



THESE

Présentée

à l'INSTITUT FRUMKIN DE CHIMIE PHYSIQUE ET D'ÉLECTROCHIMIE
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE LA FÉDÉRATION DE RUSSIE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE BOURGOGNE

Mention : Chimie

et

CANDIDAT DOCTEUR DES SCIENCES CHIMIQUES DE RUSSIE

Mentions : Chimie physique et Chimie organique

Par

Inna A. Abdulaeva

Maître ès Sciences

Imidazoporphyrines fonctionnalisées et leurs applications en catalyse
(Functionalised Imidazoporphyrins and their Application in Catalysis)

Soutenue le 16 novembre 2017 devant la commission d'examen :

M P.A. STUZHIN	Professeur à l'Université d'Etat Ivanovo de Chimie et de Technologie, Russie	Rapporteur
M M.N. VARGAFTIK	Professeur à l'Institut Kurnakov, RAS, Moscou, Russie	Rapporteur
M V.V. ARSLANOV	Professeur à l'Institut Frumkin, RAS, Moscou, Russie	Examineur
M S.Z. VATSADZE	Professeur à l'Université de Lomonosov, Moscou, Russie	Examineur
M R.A. DECREAU	Maître de conférences à l'Université de Bourgogne, Dijon, France	Examineur
Mme A. LEMEUNE	Chargé de Recherche au CNRS, Dijon, France	Directeur de thèse
Mme Yu.G. GORBUNOVA	Professeur à l'Institut Frumkin, RAS, Moscou, Russie	Codirecteur de thèse

RESUME DU TRAVAIL

RESUME

Introduction : Etat de l'art et objectifs de la thèse

Il est un domaine de la chimie qui a toujours suscité un vif engouement, tant pour la diversité structurale qu'il présente que pour les nombreuses applications qui en découlent : les porphyrines et les porphyrinoïdes. Leur chimie, inspirée par les processus naturels, s'est peu à peu développée en un vaste champ de connaissances donnant accès à de nombreuses applications des composés tétrapyrroliques dans les domaines liés à différents besoins sociétaux tels que la transformation de l'énergie solaire, la thérapie photodynamique du cancer, la catalyse, ou le développement de nouveaux matériaux fonctionnels. Cependant, il existe encore une différence structurale majeure entre les porphyrines naturelles et synthétiques. En effet, la majorité des porphyrines naturelles ne contiennent pas de *méso*-substituants à la périphérie du macrocycle tétrapyrrolique. Aussi, l'utilisation des porphyrines *méso*-substituées comme structure mimant les porphyrines "naturelles" est un sujet souvent débattu. L'origine arbitraire qui préside à l'utilisation de ces modèles provient des difficultés de synthèse des porphyrines β -substituées en raison de la complexité de la préparation des matières premières permettant l'obtention des pyrroles 3,4-disubstitués. Par conséquent, le développement de nouvelles voies d'accès conduisant aux porphyrines β -fonctionnalisées est devenu une priorité dans le champ d'étude des porphyrines.

Parmi les porphyrines β -fonctionnalisées conçues pour différentes applications, il existe une large série de systèmes modulaires comprenant un macrocycle tétrapyrrolique, un espaceur approprié et un fragment fonctionnel. Ces composés sont utiles pour le développement de médicaments, de systèmes catalytiques supportés, de capteurs, de biomarqueurs, de porphyrines hydrophiles solubles dans des conditions physiologiques, ainsi que de porphyrines conjuguées avec d'autres molécules présentant des fonctions supplémentaires requises dans les dispositifs biomédicaux et photovoltaïques. L'une des approches synthétiques envisagée à ces systèmes implique l'annulation des hétérocycles fonctionnalisés aux positions β - et β' - pyrroliques du macrocycle. Des nombreux systèmes condensés ont déjà été décrits dans la littérature, y compris les imidazo[4,5-b]porphyrines. Les imidazo[4,5-b]porphyrines sont intéressantes car dans cette série de porphyrines condensées il est possible d'introduire un groupement fonctionnel en position 2 du cycle imidazole et de moduler les propriétés électroniques et stériques des molécules en modifiant les substituants aryle sur le macrocycle tétrapyrrolique. Cependant, les imidazo[4,5-b]porphyrines sont peu étudiées et la valeur pratique de ces composés n'a toujours pas été démontrée. Pour cette raison, au cours de ce travail, nous avons mis en œuvre la préparation de ces systèmes

fonctionnalisés à partir des *méso*-tétraarylporphyrines disponibles, en nous focalisant sur les procédés de synthèse doux et compatibles avec une large palette de groupes fonctionnels. En outre, nous avons étudié différentes approches pour la modification post-synthétique de ces systèmes. Ensuite, nous avons utilisé les imidazo[4,5-b]porphyrines obtenues pour préparer des porphyrines hydrosolubles et des matériaux organiques-inorganiques hybrides avec comme objectif de les utiliser en catalyse. Finalement, les propriétés catalytiques des imidazo[4,5-b]porphyrines et des matériaux obtenus ont été étudiées lors de la réaction d'oxydation par l'oxygène moléculaire.

Ce manuscrit qui commence par une introduction générale et finit par les conclusions, est divisé en trois chapitres comme il est prévu par les règles de préparation des thèses en Russie.

L'introduction générale expose l'intérêt du sujet et est consacrée à la description du rôle de la chimie des porphyrines, de leur synthèse et de la place particulière des imidazo[4,5-b]porphyrines dans ce domaine.

Le chapitre I correspond à un état de l'art sur les porphyrines condensées contenant des hétérocycles. La diversité structurale de ces matériaux, leurs synthèses ainsi que leurs propriétés et leurs applications sont discutées dans ce chapitre.

Le chapitre II a trait à la description détaillée des protocoles expérimentaux de synthèse de tous les produits décrits dans ce mémoire ainsi que des méthodes de préparation des matériaux et des descriptions détaillées des tests catalytiques.

Le chapitre III est consacré à la discussion de résultats obtenus. Nous décrivons les conditions optimales pour la synthèse des imidazo[4,5-b]porphyrines. Puis quelques exemples de modifications post-synthétiques des imidazo[4,5-b]porphyrines sont présentés et l'utilité de cette méthodologie pour la synthèse de dérivés imidazo[4,5-b]porphyrines hydrosolubles est démontrée. L'étude structurale de nouveaux composés ainsi que leur auto-assemblage à l'état solide et en solution est la continuation logique de la partie consacrée à leur synthèse. Enfin, les stratégies de préparation de matériaux hybrides organiques-inorganiques poreux à base d'imidazo[4,5-b]porphyrines et leur utilisation en catalyse sont discutées.

Les conclusions résument les résultats principaux obtenus et soulignent leur intérêt pour la chimie des porphyrines.

Deux articles ont été publiés à partir des résultats obtenus. Ils sont présentés en annexe.

La thèse est écrite en langue russe mais tous les manuscrits sont en anglais. Ce résumé en français a pour objet de décrire l'ensemble des résultats majeurs obtenus.

1. Synthèse des imidazo[4,5-b]porphyrines

1.1 Synthèse de 5,10,15,20-tétraarylimidazo[4,5-b]porphyrines fonctionnalisées en position 2 du cycle imidazolique

Nous avons opté pour la préparation d'imidazo[4,5-b]porphyrines à partir du 5,10,15,20-tétraarylporphyrines (Figure 1). Cette stratégie bénéficie de la disponibilité des macrocycles tétrapyrroliques de type A₄ et permet de préparer une large variété d'imidazo[4,5-b]porphyrines. Nous avons pensé que l'amination de tétraarylporphyrines suivie des réactions d'oxydation et de condensation avec un aldéhyde aromatique donnerait naissance aux composés cibles.

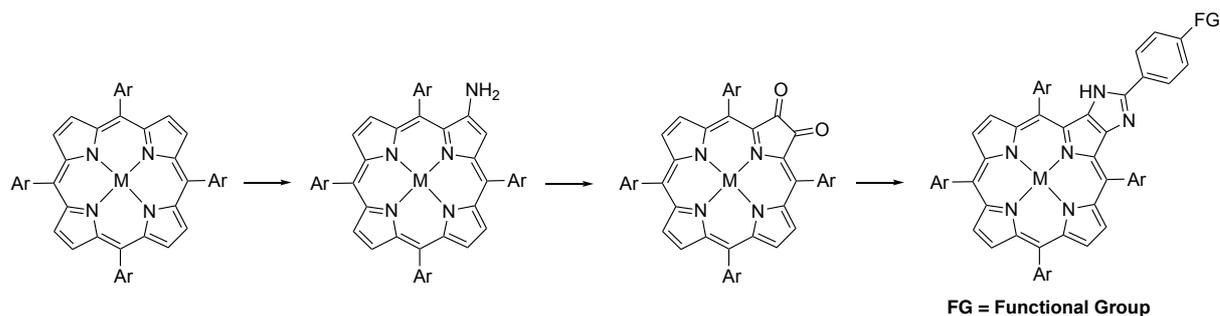


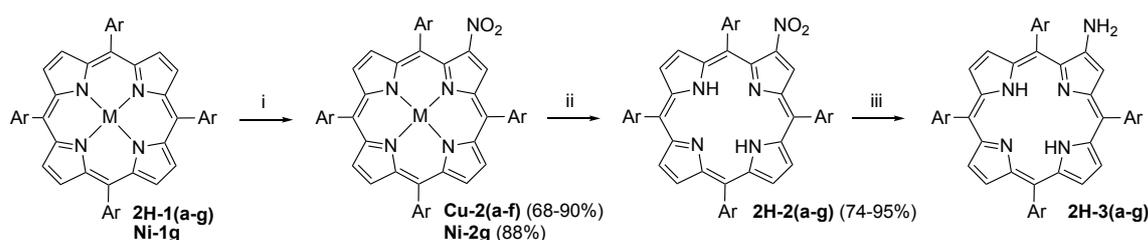
Figure 1. Synthèse proposée des 5,10,15,20-tétraarylimidazo[4,5-b]porphyrines.

En fait, cette approche synthétique a été brièvement rapportée par le groupe de Crossley dans les années 90,¹ mais n'a jamais été étudiée en détail. En conséquence, la possibilité d'utiliser cette stratégie pour introduire différentes fonctions à la périphérie de cycles porphyrinique et imidazolique n'a jamais été démontrée. Notre premier objectif était d'étudier la portée de cette méthodologie dans la synthèse de porphyrines fonctionnalisées.

Ainsi, notre travail a débuté par une étude détaillée de la synthèse du 2-amino-5,10,15,20-tétraarylporphyrines **2H-3(a-g)**. Pour préparer ces composés, les porphyrines **2H-1(a-g)** ont été nitrées en utilisant du Cu(NO₃)₂·3H₂O en présence d'anhydride acétique ou succinique dans le mélange acide acétique/chloroforme (Schéma 1).

En fait, la réactivité des porphyrines dans les séries **2H-1(a-g)** est quelque peu différente d'un composé à l'autre, mais après optimisation de la quantité de réactif, de la température et du temps de réaction, toutes les β-nitroporphyrines **Cu-2(a-f)** ont été obtenues avec de bons rendements (68-84%). La porphyrine substituée par le groupement pentafluorophényle **2H-1g** est moins réactive dans les conditions étudiées et ne donne que le porphyrinate de Cu(II) **Cu-1g** quantitativement. Par conséquent, la nitration de ce composé a été réalisée en utilisant la réaction du porphyrinate de nickel(II) **Ni-1g** avec du nitrate de cuivre(II) en présence d'anhydride succinique.

¹ (a) Crossley, M.; McDonald, J., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 2429–2431. (b) Kashiwagi, Y.; Ohkubo, K.; McDonald, J. A.; Blake, I. M.; Crossley, M. J.; Araki, Y.; Ito, O.; Imahori, H.; Fukuzumi, S., *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2719–2721. (c) Yu, M.; Wang, S.; Feng, K.; Khoury, T.; Crossley, M. J.; Yang, F.; Zhang, J.; Tung, C.; Wu, L., *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 23634–23641.



Ar = *p*-Tol (a), Mes (b), 4-BrC₆H₄ (c), 4-MeCO₂C₆H₄ (d), 4-((EtO)₂P(O))C₆H₄ (e), 2,6-Cl₂C₆H₃ (f), C₆F₅ (g)
M = 2H, Cu, Ni

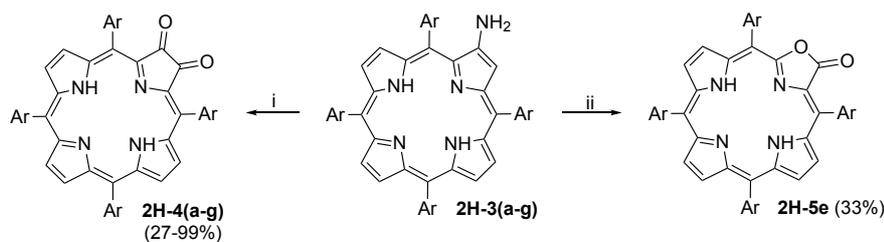
Conditions réactionnelles : (i) Cu(NO₃)₂ 3H₂O, anhydride acétique ou succinique ; (ii) **Cu-2(a,c,d,e)**: H₂SO₄, CH₂Cl₂, 25°C; **Cu-2(b,f)** et **Ni-2g**: H₂SO₄/TFA, 25°C ou reflux; (iii) SnCl₂ 2H₂O, HCl, CH₂Cl₂, 25°C.

Schéma 1. Synthèse des 2-amino-5,10,15,20-tétraarylporphyrines **2H-3(a-g)**.

Ensuite, nous avons obtenu des porphyrines base-libre **2H-2 (a,c,d,e)** avec un rendement de 74 à 88% par traitement des complexes **Cu-2(a,c,d,e)** par de l'acide sulfurique concentré dans une solution de CH₂Cl₂ à température ambiante. La synthèse des porphyrines base-libre **2H-2(b,f,g)** portant des groupes aryle *ortho*-substitués au cycle benzène a été plus délicate et l'utilisation d'un mélange H₂SO₄/TFA a été nécessaire pour la décomplexation de **Cu-2 (b,f)** et **Ni-2g**.

Les 2-nitroporphyrines **2H-2(a-g)** ont ensuite été réduites avec un mélange de dihydrate de chlorure d'étain(II) et d'HCl concentré dans CH₂Cl₂ pour donner les 2-aminoporphyrines **2H-3(a-g)** (Schéma 1). Il convient également de noter que la stabilité des 2-aminoporphyrines **2H-3(a-g)** dépend fortement de la nature des substituants *méso*-aryle. Les composés **2H-3(e,g)** portant des groupes attracteur d'électrons (diéthoxyphosphoryle ou fluor) sont raisonnablement stables et peuvent être isolés purs par chromatographie sur colonne de silice tandis que d'autres 2-aminoporphyrines **2H-3(a-d,f)** doivent être utilisées dans l'étape suivante sans purification et directement après leur préparation en raison de leur sensibilité à la photo-oxydation et à la température.

Ensuite, la photo-oxydation des amines **2H-3** a été examinée. Nos études démontrent que la photo-oxydation des 2-aminoporphyrines **2H-3** par l'air en présence de silice hydratée dans CH₂Cl₂ est fortement influencé par la nature des substituants à la périphérie du macrocycle porphyrinique (Schéma 2).



Ar = Tol (**a**), Mes (**b**), 4-BrC₆H₄(**c**), 4-MeCO₂C₆H₄ (**d**), 4-((EtO)₂P(O))C₆H₄ (**e**), 2,6-Cl₂C₆H₃ (**f**), C₆F₅ (**g**)

Conditions réactionnelles : (i) **2H-3(a-d,f)**: O₂, hv, H₂O, SiO₂, CH₂Cl₂, 25°C, 2 h; **2H-3(e,g)**: (a) DMP, CH₂Cl₂, 25°C, 1 h; (b) aq. HCl, 25°C; (ii) **2H-3e**: (a) O₂, hv, H₂O, SiO₂, CH₂Cl₂, 25°C, 2 h; (b) 25°C, 12 h.

Schéma 2. Oxydation des 2-amino-5,10,15,20-tétraarylporphyrines **2H-3(a-g)**.

Après 2 h d'irradiation par de la lumière visible, on obtient les 2,3-dioxochlorines **2H-4** avec de bons rendements à partir des 2-aminoporphyrines *méso*-substituées par les groupements *p*-tolyle (**2H-3a**), mésityle (**2H-3b**), *p*-bromophényle (**2H-3c**), *p*-méthylcarboxyphényle (**2H-3d**) et 2,6-dichlorophényle (**2H-2f**). De manière surprenante, la photo-oxydation de l'amine **2H-3e** substituée par le *p*-diéthoxyphosphorylphényle est plus compliquée et donne un mélange de produits inséparables. Nous pensons que le faible rendement en porphyrine- α -dione **2H-4e** détecté dans le mélange réactionnel par analyse de masse MALDI-TOF, est dû à une compétition entre l'oxydation de la 2-aminoporphyrine **2H-3e** et de la dioxochlorine **2H-4e**. En effet, lorsque l'agitation du mélange réactionnel a été prolongée pendant 8 h après avoir éteint la lumière, un autre produit majoritaire a été détecté dans le mélange réactionnel par spectroscopie de masse MALDI-TOF ($M = 1177$). Ce composé a été isolé avec un rendement de 35% après chromatographie sur colonne d'alumine et identifié comme étant le 2-oxa-3-oxochlorine **2H-5e** (Schéma 2). En accord avec ces résultats, la photo-oxydation à l'air de la 2-aminoporphyrine **2H-3g** portant des substituants *méso*-pentafluorophényle conduit à un mélange complexe de produits qui n'ont pas pu être identifiés.

Ainsi, nos données montrent que les groupements attracteurs forts d'électrons liés au cycle de la porphyrine facilitent la dégradation des dioxochlorines. En revanche, la photo-oxydation des amines stériquement encombrées **2H-3(b,f)** ayant deux substituants *o*-alkyle ou *o*-chlore conduisent aux dioxochlorines cibles **2H-4(b,f)** avec de bons rendements indiquant que les facteurs stériques sont moins importants pour le bon déroulement de la réaction.

Pour surmonter les limitations observées lors de la photo-oxydation des 2-aminoporphyrines **2H-3(e,g)**, nous avons exploré différentes approches synthétiques des porphyrine- α -diones en utilisant le **2H-3e** comme composé modèle. Tout d'abord, nous avons étudié l'oxydation de l'amine **2H-3e** par l'air en présence d'acide acétique (AcOH, 10 équivalents) dans le CH₂Cl₂ à température ambiante. Malheureusement, l'amine **2H-3e** est parfaitement stable dans ces conditions même après 48 heures sous agitation. Son oxydation sélective en porphyrine- α -dione **2H-4e** a été observée

lorsque de l'acétate de sodium anhydre (10 équivalents) a été ajouté au mélange réactionnel. Cependant, la réaction est lente et n'est pas complète même après 4 jours. Le meilleur résultat a été obtenu lorsque ce composé a été oxydé avec le periodinane de Dess-Martin (DMP). Le produit cible **2H-4e** a été obtenu avec un rendement de 99% en faisant réagir l'arylamine **2H-3e** avec du DMP (1,2 équivalents) dans le CH_2Cl_2 pendant 1 h et puis avec l'acide hydrochlorique dilué pour hydrolyser l'imine intermédiaire. Le composé **2H-4e** a également été obtenu selon cette procédure, mais son rendement est beaucoup plus faible (27%).

Une fois les porphyrines- α -diones obtenues, nous avons ensuite étudié la condensation de type Debus-Radziszewski. Dans les expériences préliminaires, la réaction de la porphyrine- α -dione **2H-4a** avec du 4-bromobenzaldéhyde a été conduite selon la procédure de la littérature impliquant un rapport stœchiométrique des composés carbonyle en présence d'un excès de NH_4OAc (100 équivalents) dans un mélange $\text{CHCl}_3/\text{AcOH}$ (1/1, v/v) chauffé au reflux (Schéma 3).

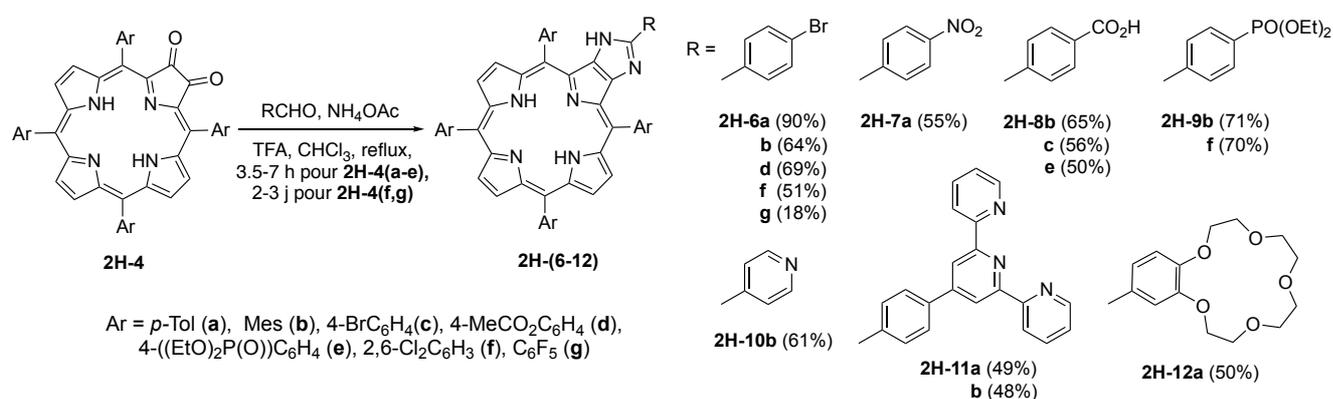


Schéma 3. Synthèse des imidazoporphyrines **2H-(6-12)**.

Cependant, le produit **2H-6a** n'a été obtenu qu'avec un faible rendement de 25%. Les résultats présentés dans le Tableau 1 correspondent à l'étude en profondeur menée dans le but d'améliorer le rendement de cette réaction. L'augmentation de la quantité d'aldéhyde jusqu'à 2 équivalents n'a pas d'influence sur le rendement du produit (entrée 2). En revanche, le résultat de la réaction dépend de la variation du rapport $\text{CHCl}_3/\text{AcOH}$. Lorsqu'un mélange $\text{CHCl}_3/\text{AcOH}$ 9:1 (vol.) a été utilisé, le produit a été obtenu avec un rendement de 60% (entrée 3). Un excès de 4-bromobenzaldéhyde semble être adapté pour maximiser la formation de l'imidazole dans ces conditions (entrées 4 et 5). En outre, il est possible d'augmenter la vitesse de réaction sans affecter le rendement en produit en remplaçant l'AcOH par un acide carboxylique plus fort comme le TFA (entrée 6). Cependant, un excès important d'aldéhyde est encore nécessaire pour obtenir une condensation réussie (entrées 6-8).

Tableau 1. Synthèse d'imidazoporphyrine **2H-4a** par condensation du 2,3-dioxo-5,10,15,20-tétra(4-tolyl)chlorin (**2H-4a**) et de 4-bromobenzaldéhyde.

Entrée	Aldéhyde (éq.)	Acide (CHCl ₃ /Acid ratio)	Temps (h)	Rendement (%)
1	1	AcOH (1:1)	6	25
2	2	AcOH (1:1)	6	25
3	2	AcOH (9:1)	6	60
4	5	AcOH (9:1)	6	86
5	20	AcOH (9:1)	6	90
6	5	TFA (99:1)	3.5	90
7	1	TFA (99:1)	3.5	0
8	2	TFA (99:1)	3.5	0

^a Conditions réactionnelles : **2H-4a** (0,05 mmol), l'aldéhyde, NH₄OAc (100 équiv.) sont chauffés au reflux dans 10 ml de mélange CHCl₃/acide. TFA = acide trifluoroacétique.

Sur la base de ces résultats, les réactions de 2,3-dioxo-5,10,15,20-tétraarylchlorines **2H-4(a-f)** avec un excès d'aldéhydes aromatiques (5 équiv.) et NH₄OAc (100 équiv.) ont été réalisées dans le mélange CHCl₃/TFA (99/1, v/v) au reflux (Schéma 3). Nous avons constaté que le rendement en produit désiré dépend des substituants des deux réactifs carbonyles. Par exemple, les 2,3-dioxochlorines **2H-4a** et **2H-4b** substituées par des groupements *p*-tolyle et mésityle ont réagi avec le 4-bromobenzaldéhyde et NH₄OAc pour donner les imidazoporphyrines **2H-6a** et **2H-6b** avec des rendements respectivement de 90% et 64%. Cette différence significative en rendement démontre la forte influence de la structure de la porphyrine- α -dione sur le cours de la réaction. Néanmoins, dans les conditions optimisées, les porphyrines- α -diones **2H-4a** et **2H-4b** réagissent en douceur avec une série d'aldéhydes aromatiques donnant toujours les produits attendus **2H-(6-12)** avec de bons rendements (48-90%). Plus intéressant encore, la condensation des 2,3-dioxochlorines **2H-4(c-f)** comportant des groupes fonctionnels à la périphérie du macrocycle tétrapyrrolique se déroule comme attendu sans que l'impact négatif de ces substituant n'entre en jeu.

En utilisant ces réactions, nous avons préparé des composés précieux comportant des groupes fonctionnels réactifs appropriés pour d'autres modifications (**2H-7** et **2H-8**) et avec des groupes d'ancrage (**2H-8** et **2H-9**) pour la conception ultérieure de matériaux hybrides organiques-inorganiques. De plus, cette méthodologie est également appropriée pour la préparation de porphyrines comportant une unité réceptrice à la périphérie du macrocycle tétrapyrrolique (**2H-(10-12)**). Tous les composés ont été caractérisés sans ambiguïté grâce à leurs spectres RMN, ESI-MS, IR et UV-vis et toutes les données obtenues sont en accord avec les structures assignées.

1.2 Modification post-synthétique des 5,10,15,20-tétraarylimidazo[4,5-b]porphyrines fonctionnalisées

Les résultats décrits ci-dessus démontrent que la synthèse de la plateforme imidazo[4,5-b]porphyrinique est assez fastidieuse car le rendement de chaque étape de ce procédé multi-étapes dépend de la nature des substituants à la périphérie du macrocycle porphyrinique. Par conséquent, il était important pour nous de développer des approches innovantes pour la fonctionnalisation post-synthétique de ces composés. Lors de ce travail, la valeur synthétique de cette méthodologie a été démontrée par plusieurs exemples.

En premier lieu, les réactions de couplage croisé ont été appliquées pour introduire des groupes fonctionnels dans le fragment d'arylimidazo (Schéma 4). Par exemple, la porphyrine **2H-6b** a été convertie quantitativement en complexe **Ni-6b** lors du traitement avec du Ni(acac)₂ (acac = acétylacétonate) dans le toluène au reflux et engagée dans une réaction de couplage croisée pallado-catalysée avec du (4-carboxyphényl)pinacolborane. Après une optimisation minutieuse des conditions de réaction, le produit cible **Ni-13b** a été obtenu avec un rendement de 46% en utilisant Pd(PPh₃)₄ comme catalyseur et K₂CO₃ comme base dans le mélange de solvant DMF/H₂O.

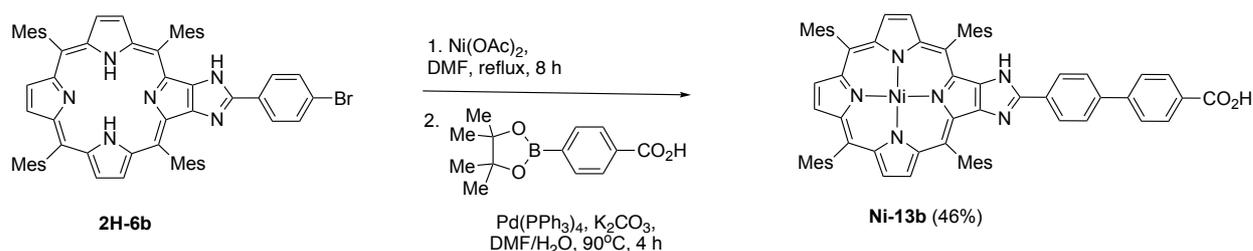
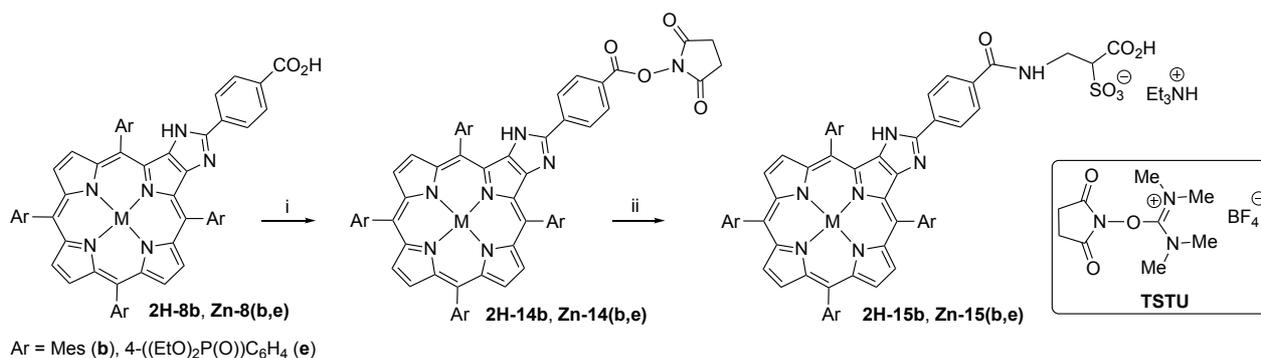


Schéma 4. Synthèse de porphyrine **Ni-13b**.

Ensuite, la synthèse des imidazo[4,5-b]porphyrines hydrosolubles a été étudiée en utilisant un acide aminé particulier la α -sulfo- β -alanine (β -Ala(SO₃H)) en tant que substituant hydrophile efficace (Schéma 5). Pour appliquer la méthodologie post-synthétique de sulfonation,² un acide porphyrinylcarboxylique approprié doit être préparé et converti en *N*-hydroxysuccinimidyl (NHS) qui est un ester réactif avant de réaliser la réaction d'aminolyse avec le β -Ala(SO₃H). Ainsi, les acides carboxyliques **2H-8b** et **Zn-8(b,e)** ont été convertis quantitativement en esters NHS correspondants **2H-14b** et **Zn-14(b,e)**.

² Romieu, A.; Brossard, D.; Hamon, M.; Outaabout, H.; Portaland, C.; Renard, P.-Y. *Bioconjugate Chem.*, **2008**, *19*, 279.



Conditions réactionnelles : (i) TSTU, *i*-Pr₂NEt, *N*-méthylpyrrolidone (NMP), 25°C; (ii) H₂NCH₂CH(CO₂H)SO₃⁻ Bu₄N⁺, DIEA, NMP, 4 - 25°C.

Schéma 5. Synthèse des 5,10,15,20-tétraarylimidazo[4,5-*b*]porphyrines **2H-15b** et **Zn-15(b,e)**.

Ensuite, ces esters bruts ont été mis à réagir avec le sel de tétrabutylammonium (TBA) de l' α -sulfo- β -alanine dans des conditions anhydres pour donner les porphyrines hydrosolubles **2H-15b** et **Zn-15(b,e)**. Cette dérivatisation post-synthétique a été réalisée en milieux organiques à la fois pour minimiser l'hydrolyse prématurée et également pour empêcher la précipitation des esters de porphyrines, phénomène fréquemment rencontré dans les conditions aqueuses standards de Schotten-Baumann. La purification par RP-HPLC en utilisant un tampon aqueux de bicarbonate de triéthylammonium (TEAB) et de l'acétonitrile comme éluant, suivie d'une lyophilisation permet d'obtenir **2H-15b** et **Zn-15(b,e)** à l'état pur (les rendements isolés sont d'environ 50%).

La porphyrine base-libre **2H-15b** et les complexes **Zn-15(b,e)** sont solubles dans l'eau et dans les tampons aqueux dans une plage de concentration (1,0 μ M à 1,0 mM) appropriés pour des applications de bio-marquages. Les propriétés photophysiques du fluorophore **Zn-15b** ont été évaluées dans l'acétonitrile et dans des conditions physiologiques simulées (PBS, c'est-à-dire une solution de sels de phosphate tamponnée, 100 mM de phosphate + 150 mM de NaCl, pH 7,5). En excitant à 427 nm, ce fluorophore présente dans l'acétonitrile une faible émission (à 602 et 657 nm) avec un rendement quantique de 2,5%. Cependant, **Zn-15b** n'est pas émissif dans les conditions physiologiques ce qui s'explique par l'agrégation des molécules de porphyrine dans les milieux aqueux. Une optimisation supplémentaire des paramètres structuraux de ce fluorophore est nécessaire pour permettre son utilisation en milieu physiologique.

Enfin, nous avons étudié la possibilité de réaliser l'annulation du second cycle imidazole sur la plateforme imidazo[4,5-*b*]porphyrinique par la même approche synthétique qui a été utilisée précédemment pour préparer les imidazo[4,5-*b*]porphyrines (Figure 1). Pour développer l'approche générale de préparation des bis(imidazo)porphyrines fonctionnalisées, nous avons choisi les dérivés de la 2-(4-bromophényl)-1H-imidazo[4,5-*b*]porphyrines **2H-1(a,b)**, comme composés de départ car

le substituant 4-bromophényle peut être facilement modifié après la synthèse du squelette de la bis(imidazo)porphyrine en fonction des métaux de transition utilisés lors du le couplage croisé.

La nitration de la porphyrine **2H-6(a,b)** a été un défi difficile à accomplir. En effet, les rendements obtenus étaient faibles lorsque les porphyrines base-libre **2H-6(a,b)** ont été traitées avec du $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et de l'anhydride acétique pour préparer les dérivés nitrés (moins de 20%) et la purification de ces composés s'est avérée impossible dans nos mains.

Afin d'obtenir des dérivés nitrés avec de bons rendements, les porphyrines base-libre **2H-6(a,b)** ont été transformées en complexes de nickel(II) **Ni-6(a,b)** et la nitration a été réalisée avec du nitrate de lithium anhydre (LiNO_3). Dans ces conditions, les nitroporphyrines **Ni-16(a,b)** ont été isolées avec des rendements élevés (85-90%) sous la forme d'un mélange de stéréoisomères par chromatographie sur colonne et ont été caractérisées par spectroscopie MALDI-TOF et RMN ^1H .

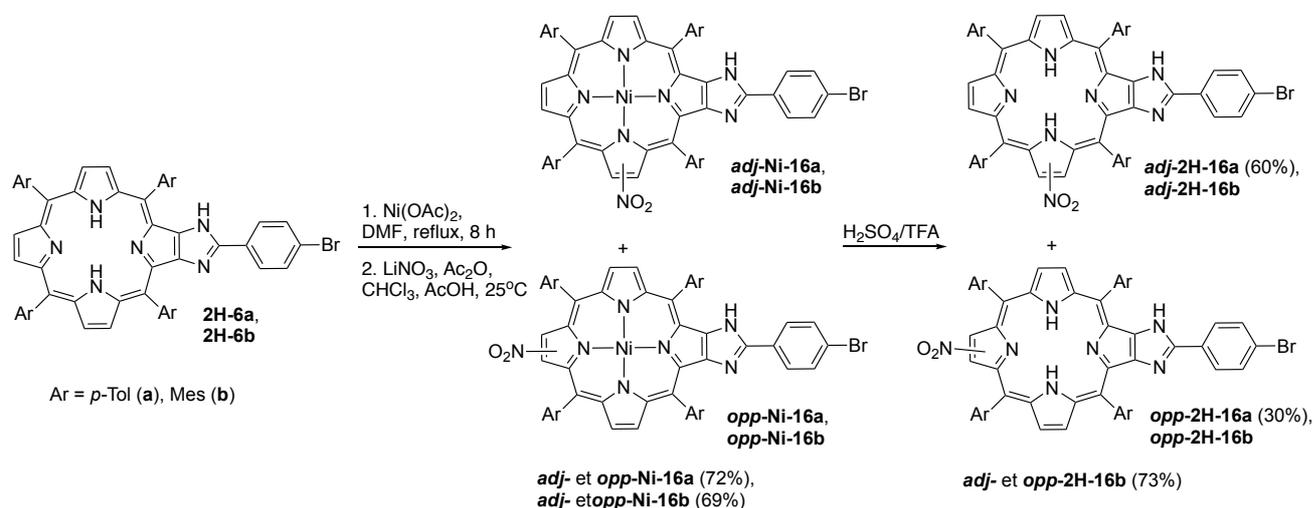


Schéma 6. Synthèse des 5,10,15,20-tétraarylimidazo[4,5-b]porphyrines **2H-16(a,b)** nitro-substituées.

Les spectres de RMN ^1H de **Ni-16(a,b)** sont assez compliqués, ce qui indique que tous les protons du macrocycle ne sont pas équivalents en raison d'une vitesse d'échange lente des protons NH à l'échelle de temps de la RMN. Cependant, en utilisant les intensités relatives des signaux, les valeurs de constantes de couplage et en réalisant des expériences COSY, la présence de six stéréoisomères a été démontrée sans ambiguïté. Quatre isomères *adj*-**Ni-16(a,b)** contiennent un groupe nitro dans les cycles pyrrole qui sont adjacents du fragment d'imidazole (Schéma 6). Deux autres stéréoisomères *opp*-**Ni-16(a,b)** sont substitués au cycle opposé. Le ratio relatif de ces isomères correspond à une distribution statistique qui prouve une réactivité similaire du **Ni-16(a,b)** dans toutes les positions β du macrocycle. Malheureusement, les mélanges de stéréoisomères **Ni-16(a,b)** est inséparables par chromatographie sur colonne. En revanche, nous avons réussi à séparer

les isomères adjacents et opposés de la porphyrine base-libre **2H-16a** qui ont été obtenus par traitement de **Ni-16a** par l'acide sulfurique dans le TFA. Les spectres de RMN ^1H de *adj*- et *opp*-**2H-16a** sont bien différents l'un de l'autre et en accord avec les structures proposées. Par exemple, quatre et deux singulets décalés dans la région 9,05 à 9,15 ppm ont été observés respectivement pour les *adj*-**2H-16a** et *opp*-**2H-16a**. Ces signaux ont été attribués aux protons vicinaux par rapport au substituant NO_2 .

Malheureusement, les isomères *adj* et *opp* de la porphyrine **2H-16b** substituée par un groupement mésityle ne peuvent pas être séparés par chromatographie et doivent être utilisés sous la forme de mélange.

Les 2-nitroporphyrines **2H-16(a,b)** ont été converties en dioxochlorines correspondantes. La réduction du groupe nitro de *opp*-**2H-16a** et son oxydation ultérieure ont fourni la dioxochlorine *opp*-**2H-17a** correspondant avec ca. 60% de rendement (Schéma 7).

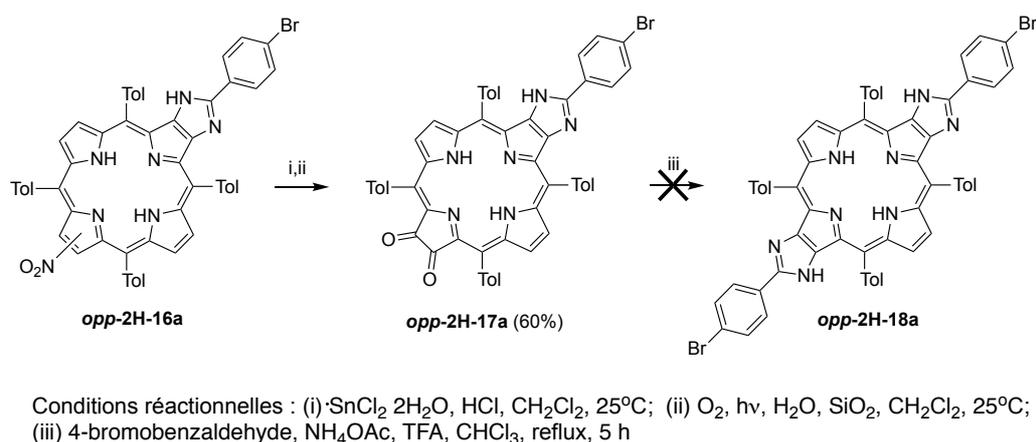


Schéma 7. Approche synthétique de la bis(imidazo)porphyrine **2H-18a**.

Ce composé a été soumis à une condensation avec le 4-bromobenzaldéhyde, mais la réaction a donné un produit insoluble en milieu organique ce qui a empêché son identification structurale. Lorsque la porphyrine *adj*-**2H-2a** a été traitée de la même façon, les *adj*-dioxochlorines n'ont pas pu être obtenues en raison de leur instabilité.

En revanche, le même procédé appliqué au **2H-16b** (mélange des isomères *adj* et *opp*) a permis d'obtenir des dioxochlorines *adj*- et *opp*-**2H-17b**. Malheureusement, les stéréoisomères *adj*- et *opp*-**2H-17b** ne peuvent pas être séparés par chromatographie sur colonne. La condensation de ce mélange de dioxochlorines **2H-17b** avec le 4-bromobenzaldéhyde a donné des bis(imidazo)porphyrines correspondantes avec un rendement global supérieur à 90%, qui ont été séparés avec succès en isomères *adj* et *opp* (Schéma 8).

Ces composés ont été caractérisés par spectroscopies HR ESI-MS et RMN ^1H , IR et UV-vis. Les spectres RMN ^1H des composés obtenus sont assez compliqués parce que l'échange du proton de NH entre deux atomes d'azote du cycle imidazolique n'est pas observé dans ces composés et chaque isomère existe sous la forme d'un mélange de tautomères.

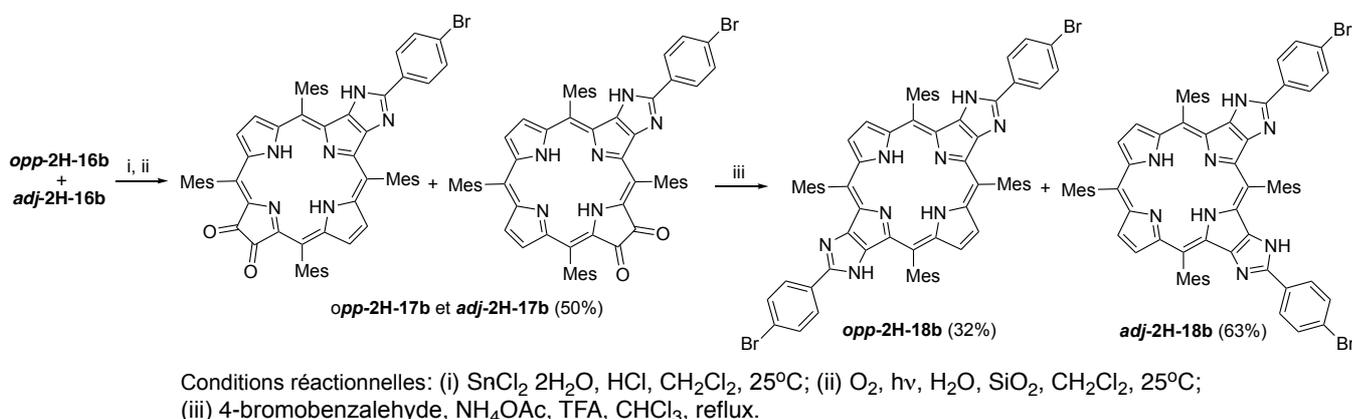


Schéma 8. Synthèse de bis(imidazo)porphyrine **2H-18b**.

Ces études ont démontré que la synthèse de bis(imidazo)porphyrines et en particulier la séparation des mélanges isomères est trop difficile pour pouvoir prétendre que ces composés sont essentiels pour le développement de la chimie des porphyrines. Pour cette raison, nos objectifs de recherches suivants se sont portés sur l'étude des imidazo[4.5-b]porphyrines fonctionnalisées qui peuvent être préparées à l'échelle du gramme selon les procédures développées précédemment. Au cours de ce travail, nous avons étudié l'auto-assemblage de ces composés et leur utilisation en catalyse homogène et supporté.

2. L'auto-assemblage supramoléculaire d'imidazo[4,5-b]porphyrines

L'étude de l'auto-assemblage des métalloporphyrines synthétiques est au cœur des recherches sur la photosynthèse et de l'élaboration des systèmes biomimétiques pour la production de combustible solaire. Un groupe donneur porté par le macrocycle tétrapyrrolique peut coordonner divers ions métalliques ce qui conduit à de l'assemblage de molécules de porphyrine en solution ou à l'état solide. L'auto-assemblage des porphyrines β -substituées est peu étudié en raison, en partie, de la difficulté de leur préparation et aucun exemple d'assemblage supramoléculaire d'imidazo[4,5-b]porphyrines n'a été décrit dans la littérature avant nos travaux. Pour débiter cette étude, nous avons choisi comme composé modèle l'imidazoporphyrine **Zn-10b** contenant un fragment de pyridine.

Après de nombreux essais, nous avons réussi à obtenir des monocristaux de **Zn-10b** par évaporation lente de la solution de toluène. Selon l'analyse par rayons X, le complexe est cristallisé dans le groupe spatial monoclinique P21/c avec deux molécules de toluène par molécule de porphyrine. Les cristaux de **Zn-10b** sont formés par des chaînes polymériques en zig-zag dans lesquelles des molécules de porphyrine sont reliées l'une à l'autre par des liaisons de coordination entre l'atome d'azote de la pyridine et l'atome de Zn de la molécule de porphyrine adjacente (Figure 2). Les chaînes en zig-zag s'étendent dans la direction [010] et l'angle dièdre entre les plans des porphyrines adjacentes est de 48,7 °. Les chaînes polymères sont séparées par des molécules de toluène qui forment des liaisons faibles C-H \cdots π avec deux chaînes adjacentes.

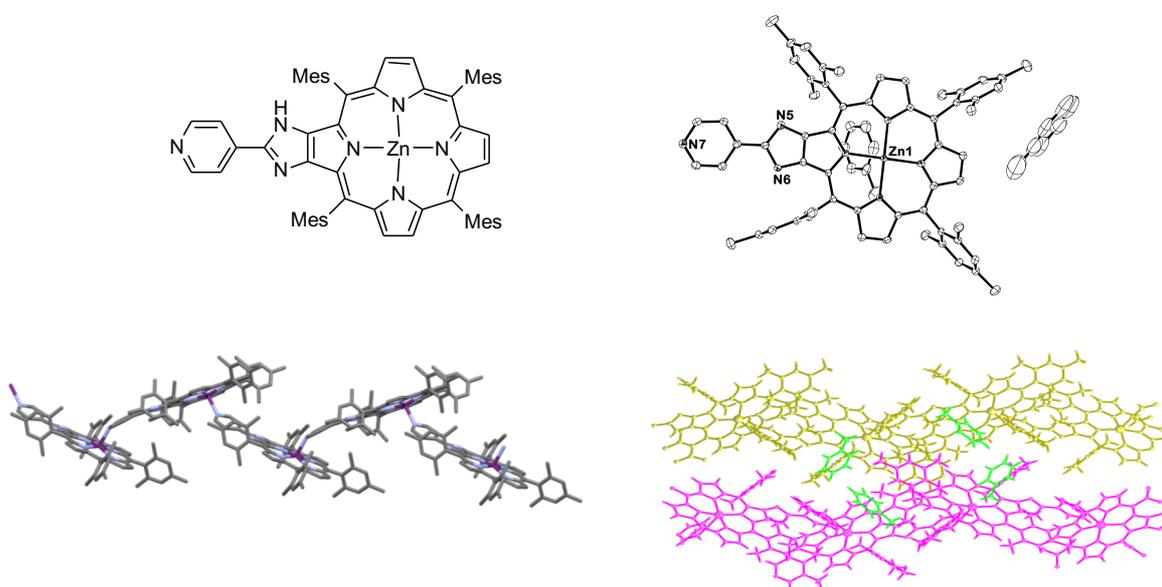


Figure 2. Structure cristalline du fragment **Zn-10b** (a), chaînes polymériques $[\text{Zn-10b}]_n$ (b) et leur arrangement sous forme de cristaux de solvate $[\text{Zn-10b}]_n \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (c).

L'atome de zinc du complexe adopte une coordination pyramidale carrée et sa sphère de coordination est formée par des atomes d'azote avec quatre atomes provenant du noyau de porphyrine ($\text{Zn}\cdots\text{N} = 2,048(3)\text{--}2,078(3) \text{ \AA}$) et un atome d'azote du fragment pyridine de la molécule d'imidazoporphyrine adjacente ($\text{Zn}\cdots\text{NPy} = 2,183(3) \text{ \AA}$). L'atome de zinc est situé en dehors du plan de la porphyrine N4 à une distance de $0,286(1) \text{ \AA}$. Le noyau de porphyrine est presque planaire et les écarts entre les atomes de C β et le plan N4 se situent dans la plage de $-0,068(5) \text{ \AA}$ – $0,243(5) \text{ \AA}$. Les angles dièdres entre les plans des cycles benzéniques et le plan N4 sont de $73,66(7)^\circ$ – $87,08(7)^\circ$. Le substituant pyridyle est légèrement tordu par rapport au plan de la porphyrine et l'angle dièdre

entre le fragment pyridine et le plan N4 est de $13,13^\circ$. L'aspect le plus intéressant de cette structure est une position inhabituelle du fragment pyridine dans la sphère de coordination de l'atome de zinc. L'angle $Zn-N_{py-para}C_{py}$ est de $147,97^\circ$ ce qui diffère significativement de la valeur attendue de 180° . Cette déviation semble provenir de l'empêchement stérique de la molécule d'imidazoporphyrine comportant quatre substituants mésityle volumineux.

L'auto-assemblage de **Zn-10b** en solution a été étudié par spectroscopie RMN 1H et UV-vis. Le spectre de RMN 1H de la porphyrine **2H-10b** dans le chloroforme-*d1* présente l'ensemble de toutes les résonances attendues. En revanche, le spectre de RMN 1H du complexe **Zn-10b** dans ce solvant est considérablement élargi, ce qui pourrait être raisonnablement attribué à l'auto-association des molécules du complexe par formation de liaisons $N_{py} \cdots Zn_{por}$ (Figure 3).

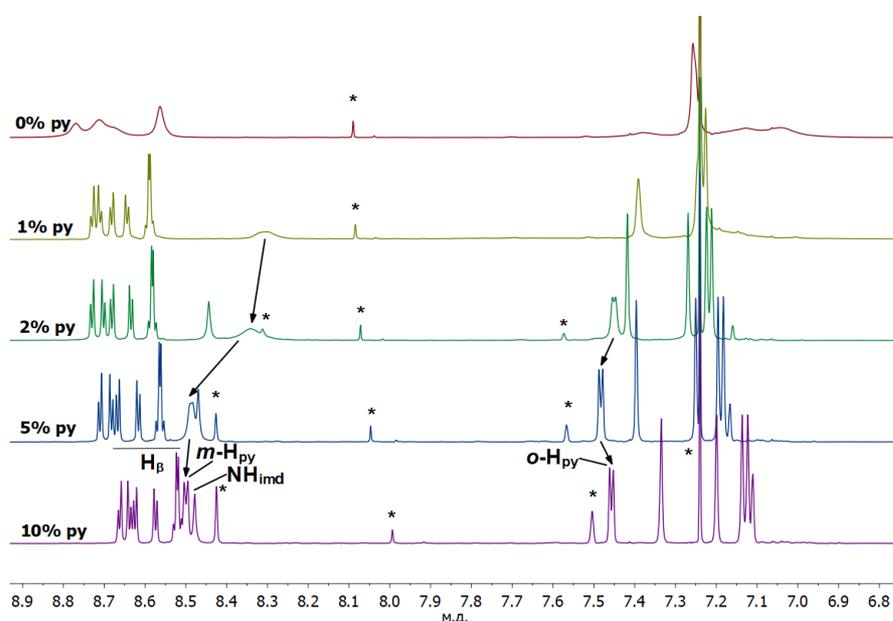


Figure 3. La région aromatique du spectre RMN 1H (300 MHz) du complexe **Zn-10b** dans le $CDCl_3$ avant et après addition de pyridine-*d5* (1–10 v/v%).

Cette hypothèse a été prouvée par l'ajout de pyridine-*d5* à la solution étudiée. L'addition d'un ligand concurrent doit supprimer l'auto-association du complexe du fait de la formation d'un complexe monomère dans lequel l'atome de zinc est ligaté par la pyridine ajoutée. En effet, l'ajout graduel de pyridine-*d5* jusqu'à 10% induit un affinement de tous les signaux ; seules les résonances des protons *ortho*- du fragment pyridine restent élargies dans ces conditions (Figure 3). On notera également que toutes les résonances du fragment de pyridine sont graduellement décalées en fonction de l'augmentation de la concentration en pyridine, ce qui indique que ce cycle est situé sur le plan du macrocycle porphyrinique dans cet ensemble supramoléculaire. Malheureusement, la structure exacte de ces architectures supramoléculaires ne peut être déterminée à partir des données

disponibles. Compte tenu du fait que les déplacements chimiques des protons porphyriniques ne changent que légèrement après l'addition de la pyridine-*d*5, on peut conclure que la formation de dimères dans lesquels deux macrocycles porphyriniques sont parallèles et décalés du fait de la formation de deux liaisons $N_{Py} \cdots Zn_{Por}$ peut être exclue. Cependant, cette conclusion est évidente à partir des paramètres structurels de la molécule étudiée dans laquelle l'atome d'azote de la pyridine se trouve dans le plan du macrocycle de la porphyrine. En conséquence, nous supposons qu'un mélange d'oligomères linéaires est présent dans la solution étudiée et que leur taille moyenne dépend de la concentration de la solution étudiée.

Cette conclusion a également été confirmée par des études en spectroscopie UV-vis du complexe **Zn-10b**. L'addition graduelle de pyridine à une solution de **Zn-10b** dans le toluène entraîne un déplacement hypsochromique des liaisons Q due à la formation d'un complexe monomère avec ce ligand. Des changements similaires ont été observés lorsque la solution étudiée a été graduellement diluée ou lorsque cette solution a été chauffée de 1 à 95 °C (Figure 4). Toutes ces données soulignent l'auto-assemblage de **Zn-10b** dans la solution de toluène.

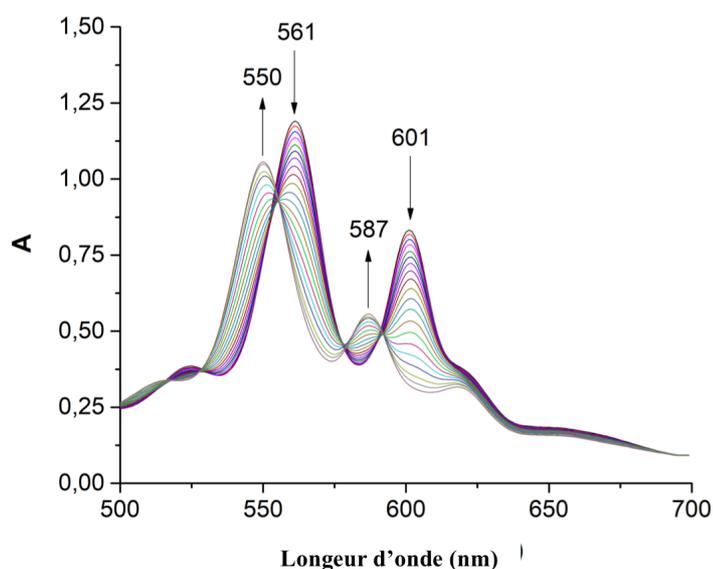


Figure 4. Spectre UV-vis du complexe **Zn-10b** dans le toluène à différentes températures (1–95 °C).

Au cours de ces études, nous avons noté une décomposition progressive et lente du complexe **Zn-10b** observable pendant 30h en suivant les intensités changeantes des bandes d'absorption et l'apparition de deux bandes supplémentaires dans la région de 620-660 nm. Nous avons suggéré que la dégradation de **Zn-10b** soit causée par des espèces réactives de l'oxygène qui ont été générées en solution en présence de la porphyrine. Cela nous a conduit à effectuer des mesures de rendement quantique de génération d'oxygène singulet par l'imidazoporphyrine base-

libre **2H-10b** et ses métallocomplexes. Les rendements quantiques déterminés dans le DMSO par des méthodes chimiques utilisant un piège sensible à l'oxygène singulet (1,3-diphénylizobenzofurane (DPBF)) sont égaux à 12%, 32% et 35% pour **Zn-10b**, **2H-10b** et **In-10b**, respectivement.

3. Synthèse de matériaux hybrides organiques-inorganiques à base d'imidazo[4,5-b]porphyrines

Notre objectif suivant était d'explorer l'intérêt de nouvelles séries de porphyrines pour la préparation de matériaux fonctionnels dans le but de les utiliser en catalyse.

Les porphyrines sont largement étudiées en catalyse parce qu'elles sont naturellement présentes dans les enzymes des hème des processus biologiques essentiels. Les recherches ont révélé que les *méso*-tétraarylporphyrines synthétiques portant des substituants aryle à déficit d'électrons ou disubstitués en positions *ortho* sont des catalyseurs efficaces dans diverses réactions organiques telles que l'oxydation, la cyclopropanation, l'époxydation, l'halogénéation oxydante. Par la suite, de nombreux efforts ont été accomplis pour immobiliser les métalloporphyrines sur des supports solides pour augmenter la stabilité du catalyseur en empêchant la dégradation de la porphyrine et la formation de complexes dimériques, catalytiquement inactifs en solution. Généralement, les positions *méso* du macrocycle tétrapyrrolique sont utilisées pour l'introduction d'un groupe d'ancrage. L'immobilisation du catalyseur *via* des positions β -pyrroliques du macrocycle est plus attrayante car elle permet de préserver le macrocycle tétraaryl-substitués des catalyseurs (Schéma 9).

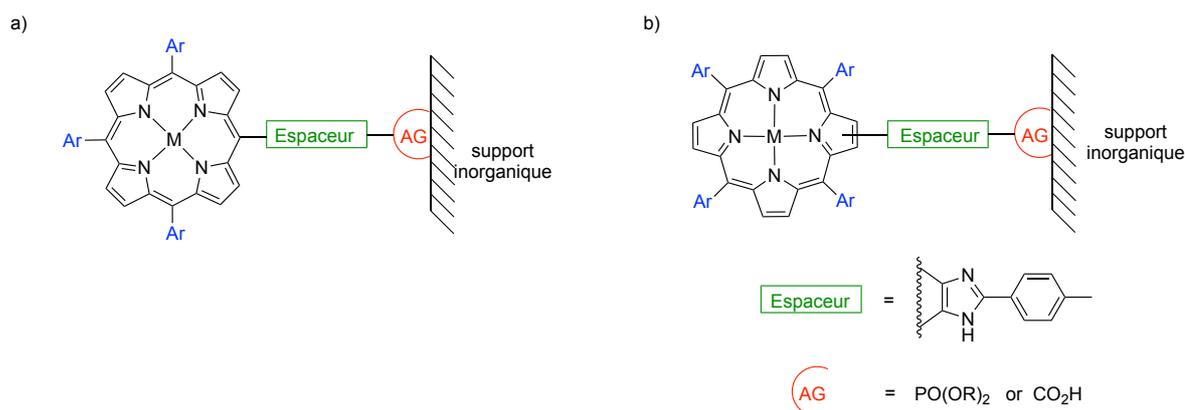


Schéma 9. Greffage de porphyrines sur un support inorganique en utilisant les dérivés porphyriniques *méso*-substitués (a) et β -substitués (b).

Nous avons proposé que l'introduction d'un espaceur imidazole portant un groupe d'ancrage en position 2 puisse être une voie nouvelle pour préparer des catalyseurs 5,10,15,20-tétraarylporphyrine supportés. Plus précisément, l'espaceur rigide de 2-phényl-1H-imidazole

comportant un groupe d'ancrage phosphonate ou carboxylate dans la position *para* du cycle benzénique devrait permettre l'immobilisation de 5,10,15,20-tétraarylporphyrines ciblées sur des supports d'oxyde métallique fournissant une orientation orthogonale du macrocycle de porphyrine par rapport à la surface du support inorganique. Cette orientation du catalyseur supporté devrait minimiser les interactions indésirables du catalyseur avec les supports. Dans ce contexte, nous avons étudié l'immobilisation des imidazo[4,5-*b*]porphyrines sur l'oxyde de titane mésoporeux ($S_{\text{BET}} = 650 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) et de zirconium ($S_{\text{BET}} = 230 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) qui ont été choisis comme supports inorganiques en raison de leur porosité, de leur haute stabilité thermique et chimique. En tant que modèles de métalloporphyrines, les complexes Mn(III) et In(III) des imidazo[4,5-*b*]porphyrines ont été utilisés parce que les complexes Mn(III) et In(III) avec les tétraarylporphyrines sont connus comme étant des catalyseurs efficaces pour diverses réactions oxydations.

Les complexes **M-8b** and **M-9b** (M = Mn(III), In(III)) ont été préparés à partir de porphyrines base libres par les méthodes décrites dans la littérature pour les complexes de 5,10,15,20-tétraphénylporphyrine (TPP) (Schéma 10).

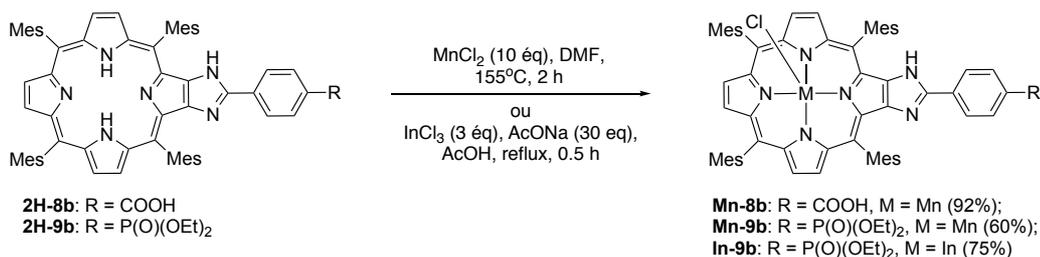


Schéma 10. Synthèse de précurseurs de catalyseurs supportés.

La modification de la surface de l'oxyde de titane par les complexes métalliques **Mn-8b** a été réalisée dans des conditions douces c'est à dire dans une solution de CH₂Cl₂ à température ambiante (Schéma 11).

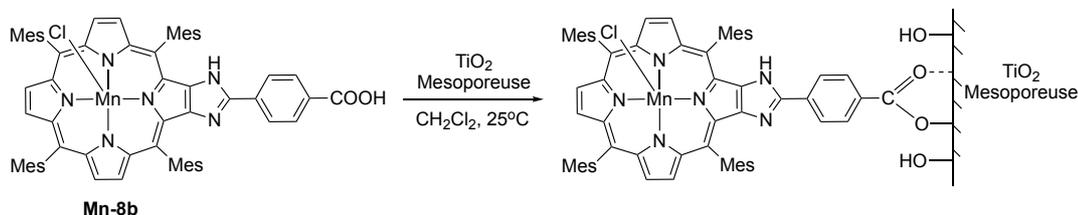


Schéma 11. Synthèse de matériaux hybrides à partir des complexes **M-8b**.

Les conditions d'immobilisation et l'analyse de la composition des matériaux obtenus sont décrites dans le Tableau 2 (entrées 1 et 2).

Pour greffer les porphyrines **M-9b** le groupe diéthoxyphosphoryl doit être activé. Pour cette raison, les phosphonates **M-9b** ont été transformés en diesters silylés **M-19b** en traitant leurs solutions dans le CH₂Cl₂ par un excès de TMSBr (Schéma 12).

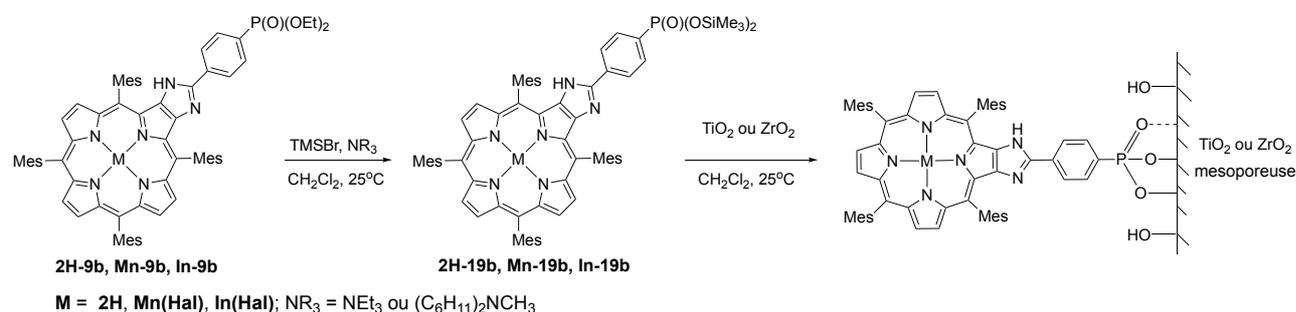


Schéma 12. Synthèse de matériaux hybrides à partir de complexes **M-9b**.

Tableau 2. Conditions expérimentales de préparation de complexes supportés et la composition de matériaux.

Entrée	Porphyrine (P)	SN ^a	Matériau ^b	P:SN ^c	Analyse élémentaire ^d				P:SN dans le matériau	Degré d'ancrage ^f (%)
					P _{théor} (%)	P _{exp} (%)	M _{théor} ^e (%)	M _{exp} ^e (%)		
1	Mn-8b	TiO ₂	MnImC-TiO₂-1	1 : 100	-	-	0.51	0.43	1 : 100	100
2	Mn-8b	TiO ₂	MnImC-TiO₂-2	1 : 15	-	-	2.16	1.12	1 : 30	52
3	2H-9b	TiO ₂	2HIm-TiO₂-1	1 : 100	0.28	0.24	-	-	1 : 121	77
4	Mn-9b	TiO ₂	MnImP-TiO₂-1	1 : 100	0.29	0.23	0.51	0.33	1 : 113	88
5	Mn-9b	TiO ₂	MnImP-TiO₂-2	1 : 15	1.09	0.80	1.94	1.26	1 : 28	54
6	In-9b	TiO ₂	InImP-TiO₂-1	1 : 100	0.28	0.23	1.03	0.76	1 : 120	78
7	In-9b	TiO ₂	InImP-TiO₂-2	1 : 30	0.74	0.66	2.74	2.09	1 : 39	72
8	In-9b	ZrO ₂	InImP-ZrO₂-1	1 : 100	0.18	0.15	0.68	0.59	1 : 122	89
9	Mn-20	TiO ₂	MnDMTP-TiO₂-1	1 : 130	0.22	0.15	0.40	0.27	1 : 200	61
10	Mn-20	TiO ₂	MnDMTP-TiO₂-2	1 : 30	0.80	0.49	1.42	0.93	1 : 54	52
11	In-20	TiO ₂	InDMTP-TiO₂-1	1 : 100	0.28	0.24	1.05	0.83	1 : 119	79
12	In-20	TiO ₂	InDMTP-TiO₂-2	1 : 30	0.79	0.57	2.92	2.02	1 : 47	60
13	In-20	ZrO ₂	InDMTP-ZrO₂-1	1 : 100	0.19	0.16	0.71	0.59	1 : 140	75

^a SN = Support inorganique ^b Des matériaux contenant la même porphyrine portent l'index 1 pour les poudres plus diluées en porphyrine et l'index 2 pour les échantillons plus concentrés en porphyrine. ^c Ratio molaire de métalporphyrine et d'oxyde de titane ou zirconium introduit dans la réaction. ^d Obtenue par l'analyse ICP. ^e M = In(III) ou Mn(III). ^f Ratio molaire de la quantité de complexe greffé vs la quantité de complexe introduite dans la réaction. La quantité de complexe greffé est calculée à partir des analyses élémentaires des matériaux obtenus.

Les diesters silylés d'acides phosphoniques sont sensibles à l'humidité et doivent être manipulés sous atmosphère inerte. Ainsi, le mélange réactionnel a été évaporé sous vide. Le résidu a été solubilisé dans le CH₂Cl₂ et cette solution a été canulée sous argon dans un tube de Schlenk contenant du TiO₂ ou du ZrO₂. La suspension a été mélangée pendant 48 h puis filtrée. Le précipité a été lavé par CH₂Cl₂, MeOH et séché sous vide. Les conditions d'immobilisation et l'analyse de la composition des matériaux obtenus sont décrites dans le Tableau 2 (entrées 3-8).

Pour comparer les propriétés catalytiques de ces poudres aux matériaux contenant des

porphyrines greffées plus accessibles portant le groupement phosphonate en position *meso* du macrocycle tétrapyrrolique, nous avons aussi étudié la synthèse et le greffage des complexes **M-20** (Schéma 13). Ces complexes peuvent être obtenus à partir du complexe **Zn-21** par la réaction de Suzuki-Miyaura. Dans un premier temps nous avons essayé de préparer les porphyrines **M-20a** portant trois substituants mésityle en positions *meso*. Cette synthèse s'est avérée délicate du fait de la réaction parasite d'hydrodébromation qui a été observée dans toutes les conditions étudiées (Schéma 13).

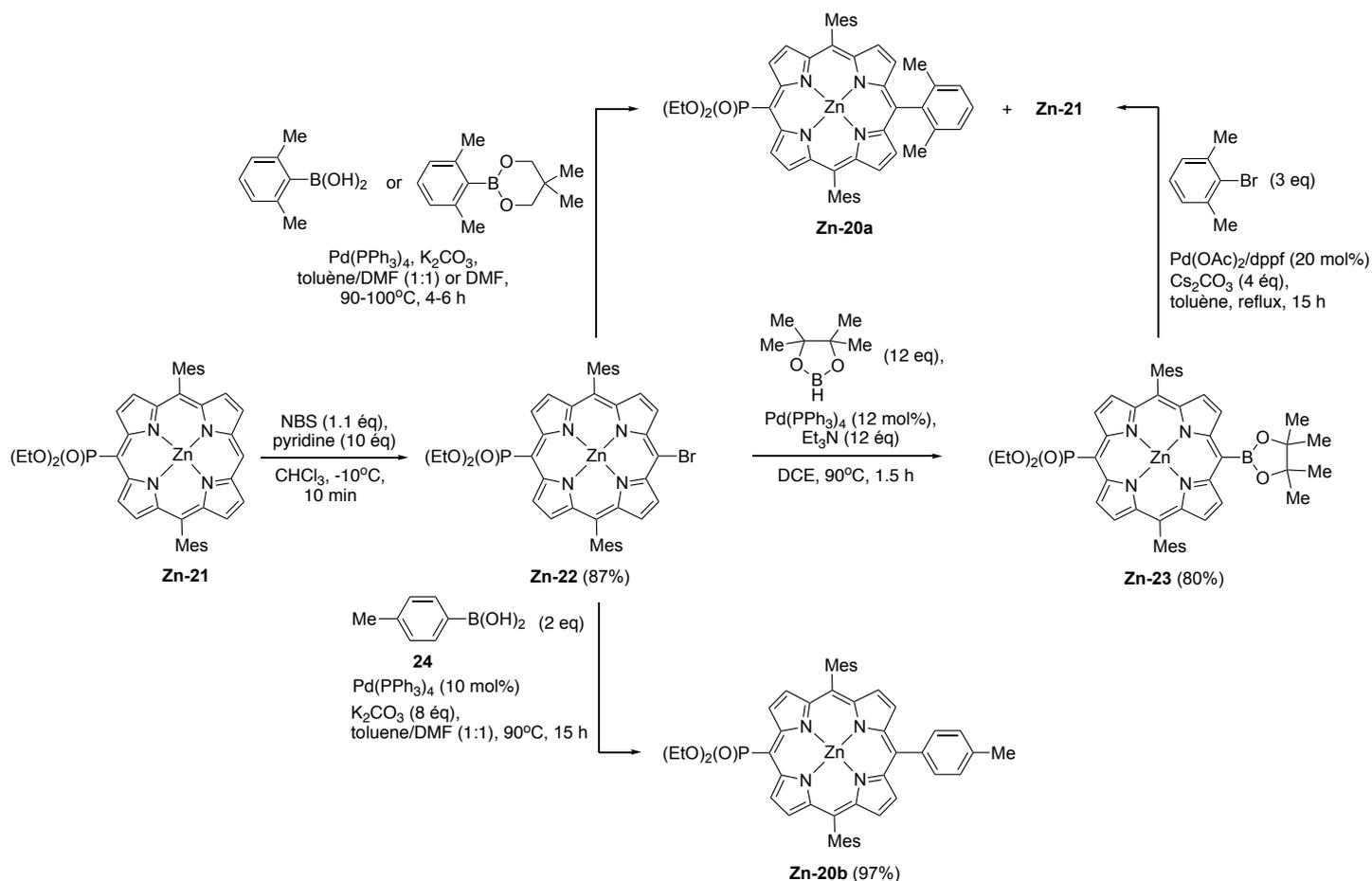


Schéma 13. Synthèse de porphyrines **Zn-20**.

Au cours du couplage pallado-catalysé du bromure **Zn-22** ou de la porphyrinylboronate **Zn-23**, des mélanges de phosphonates di- et tri- *meso*-arylsubstitués **Zn-20a** et **Zn-21** ont été obtenus. Malheureusement, ces mélanges se sont révélés inséparables par les méthodes chromatographiques usuelles. Ainsi, nous avons été obligés de remplacer les complexes ciblés par des dérivés stériquement moins encombrés et de préparer les complexes de porphyrinylphosphonates **Zn-20b** contenant deux substituants mésityle et un substituant tolyle en position *meso* du macrocycle porphyrinique. Ce composé a été synthétisé en utilisant le couplage du bromure **Zn-22** avec le *p*-tolylboronate.

Ensuite, les complexes de Mn(III) et In(III) de ces porphyrines ont été préparés à partir de la porphyrine base-libre **2H-22b** par les méthodes décrites dans la littérature pour les complexes de TPP (Schéma 14). Ils ont été greffés sur la surface de l'oxyde de titane selon un procédé présenté sur le Schéma 12. Les conditions d'immobilisation et l'analyse de la composition des matériaux obtenus sont présentées dans le Tableau 2 (entrées 9-13).

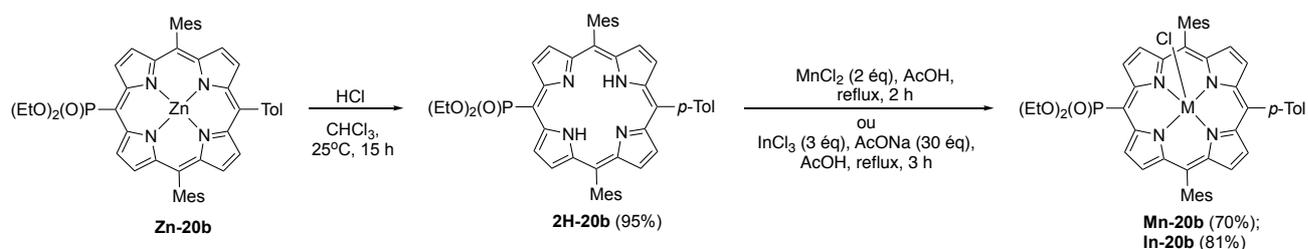


Schéma 14. Synthèse de complexes **M-20b** (M = Mn(III) et In(III)).

Les formules brutes de tous les matériaux ont été établies par analyse élémentaire des six éléments ((C, H, N, P, Ti ou Zr, Mn ou In)) en supposant la présence d'eau et d'alcool isopropylique adsorbées évidentes pour les échantillons de xerogels. Une attention particulière a été accordée à la détermination de la nature du ligand axial dans les complexes greffés. Pour les complexes In(III), la nature du ligand axial a été déterminée lors des études des diesters silylés correspondants par spectrométrie MADI-TOF. Les ions moléculaires observés sur les spectres de ces composés indiquent que lors de la réaction des complexes **In-9b** et **In-20b** avec TMSBr, le ligand chlorure axial a été remplacé par un anion bromure dans la sphère de coordination de l'ion indium. Cette réaction d'échange de ligands a également lieu lors de la préparation de diesters silylés des complexes **Mn-8b**, **Mn-9b** et **Mn-20b**. Cependant, dans ce cas, cette conclusion ne peut être énoncée qu'après l'étude des matériaux obtenus par l'analyse de dispersivité en énergie (EDS) (Figure 5d) car les diesters silylés préparés à partir de complexes **Mn-8b**, **Mn-9b** et **Mn-20b** ont perdu le ligand halogénure axial dans les conditions de MALDI-TOF spectrométrie.

A partir des formules des matériaux obtenus le taux de greffage a été calculé pour chaque expérience (Tableau 2). Selon les résultats obtenus, il est possible de greffer les complexes avec un rendement supérieur à 70% en utilisant une quantité d'oxyde de titane assez élevée (entrées 2, 5, 7, 10, 12). Le taux de greffage est plus faible (environ 50%) quand le ratio molaire porphyrine:TiO₂ est inférieur à 1:30 du fait de la faible accessibilité de la surface inorganique.

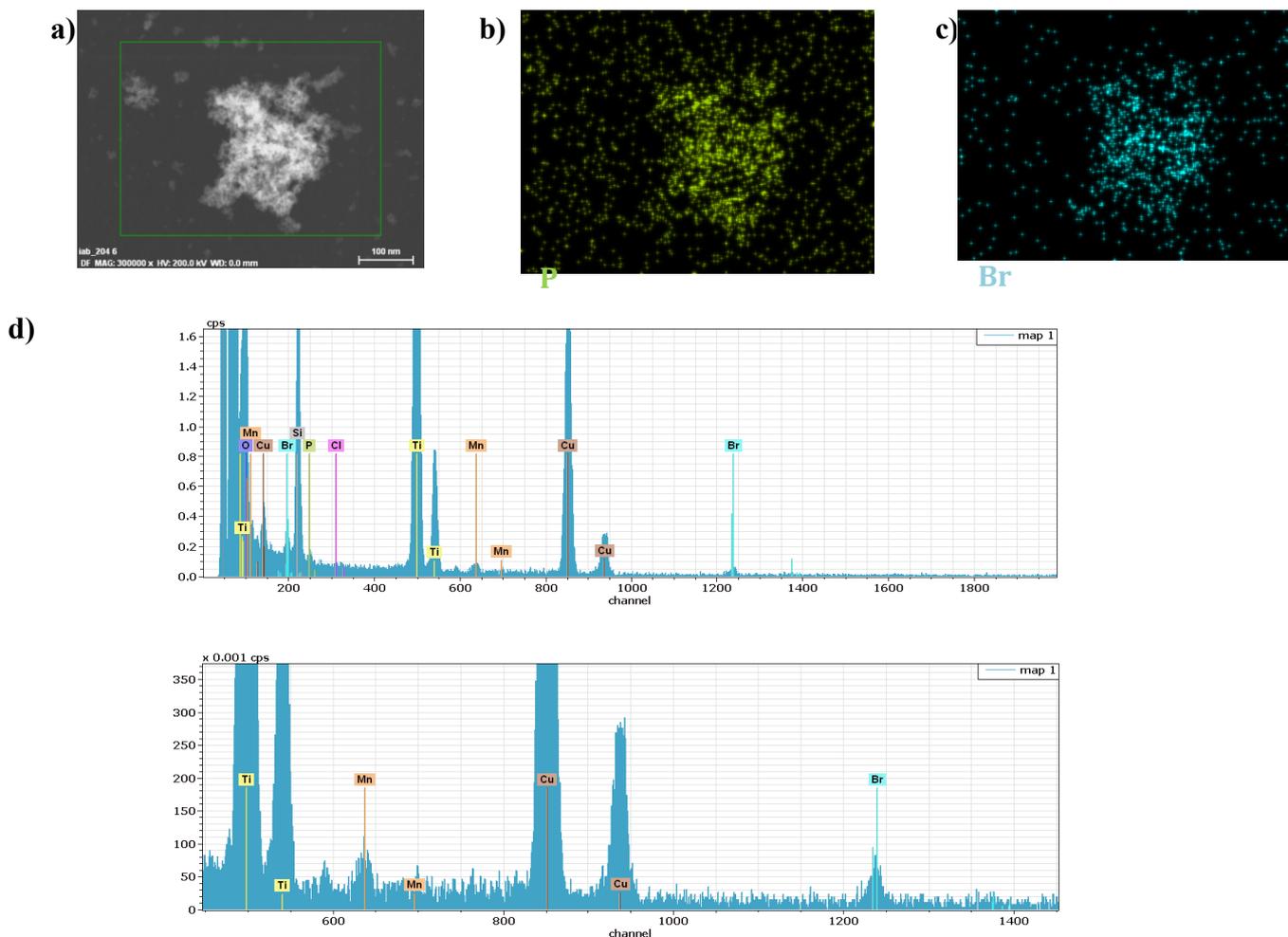


Figure 5. (a) Image MET du matériau **MnImp-TiO₂-1**. (b) et (c) Le mappage des éléments P et Br dans cet échantillon, respectivement. (d) Spectrum EDS du matériau **MnImp-TiO₂-1**.

La morphologie des matériaux obtenus a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique en transmission (MET). L'étude des matériaux **MnImp-TiO₂-1**, **InImp-TiO₂-1** et **MnImp-ZrO₂-1** et les supports inorganiques utilisés pour leur préparation par MEB a relevé que la nanostructure d'oxyde métallique n'a pas été modifiée au cours de la réaction avec les porphyrines. Des images représentatives sont présentées sur la Figure 6. La poudre d'oxyde de titane est formée par des nanoparticules agglomérées de dimension 2-20 nm, tandis que la poudre d'oxyde de zirconium est composée de nanoparticules de plus grande taille (10-30 nm) et plus agglomérées (Figure 6a et 6c). Après greffage de métalloporphyrines, la même taille de particules a été observée dans la poudre des matériaux hybrides (Figure 6b et 6d).

L'homogénéité de la distribution des complexes dans les matériaux a été prouvée par le mappage des éléments (Mn, P et Br) dans les échantillons à l'aide du MET couplé avec un détecteur approprié (Figure 5b et 5c).

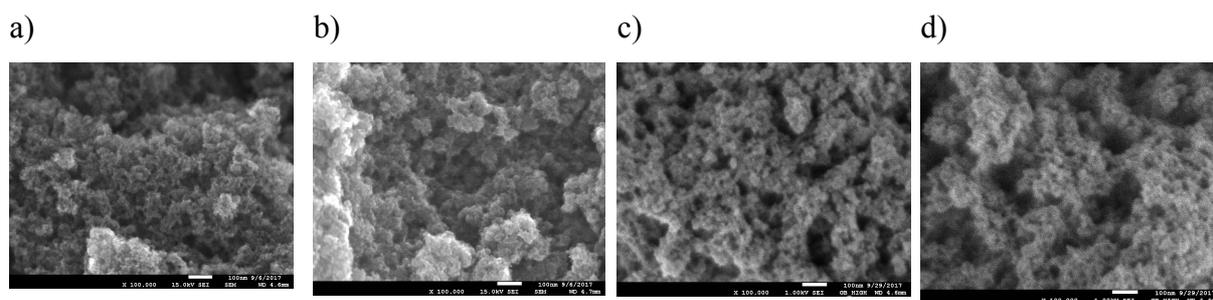


Figure 6. Images MEB de TiO_2 (a), $\text{InImP-TiO}_2\text{-2}$ (b), ZrO_2 (c) et InImP-ZrO_2 (d).

La structure des matériaux a été également étudiée par spectroscopies de réflectance diffuse UV-visible, RMN MAS du ^{31}P , IR, Raman. Ces analyses ont confirmé la présence des métalloporphyrines dans les poudres obtenues. Par exemple, les spectres UV-visible et Raman des précurseurs moléculaires et les spectres de réflectance diffuse UV-visible et Raman des poudres obtenues sont bien similaires et comportent les bandes caractéristiques des métalloporphyrines. Les spectres correspondant du matériau $\text{MnImP-TiO}_2\text{-2}$ et son précurseur moléculaire Mn-9b sont présentés à la Figure 7.

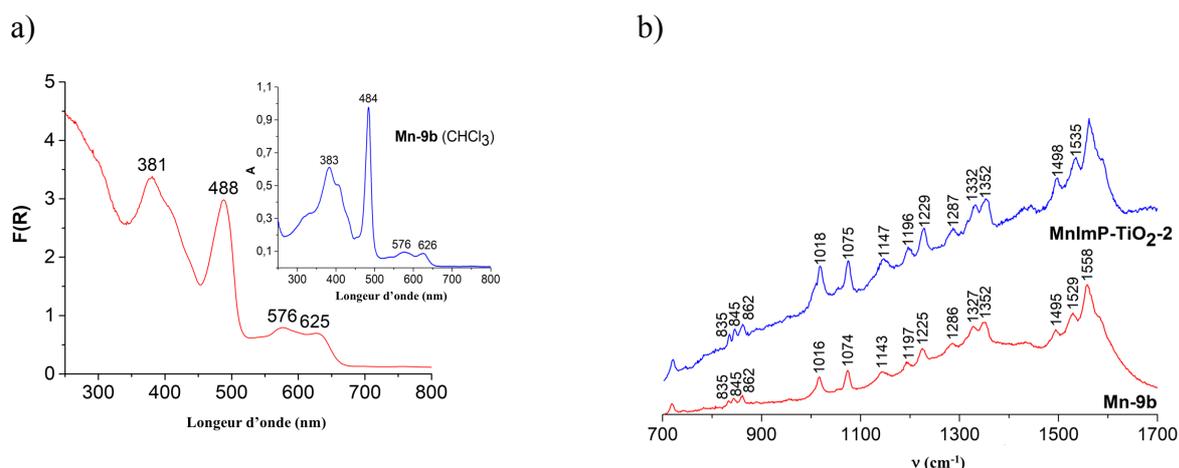


Figure 7. (a) Le spectre de réflectance diffuse UV-visible du matériau $\text{MnImP-TiO}_2\text{-2}$ et le spectre UV-visible des précurseurs moléculaires Mn-9b dans le CHCl_3 (en insert). (b) Le spectre Raman du matériau $\text{MnImP-TiO}_2\text{-2}$ et son précurseur moléculaire Mn-9b .

Le spectre RMN MAS du ^{31}P du matériau $\text{InImP-TiO}_2\text{-2}$ comporte un seul signal large à $\delta = 11$ ppm (Figure 8). L'analyse de la forme du signal confirme la présence dans le matériau de trois phosphores nonéquivalents qui appartiennent aux groupements phosphonate mono-, bi- et tridentés. Le signal majoritaire (96%) a été attribué au groupement phosphonate coordonné à la matrice inorganique par trois atomes d'oxygène du groupement phosphonate en comparaison des

déplacements chimiques de ces signaux avec ceux des signaux observés sur le spectre du matériau obtenu par greffage de l'acide phénylphosphonique sur la surface de l'anatase.³

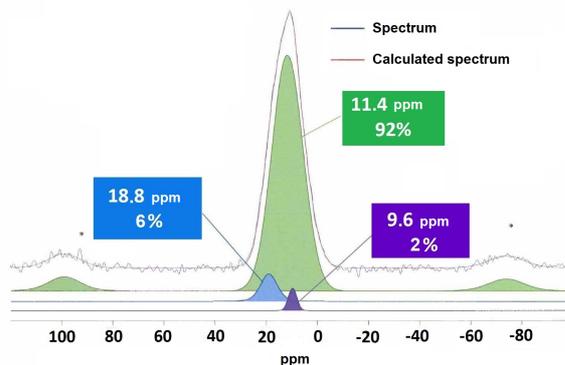


Figure 8. Le spectre RMN MAS du ^{31}P de matériau **InImP-TiO₂-2**.

Les propriétés de surface des matériaux obtenus ont été étudiées par adsorption/désorption d'azote à 77 K. La surface de Brunauer–Emmett–Teller (BET) des matériaux contenant une faible quantité de porphyrines (le ratio molaire du complexe greffé vs TiO₂ est 1/100-150) est environ 5-15% plus faible que pour les supports inorganiques correspondants. D'un autre côté la surface des matériaux chargés en porphyrine ((le ratio molaire du complexe greffé vs TiO₂ est 1/30-50) est environ deux fois plus petite si on la compare à celle des matrices inorganiques. Ces données prouvent le greffage des molécules de porphyrines sur la surface des mésopores de matrices inorganiques. Il faut souligner que les matériaux hybrides obtenus sont mésoporeux ce qui représente un avantage pour leur utilisation en catalyse.

La stabilité des matériaux **MnImP-TiO₂-1** et **MnImC-TiO₂-1** dans les solvants organiques (CH₂Cl₂, CHCl₃, MeOH, EtOH, MeCN, toluène, DMF) a été étudiée en faisant l'analyse ICP des filtrats obtenus après un mois de trempage des solides dans le solvant. Le solide **MnImC-TiO₂-1** contenant les métalloporphyrines accrochées à l'aide de groupement carboxylique perd une grande partie du complexe greffé lorsqu'il est immergé dans l'acetonitrile ou les alcools, tandis que le matériau **MnImP-TiO₂-1** est parfaitement stable dans toutes les conditions étudiées. De plus, la stabilité du matériau **MnImP-TiO₂-1** en milieu aqueux à différents pH a été vérifiée. Ce matériau est stable seulement à pH 3,5–9. D'un autre côté, la dégradation de ce matériau n'a pas été observée après son traitement par des amines tertiaires telle que la triméthylamine même à reflux dans

³ Geldof, D.; Tassi, M.; Carleer, R.; Adriaensens, P.; Roevens, A.; Meynen, V.; Blockhuys, F., *Surf. Sci.*, **2017**, 655, 31–38.

CH₂Cl₂ et CHCl₃. Ces données sont importantes pour définir l'éventail des réactions catalytiques compatibles avec ces matériaux lors des études de catalyse.

5. Application d'imidazo[4,5-b]porphyrines en catalyse.

Les réactions d'oxydation jouent un rôle clé dans la production industrielle de produits chimiques à haute valeur ajoutée et pourtant, ces réactions sont encore parmi les transformations les plus problématiques en chimie organique. En conséquence, le développement de procédés d'oxydation propres et sûrs utilisant des oxydants compatibles avec l'environnement est très sollicité. Dans ce cadre, les réactions où l'air ou l'oxygène pur peuvent être utilisés comme oxydants sont les plus prometteurs et sont très alléchants. Cependant, ces réactions sont encore difficiles à contrôler et le développement d'un processus d'oxydation sélectif et sûr est l'un des défis de la catalyse moderne.

A cours de ce travail, nous avons examiné l'oxydation du sulfure en sulfoxyde en utilisant des imidazo[4,5-b]porphyrines comme catalyseurs. Les sulfoxydes jouent un rôle important en tant qu'intermédiaires dans la synthèse organique ou en tant que composés biologiquement actifs dans l'industrie pharmaceutique. Par conséquent, il existe une demande de méthodes douces d'oxydation des sulfures produisant des sulfoxydes chimio-sélectifs, en évitant la sùr-oxydation en sulfones. Les conditions les plus intéressantes passent par l'utilisation de l'oxygène moléculaire comme oxydant. Dans ce cas, l'oxygène doit être activé en utilisant une irradiation ou par addition d'activateurs chimiques tels que l'isobutyraldéhyde (IBA).

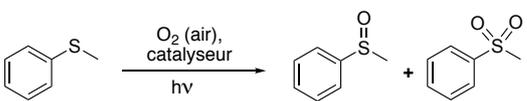
L'oxydation photosensibilisée des sulfures est un moyen prometteur de transformations sulfure-sulfoxyde, car l'air peut être utilisé comme agent oxydant terminal. Plusieurs sensibilisateurs ont été étudiés pour les photo-oxydations de sulfures, impliquant des molécules organiques (par exemple le tétrafluoroborate de N-méthylquinolinium, le 9,10-dicyanoanthracène, le Rose de Bengal et le tétrafluoroborate de 2,4,6-triphénylpyrylium), des matériaux inorganiques ou des complexes métalliques. Cependant, la plupart d'entre eux produisent des quantités considérables de sous-produits, en particulier des sulfones et des aldéhydes, en raison respectivement de la sùr-oxydation des sulfoxydes ou de l'oxydation compétitive des atomes de carbone. Les porphyrines ont également été utilisées comme catalyseur dans ce processus et notre premier objectif était d'étudier les propriétés catalytiques des imidazo[4,5-b]porphyrines et des matériaux à base de ces composés dans cette réaction.

Lors de ce travail nous avons choisi la thioanisole comme composé modèle. Au cours d'expériences sur l'optimisation de son oxydation, nous avons montré que la conversion complète de ce sulfure peut être obtenue en 24 h en présence de $5 \cdot 10^{-4}$ mol% du complexe **In-9b** lorsque la

réaction est conduite dans le mélange de solvant MeOH/CHCl₃ (2:1) et sous irradiation à la lumière visible (LED bleue, 3W). Dans ces conditions, la réaction se déroule sélectivement, le sulfoxyde est formé avec un rendement de 97% (Tableau 3, entrée 1).

Dans la série d'expériences suivante, nous avons comparé les propriétés catalytiques du TPP et du 5,10,15,20-tétramésitylporphyrine (TMP) disponibles dans le commerce ainsi que les propriétés du 10-diéthoxyphosphoryl-5,15-dimésityl-20-tolylporphyrine (**2H-20b**) dans lequel l'un des substituants aryle est remplacé par un groupe diéthoxyphosphoryle attracteur d'électrons. Les résultats présentés dans le Tableau 3 indiquent que les trois complexes sont moins efficaces en comparaison avec le complexe **In-9b**. En effet, la conversion du thioanisole n'est que de 20% lorsque la réaction est réalisée avec **In-TPP** et **In-TMP** durant 24 h (entrées 2 et 3). Lorsque **In-20b** est utilisé en tant que catalyseur dans ces mêmes conditions, 32% du composé de départ seulement est consommé. Comme en présence de notre catalyseur, seul 3% de thioanisole était encore présent dans le mélange réactionnel (entrées 4 et 1). Fait intéressant, l'efficacité des porphyrines base libre **2H-TPP**, **2H-TMP** et **2H-9b** change également dans le même ordre indiquant que les imidazoporphyrines sont des catalyseurs prometteurs pour la réaction étudiée. Il faut noter que le complexe d'indium **In-9b** est plus actif en comparaison avec la porphyrine base-libre **2H-9b** (entrées 1 et 5).

Tableau 3. Photooxydation en milieu homogène de thioanisole par l'oxygène moléculaire en présence de porphyrines.^a



Entrée	Catalyseur	Conversion ^b (%)	Sélectivité ^b (%)	
			Sulfoxyde	Sulfone
1	In-9b	97	97	3
2	InTPP^δ	20	99	1
3	InTMP^δ	20	98	2
4	In-20b	32	99	1
5	2H-9b	61	98	2
6	TPP^δ	23	100	0
7	TMP^δ	31	100	0

^a Conditions réactionnelles : le thioanisole (0.5 mmol), 5·10⁻⁴ mol% du catalyseur dans le MeOH/CHCl₃ (2:1, 1,2 mL), irradiation avec une LED bleue (3 W) sous l'air à 25 °C. ^b Conversion et sélectivité en produit déterminées par analyse RMN ¹H du brut réactionnel en utilisant le mésitylène comme standard interne.

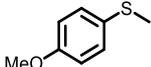
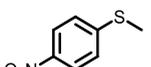
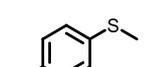
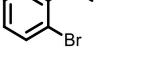
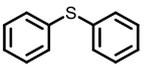
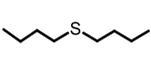
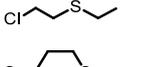
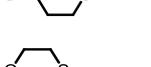
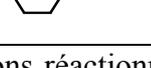
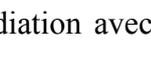
La portée de la réaction a été étudiée en utilisant le complexe **In-9b** le plus actif (Tableau 4). Lorsque le substituant méthoxy, électrodonneur fort, a été introduit dans le cycle benzénique,

l'oxydation s'est déroulée lentement (48 h), et le produit a été obtenu avec un rendement élevé (91%) (entrée 1). Il est intéressant de noter que des substituants attracteur d'électrons tels que le groupe nitro ou les halogènes diminuent également le taux d'oxydation (entrées 2-4). Pour obtenir une cinétique raisonnable de conversion complète des sulfures, la charge en catalyseur doit être augmentée. Par exemple, $5 \cdot 10^{-2}$ mol% du catalyseur sont nécessaires pour préparer du sulfoxyde nitro-substitué en 24 h. Cependant, pour les deux composés, la sélectivité de l'oxydation est encore plus élevée que celle observée lors de l'oxydation du thioanisole et les sulfoxydes ont été obtenus quantitativement.

Le taux de conversion du sulfure est également sensible aux effets stériques des substituants. Par exemple, la conversion du 4-chloroanisole et du 2-bromoanisole est respectivement de 94% et 55%, lorsque l'oxydation est réalisée en présence de $5 \cdot 10^{-4}$ mol% du complexe **In-9b** pendant 48 h (entrées 3 et 5).

Tableau 4. Photo-oxydation de sulfures par l'air en présence de **In-9b**.^a

$$\text{R}^1-\text{S}-\text{R}^2 \xrightarrow[\text{h}\nu]{\text{O}_2 \text{ (air), In-9b}} \text{R}^1-\text{S}(=\text{O})-\text{R}^2 + \text{R}^1-\text{S}(=\text{O})_2-\text{R}^2$$

Entrée	Sulfure	In-9b (mol%)	Temps, (h)	Conversion, ^b (%)	Sélectivité ^b (%)	
					Sulfoxyde	Sulfone
1		$5 \cdot 10^{-4}$	48	100	91	9
2		$5 \cdot 10^{-2}$	24	93	100	0
3		$5 \cdot 10^{-4}$	48	94	97	3
4		$5 \cdot 10^{-3}$	24	100	97	3
5		$5 \cdot 10^{-4}$	48	55	100	0
6		$5 \cdot 10^{-3}$	1	100	100	0
7		0.1	24	24	93	7
8		$5 \cdot 10^{-4}$	24	100	98	2
9		$5 \cdot 10^{-4}$	48	100	91	9
10		$5 \cdot 10^{-4}$	24	83	100	0
11		$5 \cdot 10^{-5}$	24	100	98	2
12		$5 \cdot 10^{-4}$	1	100	100	0

^a Conditions réactionnelles : le sulfure (0.5 mmol), le catalyseur **In-9b**, le MeOH/CHCl₃ (2:1, 1,2 mL), irradiation avec LED bleue (3 W) sous l'air à 25 °C. ^b Conversion et sélectivité en produit

déterminées par analyse RMN ^1H du brut réactionnel en utilisant le mésitylène comme standard interne.

Cependant, les deux composés peuvent être complètement oxydés en 48 h lorsque $5 \cdot 10^{-3}$ mol% du catalyseur sont utilisés dans les mêmes conditions. Lorsque le substituant méthyle sur l'atome de soufre a été remplacé par le groupe phényle, la réactivité du sulfure a diminué de manière significative et une faible conversion de ce sulfure a été observée même en présence de 0,1 mol% du catalyseur (entrée 7). En revanche, l'oxydation des dialkylsulfures se déroule de façon similaire à ce qui a été observé pour le thioanisole (entrées 8 et 9). Enfin, les sulfures cycliques peuvent être oxydés sélectivement en utilisant une petite quantité de catalyseur (entrées 10–12). Le 4-oxathiane est le plus réactif dans les séries des composés étudiés. Lorsque $5 \cdot 10^{-4}$ mol% de catalyseur ont été utilisés, la réaction est terminée au bout d'une 1 heure. Cette oxydation peut être réalisée même en présence de $5 \cdot 10^{-5}$ mol% de catalyseur (TON = $2 \cdot 10^6$, TOF = 23 c^{-1}) (entrée 11)

Ensuite, nous avons étudié la photo-oxydation du thioanisole en présence d'un catalyseur supporté **In-9b**. La réaction a été conduite dans les mêmes conditions, mais en utilisant le matériau **InImP-TiO₂-1** comme catalyseur et le méthanol comme solvant. La charge en catalyseur a été augmentée jusqu'à 0,09 mol% pour simplifier sa récupération du mélange réactionnel. Dans ces conditions, le sulfoxyde a été obtenu en 5 h avec une sélectivité élevée (96%). Cependant, l'analyse du mélange réactionnel en utilisant la spectroscopie UV-vis a révélé que dans ces conditions environ 1% du complexe supporté se détache du solide lors de la réaction.

Dans l'expérience suivante, nous avons cherché à estimer la contribution relative des procédés homogènes et hétérogènes au cours de l'oxydation du thioanisole dans ces conditions. Après 1 heure de réaction, la moitié du mélange réactionnel a été filtrée et les deux réactions (homogène et hétérogène) ont été poursuivies en parallèle. Les résultats présentés sur les figures 9a et 9b indiquent que le catalyseur supporté et le complexe soluble en phase liquide participent à la réaction d'oxydation du thioanisole.

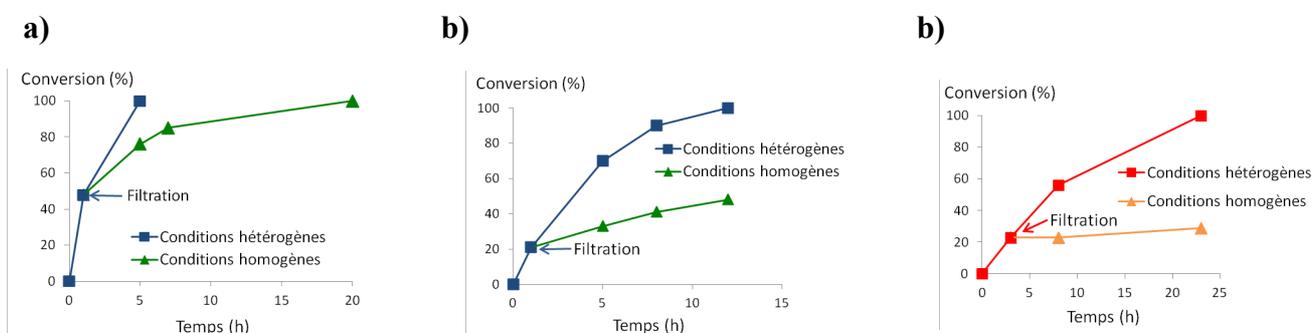


Figure 9. L'oxydation de thioanisole par l'air en présence **InImP-TiO₂-1** : a) 0,13 mol% **InImP-TiO₂-1**, LED bleue ; b) 0,013 mol% **InImP-TiO₂-1**, LED bleue ; c) a) 0,045 mol% **InImP-TiO₂-1**, LED rouge.

Il faut noter que le complexe soluble en phase liquide peut être récupéré à partir du mélange réactionnel en ajoutant une portion de TiO_2 et en agitant le mélange réactionnel pendant 24 h. Cependant, selon les études UV-vis, une décomposition lente du catalyseur est également observée en solution au cours de l'oxydation et une chromatographie sur colonne est nécessaire pour purifier les produits cibles de ces impuretés.

Nos tentatives pour empêcher le lessivage du catalyseur en modifiant le milieu réactionnel (CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CCl_4 , EtOH, *i*-PrOH, MeCN, toluène) ou en utilisant divers catalyseurs hétérogènes (**2HImP-TiO₂-1**, **InImP-ZrO₂-1**, **InDMTP-TiO₂-1**) a échoué. De meilleurs résultats ont été obtenus lorsque la LED bleue a été remplacé par une LED rouge et lorsque la quantité de catalyseur **InImP-TiO₂-1** a été réduite jusqu'à 0,045% en moles. Dans ces conditions, la réaction se déroule principalement sur le catalyseur solide (Figure 9c), mais 25 heures sont nécessaires pour obtenir une conversion complète du sulfure de départ. Il faut noter qu'une légère coloration du mélange réactionnel est observée même dans ces conditions.

La possibilité de recyclage du catalyseur a été étudiée lors de l'oxydation du thioanisole dans le méthanol en utilisant 0,13 mol% de **InImP-TiO₂-1** et sous irradiation avec une LED bleue. En fin de réaction, le catalyseur a été séparé par filtration et réutilisé 6 fois en conservant la même efficacité et la même sélectivité (Figure 10).

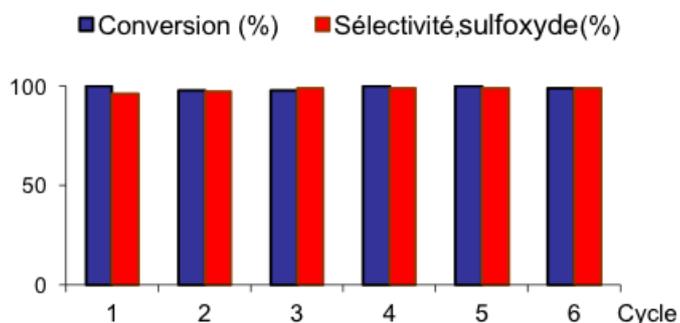


Figure 10. Recyclage du catalyseur **InImP-TiO₂-1** dans la réaction de photo-oxydation du thioanisole (Conditions réactionnelles : le sulfure (1.5 mmol), 0.13 mol% du catalyseur **InImP-TiO₂-1** (en In(III)), le méthanol (3.6 mL), irradiation avec une LED bleue (3 W) sous l'air à 25 °C).

Ensuite, l'oxydation du sulfure en sulfoxyde en présence d'IBA comme activateur chimique a été étudiée. Le matériau **MnImP-TiO₂-1** a été choisi comme catalyseur. Dans les expériences préliminaires, la quantité d'IBA et la température de la réaction d'oxydation du thioanisole par l'oxygène (1 atm) dans le toluène ont été optimisées. La conversion du composé de départ et le rapport sulfoxyde/sulfone dans les mélanges réactionnels ont été contrôlés par chromatographie GC-MS. Ces études ont montré que la sur-oxydation du sulfoxyde en sulfone peut être observée en présence d'oxygène et d'IBA et que le taux de cette réaction parasite dépend fortement du degré de

conversion du sulfure. La sélectivité de la formation de sulfoxyde reste forte jusqu'au moment où la conversion du sulfure est complète. Puis, on observe une accélération de l'oxydation du sulfoxyde avec formation de sulfone. Cette cinétique inhabituelle de la réaction parasite peut être liée à une coordination sélective de la molécule de sulfure par le catalyseur Mn en présence de sulfoxyde.

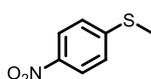
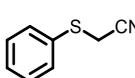
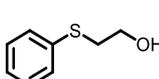
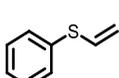
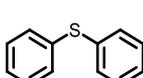
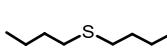
La sélectivité de l'oxydation peut être contrôlée en modifiant la température ou la quantité d'IBA introduite dans cette réaction. Nos études ont montré que la deuxième voie est la plus efficace. Les meilleurs résultats ont été obtenus lorsque la réaction a été réalisée en utilisant 0,1 mol% de catalyseur et 5 équivalents d'IBA à température ambiante. Dans ces conditions, le méthylphénylsulfoxyde a été obtenu en 3 heures et isolé avec un rendement de 98%.

Des résultats intéressants ont été obtenus lors d'études comparatives d'oxydation du thioanisole en conditions homogènes et hétérogènes. Lorsque l'oxydation est conduite en milieu homogène en utilisant 0,1 mol% des complexes **MnTMP** ou **Mn-9b**, la réaction n'a pas été observée même après 48 heures. En effet, le catalyseur hétérogène **MnImP-TiO₂-1** est plus efficace que les complexes structurellement similaires **MnTMP** et **Mn-9b** en conditions homogènes.

Enfin, le cadre de la réaction a été étudié (Tableau 5). La réactivité des sulfures dépend

Tableau 5. Oxydation catalytique de sulfures par l'oxygène en présence d'IBA et de **MnImP-TiO₂-1**.^a

$$R^1-S-R^2 \xrightarrow[\text{toluène, 25°C}]{O_2 (1 \text{ atm}), IBA, \text{MnImP-TiO}_2-1} R^1-S(=O)-R^2 + R^1-S(=O)_2-R^2$$

Entrée	Sulfure	IBA (éq.)	Temps (h)	Conversion ^b (%)	Sélectivité ^b (%)	
					Sulfoxyde	Sulfone
1		5	3	100	98	2
2		5	7	97	97	3
3		3	3	99	94	6
4		10	4	98 ^c	97 ^c	3 ^c
5		7	4	90 ^c	89 ^c	11 ^c
6		3.25	6	100	92	8
7		6	4	94	98	2
8		9	2.5	92 ^c	92 ^c	8 ^c

^a Conditions réactionnelles : le sulfure (0.5 mmol), O₂ (1 atm), IBA, 0,09 mole% **MnImP-TiO₂-1** (en **Mn(III)**), toluène (4 mL), 25 °C. ^b Conversion et sélectivité en produit déterminé par analyse GC-MS du brut

réactionnel en utilisant le naphthalène comme standard interne. ° Conversion et sélectivité en produit déterminées par analyse RMN ¹H du brut réactionnel en utilisant le tétradécane comme standard interne.

fortement de leurs paramètres structurels, mais après optimisation de la quantité d'IBA pour chaque composé, les sulfoxydes ont pu être préparés avec de bons rendements.

La présence de substituants attracteurs d'électrons sur le cycle benzénique n'a qu'une faible influence sur la réactivité du sulfure. Par exemple, l'oxydation du 4-nitrotoluène en présence de 5 équivalents d'IBA est complète en 7 heures (entrée 2). Le substituant méthyle de la molécule de thioanisole peut également être fonctionnalisé, mais dans ce cas, le taux d'oxydation dépend fortement de la nature du groupe fonctionnel (entrées 3–5). L'oxydation du phénylthioacétonitrile peut être achevée en 3 h en utilisant 3 équivalents d'IBA. En revanche, le 2-phénylthioéthanol est le moins réactif parmi les composés étudiés et la conversion totale n'a été atteinte qu'en présence de 10 équivalents d'IBA (entrée 4). Il semble qu'une coordination compétitive du groupe hydroxyle avec l'ion manganèse soit observée, ce qui entraîne une diminution du taux de réaction d'oxydation.

Fait intéressant, lorsque le vinylsulfure a été introduit dans la réaction, seule l'oxydation du groupe sulfure a été observée et l'époxydation de la double liaison n'a pas été détectée (entrée 5). Cependant, la quantité de sulfone dans le mélange réactionnel augmente par rapport à l'oxydation du thioanisole et le rapport molaire sulfoxyde/sulfone atteint 89:11 dans ce cas.

De manière surprenante, le sulfure de diphenyle est plus réactif que le thioanisole et le diphenylsulfoxyde a été préparé en 6 heures avec 3,25 équivalents d'IBA (entrée 6). La réactivité du sulfure de di-*n*-butyle est comparable à celle du thioanisole (entrée 7). En revanche, le 1,4-oxathian contenant un atome donneur d'oxygène est moins réactif. Aussi 9 équivalents d'IBA ont été nécessaires pour atteindre l'oxydation complète de la matière première (entrée 8). Il faut noter que la photo-oxydation par l'air de ce composé se déroule en douceur comme cela a déjà été mentionné ci-dessus.

Malgré des différences de cinétique, toutes les réactions étudiées se sont déroulées sélectivement et les rendements en sulfoxydes sont toujours supérieurs à 89% si on en croit les analyses par RMN ¹H des mélanges réactionnels.

Le recyclage du catalyseur a été étudié lors de l'oxydation du thioanisole. La récupération et la réutilisation du catalyseur est simple. Après achèvement de la réaction, le catalyseur est isolé par centrifugation, lavé avec du toluène et ré-introduit dans le cycle suivant. Comme le montre le Tableau 5, le matériau **MnImP-TiO₂-1** a pu être réutilisé avec succès dans 7 cycles avec des temps de réaction soigneusement vérifiés, car le taux de cette réaction radicalaire hétérogène dépend fortement des conditions de réaction.

Le degré de contamination des produits finaux en dérivés du manganèse a été déterminé en

utilisant la technique ICP-OES. La valeur moyenne de la teneur en manganèse était inférieure à 5 ppm, ce qui prouve que le catalyseur est stable dans les conditions réactionnelles.

Tableau 6. Recyclage du catalyseur **MnImP-TiO₂-1** dans la réaction d'oxydation du thioanisole en présence d'IBA.^a

Reaction scheme: Thioanisole (benzene ring with -S-CH₃) reacts with O₂ (1 atm), IBA, and MnImP-TiO₂-1 in toluene at 25°C to produce sulfoxide (benzene ring with -S(=O)-CH₃) and sulfone (benzene ring with -S(=O)₂-CH₃).

Cycle	Temps (h)	Conversion ^b (%)	Sélectivité ^b (%)	
			Sulfoxyde	Sulfone
1	3	100	98	2
2	4	95	99	1
3	4.5	92	99	1
4	5.5	97	99	1
5	3	98	99	1
6	3.5	98	98	2
7	4.5	100	96	4

^a Conditions réactionnelles : thioanisole (2.5 mmol), O₂ (1 atm), IBA (5 equiv), 0.09 mol% **MnImP-TiO₂-1** (en Mn(III)), toluène (10 mL), 25 °C. ^b Conversion et sélectivité en produit déterminées par GC-MS du brut réactionnel en naphthalène comme standard interne.

Enfin, une étude comparative des propriétés catalytiques des matériaux **MnImP-TiO₂-1** et **MnDMTP-TiO₂-1** lors de l'oxydation de différents sulfures a été entreprise pour simplifier le contrôle de la réaction et augmenter la sélectivité de la réaction. Cependant, les deux catalyseurs ont présenté un comportement similaire lors de toutes les réactions étudiées.

En conclusion, les études sur les propriétés catalytiques des imidazoporphyrines ont permis le développement d'un nouveau photocatalyseur homogène (**In-9b**) ainsi que d'un catalyseur hétérogène recyclable (**MnImP-TiO₂-1**) pour l'oxydation des sulfures par l'oxygène moléculaire.

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

АБДУЛАЕВА ИННА АЛИЕВНА

**ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ИМИДАЗОПОРФИРИНЫ И ИХ
ПРИМЕНЕНИЕ В КАТАЛИЗЕ**

02.00.04 – Физическая химия

02.00.03 – Органическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научные руководители:

чл.-корр. РАН, д.х.н. Горбунова Юлия Германовна

д.х.н. Лемен Алла Георгиевна

Москва – 2017

Оглавление

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	7
1.1. Порфириновые системы, содержащие конденсированный пиразиновый гетероцикл	7
1.1.1. Порфирины, конденсированные с одним пиразиновым циклом	8
1.1.1.1. Синтез пиразино- и хиноксалинопорфиринов и их аналогов	8
1.1.1.2. Синтез пирроло[1,2- <i>a</i>]пиразинопорфиринов	20
1.1.2. Синтез порфиринов, содержащих несколько конденсированных пиразиновых фрагментов	22
1.1.3. Биспорфириновые системы, содержащие один пиразиновый фрагмент	30
1.1.4. Синтез соединений, содержащих несколько конденсированных пиразинопорфириновых фрагментов	34
1.2. Порфирины, конденсированные с имидазольным гетероциклом	44
1.3. Порфирины, конденсированные с пирролом и его производными	53
1.4. Порфирины, конденсированные с пиридином и его производными	59
1.5. Порфирины, конденсированные с другими азотсодержащими гетероциклами	64
1.6. Порфирины, конденсированные с серосодержащими гетероциклами	69
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	77
2.1. Приборное обеспечение, общие условия, растворители и реагенты	77
2.1.1. Приборное обеспечение	77
2.1.2. Общие условия проведения экспериментов	78
2.1.3. Растворители и реагенты	78
2.2. Синтез исходных соединений	79
2.3. Синтез имидазо[4,5- <i>b</i>]порфиринов и их металлокомплексов	80
2.3.1. Синтез 2-нитропорфиринов меди(II) Cu-4(a-f) и никеля(II) Ni-4g	80
2.3.2. Синтез 2-нитропорфиринов 2H-4(a-g)	83
2.3.3. Синтез 2-аминопорфиринов 2H-2(a-g)	85
2.3.4. Синтез 2,3-диоксохлоринов 2H-3(a-g)	86
2.3.5. Синтез 2-окса-3-оксо-5,10,15,20-тетраакис(4-диэтоксифосфорилфенил)хлорина (2H-6e)	89
2.3.6. Синтез 5,10,15,20-тетраарил-1 <i>H</i> -имидазо[4,5- <i>b</i>]порфиринов 2H-(7-13)	89
2.3.7. Синтез металлокомплексов 5,10,15,20-тетраарил-1 <i>H</i> -имидазо[4,5- <i>b</i>]порфиринов	95
2.4. Постсинтетическая модификация имидазопорфиринов и их металлокомплексов	99
2.4.1. Синтез имидазопорфирина Ni-14b	99
2.4.2. Получение водорастворимых порфиринов	99
2.4.2.1. Синтез карбоксильной кислоты 2H-15e	99
2.4.2.2. Синтез порфириновых производных α -сульфо- β -аланина	100
2.4.3. Синтез фосфоновой кислоты Mn-31b	102
2.4.4. Синтез бис(имидазо)порфиринов	103
2.4.4.1. Синтез нитропроизводных имидазопорфиринов никеля(II) Ni-20	103
2.4.4.2. Синтез нитропроизводных имидазопорфиринов 2H-20	104
2.4.4.3. Синтез имидазодиоксохлоринов 2H-21	105
2.4.4.4. Синтез бис(имидазо)порфиринов 2H-24	106
2.5. Синтез <i>мезо</i> -диэтоксифосфорилпорфиринов	107
2.6. Условия выращивания монокристаллов Zn-11b	113
2.7. Исследование самоассоциации Zn-11b в растворе методом электронной спектроскопии поглощения	113
2.8. Измерение квантовых выходов генерации синглетного кислорода в серии порфиринов M-11b	114

2.9. Исследование флуоресцентных свойств соединения Zn-17b	115
2.10. Получение гибридных органо-неорганических материалов	115
2.10.1. Получение мезопористого оксида циркония по золь-гель методу	115
2.10.2. Получение гибридных органо-неорганических материалов модификацией поверхности мезопористых оксидов титана и циркония	115
2.10.3. Изучение устойчивости гибридных материалов MnImC-TiO₂-1 и MnImP-TiO₂-1	119
2.11. Использование имидазопорфиринов в катализе	119
2.11.1. Фотоокисление сульфидов кислородом воздуха в присутствии имидазопорфиринов и материалов на их основе	119
2.11.2. Каталитическое окисление сульфидов до сульфоксидов молекулярным кислородом в присутствии изобутиральдегида (ИВА)	121
2.11.3. Эпоксидирование алкенов молекулярным кислородом в присутствии ИВА	122
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	123
3.1. Синтез 2-функционализированных 5,10,15,20-тетраарил-1 <i>H</i> -имидазо[4,5- <i>b</i>]порфиринов	123
3.2. Синтез конденсированных систем, содержащих порфириновый цикл и два имидазольных фрагмента	133
3.3. Особенности самосборки 5,10,15,20-тетраметил-2-(4-пиридил)-1 <i>H</i> -имидазо[4,5- <i>b</i>]порфирината цинка Zn-11b	142
3.4. Использование имидазопорфиринов в катализе	149
3.4.1. Разработка подходов к гетерогенным катализаторам путем прививки имидазо[4,5- <i>b</i>]порфиринов на поверхность оксидных материалов	150
3.4.1.1. Концепция гетерогенных катализаторов на основе оксидных материалов	150
3.4.1.2. Синтез мезопористого гидратированного оксида циркония	153
3.4.1.3. Получение порфиринов и их металлокомплексов для синтеза гетерогенных катализаторов	154
3.4.1.4. Имобилизация порфиринов на мезопористые оксидные подложки	156
3.4.2. Окисление сульфидов до сульфоксидов и сульфонов, катализируемое имидазопорфиринами ..	168
3.4.2.1. Фотоокисление сульфидов в присутствии имидазопорфиринов и материалов на их основе	168
3.4.2.2. Каталитическое окисление сульфидов до сульфоксидов молекулярным кислородом в присутствии изобутиральдегида (ИВА)	179
3.4.3. Эпоксидирование алкенов, катализируемое имидазопорфиринатом марганца(III), иммобилизованным на поверхность оксида титана	185
ВЫВОДЫ	190
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	191

Список сокращений

- ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография
ГХ-МС – газовая хроматография – масс-спектрометрия
ДБУ – 1,8-дизабицикло[5.4.0]ундец-7-ен
ДМСО – диметилсульфоксид
ДМФА – *N,N*-диметилформамид
ИК – инфракрасная спектроскопия
ИСП-АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой
кип. – кипячение
КР – спектроскопия комбинационного рассеяния
МОК – металл-органические каркасные полимеры
СДО – спектроскопия диффузного отражения
ТГФ – тетрагидрофуран
РСА – рентгено-структурный анализ
ЯМР – спектроскопия ядерного магнитного резонанса
DCE – 1,2-дихлорэтан
DIEA – диизопропилэтиламин
dppf – 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен
ESIMS – масс-спектрометрия с ионизацией распылением в электрическом поле
Et – этил
IBA – изобутиральдегид
MALDI TOF MS – масс-спектрометрия с адсорбцией анализируемого соединения на матрице, последующей десорбцией под действием лазерного излучения и времяпролетным детектированием
Me – метил
MW – микроволновое излучение
NBS – *N*-бромсукцинимид
NHC – *N*-гетероциклический карбен
NMP – *N*-метилпирролидон
PBS – натрий-фосфатный буферный раствор
py - пиридин
RT – комнатная температура
TFA – трифторуксусная кислота
TMP – 5,10,15,20-тетраметилпорфирин
TOF (turnoverfrequencies) – «частота оборотов» катализатора в единицу времени
TON (turnovernumber) – «число оборотов» катализатора
TPP – 5,10,15,20-тетрафенилпорфирин
tru - терпиридин
TSTU – тетрафторборат *O*-(*N*-сукцинимидил)-1,1,3,3,-тетраметилурония

Введение

Химия синтетических порфиринов и материалов на их основе является приоритетным направлением современной фундаментальной науки, так как она связана с решением многих актуальных проблем развития современного общества, таких как использование новых видов энергии, создание сенсоров и материалов для электроники, развитие медицины и разработка экологически чистых промышленных производств. Интерес к этому классу соединений был вызван, в первую очередь, их широким участием в разнообразных жизненно важных биологических процессах, наблюдающихся в природных системах, и за вековую историю развития этой области дал много интересных решений технологических проблем. Так, на основе этих соединений и их производных были созданы коммерчески доступные медицинские препараты для фотодинамической терапии раковых заболеваний, сенсоры кислорода, органические солнечные батареи, материал активного слоя компакт-дисков, катализаторы, материалы с нелинейными оптическими свойствами и т.д.

За годы изучения этих соединений было показано, что структурная модификация порфиринового макроцикла позволяет широко варьировать физико-химические свойства порфиринов и во многих случаях определяет их эффективность. На сегодняшний день среди синтетических порфиринов наиболее широко изучаются *мезо*-замещенные производные, так как они обладают огромным потенциалом структурной трансформации. Однако, стоит отметить, что большинство природных порфиринов функционализированы по β -пиррольным положениям макроцикла. Это структурное различие определяет интерес исследователей к развитию синтетических подходов к β -замещенным порфиринам, которое имеет целью создание процессов и материалов, не уступающих по эффективности природным.

В настоящее время выполняется все больше работ, посвященных так называемой постсинтетической модификации порфиринов, позволяющей в том числе селективно функционализировать β -положения макроцикла. Особое положение среди этих синтетических методов занимают реакции аннелирования, с помощью которых синтезируют конденсированные системы, содержащие порфириновый цикл и гетероциклические фрагменты. В таких системах концевая функциональная группа, введенная в гетероцикл, оказывается связанной с порфириновым циклом мостиковым фрагментом стержневого типа. Заметим, что электронное строение и расстояние между концевой функцией и порфириновым макроциклом могут варьироваться путем изменения природы гетероцикла и введения дополнительных фрагментов в мостик, содержащий гетероцикл.

В этой группе конденсированных соединений интересны имидазо[4,5-*b*]порфирины, впервые полученные группой Кроссли в 90-х годах прошлого века. Структурные особенности этих порфиринов и, в частности возможность селективного введения одной функциональной группы в положение 2 имидазольного кольца, перспективны для разработки и синтеза порфириновых систем и сложных конъюгатов. Однако до настоящего времени этот класс соединений мало изучен и использовался в основном только для создания модельных соединений для изучения переносов электронов и энергии.

Целью настоящей работы является разработка методов синтеза имидазо[4,5-*b*]порфиринов, функционализированных по имидазольному кольцу и *мезо*-положениям порфиринового макроцикла, исследование их свойств и применение в катализе.

В соответствии с этим работа состоит из нескольких взаимосвязанных разделов:

- 1) разработка методов синтеза функционализированных 5,10,15,20-тетраарилимидазо[4,5-*b*]порфиринов;
- 2) изучение самосборки 5,10,15,20-тетраметил-2-(4-пиридил)-1*H*-имидазо[4,5-*b*]-порфирината цинка в твердом виде и в растворах;
- 3) изучение каталитических свойств имидазопорфиринов в растворе;
- 4) разработка методики иммобилизации имидазо[4,5-*b*]порфиринов на гидратированные оксиды титана и циркония;
- 5) применение разработанных регенерируемых гетерогенных катализаторов на основании имидазопорфиринов в реакциях эпоксидирования алкенов и окисления сульфидов молекулярным кислородом.

Структура диссертации отражает поставленные цели, и литературный обзор посвящён синтетическим подходам к конденсированным системам, содержащим порфириновый цикл и гетероциклические фрагменты.

Содержание работы изложено в 2 публикациях. Материалы диссертации были представлены на следующих международных и национальных конференциях: V Международной молодежной школе-конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов (Туапсе, Россия, 2014), XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Казань, Россия, 2014), 6th EuCheMS Conference on Nitrogen Ligands (Бон, Франция, 2015), XII Международной конференции «Синтез и применение порфиринов и их аналогов» (Иваново, Россия, 2016), VIIIth International Symposium Design and synthesis of supramolecular architectures (Казань, Россия, 2016), XX Mendeleev Congress on general and applied chemistry (Екатеринбург, Россия, 2016), 3rd International Green Catalysis Symposium (Ренн, Франция, 2017).

Работа выполнена в рамках Российско-Французской ассоциированной лаборатории LAMREM «Лаборатория макроциклических систем и материалов на их основе» при финансовой поддержке РФФИ (гранты №17-53-16025 и №17-53-16028), Совета по грантам Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых (МК-6536.2016.3) и Национального центра научных исследований Франции (CNRS), РФФИ (гранты №17-53-16025 и №17-53-16028). Автор диссертации благодарит посольство Франции в Москве за предоставление стипендии для выполнения совместного исследования.

Глава 1. Литературный обзор

Порфирины представляют собой макрогетероциклические органические соединения, образованные четырьмя пиррольными кольцами, связанными между собой метиновыми мостиками. Порфирины обладают плоской структурой с расширенной 18-электронной π -системой, делокализованной по всему макроциклу, что определяет наличие особых электронных, оптических и магнитных свойств этих молекул. В связи с этим они вызывают большой интерес и являются предметом изучения многих научных групп. Исследования показали, что порфирины и их аналоги являются перспективными соединениями для многих практически важных областей.¹⁻⁶

Варьирование свойств порфиринов с целью их использования в различных областях требует разработки синтетических подходов, позволяющих модифицировать тетрапиррольный макроцикл. В настоящее время известно огромное число таких реакций. Они включают введение различных функциональных групп, а также более сложные структурные модификации, например, аннелирование с участием различных положений макроцикла, замена или инверсия пиррольного гетероцикла и другие.

В данном литературном обзоре будут рассмотрены методы модификации порфирина путем аннелирования гетероциклов различного строения по β, β' -пиррольным положениям макроцикла. Такая модификация с сохранением структуры порфиринового макроцикла приводит к получению систем с новыми физико-химическими свойствами, а также открывает возможности для синтеза сложных конъюгатов и порфириновых олигомеров.

В этой группе конденсированных систем получены соединения, содержащие аннелированные N- и S-гетероциклы, причем азотсодержащие системы преобладают. Среди последних можно выделить четыре больших подгруппы, а именно, порфирины, содержащие аннелированные пирразиновый, имидазольный, пиррольный и пиридиновый фрагменты. Они будут рассмотрены последовательно в четырех последующих разделах. В след за этим будут обобщены литературные данные, касающиеся конденсированных систем, содержащих другие азотсодержащие гетероциклы. И, наконец, в последнем разделе будут обсуждены серосодержащие конденсированные системы на основе порфиринов.

Следует отметить, что аннелирование гетероцикла к порфирину может приводить к образованию конденсированных систем, содержащих хлориновый макроцикл. Такие соединения не входят в данный обзор.

1.1. Порфириновые системы, содержащие конденсированный пиразиновый гетероцикл

Описанные в литературе порфирины с конденсированным пиразиновым фрагментом разнообразны по строению. Пиразиновый цикл может содержать различные заместители или входить в состав более сложных гетероциклов, например, хиноксалинового или пирролопиразинового (Рис. 1а). Порфирин может быть также аннелирован с несколькими пиразинсодержащими гетероциклами (Рис. 1б). Кроме того пиразиновый цикл встречается в составе более сложных молекул, которые включают несколько порфириновых макроциклов (Рис. 1в). В данной части литературного обзора мы рассмотрим синтез этих серий соединений, выбрав принцип постепенного усложнения их структуры от простых молекул, содержащих один пиразинопорфириновый фрагмент, до сложных систем с несколькими конденсированными фрагментами.

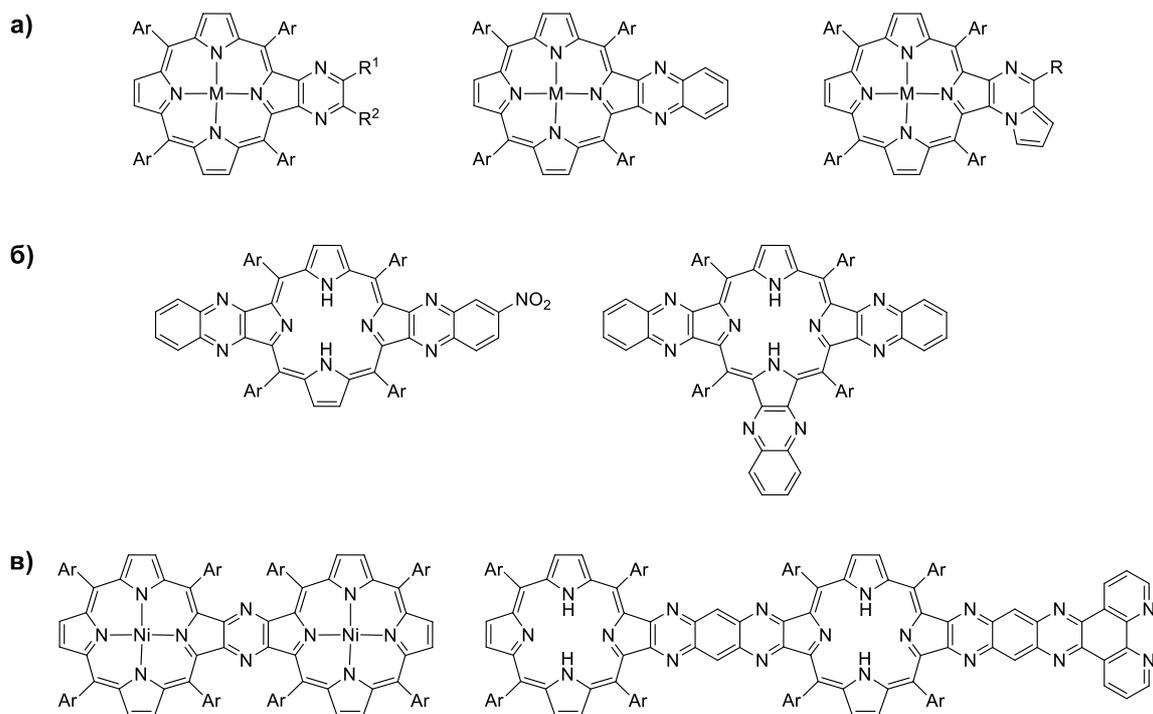


Рис. 1. Примеры соединений, содержащих порфирины, конденсированные с пиразиновым гетероциклом.

1.1.1. Порфирины, конденсированные с одним пиразиновым циклом

Эта глава посвящена синтезу систем, в которых порфирин конденсирован с одним пиразиновым циклом, содержащим различные заместители, а также гетероциклами, включающими пиразиновый фрагмент (Рис. 1а). Методы синтеза большинства таких соединений аналогичны и будут описаны в одном разделе. Исключение составляют пирролопиразинопорфирины, получение которых будет рассмотрено в отдельной части.

1.1.1.1. Синтез пиразино- и хиноксалинопорфиринов и их аналогов

Общий подход к синтезу пиразино- и хиноксалинопорфиринов показан на Рис. 2. Он заключается в конденсации α -диаминов и α -дионов. При этом порфирин может выступать как в роли диамин, так и в роли диона.

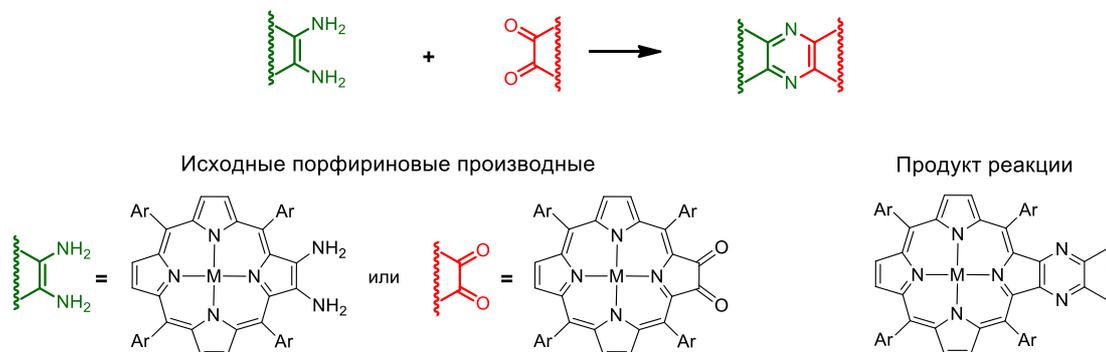


Рис. 2. Схема синтеза пиразино- и хиноксалинопорфиринов.

2,3-Диаминопорфирины могут быть получены восстановлением 2-амино-3-нитропорфиринов, которое обычно проводят с использованием NaBH_4 в присутствии палладия на угле в смеси

CH₂Cl₂/MeOH. Синтез последних можно осуществить тремя способами.^{7,8} Первый способ заключается в аминировании 2-нитропорфиринов, например **2** или **3**, с помощью 4-амино-4*H*-1,2,4-триазола (**1**), которое протекает селективно в α-положении по отношению к нитрогруппе (Схема 1а).^{7,8} Второй подход состоит в α-амидировании 2-нитропорфирина, например **4**, с помощью генерируемого *in situ* формамид аниона и последующем щелочном гидролизе 2-нитро-3-формамидопорфирина **5** (Схема 1б).⁹ И наконец, возможно восстановление 2-нитропорфиринов, например **6-8**, до 2-аминопорфиринов **9-11** и их нитрование с помощью NO₂ в петролейном эфире в α-положение по отношению к аминогруппе (Схема 1в).⁹ Первый метод является наиболее удобным и применяется чаще всего.

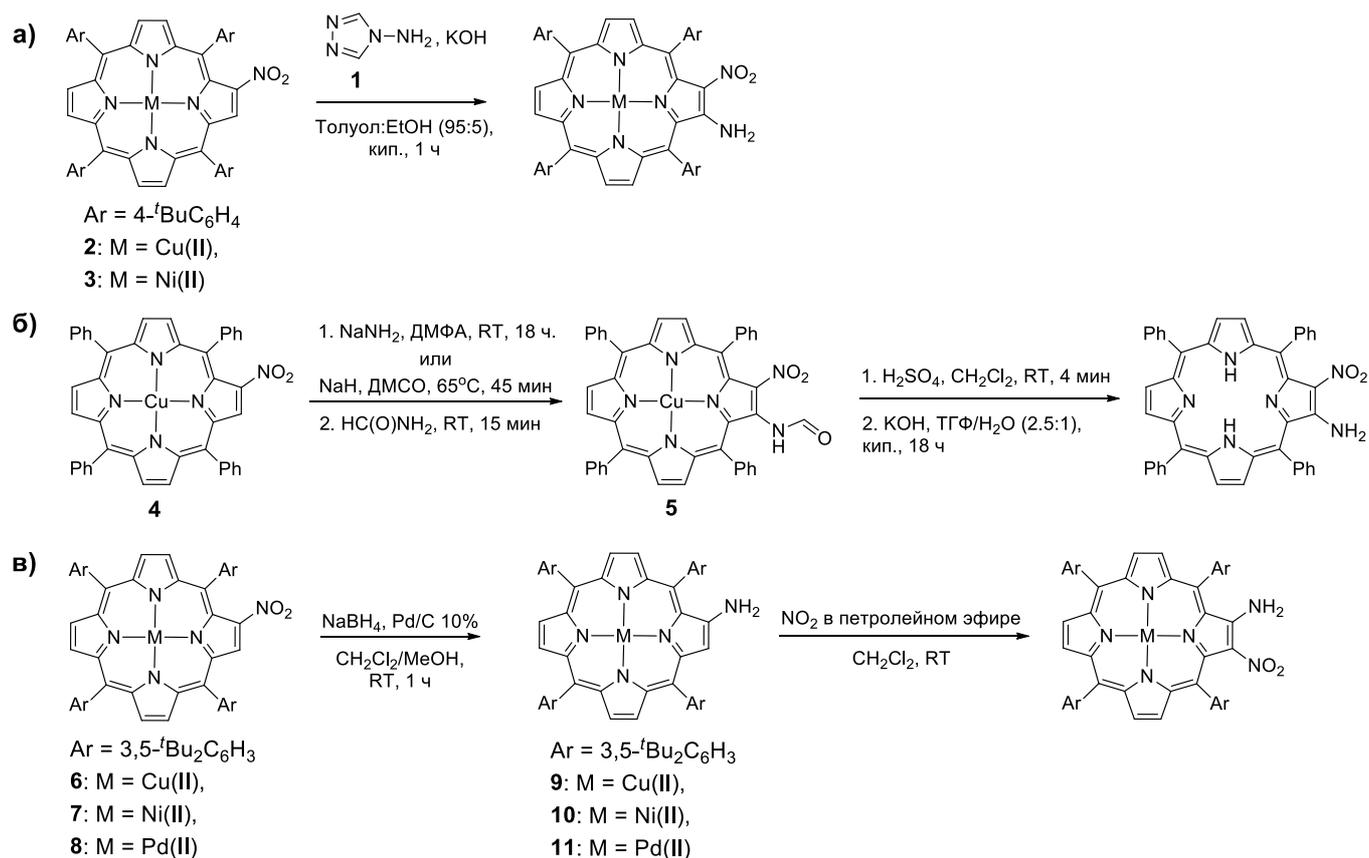


Схема 1. Синтез 2-амино-3-нитропорфиринов.

2,3-Диаминопорфирины были использованы в реакции конденсации с тремя различными α-дионами. Так, 2,3-диаминопорфиринат цинка **12**, полученный восстановлением 2-амино-3-нитропорфирината цинка **13**, без выделения и очистки был введен в конденсацию с 1,2-дифенил-1,2-этандионом (**14**). В результате был выделен пиразинопорфиринат цинка **15** с суммарным выходом 64% на две стадии (Схема 2).⁹ При использовании циклогексан-1,2-диона (**16**) в этих же условиях через 3.5 часа образовался порфиринат цинка **17** с общим выходом 70% на две стадии. Однако аналогичная реакция с участием *орто*-бензохинона (**18**) привела к образованию только 4% целевого хиноксалинопорфирината цинка **19** даже после 3-х сут проведения реакции. Авторы объяснили низкий выход соединения **19** протеканием побочной реакции окисления диаминопорфирината цинка **12** бензохиноном.

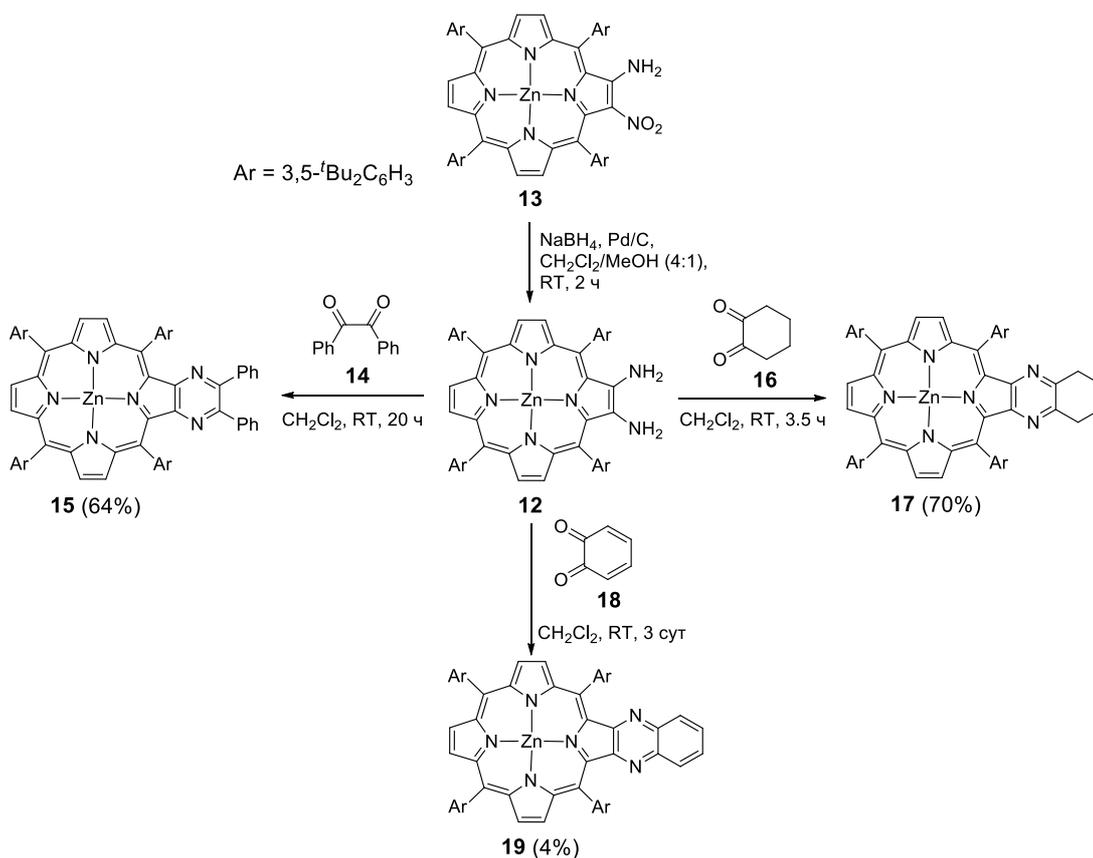


Схема 2. Синтез порфиринов цинка **15**, **17** и **19**, конденсированных с производными пиразина, из 2,3-диаминопорфирина цинка **12**.

Низкий выход порфирина **19** в этой реакции свидетельствует о том, что круг соединений, которые могут быть получены исходя из 2,3-диаминопорфиринов, ограничен. Более удобной представляется конденсация доступных диоксопроизводных порфиринов с диаминами различного строения. Диоксохлорины получают, окисляя β-аминопорфирины,^{10–15} β,β'-диаминопорфирины,^{12,16} β-гидроксипорфирины,^{17–20} β-гидроксихлорины,²¹ β,β'-дигидроксихлорины (Рис. 3).^{22,23}

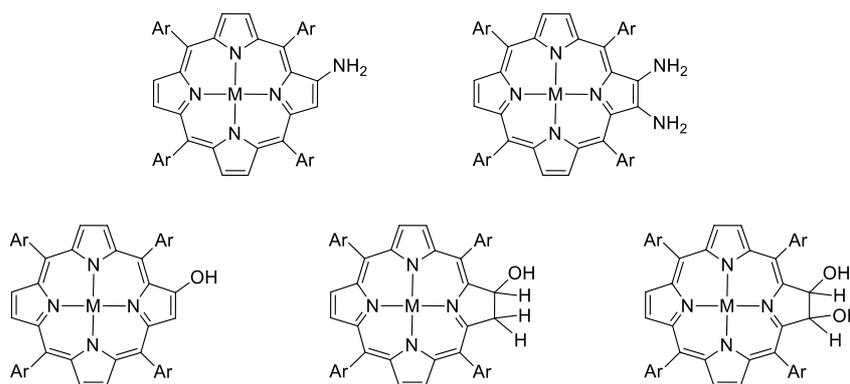


Рис. 3. Исходные соединения, используемые для получения 2,3-диоксохлоринов.

Так, например, незамещенный пиразинопорфирин **20** был получен в реакции конденсации 2,3-диоксохлорина **21** и эквимольного количества этилендиамина **22** при кипячении в дихлорметане в течение 1 ч с выходом 37% (Схема 3).²⁴

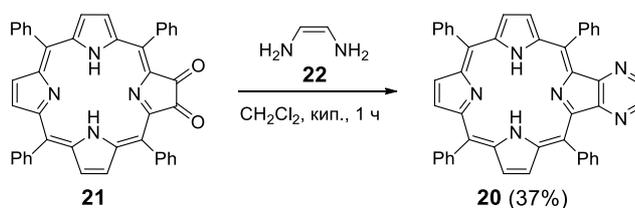
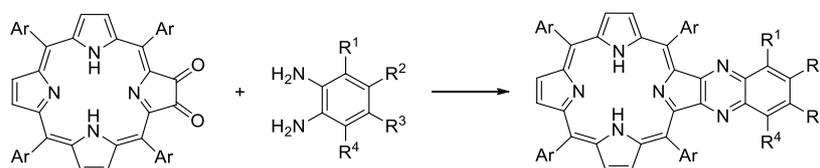


Схема 3. Синтез пиразинопорфирина 20.

В конденсации с диоксохлоридами могут быть использованы *орто*-фенилендиамины, содержащие различные заместители.^{22,25–36} В этом случае в качестве продуктов реакции образуются функционализированные хиноксалинопорфирины. При этом для получения продуктов с хорошими выходами условия конденсации приходится модифицировать в зависимости от строения вводимых в реакцию диаминов (Таблица 1).

Таблица 1. Условия реакции конденсации 2,3-диоксохлоридов и производных *орто*-фенилендиамина.



№	Ar	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Растворитель	Температура / Время	Выход (%)	Ссылка
	3,5- ^t Bu ₂ C ₆ H ₃	H	H	H	H	CH ₂ Cl ₂	RT	92	25
	Ph	H	C≡CSi(CH ₃) ₃	C≡CSi(CH ₃) ₃	H	CH ₂ Cl ₂	RT / 48 ч	90	26
	3,5- ^t Bu ₂ C ₆ H ₃	H	Br	H	H	CH ₂ Cl ₂	RT / 1 ч	95	27
	4- ^t BuC ₆ H ₄	H	Br	H	H	CH ₂ Cl ₂ /AcOH, 98 : 3	RT / 24 ч	69	28
	4- ^t BuC ₆ H ₄	Br	H	H	Br	CH ₂ Cl ₂ /AcOH, 97.5 : 2.5	RT / 24 ч	87	29
	3,5- ^t Bu ₂ C ₆ H ₃	H	Cl	Cl	H	CH ₂ Cl ₂	Кип. / 1 ч	91	27
	3,5- ^t Bu ₂ C ₆ H ₃	NO ₂	H	H	H	CH ₂ Cl ₂ /пиридин, 85 : 15	RT / 5 д	90	27
	3,5- ^t Bu ₂ C ₆ H ₃	H	NO ₂	H	H	CH ₂ Cl ₂ /пиридин	RT	95	30
	3,5- ^t Bu ₂ C ₆ H ₃	H	NO ₂	H	H	CH ₂ Cl ₂ /пиридин, 9 : 1	RT / 4 д	77	31
0	3,5- ^t Bu ₂ C ₆ H ₃	H	NO ₂	NO ₂	H	Пиридин	Кип. / 3 ч	76	27
1	3,5- ^t Bu ₂ C ₆ H ₃	H	NO ₂	NH ₂	H	CHCl ₃	Кип. / 17 ч	76	27
2	3,5- ^t Bu ₂ C ₆ H ₃	H	CO ₂ CH ₃	H	H	Пиридин	110°C / 14 ч	73	32
3	3,5- ^t Bu ₂ C ₆ H ₃	H	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	H	Пиридин	110°C / 14 ч	81	32
4	Ph	H	NHTs	NHTs	H	Толуол	90°C / 24 ч	72	22
5	3,5- ^t Bu ₂ C ₆ H ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	H	CH ₂ Cl ₂	RT / 10 мин	96	27
6	Ph	H	OCH ₃	OCH ₃	H	Толуол	RT	33	33
7	Ph	H	OCH ₃	OCH ₃	H	Толуол	RT	47	34
8	3,5- ^t Bu ₂ C ₆ H ₃	OCH ₃	H	H	OCH ₃	CH ₂ Cl ₂	Кип. / 3 ч	35	35
9	Ph	H	O(CH ₂) ₂ OH	O(CH ₂) ₂ OH	H	CH ₂ Cl ₂ /EtOH	Кип./15 ч	80	36
0	Ph	H	(OCH ₂ CH ₂) ₂ OH	(OCH ₂ CH ₂) ₂ OH	H	CH ₂ Cl ₂ /EtOH	Кип./15 ч	86	36

Орто-фенилендиамин, а также диамины, содержащие одну или две группы со слабыми электроноакцепторными свойствами (Br , $\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$), легко вступают в конденсацию при комнатной температуре (Таблица 1, № 1-5). При этом использование уксусной кислоты в смеси с дихлорметаном (Таблица 1, № 4, 5), вероятно, необходимо для обеспечения лучшей растворимости исходного диоксохлорина. Переход от брома к хлору (Таблица 1, № 6), имеющему более выраженные акцепторные свойства, требует небольшого нагревания реакционной смеси (кипячение в дихлорметане). А введение одной нитро-группы (Таблица 1, № 7-9), являющейся сильным акцептором электронов, уже требует использования пиридина в качестве катализатора. При этом реакция протекает при комнатной температуре. Однако, при введении еще одной нитро-группы (Таблица 1, № 10) реакцию уже приходится проводить при кипячении в чистом пиридине. Замена одной нитро-группы на донорную amino-группу (Таблица 1, № 11) позволяет провести конденсацию без катализатора и при более низкой температуре (кипячение в хлороформе). Любопытно, однако, что наличие в диамине метоксикарбонильной группы, являющейся более слабым акцептором по сравнению с NO_2 -группой, сильно уменьшает скорость реакции, и она происходит только в пиридине при 110°C (Таблица 1, № 12, 13). Авторы сообщают, что попытки провести эту реакцию в дихлорметане или этаноле оказались безуспешными. При использовании амина, содержащего сульфонамидные группы, реакцию проводят в толуоле при нагревании (90°C), но без катализатора (Таблица 1, № 14). Диамины с электронодонорными метокси-группами легко вступают в реакцию при комнатной температуре в толуоле или дихлорметане (Таблица 1, № 15-17). Нагревания требует лишь реакция с 1,2-диамино-3,6-диметоксибензолом (Таблица 1, № 18), что, вероятно, определяется стерическими факторами. В аналогичных условиях, при небольшом нагревании в реакцию можно ввести диамины, содержащие $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ и $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OH}$ группы, которые также проявляют положительный мезомерный эффект (Таблица 1, № 19, 20). Наличие в данном случае этанола в смеси с дихлорметаном в качестве растворителя обусловлено его использованием на стадии восстановления соответствующего динитропроизводного. При проведении этого синтеза выделение и очистка продукта восстановления не проводились, и реакционная смесь сразу использовалась в конденсации. Таким образом, данный метод позволяет получать с высокими выходами хиноксалинопорфирины, содержащие различные заместители в фенильном фрагменте.

Стоит отметить, что конденсация 2,3-диоксохлорина **23** и тетрагидрохлорида 1,2,4,5-тетрааминобензола (**24**) в соотношении 1:1 протекает селективно с образованием хиноксалинопорфирина **25** (Схема 4), который может быть использован для построения более сложных олигомерных порфириновых систем.¹⁶ Аналогичный диамин с хиноидным циклом **26** может быть получен из диона **23** и диамина **27** (Схема 4).³⁷ Однако авторы работ^{16,37} не приводят выходы этих соединений.

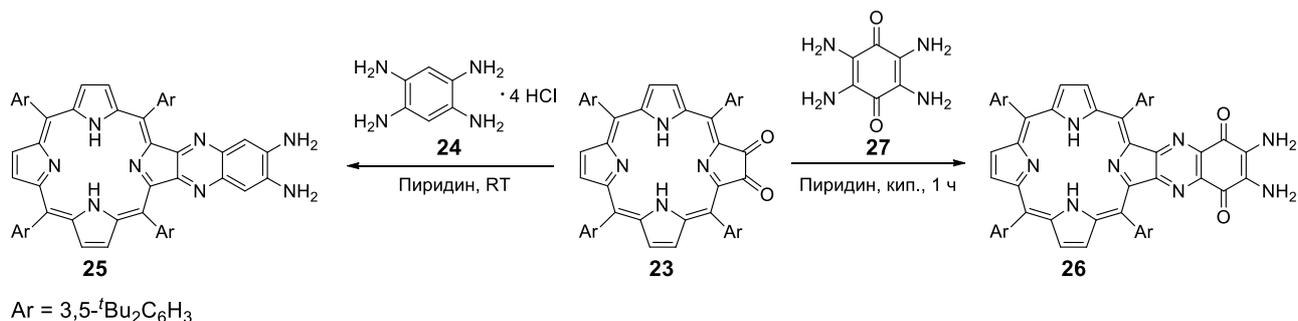


Схема 4. Селективный синтез порфиринов **25** и **26** использованием тетрааминов **24** и **27**.

Интересно, что в этой реакции могут быть использованы диамины и более сложного строения. Так, взаимодействие 2,3-диоксохлорина **21** с диаминоинданолом **28** (1.26 экв.) в дихлорэтане при комнатной температуре приводит к образованию порфирина **29** с выходом 92% (Схема 5).³⁸

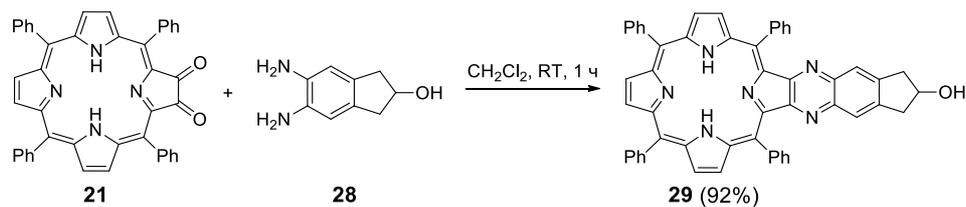


Схема 5. Синтез соединения **29**.

При конденсации полиароматического диамина **30** с диоксохлорином **23** в пиридине при 110°C через 8 ч получается порфирин **31** с выходом 68% (Схема 6).³⁹

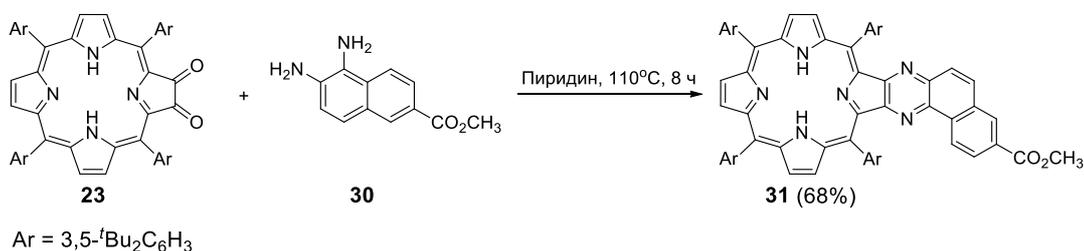


Схема 6. Синтез соединения **31**.

В реакции конденсации могут быть использованы и гетероароматические диамины. Например, при конденсации 2,3-диоксохлорина **23** с сульфатом 2,4,5,6-тетрааминопиримидина (**32**) в кипящем пиридине в течение 24 ч был получен порфирин **33** с выходом 85% (Схема 7).⁴⁰



Схема 7. Синтез конденсированного порфирина **33**.

Конденсированная система **34**, содержащая порфирин и фенантролиновый фрагмент, была синтезирована с выходом 94% путем конденсации 2,3-диоксохлорина **35** с 5,6-диамино-2,9-диметил-1,10-фенантролином (**36**) при кипячении в дихлорметане в присутствии трифторуксусной кислоты (Схема 8).^{41,42} Продукты аналогичного строения **37-39**, не содержащие заместителей в фенантролиновом фрагменте, были получены в этих же условиях из 5,6-диамино-1,10-фенантролина (**40**) и диоксохлорина **41** или его комплексов меди(II) **35** и палладия(II) **42** (Схема 8).^{43,44}

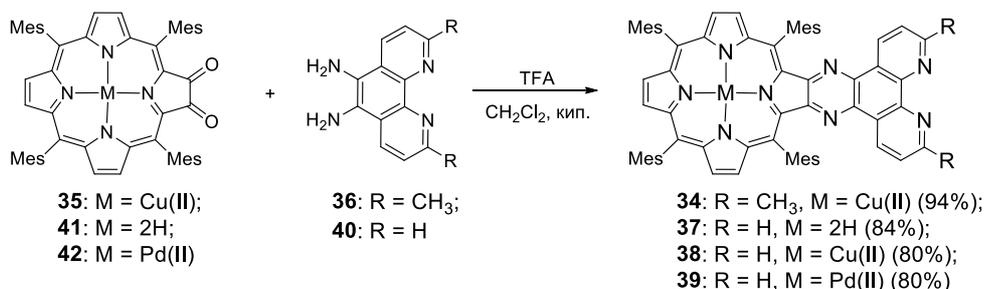


Схема 8. Синтез конденсированных систем, содержащих порфириновый и фенантролиновый фрагмент.

Электронная структура полученных соединений зависит от природы металла во внутренней полости порфиринового макроцикла. Свойства этих соединений также можно варьировать путем координации ионов металлов (Zn(II), Cu(I), Pd(II), Ru(II)) по фенантролиновому фрагменту.^{41–43} При этом образуются димеры, в которых порфириновый-фенантролиновые фрагменты связаны за счет координационных связей. Биядерные металлокомплексы, содержащие различные металлы (Co(II), Cu(II), Mg(II), Ni(II), Zn(II)) в порфириновом макроцикле и Pd(II) в фенантролиновом фрагменте, были использованы в качестве катализаторов в палладий-катализируемой реакции Хека, кросс-сочетания йодбензола и бутилакрилата.⁴³ Палладиевый комплекс, содержащий порфириновый цинка оказался наиболее активным в данной реакции.

Конденсация 3,4-диаминотиофена (**43**) с диоксохлорином **23** при кипячении в хлороформе привела к образованию порфирина **44**, содержащего конденсированный тиофеновый гетероцикл (Схема9).⁴⁵

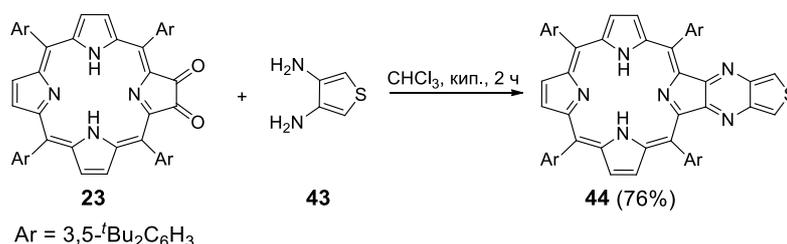


Схема9. Синтез соединения **44**.

Этот метод также позволяет получать пиразинопорфирины более сложного строения. Например, этим способом может быть получен хиноксалинопорфирин **45**, функционализированный краун-эфиром. Восстановление несимметрично замещенного дибензокраун-эфира **46** с помощью гидразин-гидрата в присутствии Pd/Cв абсолютном этаноле приводит к диаминопроизводному **47**, конденсация которого с 2,3-диоксохлорином **21** при кипячении в дихлорметане позволяет синтезировать конденсированный порфирин **45** с выходом на две стадии 76% (Схема10).³⁶

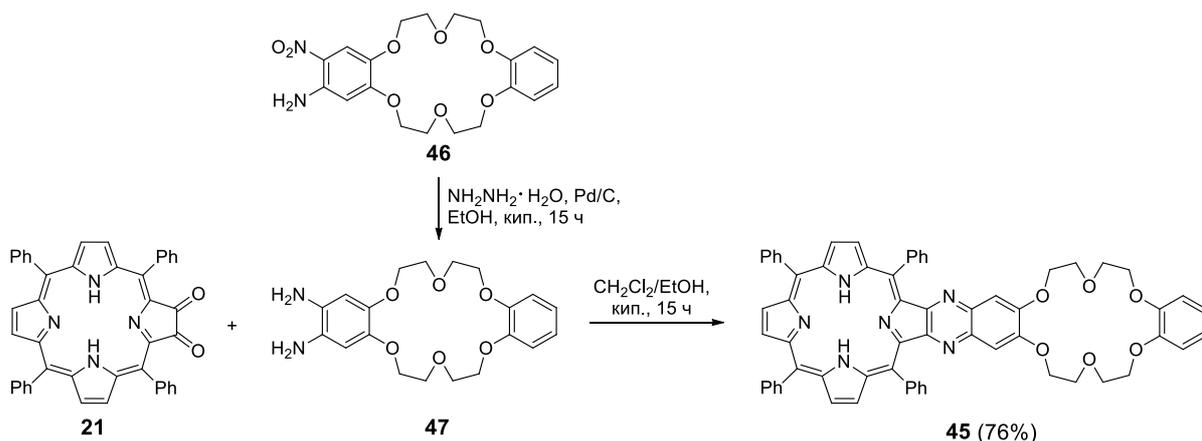


Схема 10. Синтез порфиринопорфина **45**, содержащего фрагмент краун-эфира.

Соединение **45** было использовано для построения порфиринов-фуллереновой диады **48** с краун-эфирным мостиковым фрагментом (Схема 11). На примере этой системы было исследовано влияние координации ионов различных металлов в краун-эфирном фрагменте на процесс фотоиндуцируемого переноса энергии и электронов.⁴⁶

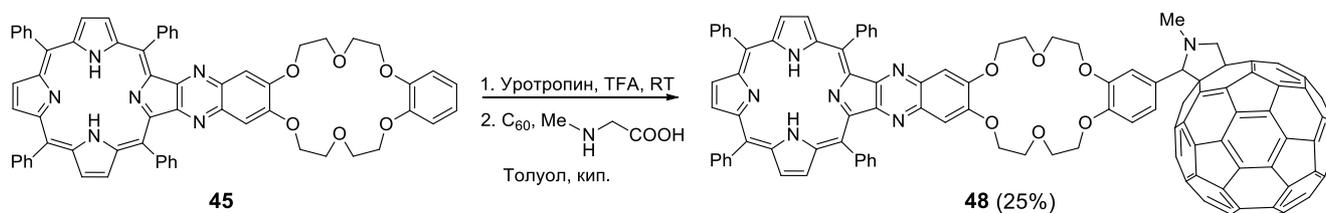


Схема 11. Синтез порфиринов-фуллереновой диады **48**.

Данный метод также позволил синтезировать порфирины **49-51**, содержащие замещенный дифенилгликолуриловый фрагмент (Схема 12).^{47,48} Для этих соединений характерно прочное связывание производных резорцина.⁴⁷ Так, комплекс **50** был использован для изучения влияния аксиального лиганда (гексил-3,5-дигидроксибензоата) на процесс переноса электронов между донорным порфириновым макроциклом и акцепторным хиноидным фрагментом.⁴⁷

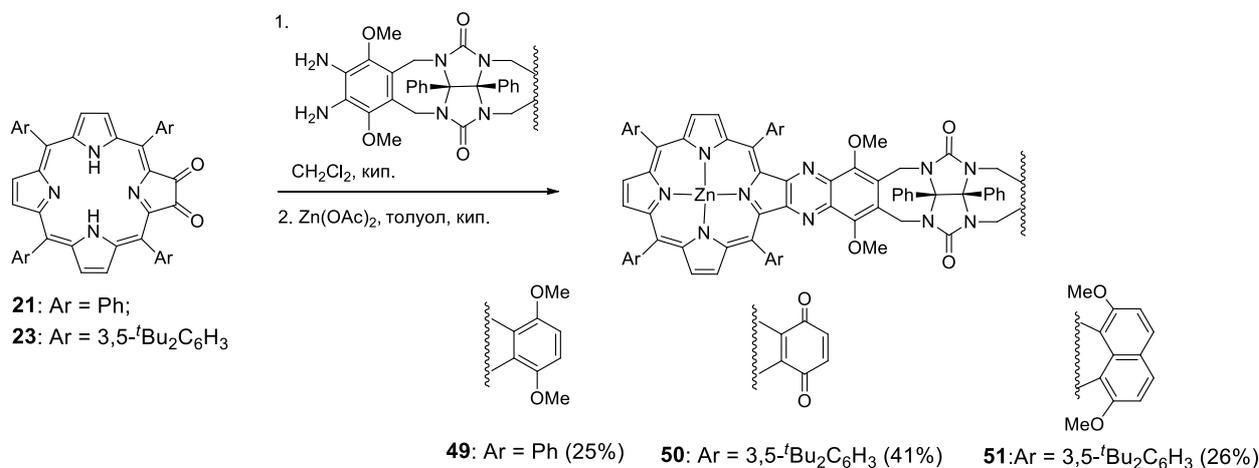


Схема 12. Синтез молекулярных «клипс» на основе порфирина и гликолурила.

Для изучения явлений переноса заряда и энергии особый интерес представляют полихромофорные системы, в которых порфириновый макроцикл ковалентно связан с другим

хромофорным фрагментом с помощью жесткого мостика. Такие мостиковые фрагменты позволяют контролировать взаимную ориентацию и расстояние между хромофорами и могут включать хиноксалиновую систему.

Например, синтез диады **52** был осуществлен из 2,3-диоксохлорина **21** и имида **53**, содержащего вицинальные аминогруппы (Схема 13).⁴⁹ Конденсация проводилась при кипячении в смеси CH_2Cl_2 /пиридин (1 : 1) в течение 2 ч и привела к образованию продукта **52** с выходом 89%.

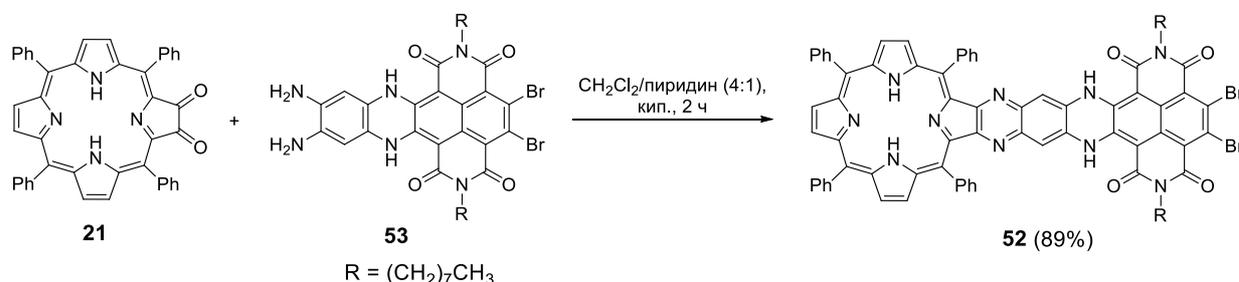


Схема 13. Синтез соединения **52**.

Системы, состоящие из порфирина и тетраиафульваленового фрагмента, **54** и **55** были получены путем конденсации 2,3-диоксохлорина **21** с диаминами **56** и **57** с выходами 70-96%(Схема 14).^{50,51}

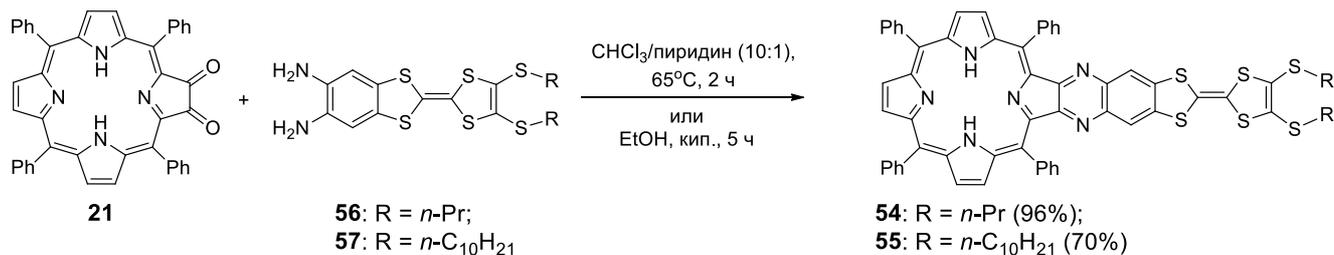


Схема 14. Синтез систем, состоящих из порфирина и тетраиафульваленового фрагмента, **54** и **55**.

Сложные молекулы **58-62**, в которых порфирин связан с замещенными полициклическими остатками, содержащими норборненовые фрагменты, были получены в мягких условиях и с хорошими выходами конденсацией 2,3-диоксохлоринов **21** и **23** с *орто*-фенилендиаминами **63-66** (Схема 15).⁵²⁻⁵⁴

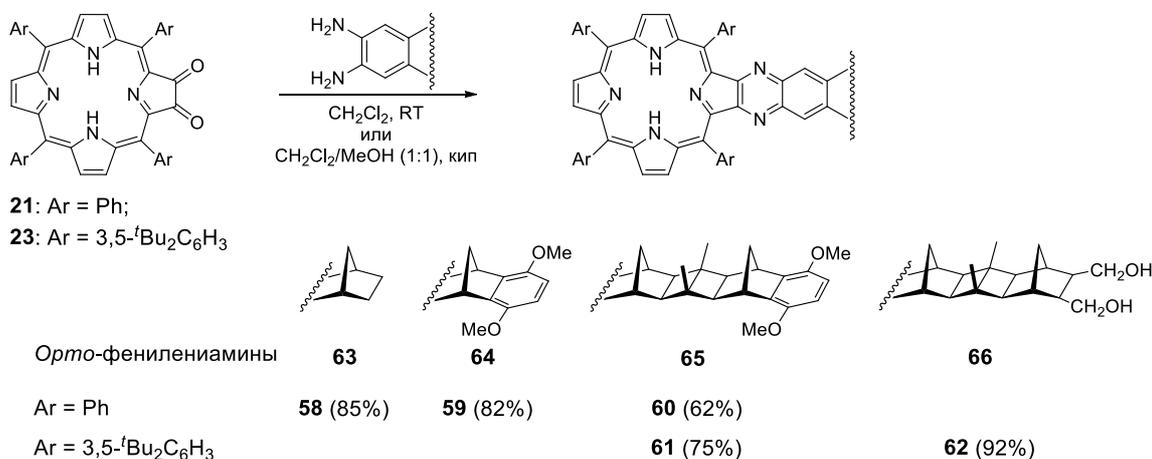


Схема 15. Синтез систем, содержащих порфирин, связанный с норборненовыми фрагментами.

α -Диоксохлорины также использовались в синтезе кавитандов (Схема 16).^{33,34} Конденсация 2,3-диоксохлорина **21** с диамином **67** проходит при нагревании в безводном толуоле, давая продукт **68** с выходом 43%. Всинтезированной молекуле порфириновый фрагмент не только участвует в формировании «стенки» кавитанда, но и выступает в роли дополнительного координационного центра. Это было продемонстрировано внедрением иона цинка(II) в порфириновый фрагмент макроцикла **68**.

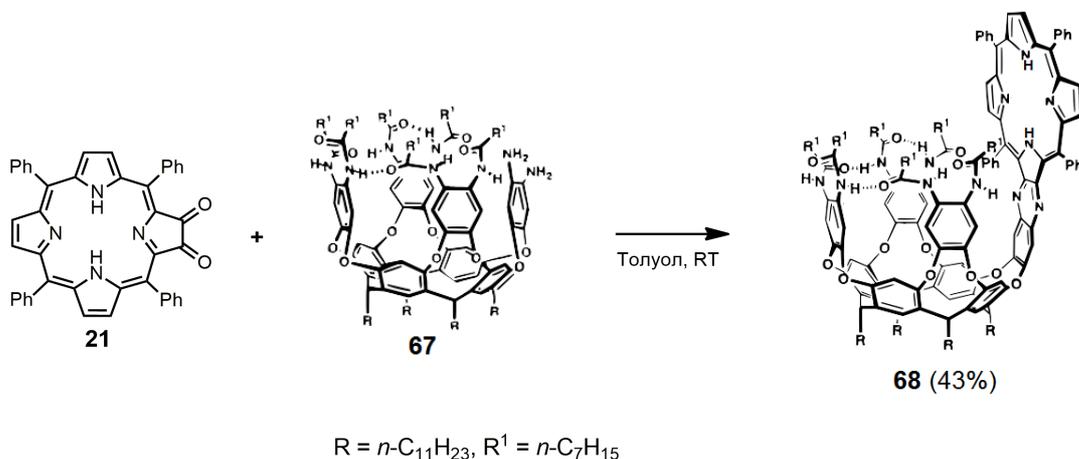


Схема 16. Синтез кавитанда **68**.

Интересно, что, используя селективную реакцию диоксохлоринов с тетрааминами **24** и **27** (Схема 4), можно получать порфирины с более длинным мостиковым фрагментом. Диаминопорфирины **25** и **26** (Схема 4), образующиеся на первом этапе, могут далее участвовать в конденсации с α -дионами различного строения. Например, при взаимодействии диоксохлорина **23** с тетраамином **24**, а потом бутан-2,3-дионом (**69**) образуется соединение **70**, содержащее два конденсированных пиразиновых фрагмента (Схема 17).⁵⁵

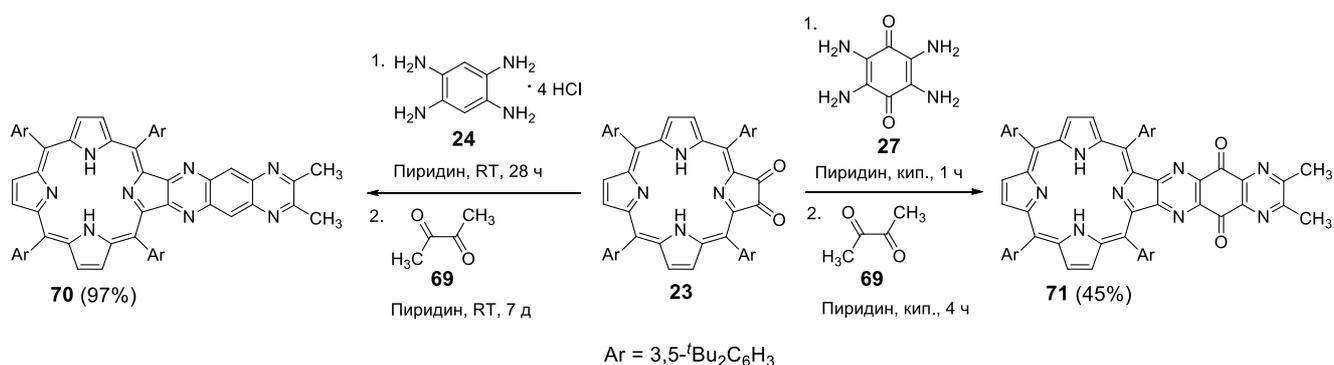


Схема 17. Синтез соединений **70** и **71**.

Аналогичный продукт **71**, в котором два пиразиновых фрагмента разделены бензохиноновым циклом, образуется с выходом 45% при конденсации 2,3-диоксохлорина **23** с небольшим избытком бензохинона **27** (1.2 экв.) в кипящем пиридине и последующем добавлении диона **69** (Схема 17).⁵⁵

Сопряженная система **72**, содержащая порфирин и фенантролин, связанные трициклическим мостиковым фрагментом, была получена с выходом 91% в результате последовательных конденсаций 2,3-диоксохлорина **23** с тетраамином **24** и далее с фенантролиндионом **73**.⁵⁶ (Схема 18). Обе реакции проводились в пиридине при комнатной температуре. В этих условиях из диоксохлорина **74** с хорошим выходом (70%) был получен и комплекс никеля(II) **75**.

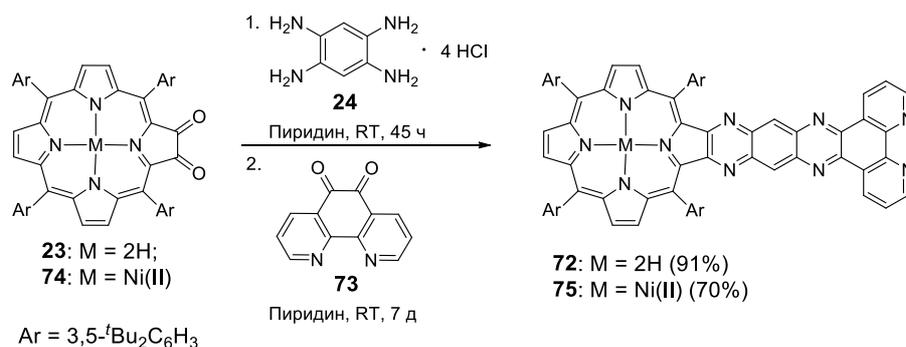


Схема 18. Синтез соединений **72** и **75**.

Аналогично, при взаимодействии 2,3-диоксохлорина **23** с диамином **27** и фенантролиндионом **73** может быть получена дида порфирина и фенантролина **76**, связанных бензохиновым фрагментом (Схема 19).³⁷

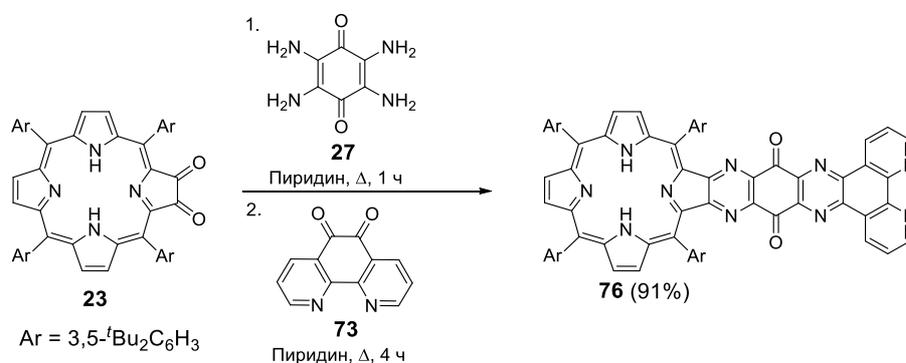


Схема 19. Синтез системы **76**.

Этот двухстадийный метод синтез позволяет значительно расширить ряд порфириновых систем, доступных из диоксохлоринов. Синтез порфирина с полиэфирным фрагментом **77** был осуществлен исходя из 2,3-диоксохлорина **23**, тетраамина **24** и диона **78** (Схема 20). Комплекс цинка полученного соединения **77** был использован в качестве структурного элемента для синтеза более сложного псевдоротаксана.⁵⁷

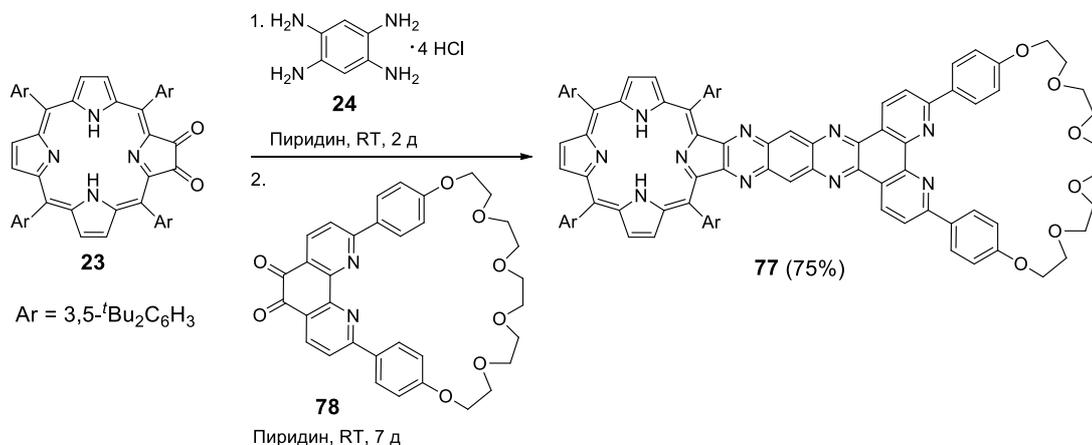


Схема 20. Синтез системы **77**, содержащей порфирин, фенантролин и полиэфирную цепь.

Особый интерес этого синтетического подхода состоит в том, что с его использованием удается широко варьировать природу терминального фрагмента. Так, например, он был использован для

получения сложных полициклических систем, содержащих норборненовый фрагмент. Для этого 6,7-диаминохиноксалинопорфирины конденсируют с α -дионами норборненового ряда. В литературе описан синтез целого ряда таких систем,⁵⁸⁻⁶² и ниже представлен синтез двух типичных соединений **79** и **80** (Схема21).

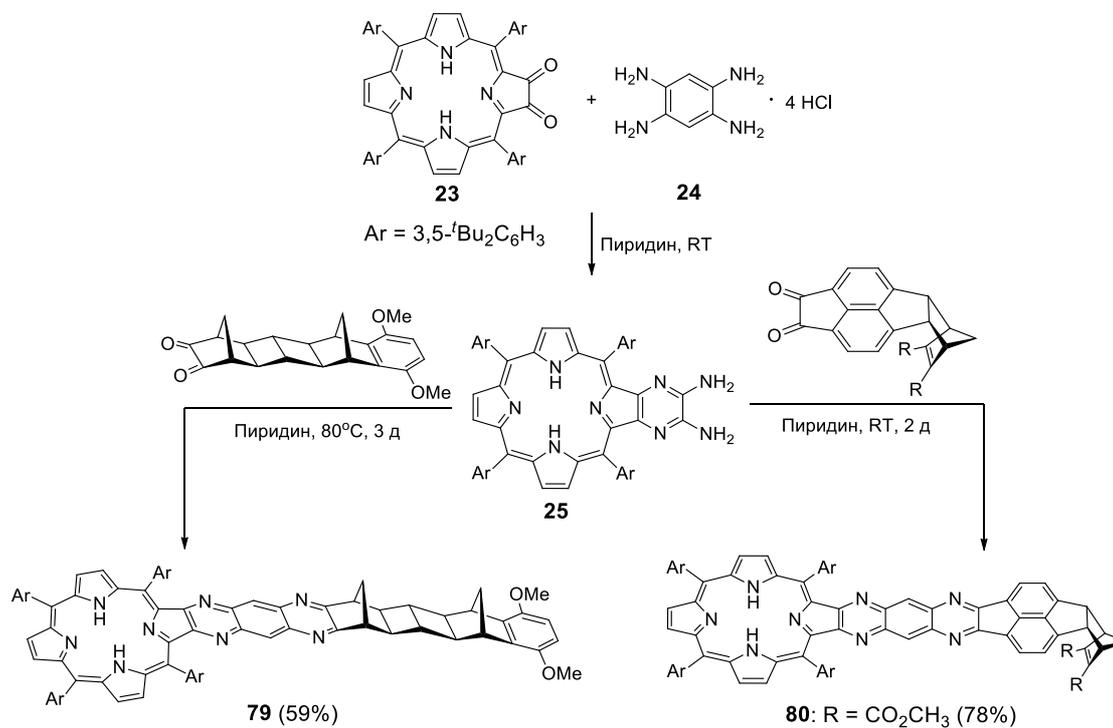


Схема21. Синтез полициклических порфиринов **79** и **80**.

1.1.1.2. Синтез пирроло[1,2-*a*]пирaziнопорфиринов

Метод синтеза пирроло[1,2-*a*]пирaziнопорфиринов принципиально отличается от описанных выше способов получения пирaziно- и хиноксалинопорфиринов. Он заключается в конденсации 2-амино-3-пирролил-порфирина **81** с альдегидами в присутствии каталитических количеств кислоты с образованием порфиринов, аннелированных с функционализированными пирролопирaziнами.⁶³ Порфирин **81** синтезируют из 2-нитро-3-пирролилпорфирина **82**, который, в свою очередь, получают из 2-амино-3-нитропорфирина **83** по реакции Клаусона-Кааса, являющейся общим методом синтеза пирролов из первичных аминов и 2,5-диалкокситетрагидрофуранов. Механизм этой реакции представлен ниже (Схема22). Оксониевый катион **A**, образующийся в ходе кислотно-катализируемого отщепления молекулы спирта от 2,5-диметокситетрагидрофурана (**84**), реагирует с амино-группой порфирина **83**. После этого происходит раскрытие фуранового цикла, сопровождающееся отщеплением второй молекулы спирта, с образованием имина **B**, внутримолекулярная циклизация которого приводит к образованию циклического иминиевого катиона **C**. Последующие отщепление молекулы воды и ароматизация катиона **C** приводят к формированию пиррольного цикла. Полученный 2-нитро-3-пирролилпорфирин **82** был восстановлен до соответствующего 2-амино-производного **81** боргидридом натрия в присутствии палладия на угле.

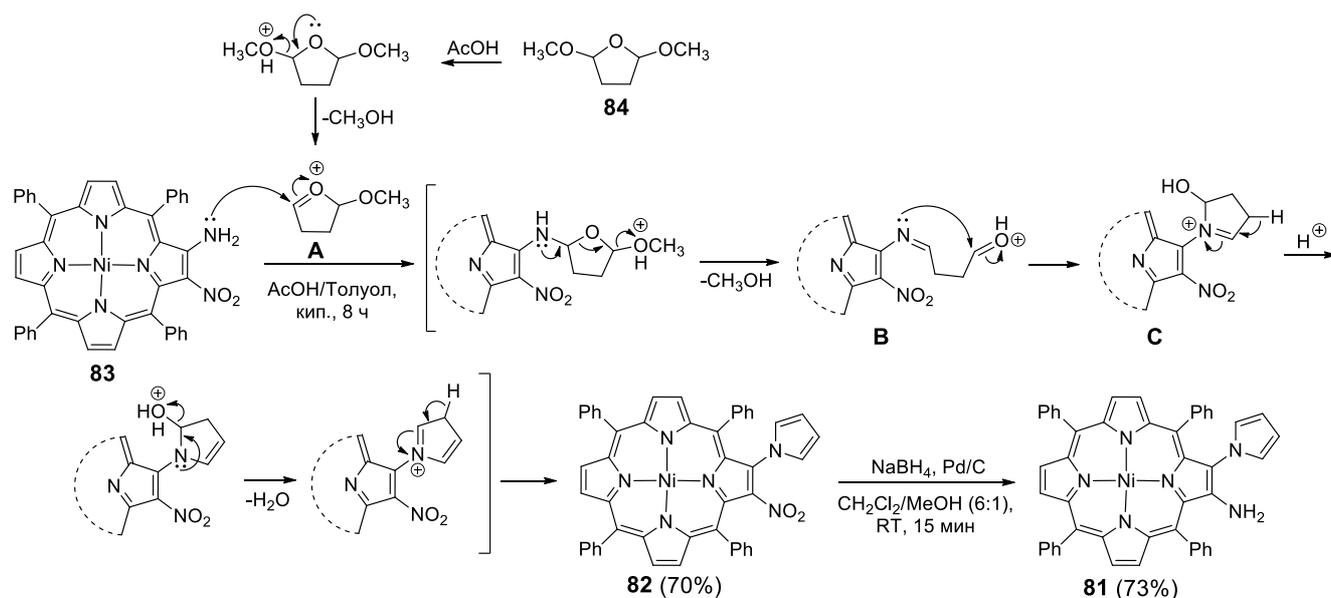


Схема22. Синтез пирролилзамещенного порфирирата никеля(II) **81**.

На следующем этапе проводится кислотно-катализируемая конденсация порфирина **81** с 4-нитробензальдегидом (Схема23). В присутствии кислоты Брэнстеда (например, додецилбензолсульфоновой кислоты) происходит образование иминиевого катиона **D**. Далее в результате внутримолекулярной циклизации, протекающей с участием пиррольного кольца, образуется соединение **85**, ароматизация которого приводит к образованию целевого конденсированного порфирина **86**. В реакцию могут быть введены разнообразные ароматические, а также алифатические альдегиды. Таким образом, удается получить с высокими выходами целый ряд замещенных пирроло[1,2-*a*]пирaziнопорфиринов никеля(II).

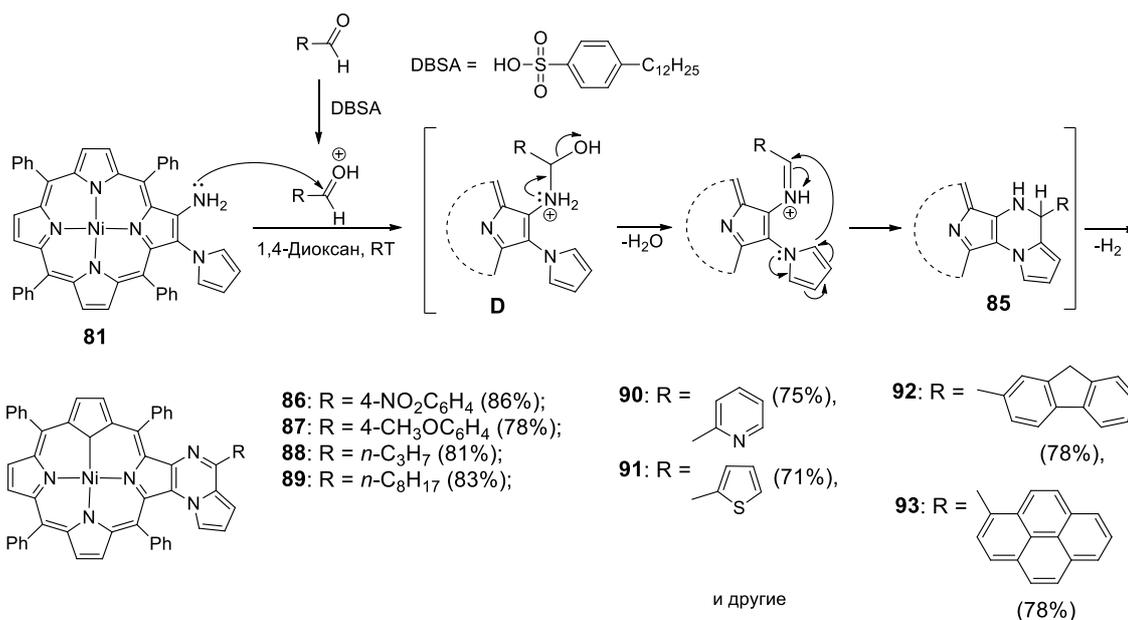


Схема 23. Синтез функционализированных пирроло[1,2-а]пиразинопорфиринов 86-93.

Заметим, что, используя этот метод, на периферию порфиринового макроцикла можно вводить хромофорные фрагменты, такие как флуорен и пирен (*Схема 23*, соединения **92** и **93**). В этих соединениях, в отличие от описанных ранее пиразинопорфиринов, хромофорные фрагменты не сопряжены, так как их ароматические циклы расположены в различных плоскостях из-за стерических препятствий, создаваемых пиррольным циклом мостикового фрагмента.

1.1.2. Синтез порфиринов, содержащих несколько конденсированных пиразиновых фрагментов

Порфирины с двумя конденсированными пиразиновыми циклами могут иметь линейное или ангулярное строение (Рис. 4). Синтетический подход к обеим системам основан на конденсации α -оксохлориновых производных с вицинальными диаминами.

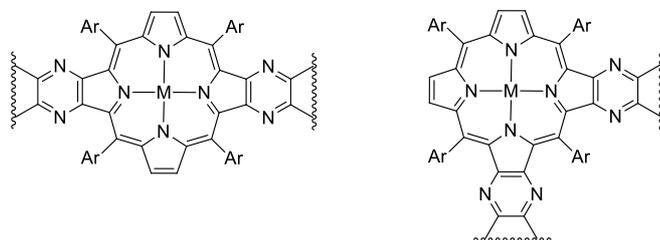


Рис. 4. Порфирины с двумя конденсированными пиразиновыми циклами линейного (слева) и ангулярного (справа) строения.

При этом для обоих типов соединений возможно одновременное или последовательное введение двух пиразиновых фрагментов. В первом случае в качестве дикарбонильного соединения могут быть использованы 2,3,12,13-тетраоксобактериохлорины и 2,3,7,8-тетраоксоизобактериохлорины (Рис. 5а). Эти соединения получают окислением β,β' -диаминопорфиринов,^{12,16} β,β' -дигидробактериохлоринов,²¹ $\beta,\beta',\beta'',\beta'''$ -тетрагидробактериохлоринов³⁴ (Рис. 5б).

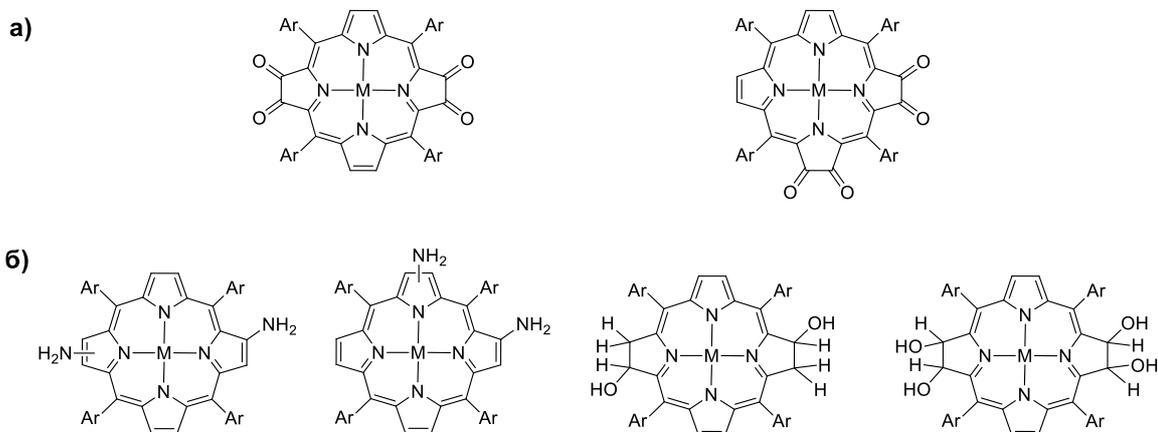


Рис. 5. Тетраоксохлорины исходные соединения для их получения.

При последовательном введении двух пиразиновых колец в качестве исходных соединений могут выступать 2,3-диоксохлорины, а также 2,3,12,13-тетраоксобактериохлорины и 2,3,7,8-тетраоксоизобактериохлорины.

Бис(хиноксалино)порфирин линейного строения **96** был получен обоими способами, путем одновременного и последовательного введения двух гетероциклов. В первом случае взаимодействие 2,3,12,13-тетраоксобактериохлорина **94** с большим избытком орто-фенилендиамина (**95**) привело к образованию бис(хиноксалино)порфирина **96** (Схема24).⁶⁴

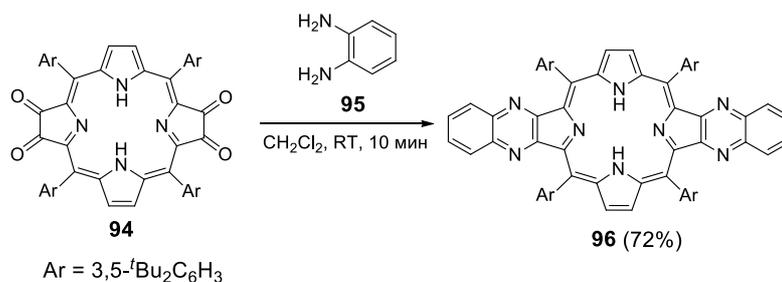
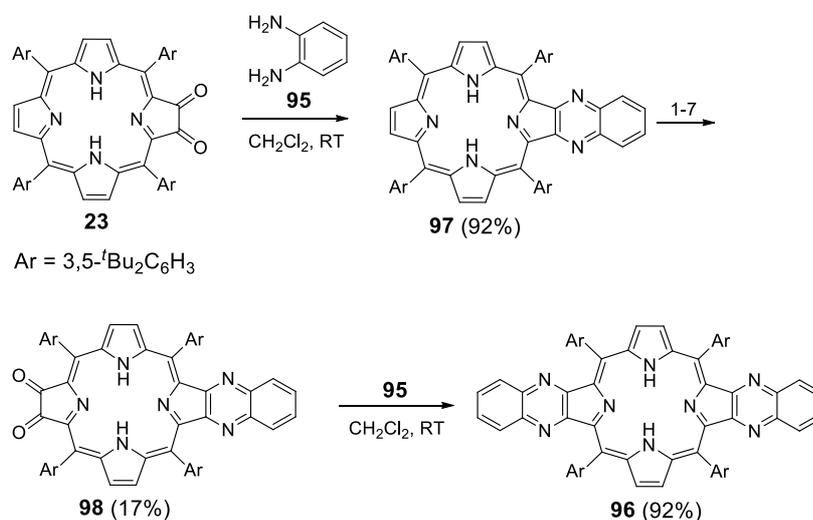


Схема 24. Синтез бис(хиноксалино)порфирина линейного строения **96** из 2,3,12,13-тетраоксобактериохлорина **94**.

Согласно второму способу, хиноксалинопорфирин **97**, полученный при конденсации 2,3-диоксохлорина **23** с орто-фенилендиамином (**95**), был далее окислен до диоксохиноксалинопорфирина **98**, который также был введен в конденсацию с диамином **95** с образованием бис(хиноксалино)порфирина **96** (Схема 25).^{17,25}



Условия реакций: 1) *N*-бромсукцинимид, CHCl_3 , кип., 1 ч; 2) $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ДМФА, кип., 2 ч; 3) PhSH , LiOH , ДМФА, 55-60 °С, 22 ч; 4) $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$, толуол, 25 °С, 1.5 ч; 5) бензальдоксимат натрия, ДМСО, 113 °С, 2.5 ч; 6) H_2SO_4 , CH_2Cl_2 , 4 мин; 7) O_2 , $h\nu$, CH_2Cl_2

Схема 25. Синтез бис(хиноксалино)порфирина линейного строения **96** из 2,3-диоксохлорина **23**.

В одностадийном синтезе бис(хиноксалино)порфирин **96** был получен с выходом 72%, тогда как, согласно второй схеме, необходимо провести 9 стадий синтеза, и суммарный выход соединения **96** составляет всего 15%.

В литературе описаны не только бис(хиноксалино)порфирины, но и порфирины, дважды аннелированные с другими гетероциклами. Например, линейная система **99**, содержащая два тиенопиразиновых фрагмента, была получена с хорошим выходом конденсацией тетраоксобактериохлорина **94** с диаминотиофеном **43** (Схема 26).⁴⁵

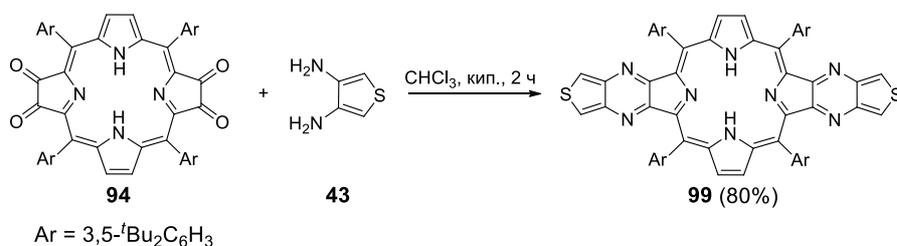


Схема26. Синтез системы **99**, содержащей два тиенопирозиновых фрагмента.

Еще один интересный пример – синтез порфирина **100**, содержащего два фрагмента кавитанда. Он был получен взаимодействием 2,3,12,13-тетраоксобактериохлорина **101** с двукратным избытком диамина **102** при нагревании в толуоле. В ходе реакции образуется смесь изомерных бискавитандов (C- и S-формы) с общим выходом 43% (Схема 27).^{33,34}

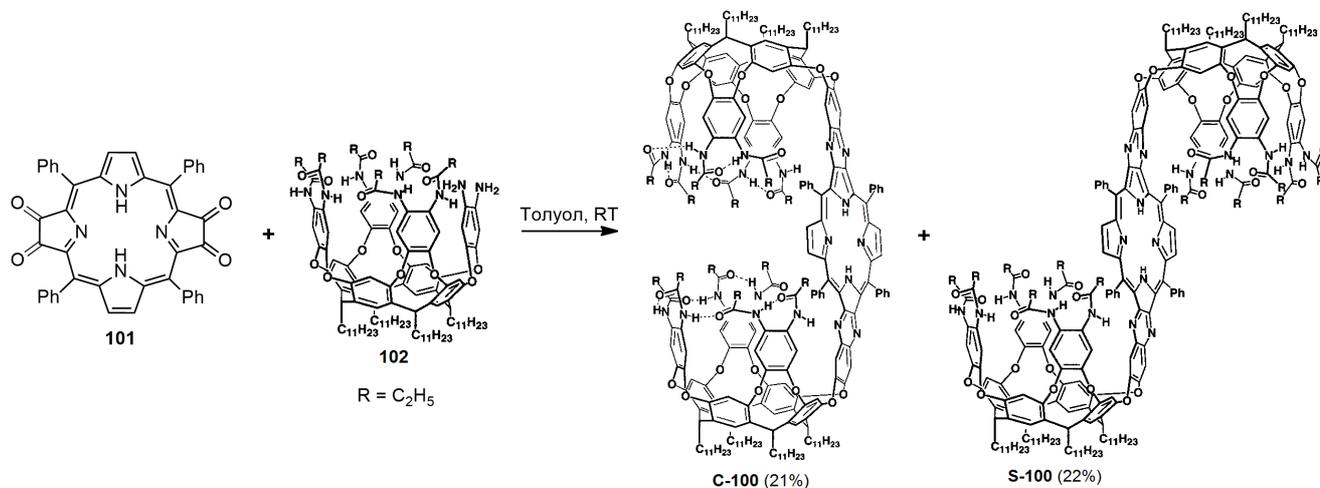


Схема 27. Синтез изомерных порфиринов **100**.

Исходя из тетраоксобактериохлорина **94** и диамина на основе дифенилгликолурилы **103** были получены бисаннелированные порфирины **104** (Схема28).³⁵

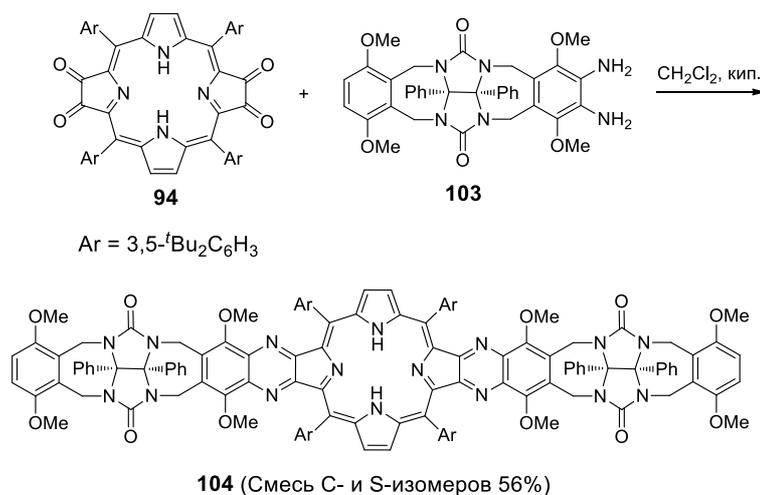


Схема28. Синтез молекулярных «клипс» **104** C- и S-формы.

Интересно, что вицинальные диамины могут реагировать достаточно селективно с 2,3,12,13-тетраоксобактериохлоринами с образованием продуктов моно-конденсации. Этот путь может быть

использован для получения несимметричных бис(хиноксалино)порфиринов линейного строения. При этом для селективного введения одного хиноксалинового цикла на первом этапе конденсации используется большой избыток α -оксохлорина по отношению к диамину. Например, при медленном добавлении к избытку тетраоксобактерихлорина **94**, растворенному в дихлорметане, раствора 1,2-диамино-4-нитробензола (**105**) в пиридине в течение 3 ч и последующем выдерживании реакционной смеси в течение 48 ч удается получить преимущественно диоксохлорин **106** (42%) с примесью бисанелированного порфирина **107** (11%) (Схема 29).³¹ Полученный нитрозамещенный хлорин **106** был использован далее в конденсации с диамином **95**, в результате чего после 24 ч реакции был получен несимметричный линейный бис(хиноксалино)порфирин **108** с выходом 75%.

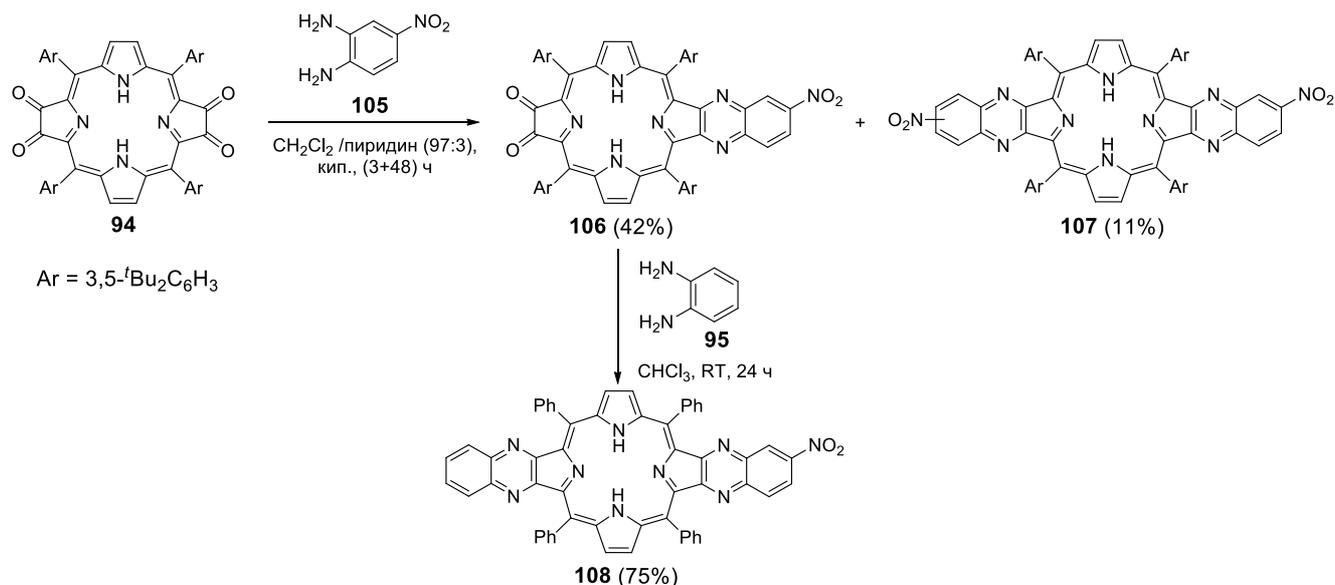
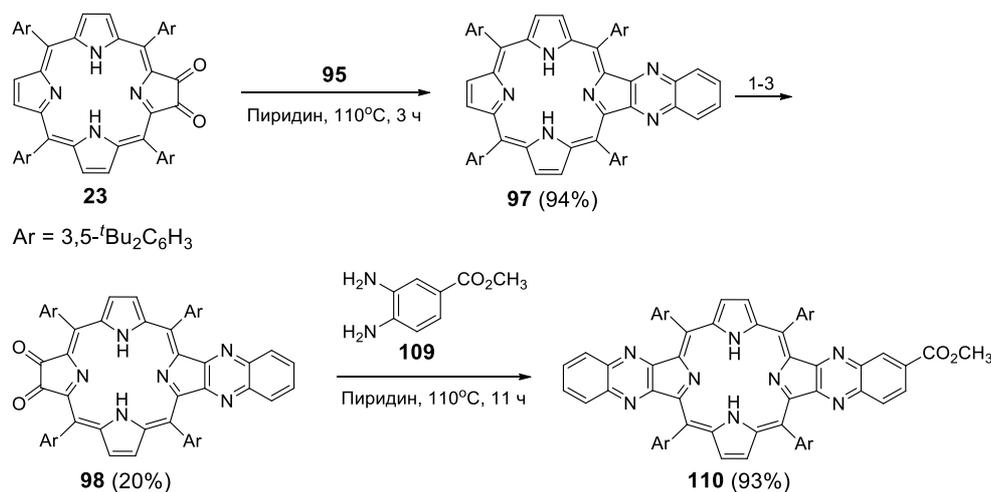


Схема 29. Синтез несимметрично замещенного линейного бис(хиноксалино)порфирина **108** из 2,3,12,13-тетраоксобактерихлорина **94**.

Синтез несимметричных линейных бис(хиноксалино)порфиринов также может быть осуществлен из 2,3-диоксохлоринов путем последовательного введения двух аннелированных гетероциклов. Так, окисление хиноксалинопорфирина **97**, полученного в реакции 2,3-диоксохлорина **23** с диамином **95**, йодом в присутствии ацетата серебра приводит к образованию диоксопроизводного **98**. Это соединение вступает далее в реакцию с диамином **109** с образованием несимметрично замещенного порфирина **110** (Схема 30).³²



Условия реакций: 1) AgOAc, I₂, CH₂Cl₂, 3 ч; 2) K₂CO₃, MeOH/CH₂Cl₂, 3 ч; 3) DMP, CH₂Cl₂, 4 ч.

Схема 30. Синтез несимметрично замещенного линейного бис(хиноксалино)порфирина **110** из 2,3-диоксохлорина **23**.

Как и в случае порфиринов с одним конденсированным пиразиновым циклом область использования реакции может быть расширена благодаря использованию тетрааминов. В этом случае два функциональных фрагмента оказываются связанными более длинным мостиковым фрагментом. Например, полихромофорные системы, содержащие порфириновый макроцикл и фенантролиновый фрагмент, удобнее получать именно этим способом. Последовательная конденсация диоксохлорина **111** с тетраамином **24** и фенантролином **73** приводит к соединению **112** с суммарным выходом 59% (Схема 31).⁵⁶

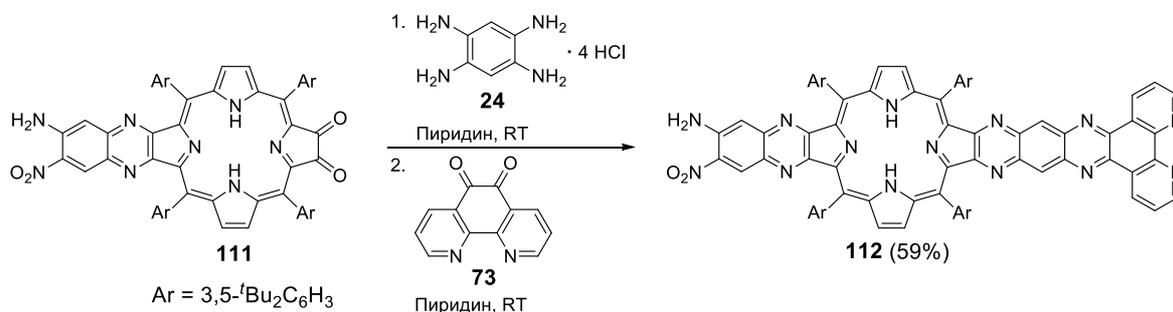


Схема 31. Синтез соединения **112**.

Аналогично порфирин-бисфенантролиновая триада с двумя полиэфирными циклами **113** была получена из 2,3,12,13-тетраоксобактериохлорина **94** (Схема 32).⁶⁵ Диаминопроизводное фенантролина с полиэфирной цепью синтезировать не удалось, поэтому целевое соединение было получено с использованием тетраамина **24** и диона **114**. Оно было использовано для создания более сложных молекулярных архитектур, а именно [3]- и [4]ротаксанов.

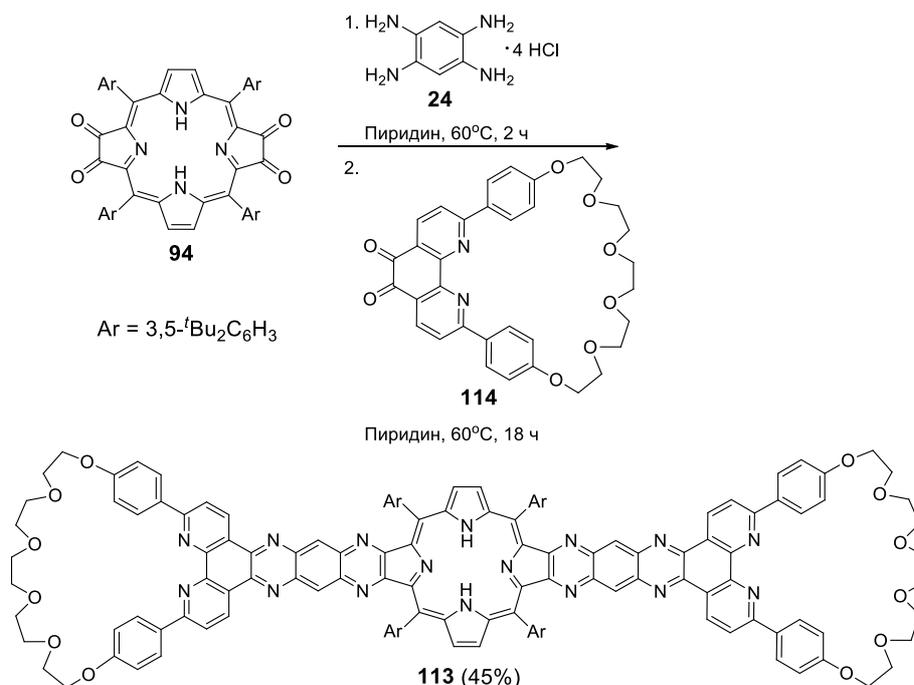


Схема32. Синтез порфирина-бисфенантролиновой триады **113**.

Бис(хиноксалино)порфирин ангулярного строения **115** был получен в результате конденсации 2,3,7,8-тетраоксобактериохлорина **116** с *орто*-фенилендиамином (**95**) (Схема33).⁶⁴ Примеры последовательного построения подобных систем не описаны. Это связано с тем, что окисление образующегося на первом этапе хиноксалинопорфирина протекает всегда с участием противоположащего по отношению к хиноксалиновому фрагменту пиррольного кольца.

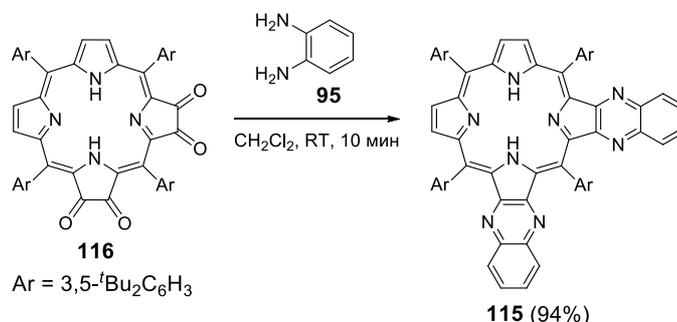
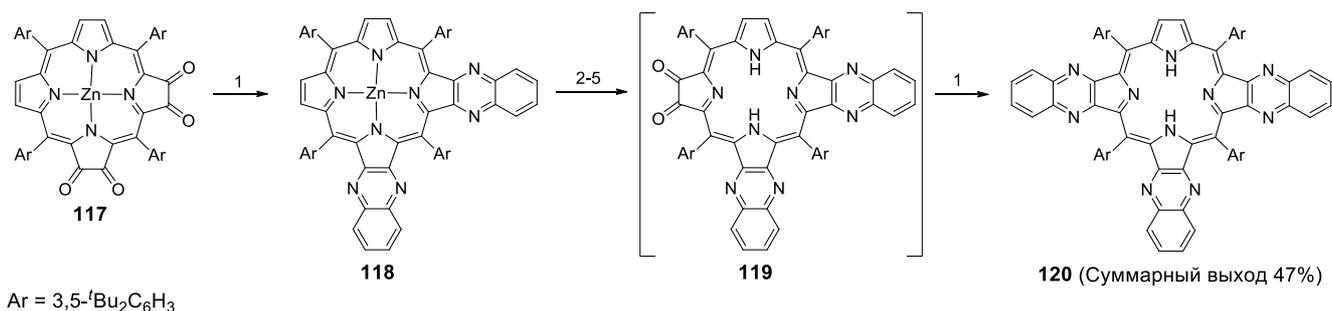


Схема33. Синтез бис(хиноксалино)порфирина ангулярного строения **115**.

Интересно, что, используя этот метод, в порфириновую молекулу можно ввести три и четыре хиноксалиновых фрагмента (Схема 34 и Схема 35). Наиболее удобным предшественником для синтеза таких систем оказался 2,3,7,8-тетраоксоизохлорин **116** и его комплексы.⁶⁶ Так, комплекс цинка **117** реагирует с диаминном **95**, давая, аналогично свободному основанию, бис(хиноксалино)порфиринат цинка **118**. Для введения третьего и четвертого хиноксалиновых циклов была использована последовательность реакций, разработанная и наиболее часто применяемая группой Кроссли. Сначала было проведено нитрование бис(хиноксалино)порфирина **118с** помощью NO_2 в петролейном эфире с образованием смеси изомерных мононитропроизводных, и получены их свободные основания. Последующие восстановление нитрогруппы и окисление образовавшегося аминопроизводного до диона **119** в присутствии *орто*-

фенилендиамин (95) привели к образованию трис(хиноксалино)порфирина 120 с суммарным выходом 47% на шесть стадий (Схема 34).⁶⁶

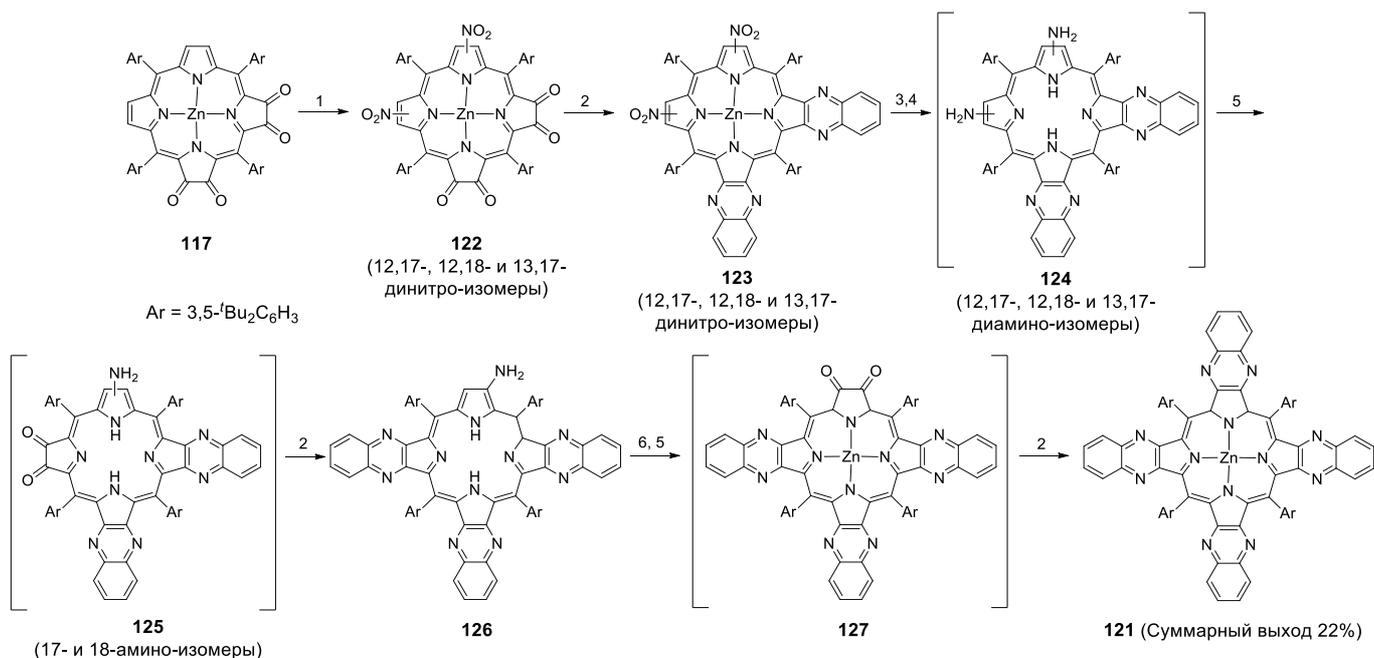


Условия реакций: 1) *орто*-фенилендиамин (95), CH₂Cl₂, 5 мин; 2) NO₂, петролейный эфир, CH₂Cl₂; 3) HCl, CH₂Cl₂; 4) SnCl₂·2H₂O, HCl, Et₂O; 5) O₂, hv.

Схема 34. Синтез бис(хиноксалино)порфирина цинка ангулярного строения 118 и трис(хиноксалино)порфирина 120 из порфиринтетраона 117.

Позднее было показано, что трис(хиноксалино)порфирины могут быть получены из 2,3-диоксохлоринов и 2,3,12,13-тетраоксобактериохлоринов с использованием той же последовательности реакций – конденсация с *орто*-фенилендиамином, нитрование, восстановление и окисление в присутствии *орто*-фенилендиамина.⁶⁷ При этом суммарный выход трис(хиноксалино)порфирина исходя из расчета на 2,3-диоксохлорин составил 6%, а из расчета на 2,3,12,13-тетраоксобактериохлорин – 14%.

Эта схема синтеза оказалась удобной и для получения тетракис(хиноксалино)порфирина 121, хотя при этом потребовалось изменить последовательность проводимых реакций (Схема 35).⁶⁶ При нитровании 2,3,7,8-тетраоксоизобактериохлорина 117 образуется смесь изомерных 12,17-, 12,18- и 13,17-динитропроизводных 122, дальнейшая конденсация которых с *орто*-фенилендиамином (96) дает изомерные динитропорфирины 123. Их восстановление хлоридом олова(II) приводит к образованию диаминопорфиринов 124, которые на воздухеселективно окисляются до диоксохлорина 125. Конденсация этого соединения с *орто*-фенилендиамином (95) позволила получить трис(хиноксалино)порфирин 126. Его цинковый комплекс был окислен на воздухе при освещении до соответствующего диоксохлорина 127, который реагирует *орто*-фенилендиамином (95) с образованием целевого тетракис(хиноксалино)порфирина 121. Суммарный выход в расчете на 2,3,7,8-тетраоксоизобактериохлорин 117 (9 стадий) составил 22%.



Условия реакций: 1) NO₂, петролейный эфир, CH₂Cl₂; 2) орто-фенилендиамин (**95**), CH₂Cl₂, 5 мин; 3) HCl, CH₂Cl₂; 4) SnCl₂·2H₂O, HCl, Et₂O; 5) O₂, hv; 6) Zn(OAc)₂·2H₂O, CHCl₃/MeOH, Δ, 5 мин.

Схема 35. Синтез тетракис(хиноксалино)порфирина **121** из порфинтетраона **117**.

Анализируя вышеописанные результаты, следует отметить, что окисление свободных оснований аминопорфиринов кислородом воздуха при освещении зависит от природы заместителей в β-пиррольных положениях макроцикла. Несмотря на это, данная реакция часто используется для получения порфиринов, содержащих несколько конденсированных пиразиновых циклов.

1.1.3. Биспорфириновые системы, содержащие один пиразиновый фрагмент

Конденсированные биспорфириновые кавлентно связанные системы, содержащие не один пиразиновый фрагмент, можно разделить на два структурных типа. К первому относятся системы, содержащие хиноксалиновый фрагмент, аннелированный только к одному порфириновому циклу (Рис. 6, Тип I). Второй включает соединения, в которых конденсированные порфириновые макроциклы связаны через пиразиновый мостик (Рис. 6, Тип II).

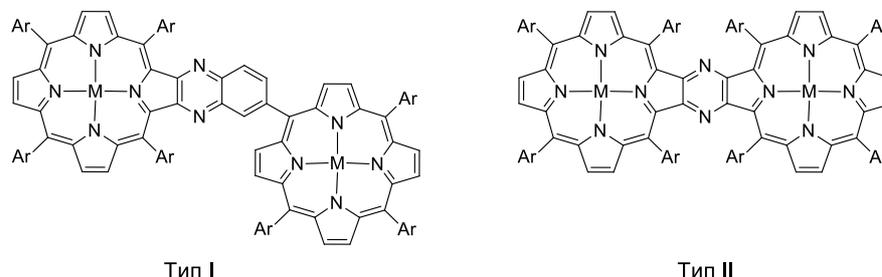


Рис. 6. Два типа биспорфириновых систем, содержащих пиразиновый фрагмент.

Следует отметить, что электронное строение этих типов соединений сильно отличается. В порфиринах первого типа два ароматических макроцикла расположены в разных плоскостях и не сопряжены друг с другом, а в соединениях второго типа они входят в состав одной ароматической системы.

Соединения типа I (Рис. 6) могут быть получены в результате конденсации 2,3-диоксохлорина с диаминопроизводным порфирина, содержащим две вицинальные аминогруппы в одном из мезо-арильных заместителей. Так, конденсация 2,3-диоксохлорина **21** или его комплекса цинка(II) **128** с диаминофенилпорфирином **129** в орто-дихлорбензоле при 100 °С в течение 3 ч приводит к образованию соединения **130** или его комплекса цинка(II) **131** с выходами 70% и 65%, соответственно (Схема 36).⁶⁸

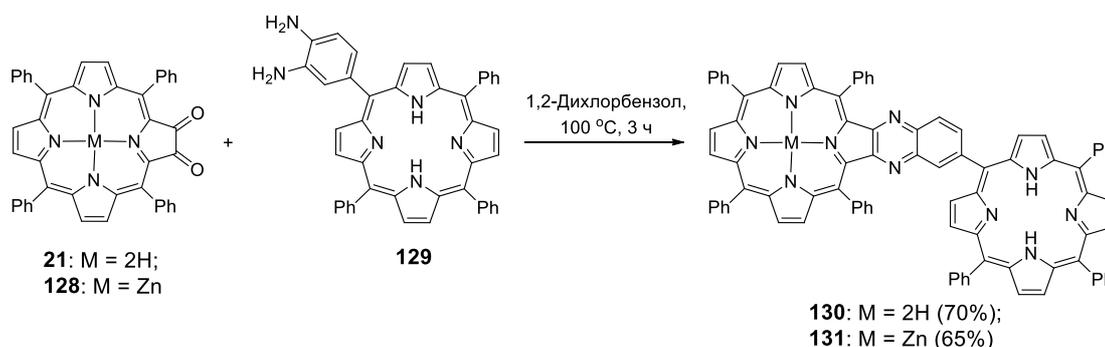


Схема 36. Синтез хиноксалинобиспорфиринов **130** и **131**.

Самый простой способ получения соединений типа II (Рис. 6) основан на конденсации 2,3-диоксохлоринов и 2,3-диаминопорфиринов. Так, взаимодействие 2,3-диаминопорфирина **132**, полученного восстановлением 2-амино-3-нитропорфирина **133**, с диоксохлорином **128** при кипячении в смеси CH₂Cl₂/EtOH/AcOH (5:5:1) привело к образованию ожидаемого биспорфирина **134** с выходом 20% на две стадии (Схема 37).⁶⁹

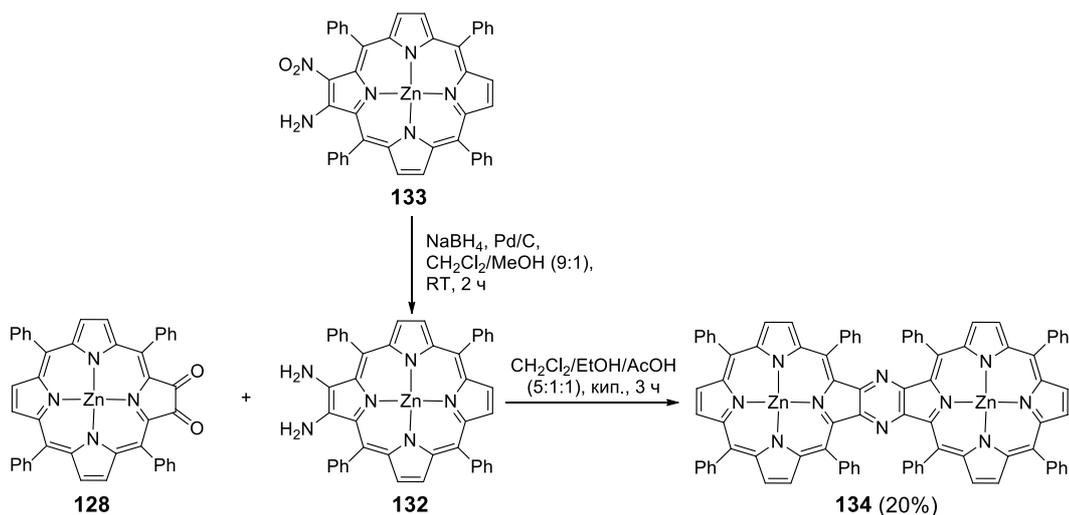


Схема 37. Синтез биспорфирина **134**.

Другой метод синтеза, не требующий участия 2,3-диоксохлорина, позволил увеличить выход продукта более чем в два раза (42%). Согласно этому методу на первом этапе проводится конденсация 2,3-диаминопорфирина цинка(II) **132** с диэтилоксалатом (**135**) при кипячении в смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$. Она приводит к промежуточному соединению **136**, реакция которого с присутствующим в реакционной среде исходным диамином **132** позволяет получить целевой продукт **134** с выходом 42% (Схема 38).⁶⁹

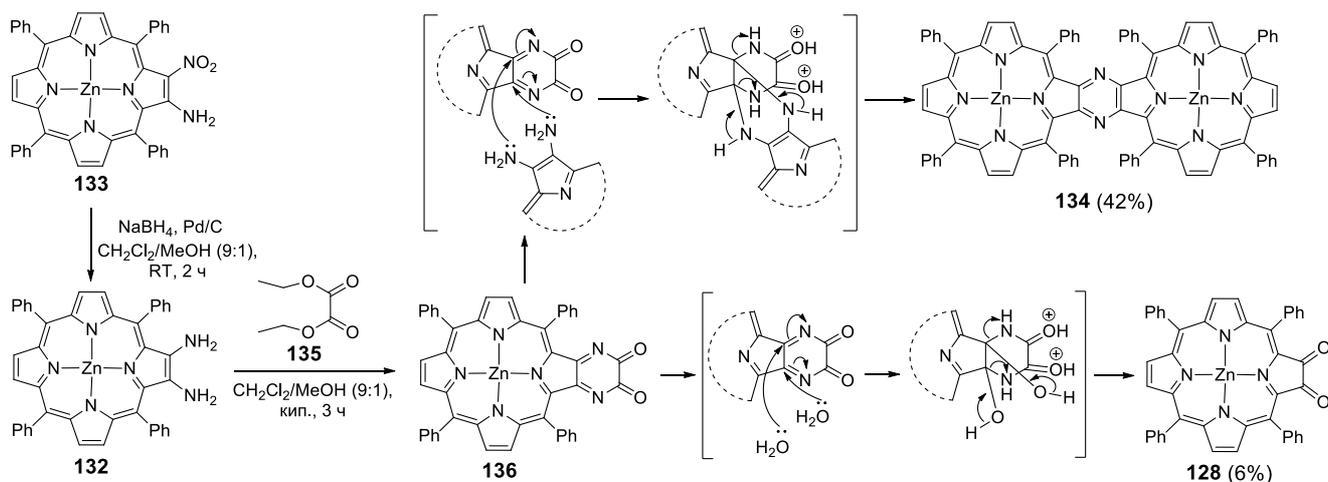


Схема 38. Синтез биспорфирина **134** из 2,3-диаминопорфирина цинка **132** с участием диэтилоксалата (**135**).

Высоких выходов биспорфиринов типа II удалось достичь, используя окислительную димеризацию β -аминопорфиринов. Так, в результате реакции 2-амино-триарилпорфирина никеля(II) **137с** DDQ в хлороформе при комнатной температуре было получено соединение **138** с выходом 82% (Схема 39).⁷⁰ Однако свободное основание этого порфирина **139** дало целевой продукт **140** с гораздо меньшим выходом (11%). Интересно, что эти условия могут быть использованы и для окислительной димеризации 3,7-диамино-10,15,20-триарилпорфирина никеля(II) **141**. В этом случае образуется диаминзамещенное соединение **142** с выходом 63%.

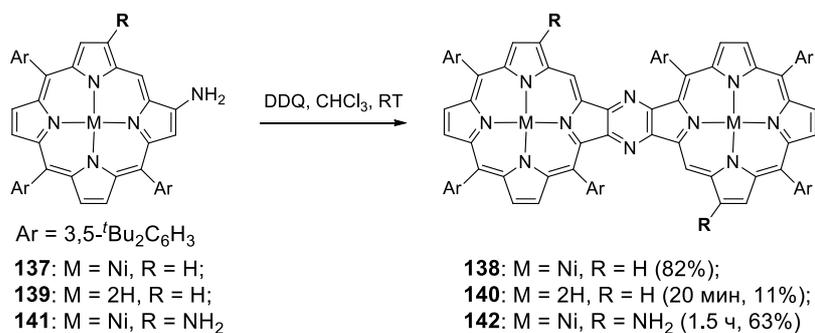


Схема 39. Синтез биспорфиринов **138**, **140** и **142**.

Стоит заметить, что данный метод может быть использован и в случае мезо-тетраарилзамещенных порфиринов. Так, реакция 2-амино-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (**143**) с DDQ в хлороформе при комнатной температуре позволила получить соединение **144** с выходом 18% (Схема 40). Однако наряду с целевым продуктом было выделено соединение **145**, и выход составил 14%.⁷⁰

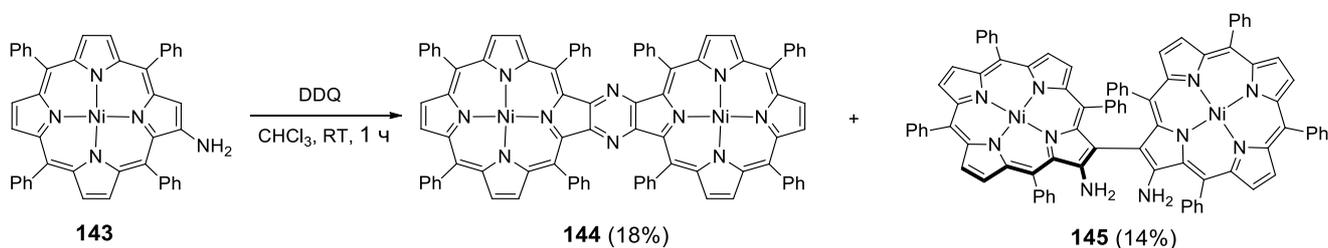


Схема 40. Синтез биспорфирина **144** из 2-амино-5,10,15,20-тетрафенилпорфирината никеля(II).

Биспорфирин **144** был получен из 2-амино-3-бromo-порфирината никеля(II) **146** в условиях сочетания по Ульману (Схема 41).⁷¹ В этом случае авторы предполагали получить диаминозамещенный биспорфирин **145**, однако в присутствии различных медных катализаторов наблюдали лишь образование пиразинаннелированного биспорфирина **144**. Отметим, что в этих условиях выход продукта зависел от природы катализатора и условий проведения реакции и составлял 58-78%.

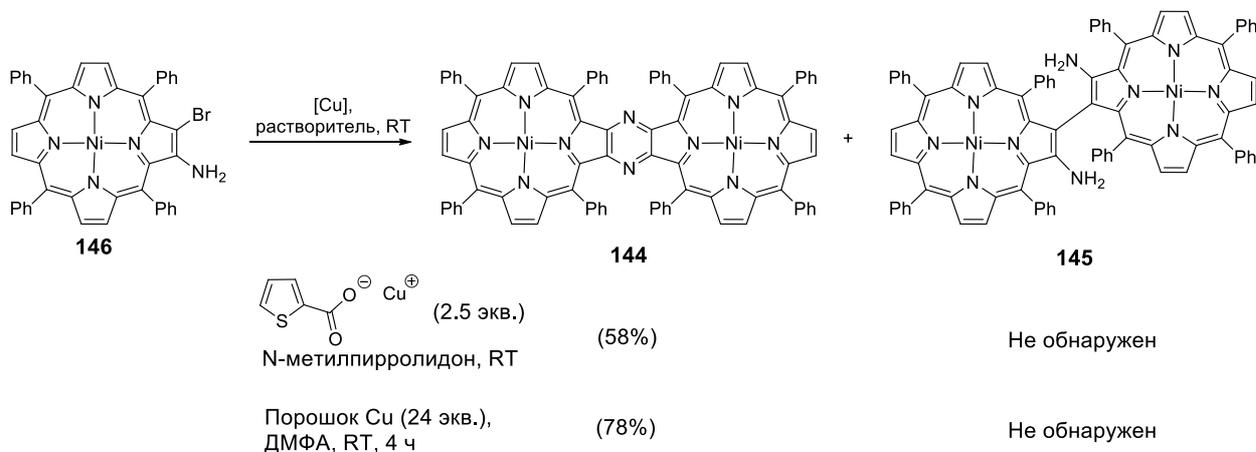


Схема 41. Синтез биспорфирина **144** из 2-амино-3-бром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирината никеля(II) в условиях реакции Ульмана.

Окисление 2-амино-тетраметзилпорфирината никеля(II) **147**с помощью DDQ(2 экв.) в хлороформе при комнатной температуре позволило получить целевой продукт **148** лишь с выходом 4%.⁷² Оптимизация условий проведения этой реакции показала, что соединение **148** может быть получено с выходом, близким к количественному (97%), уже через 10 минут при обработке аминопорфина **147**DDQ в α,α,α -трифтортолуоле в присутствии трифторуксусной кислоты (20 экв.) при комнатной температуре (Схема 42). Аминопорфиринат никеля(II) **149**, содержащий более объемные арильные заместители, в этих условиях давал биспорфирин **150** с выходом 67%. Интересно, что плоский пиразиновый цикл сильно искажен, и угол между порфириновыми фрагментами равен 125.6° и 136.3° в соединениях **148** и **150**, соответственно.

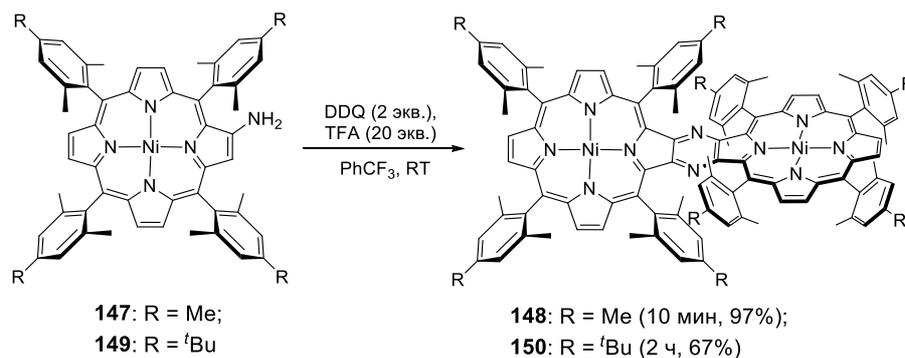


Схема 42. Синтез соединений **148** и **150** из 2-амино-порфиринатов никеля(II) **147** и **149**, соответственно.

Окисление 2,3-диамино-5,10,15,20-тетрафенипорфирината цинка(II) с помощью DDQ при кипячении в хлороформе приводит лишь к деструкции исходного соединения.⁶⁹

1.1.4. Синтез соединений, содержащих несколько конденсированных пиразинопорфириновых фрагментов

Два и более конденсированных пиразинопорфириновых фрагмента могут быть связаны в молекуле различными способами. Однако в основе синтеза большинства этих систем лежит конденсация тетрааминов различного строения с порфириндионами и тетраонами. В настоящем обзоре соединения, описанные в литературе, будут сгруппированы и рассмотрены по типу тетрааминов, используемых для их получения. Это позволит последовательно рассмотреть соединения, различающиеся типом мостикового фрагмента, связывающего порфириновые макроциклы.

Конденсации тетрагидрохлорида 1,2,4,5-тетрааминобензола (**24**) с α -оксохлоринами наиболее часто используется в синтезе соединений с несколькими пиразинаннелированными порфириновыми фрагментами. Так, в ходе конденсации 2,3-диоксохлорина **21** или **23** с тетраамином **24**, взятых в соотношении 3:1, в пиридине при комнатной температуре с хорошими выходами были получены порфириновые димеры **151** и **152** (Схема 43).⁷³ В работе указывается, что использование 1,2,4,5-тетрааминобензола увеличивает скорость реакции, но приводит к уменьшению выхода целевого продукта (10-60%).

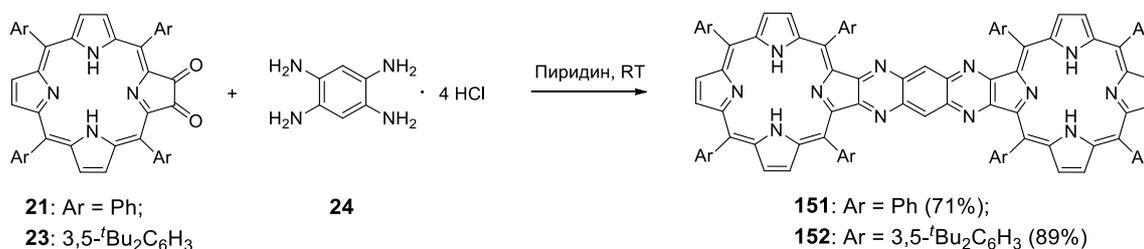


Схема 43. Синтез порфириновых димеров **151** и **152**.

Этот метод может быть использован для получения большой серии соединений. Например, «перекрытые» диоксохлорины **153** и **154** в конденсации с тетраамином **24** образуют *syn*- и *anti*-изомеры биспорфиринов **155** и **156**, соответственно (Схема 44).^{13,14}

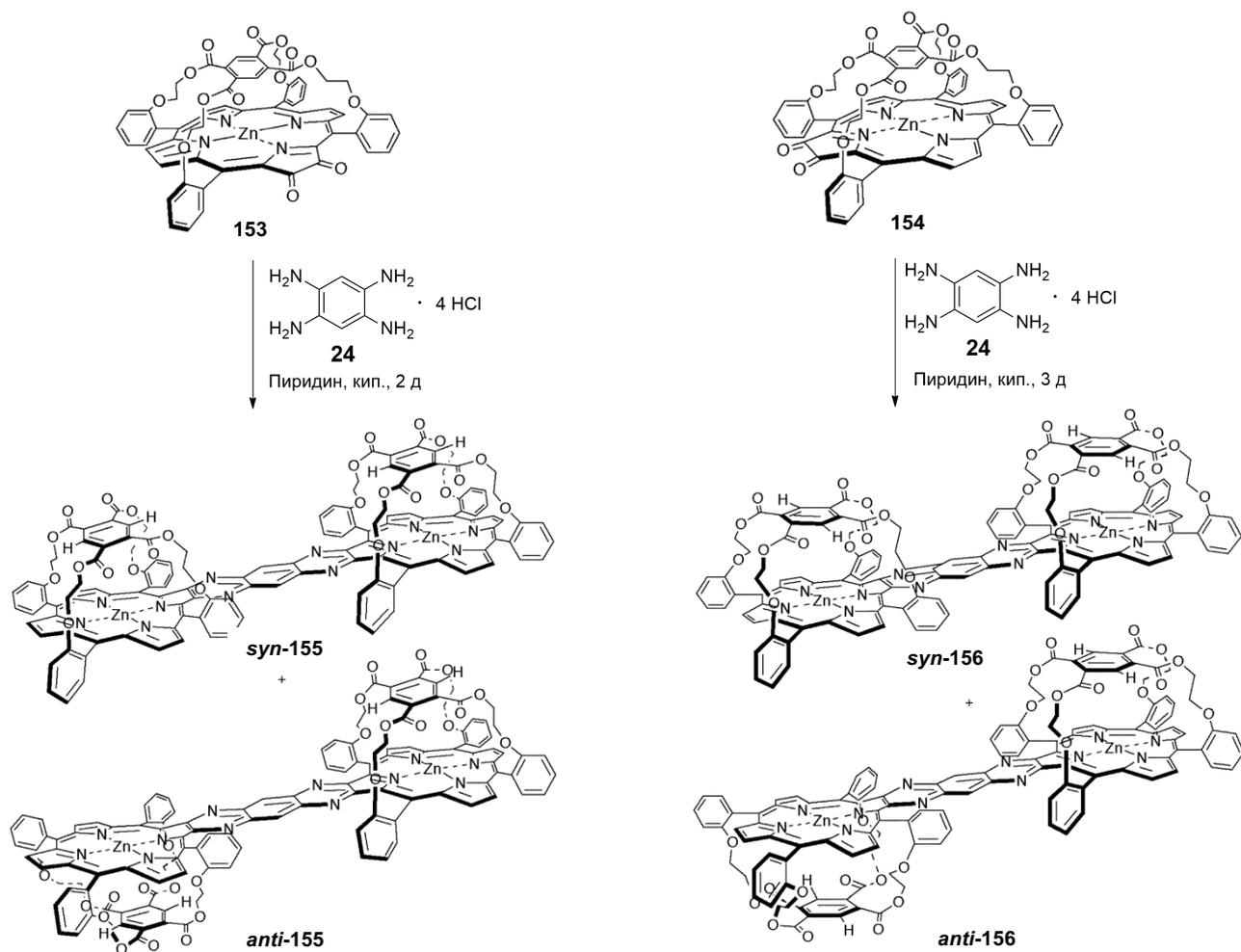


Схема 44. Синтез *syn*- и *anti*-изомерных биспорфиринов **155** и **156**.

Важно, что, как уже отмечалось выше, реакцию 2,3-диоксохлоринов с тетрааминами можно провести селективно с образованием диаминозамещенных продуктов конденсации состава 1:1 (Схема 4). Это открывает возможность получения несимметричных порфириновых димеров путем последовательной конденсации тетрааминов с различными по строению диоксохлоринами. Так, например, взаимодействие диоксохлорина **157с** продуктом реакции 5-(4-бром)фенилдиоксохлорина **158** и тетраамина **24** привело к образованию несимметричного биспорфирина **159**, содержащего только один галогензамещенный арильный заместитель в *мезо*-положении (Схема 45).^{74,75} Аналогично был получен димер **160** из диоксохлоринов **161** и **74** и тетраамина **24** (Схема 45). Однако, несмотря на то что диоксохлорины вводились в реакцию последовательно, целевые несимметричные биспорфирины образовались в смеси с продуктами гомо-конденсации **162-165**. Для того чтобы упростить разделение продуктов реакции, авторы использовали на второй стадии конденсации комплексы меди(II) **157** и никеля(II) **74** симметричного диоксохлорина. В этой реакции образовавшиеся симметричные биспорфирины **162-165** являлись свободными основаниями или биметаллическими комплексами, а целевые несимметричные продукты **159** и **160** содержали лишь один ион металла. Благодаря этому они могли быть разделены хроматографически. Полученные галогенфенилзамещенные биспорфирины **159** и **160** были далее введены в реакцию кросс-сочетания, и полученные соединения использовались как модельные системы при изучении процессов переноса электронов и энергии.⁷⁵

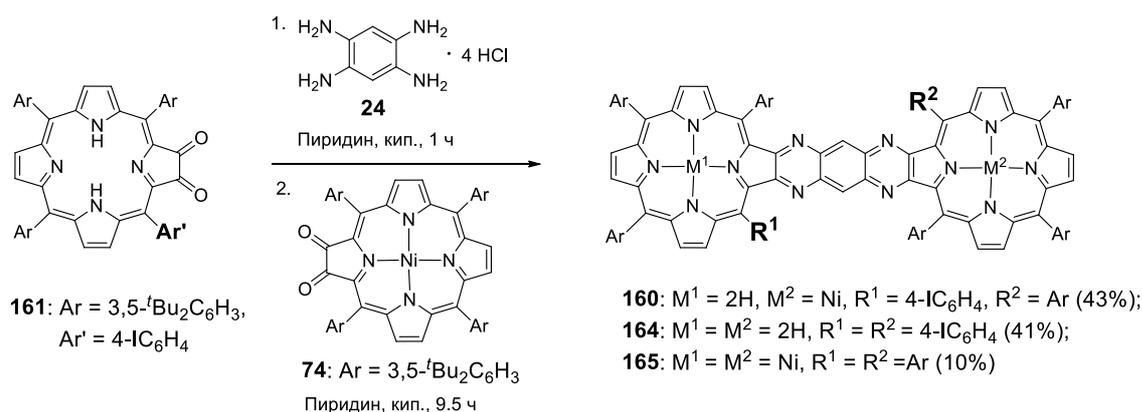
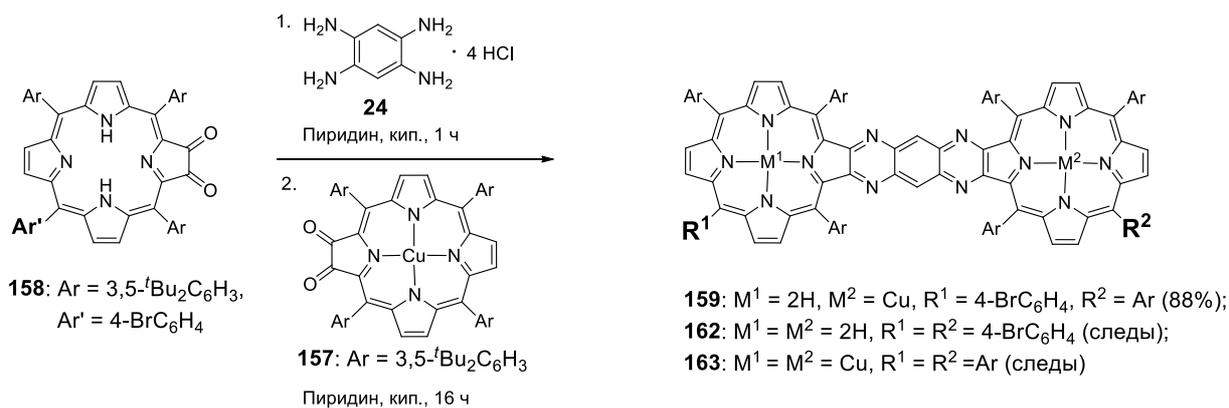


Схема 45. Синтез несимметричных биспорфириновых систем 159 и 160.

Для получения линейных и ангулярных систем, содержащих три порфириновых макроцикла, был также использован диаминозамещенный порфирин **25** (Схема 4). Его конденсация с 2,3,12,13-тетраоксобактериохлорином **94** и 2,3,7,8-тетраоксоизбактериохлорином **116** привела к образованию соединений **166** и **167**, соответственно (Схема 46).¹⁶

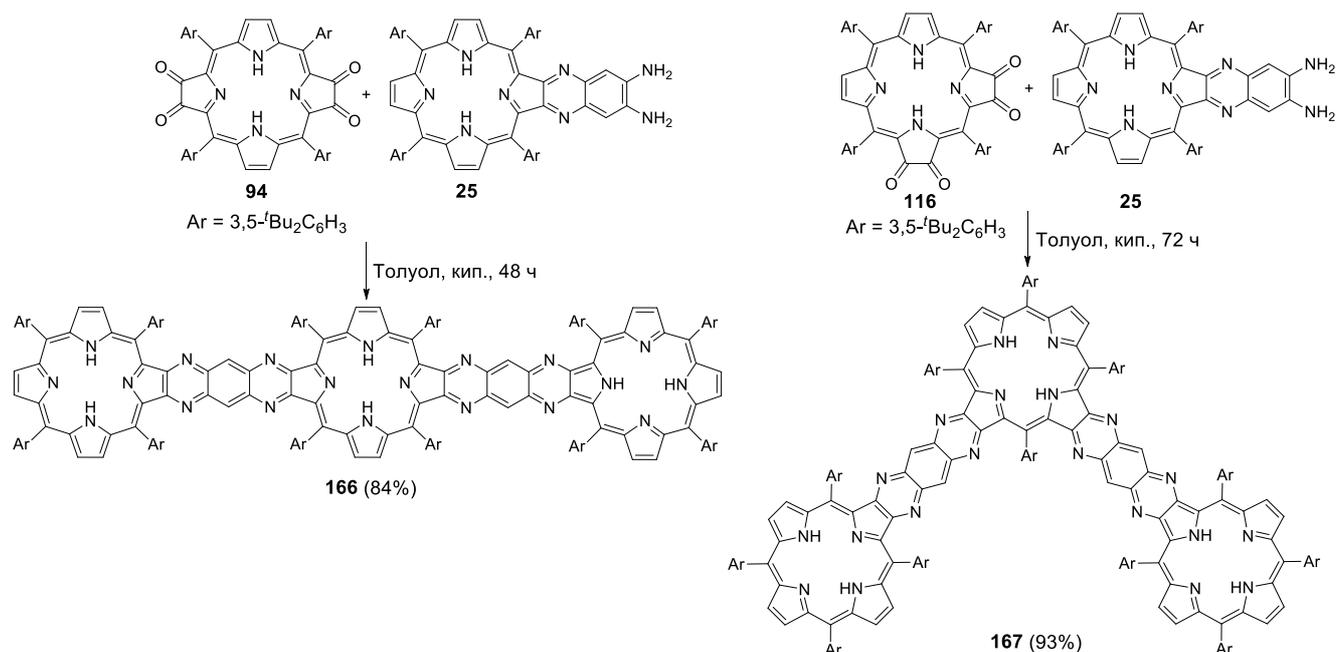


Схема 46. Синтез порфириновых тримеров линейного 166 и ангулярного строения 167.

Кроме того, как упоминалось выше, 2,3,12,13-тетраоксобактериохлорин **94** может селективно вступать в реакцию с различными вицинальными диаминами, образуя диоксозамещенные продукты моно-конденсации например **107** (Схема29), **111** (Схема31). Реакция соединения **94** с диамином **25**, взятом в стехиометрическом количестве, также селективна и приводит к образованию порфирина **168** с выходом 75% (Схема 47).¹⁶



Схема 47. Синтез биспорфирина **168**.

Полученная порфирин-порфиридионовая система **168** может быть далее функционализирована. Например, конденсация **168** с диаминотиофеном **43** приводит к образованию порфиринового димера **169**, содержащего тиенопиразиновый фрагмент (Схема 48).⁴⁵ Такие производные порфирина представляют интерес для получения порфириновых монослоев и тонких пленок на поверхности золота.

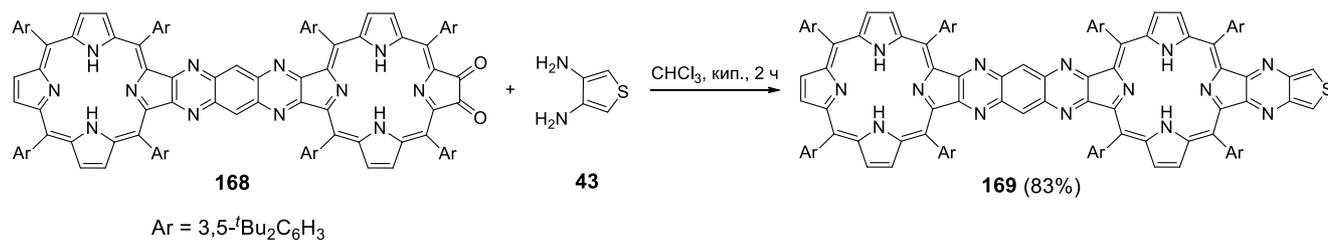


Схема 48. Синтез порфиринового димера **169**, содержащего тиенопиразиновый фрагмент.

Триада фенантролин-биспорфирин **170** также может быть получена из порфириндиона **168**. Однако в этом случае связывание двух хромофорных групп удобнее проводить, используя фенантролиндион **73** и тетраамин **24** (Схема 49).⁵⁶

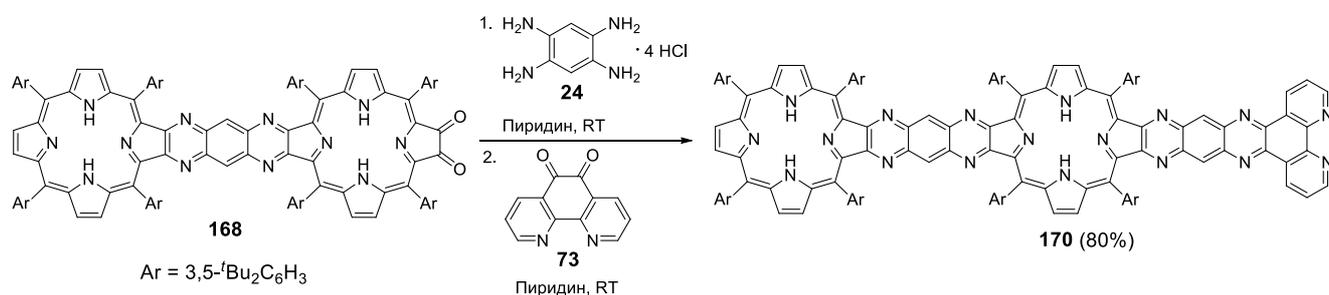


Схема 49. Синтез соединения **170**.

Конденсацией α -диоксохлоринов с тетрааминами было получено соединение **171**, содержащее четыре порфириновых фрагмента. В этом случае порфириндион **168** был взят в избытке по отношению к тетраамину **24**. Это позволило связать два порфириновых фрагмента путем образования двух пиразиновых циклов (Схема 50).¹⁶

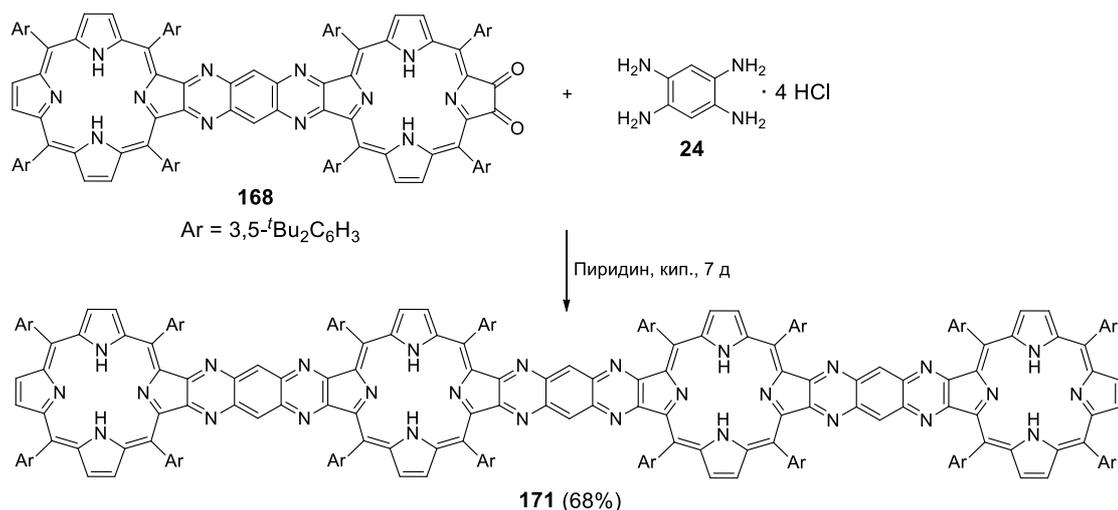
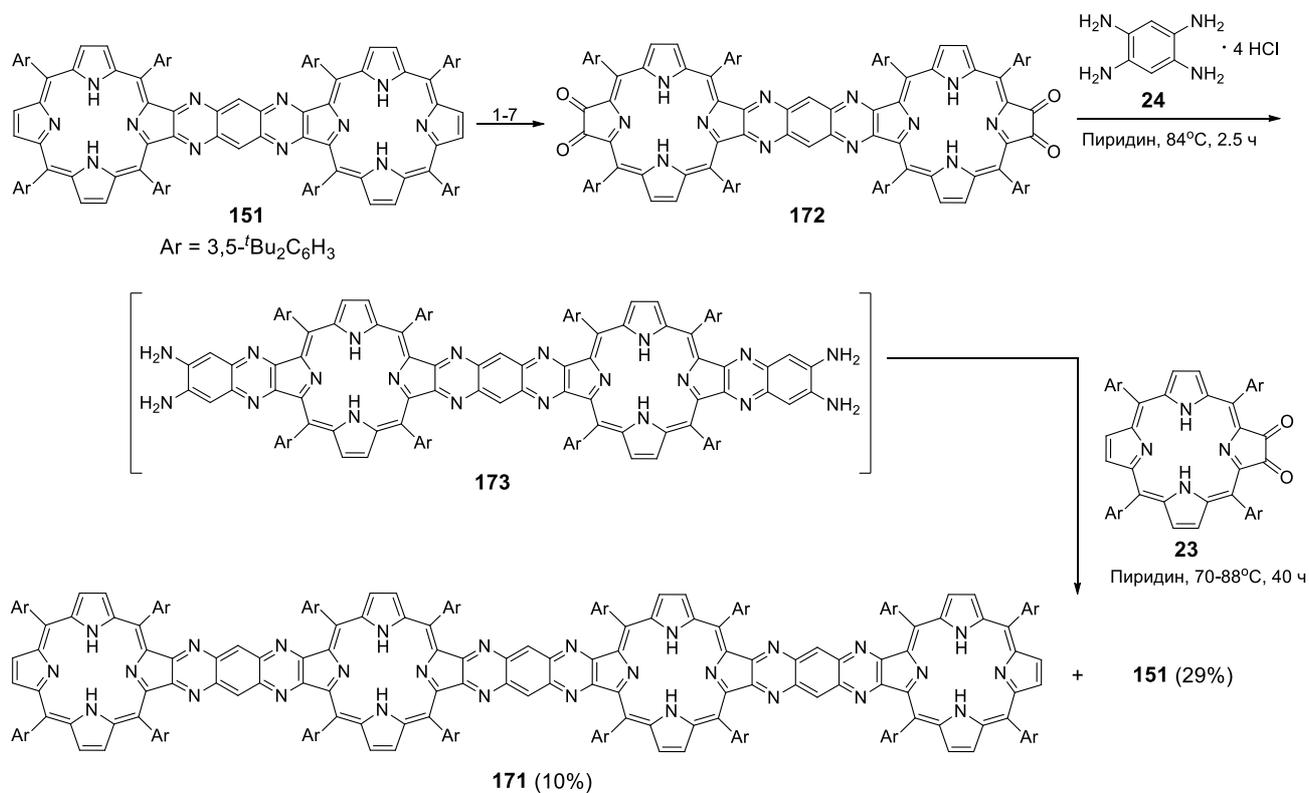


Схема 50. Синтез порфиринового тетрамера 171 путем димеризации диона 168.

В литературе описана попытка получения тетрамера **171** последовательной конденсацией порфиринтетраона **172**, полученного путем окисления димера **151**, стетраамином **24** и 2,3-диоксохлорином **23** (*Схема 51*).⁷⁶ На первом этапе происходит образование тетраамина **173**, который реагирует с избытком 2,3-диксохлорина **23** в пиридине при 70-88 °С в течение 40 ч. Однако в этих условиях тетрамер **171** образуется с выходом 10%, а в качестве основного продукта реакции получается биспорфирин **151** (29%). Следовательно, этот синтетический подход менее удобен по сравнению с конденсацией, описанной ранее (*Схема 50*).



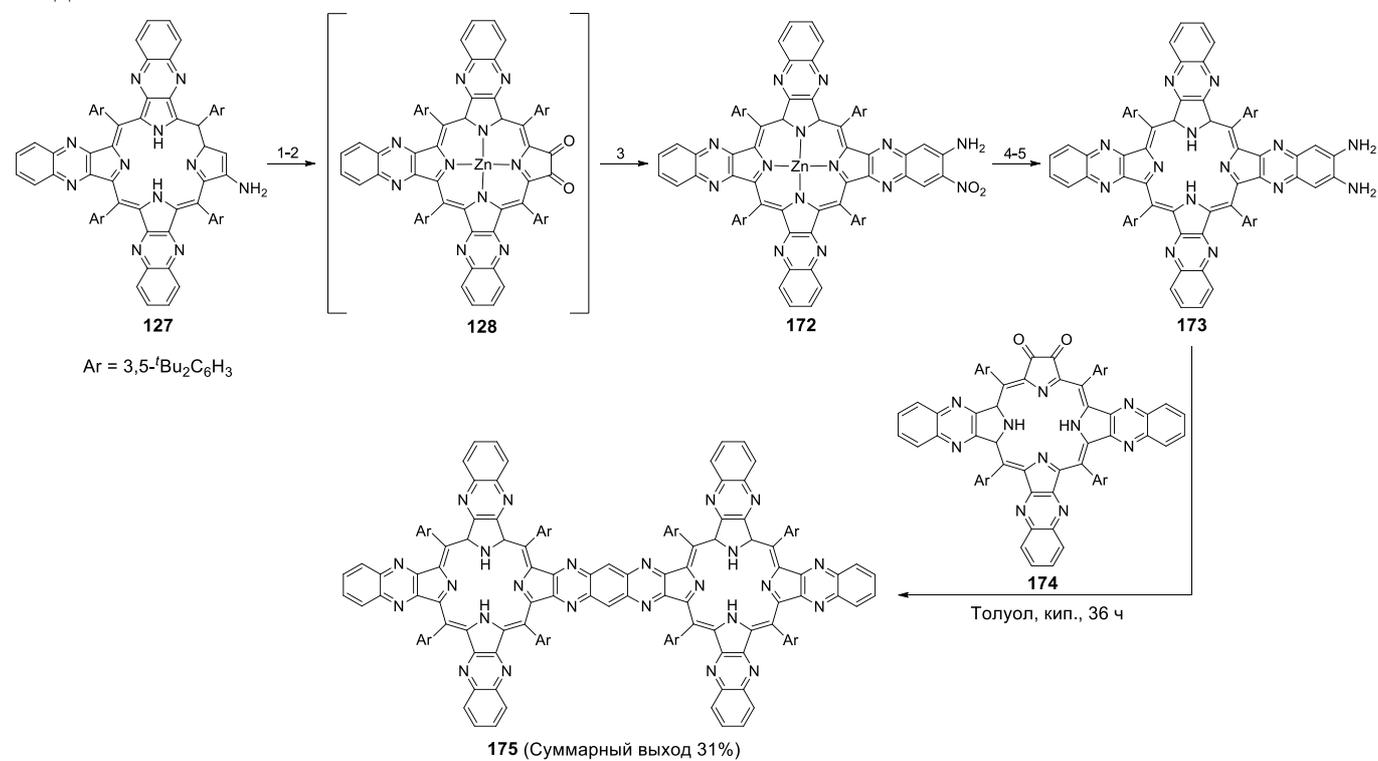
Условия реакций: 1) N-бромсукцинимид, CHCl₃, кип., 2 ч; 2) Ni(OAc)₂ · 2H₂O, ДМФА, кип., 2 ч; 3) PhSH, LiOH, ДМФА, 55-60°C, 22 ч; 4) CH₃CO₃H, толуол, 25°C, 1,5 ч; 5) бензальдоксимат натрия, ДМСО, 113°C, 2,5 ч; 6) H₂SO₄, CH₂Cl₂, 4 мин; 7) SeO₂, 1,4-диоксан

Схема 51. Синтез порфиринового тетрамера 171 из порфиринтетраона 172 и 2,3-диоксохлорина 23.

Конденсация эквимольных количеств порфиринтетраона **172** и тетраамина **24** в пиридине в течение 37 сут с последующим введением в реакцию *орто*-фенилендиамина (**96**) для удаления терминальных реакционных групп позволила получить порфириновый олигомер с молекулярным весом порядка 5000, аналогичный по строению описанному выше тетрамеру **171**.⁷⁶

Такие тетрамеры и олигомеры имеют плоскую структуру с сопряженной системой двойных связей, охватывающей все порфириновые и мостиковые фрагменты. Расширение π -системы приводит к существенному уменьшению различия в энергии между ВЗМО-НСМО таких систем и позволяет использовать их в качестве молекулярных проводников и переключателей.^{77,78}

Такой способ конденсации также позволяет сшивать порфирины, уже имеющие три конденсированных хиноксалиновых фрагмента, синтез которых был описан ранее (Схема 34, Схема 35).⁶⁶ Например, конденсация порфириндiona **128**, полученного окислением аминопорфирина **127**, с 1,2,4-триамино-5-нитробензолом дала соединение **172** (Схема 52). Его свободное основание было восстановлено до диамина **173**, который был введен в конденсацию с диоксохлорином **174**. Это позволило получить биспорфирин **175** с суммарным выходом 31% на 5 стадий.



Условия реакций: 1) Zn(OAc)₂·2H₂O, CHCl₃/MeOH, Δ, 5 мин; 2) O₂, hν; CH₂Cl₂; 3) 1,2,4-триамино-5-нитробензол, CH₂Cl₂; 4) HCl, CH₂Cl₂; 5) SnCl₂·2H₂O, HCl, Et₂O.

Схема 52. Синтез димера **175**, состоящего из трис(хиноксалино)порфиринов.

Второй способ связывания двух пиразинаннелированных порфириновых фрагментов состоит в конденсации диоксохлоринов с 2,3,5,6-тетраамино-1,4-бензохиноном (**27**). Так, конденсация 2,3-диоксохлорина **23** (2 экв.) с тетраамином **27** в кипящем пиридине в течение 4 ч позволяет получить макроциклическое соединение **176** с выходом 80% (Схема 53).^{55,37} Оно легко восстанавливается боргидридом натрия в смеси CH₂Cl₂/MeOH в соответствующий гидрохинон **177**, который на воздухе постепенно окисляется в исходное соединение **176**.

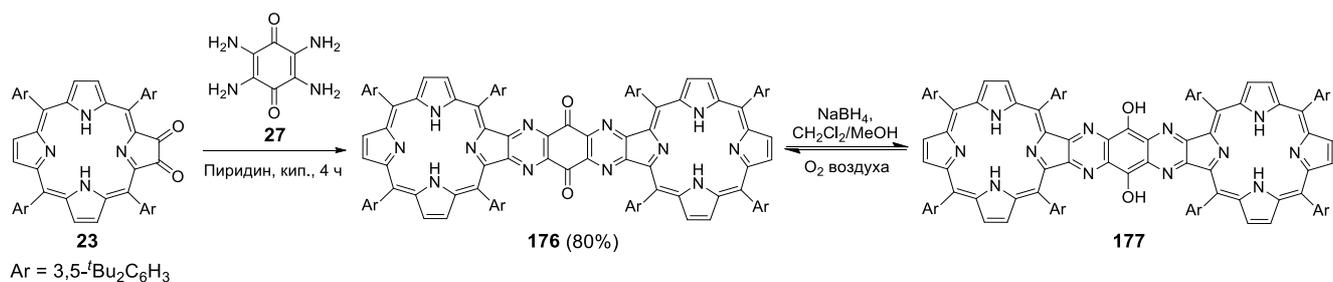


Схема 53. Синтез биспорфина **176**, содержащего хиноидный мостик.

Использование 3,3'-диаминобензидина (**178**) в реакции конденсации позволяет получать соединения, в которых хиноксалинопорфириновые фрагменты связаны одинарной связью. Так конденсация 2,3-диоксохлорина **23** с тетраамином **178** в соотношении 2:1 в дихлорметане или хлороформе при комнатной температуре в течение 2 ч приводит к получению порфина **179** с выходом 89% (Схема 53).^{30,79} В этом соединении два хиноксалинопорфириновых фрагмента не сопряжены друг с другом, возможно вращение вокруг центральной С–С связи.

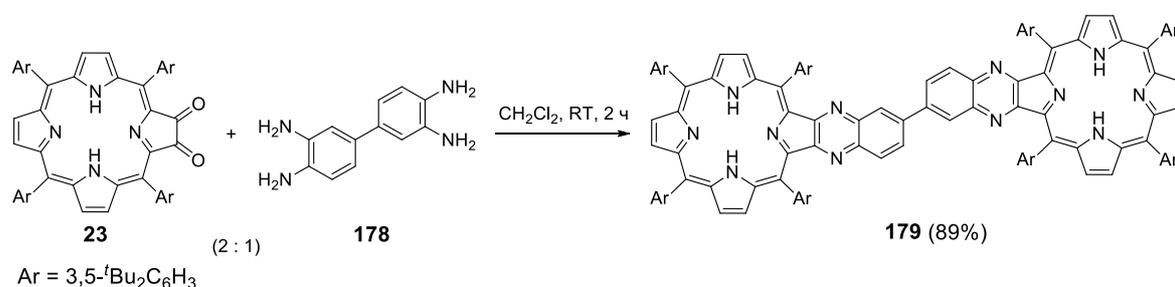


Схема 53. Синтез димера **179**.

Используя трехкратный избыток тетраамина **178**, реакцию удается провести селективно и получить диаминопроизводное **180** с выходом 78% (Схема 54).³¹ Димер **179** в этих условиях образуется с выходом лишь 6.5% и может быть удален методом колоночной хроматографии.

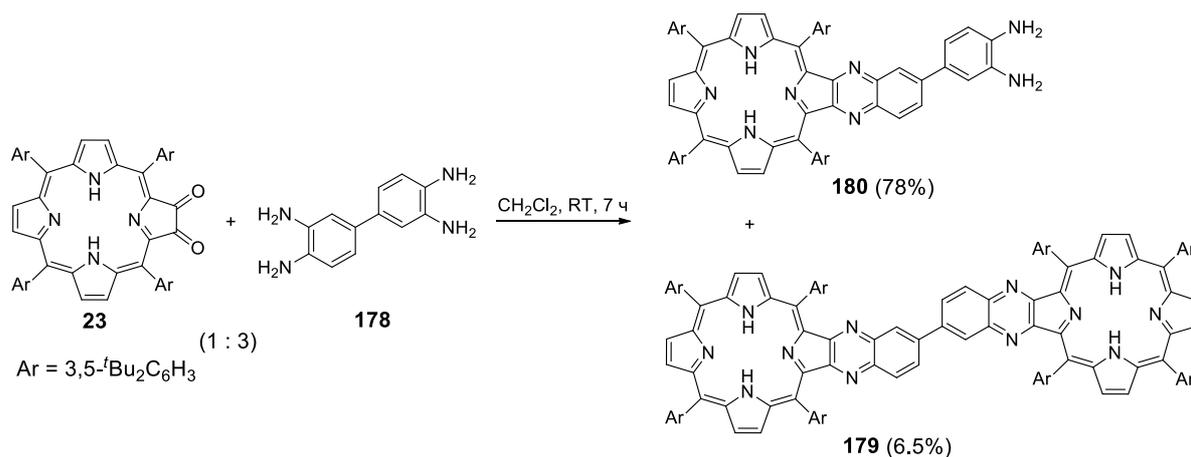


Схема 54. Синтез димера **180**.

Порфирин **180** может быть использован для получения более сложных несимметричных систем с бисхиноксалиновым мостиком. Так, например, при взаимодействии соединения **180** спорфиндионом **107** в хлороформе при комнатной температуре с высоким выходом образуется смесь *syn*- и *anti*-изомеров биспорфина **181** (Схема 55).

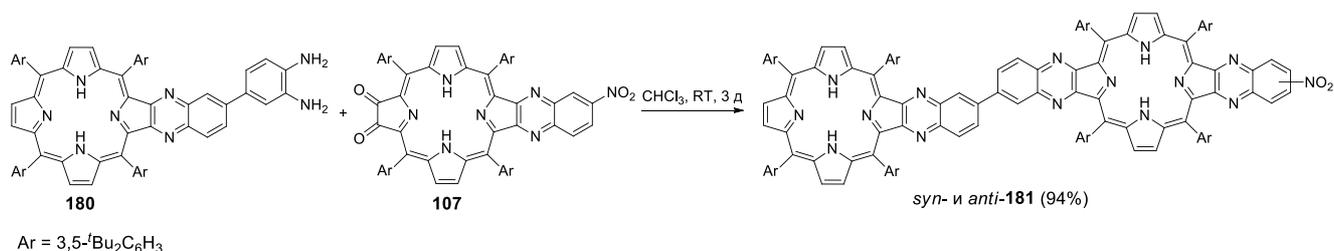


Схема 55. Синтез *syn*- и *anti*-изомеров нитрозамещенного биспорфина **181**.

Бензокраун-эфиры с различным размером цикла также могут выступать в роли мостика между порфириновыми фрагментами. Поскольку тетрааминодибензо-краун-эфиры нестабильны на воздухе, последовательное восстановление тетранитрозамещенных производных дибензокраун-эфиров и конденсация образующихся тетрааминов с α -диоксохлорином проводятся без выделения и очистки промежуточных продуктов восстановления. Так, тетранитродибензо-краун-эфиры **182-184** (производные 18-краун-6, 24-краун-8, 30-краун-10 эфиров) были восстановлены с помощью гидразин-гидрата в присутствии Pd/C в абсолютном этаноле, после чего полученные тетраамины **185-187** были введены в реакцию с 2,3-диоксохлорином **21** в дихлорметане при кипячении в течение 15-20 ч. Целевые продукты **188-190** были выделены с выходами 36-63% на две стадии (Схема 56).³⁶

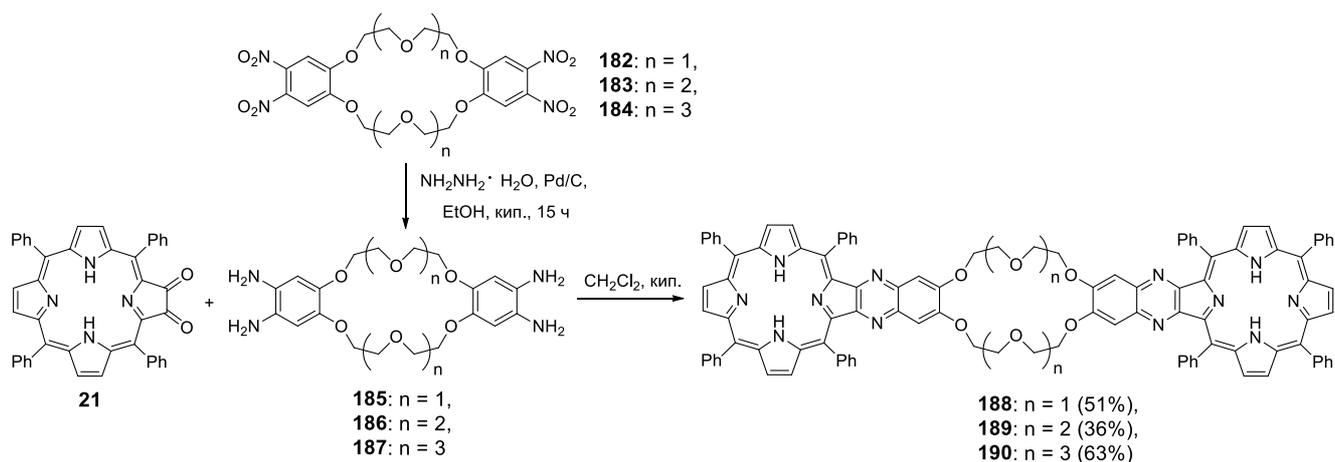


Схема 56. Синтез биспорфиринов с краун-эфирными мостиками различного размера **188-190**.

Биспорфириновые системы **191** и **192** были получены путем конденсации 2,3-диоксохлорина **21** или его комплекса цинка **129** с гликолурилом **193**, содержащим две пары вицинальных аминогрупп, при кипячении в смеси ТГФ/MeOH/CH₂Cl₂ (1:1:1) в течение 36 ч с выходами 23% и 20%, соответственно (Схема 57).⁸⁰

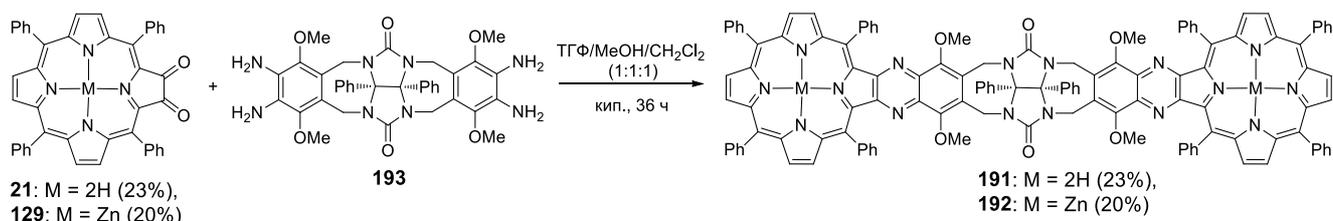


Схема 57. Синтез биспорфириновых систем **191** и **192**.

Применяя различные по строению норборненовые фрагменты, имеющие две пары вицинальных амино-групп, **193-195**, были получены жесткие молекулярные системы **196-198**, содержащие два конденсированных пиазин-порфириновых фрагмента (Схема 58).⁸¹ При этом в полученных молекулах в зависимости от строения полициклического мостика тетрапиррольные гетероциклы располагаются под разными углами и на различном расстоянии друг относительно друга, что делает их интересными модельными соединениями для фотофизических исследований.

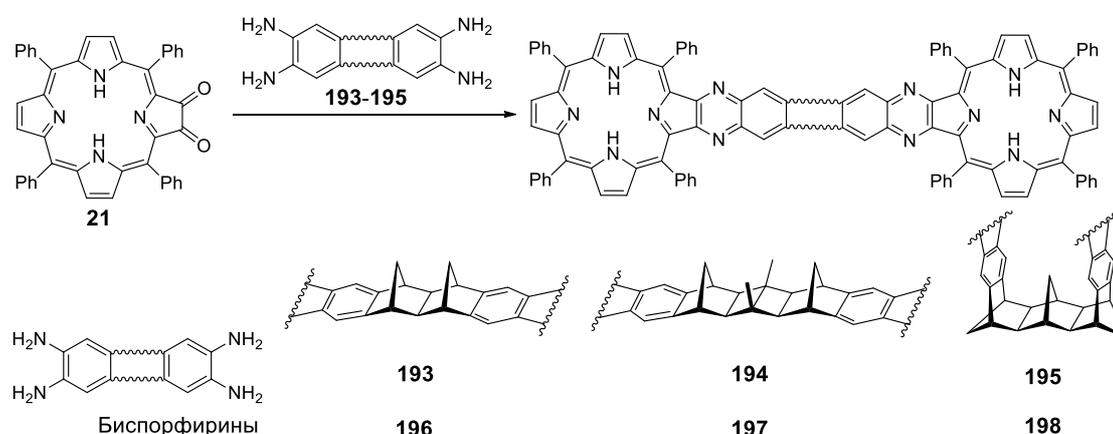


Схема 58. Синтез биспорфириновых систем **196-198**.

Порфирин-тетратиафульваленовые сопряженные системы **199** и **200** также интересны для изучения явления фотоиндуцированного переноса электрона, использования в сенсibilизированных красителями солнечных элементах, в качестве молекулярных сенсоров и переключателей. Они были получены конденсацией 2,3-диоксохлоринов **23** и **157** с тетрааминозамещенным производным тетраафульвалена **201** в кипящей уксусной кислоте (Схема 59).⁵⁰

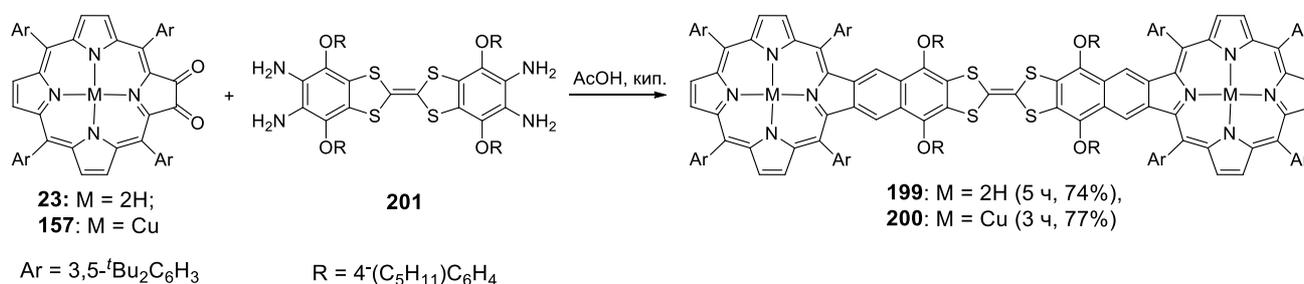


Схема 59. Синтез порфириновых димеров с тетраафульваленовым мостиком **199** и **200**.

В заключение отметим, что порфириновый тетрамер **202**, в котором все порфириновые фрагменты связаны через пиазиновые циклы, был получен в результате окислительной димеризации аминопроизводного **203** (Схема 60).⁷² Окисление соединения **203** с помощью DDQV

присутствии TFA протекает неселективно и приводит к образованию целевого соединения с низким выходом 9%. Замена TFA на дихлоруксусную кислоту позволила повысить выход этого соединения до 24%. Однако в качестве основного продукта (66%) в этих условиях образуется дион **204**, образующийся в результате реакции окисления амина **203**, которая рассматривалась выше (Рис. 3). Структура этого соединения была исследована методом РСА. Стерические особенности этой напряженной молекулы вызывают сильное искажение геометрии всех циклических фрагментов. Так, углы разворота соседних порфириновых фрагментов АВ, ВС и CD составляют 141°, 161° и 145° соответственно. Таким образом, угол между плоскостями концевых макроциклов оказывается равным 298°.

Интересно, что несмотря на значительное отклонение от идеальной плоской структуры, молекула имеет сопряженную π -систему, что приводит к уменьшению различия в энергии между ВЗМО-НСМО по сравнению с аналогичным значением в димере **148**. Такие системы также интересны для исследований в области молекулярных проводников, поскольку их электронное строение можно систематически изменять путем варьирования степени «скрученности» молекулы за счет введения различных заместителей в порфириновые макроциклы.

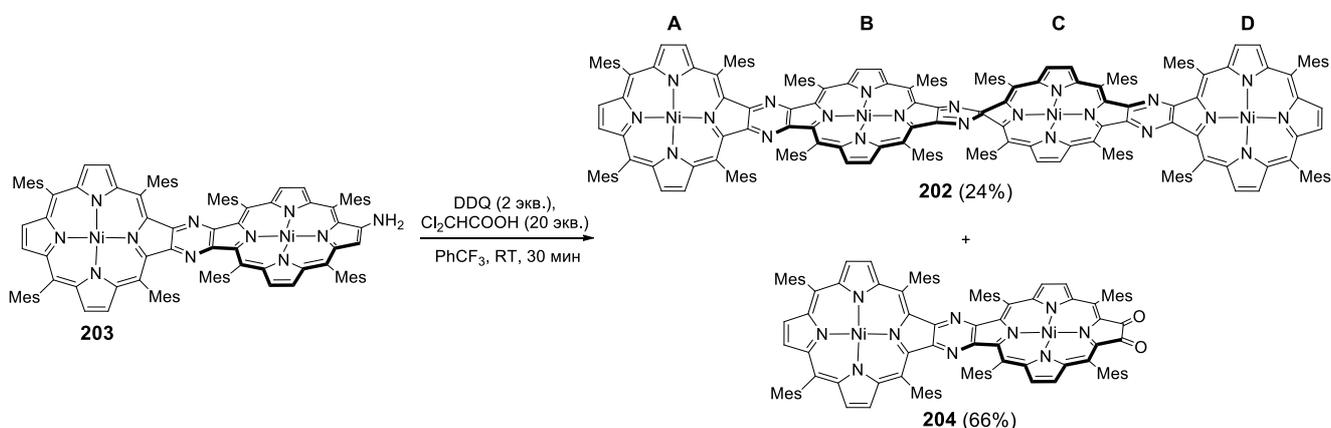


Схема 60. Синтез порфиринового тетрамера с пирозиновыми мостиками **202**.

Таким образом, в литературе описано много примеров аннелированных пиразинопорфиринов, которые чаще всего получают реакцией конденсации диоксо- или тетраоксопроизводных порфиринов с вицинальными диаминами. В результате аннелирования пиразинового цикла электронное строение порфирина сильно изменяется за счет расширения π -сопряжения. Это может быть использовано для конструирования и синтеза новых моделей природного фотосинтеза, молекулярных рецепторов и катализаторов.

1.2. Порфирины, конденсированные с имидазольным гетероциклом

Для сочленения порфиринового макроцикла с незамещенным имидазольным кольцом используется метод, разработанный группой Риштэр.⁷ Он основан на классической реакции получения бензимидазола из *орто*-фенилендиамина и муравьиной кислоты, которую обычно удается провести на граммовых количествах диамина с хорошими выходами (83-85%).⁸² Однако, конденсация диаминопорфина **205**, полученного восстановлением нитропроизводного **206**, с муравьиной кислотой в аналогичных условиях приводит к образованию имидазопорфина **207** в смеси с моно- и диформадами **208** и **209** (Схема 61). Таким образом, внутримолекулярная циклизация соединения **208** протекает параллельно с побочной реакцией повторного ацилирования, приводящей к побочному соединению **209**. Для увеличения выхода целевого продукта **207** необходимо выделение интермедиата **208**. Внутримолекулярную циклизацию этого соединения проводят при кипячении в толуоле в присутствии TFA. В этих условиях суммарный выход имидазопорфина **207** в расчете на нитропроизводное **206** составляет 48%

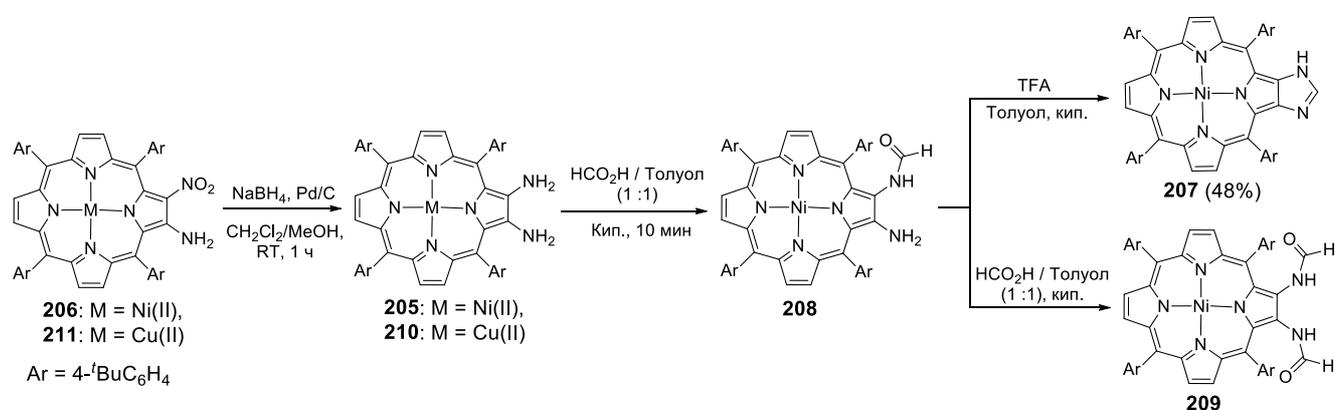


Схема 61. Двухстадийный синтез имидазопорфирината никеля(II) **207** с использованием муравьиной кислоты.

Дальнейшая оптимизация синтеза показала, что вместо муравьиной кислоты удобнее использовать ортомуравьиный эфир HC(OMe)₃.⁸ Это позволило увеличить выход целевого продукта **207** до 69% (Схема 62). Интересно, что конденсация 2,3-диаминопорфирината меди(II) **210** (Схема 61), получаемого из соединения **211**, с муравьиной кислотой или триметилортоформиатом не привела к образованию целевого продукта аннелирования.

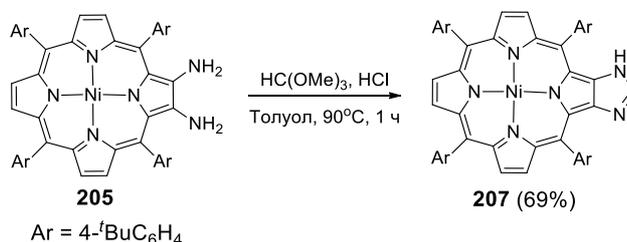


Схема 62. Синтез имидазопорфирината никеля(II) **207** с использованием триметилортоформиата.

Синтез бис(имидазо)порфиринов основан на той же последовательности реакций. Сначала получают моно-аннелированный порфирин **207** и затем, повторяя вышеописанную цепочку реакций, вводят второй имидазольный фрагмент (Схема 63).⁸³ Следует отметить, что нитрование

соединения **207** протекает неселективно с образованием изомерных нитропроизводных **209-211**, разделить которые не удастся. Только после введения amino-группы авторы смогли отделить изомеры **212** и **213**, замещенные по смежному пиррольному кольцу отношению к имидазольному циклу, от изомера **214**, содержащего заместители в противоположащем пиррольном кольце. Последующие восстановление и конденсация привели к бис(имидазо)порфиринатам никеля(II) ангулярного **215** (выход на 4 стадии 47%) и линейного строения **216** (выход на 4 стадии 22%).

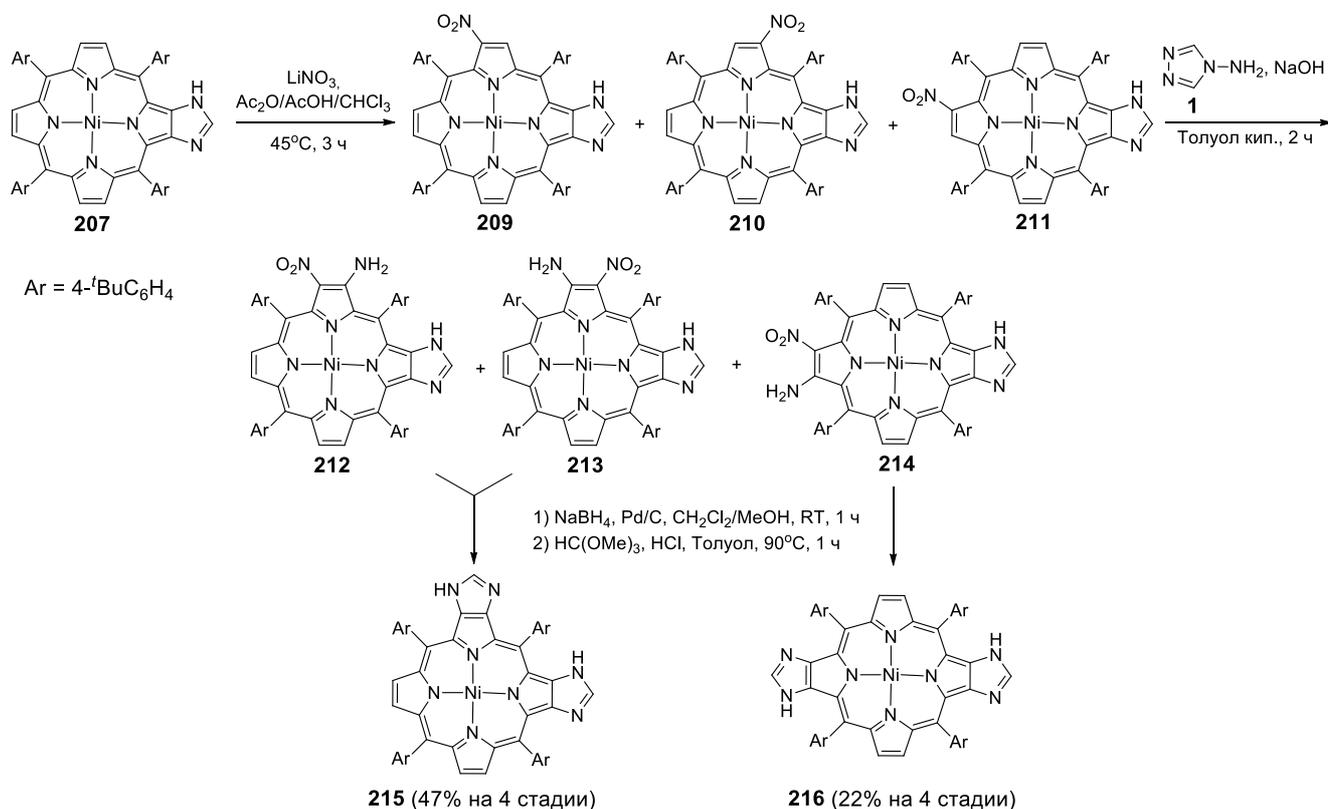
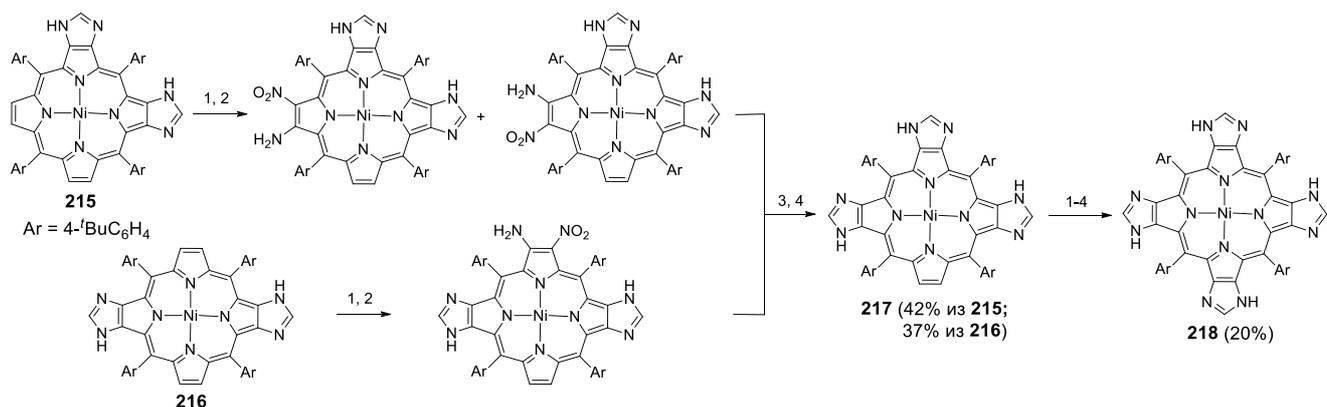


Схема 63. Синтез бис(имидазо)порфиринов никеля(II) ангулярного **215** и линейного строения **216**.

Используя аналогичную схему превращений, из изомерных бис(имидазо)порфиринов никеля(II) **215** и **216** был получен трис(имидазо)порфиринат никеля(II) **217** с выходами на 4 стадии 42% и 37%, соответственно (Схема 64). Четвертое аннелированное имидазольное кольцо также удалось ввести по этой схеме, хотя выход целевого продукта **218** в этом случае оказался ниже (20%) (Схема 64).



Условия реакций: 1) LiNO₃, Ac₂O/AcOH/CHCl₃, 45°C, 3 ч; 2) 4-Амино-4*H*-1,2,4-триазол, NaOH, толуол кип., 2 ч; 3) NaBH₄, Pd/C, CH₂Cl₂/MeOH, RT, 1 ч; 4) HC(OMe)₃, HCl, толуол, 90°C, 1 ч

Схема 64. Синтез трис- и тетракис(имидазо)порфиринов никеля(II) 217 и 218.

Незамещенный имидазопорфирин **207** был использован для получения *N*-гетероциклического карбена (NHC) **219** (Рис. 7). Для этого имидазолиевую соль **220**, полученную из порфирина **207** по реакции *N*-алкилирования (Схема 65), обрабатывали третбутилатом калия.^{7,8,84} Аналогично были получены NHC**221** и **222**.

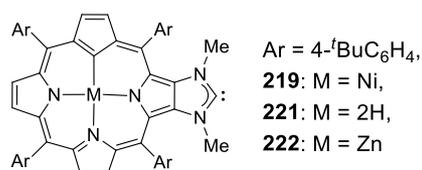


Рис. 7. Структура NHC219, 221 и 222, функционализированных порфириновым фрагментом.

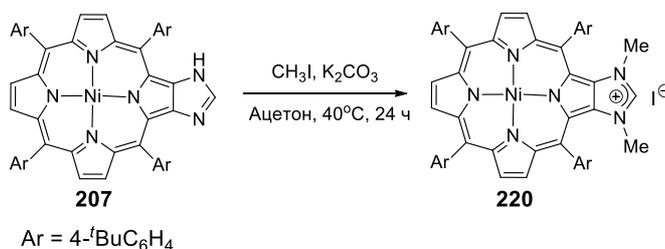


Схема 65. Синтез имидазолиевой соли 220.

Имидазолиевая соль также может быть также получена из α -диамидопорфирина **209** (Схема 66).⁸ Восстановление диамида **209** боран диметилсульфидом в ТГФ при 65°C приводит к образованию диамина **223**, который без выделения и очистки вводится в конденсацию с HC(OMe)₃ в присутствии NH₄PF₆. В результате реакции образуется соль **224**, которая была выделена с выходом 65% на две стадии (Схема 66).

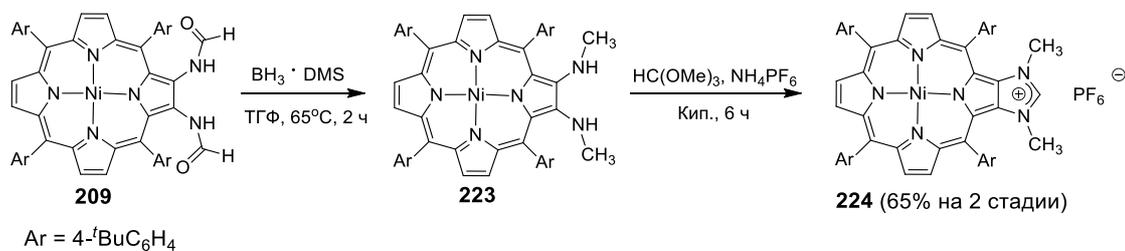
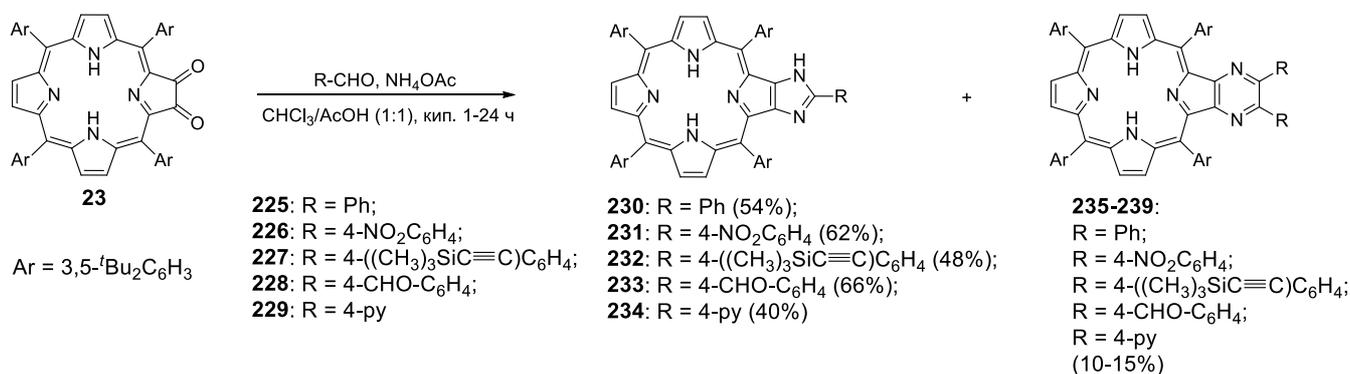


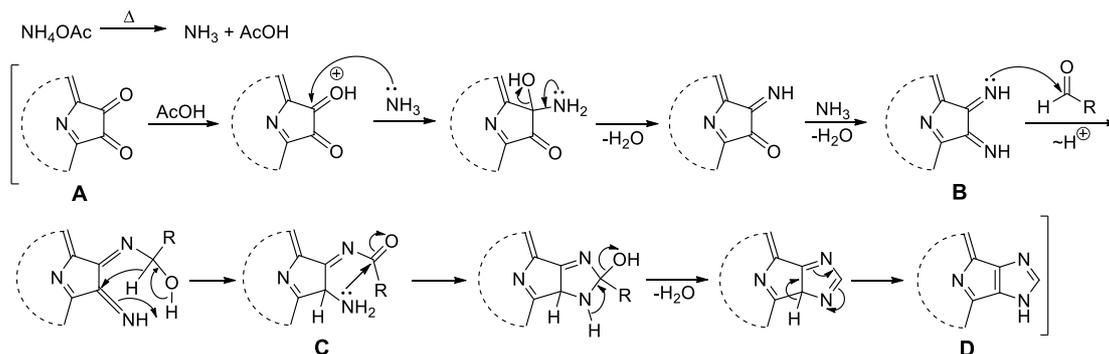
Схема 66. Синтез имидазольевой соли 224.

ННС – важный класс органических соединений, широко использующийся в металлорганической химии, катализе и в химии материалов. Карбены, функционализированные порфириновым фрагментом, привлекают большой интерес исследователей, так как в этих молекулах возможно изменение электронных свойств карбеновых лигандов и их комплексов с переходными металлами путем введения второго иона металла (Cu, Ni, Pd, Zn, Mn, Al и т.д.) в порфириновый макроцикл.^{85,86} Это было использовано для оптимизации свойств катализаторов на основе карбенов, функционализированных порфириновым макроциклом, в реакциях полимеризации L-лактида и кросс-сочетания йодбензола со стиролом.^{87,88} Кроме того изменение электронных свойств порфирин-карбеновых систем, содержащих порфириновое свободное основание, может быть осуществлено путем протонирования внутренних атомов азота.⁸⁹

Функционализированные имидазоланнелированные порфирины были синтезированы группой Кроссли⁹⁰ из α -диоксохлоринов в условиях реакции Дебуса-Радзишевского.⁹¹ Кислотно-катализируемая конденсация 2,3-диоксохлорина **23** с ароматическими альдегидами **225-229** в присутствии ацетата аммония приводит к образованию 2-арил-1*H*-имидазо[4,5-*b*]порфиринов **230-234** с выходами 40-66% (Схема 67). Независимо от используемого альдегида в качестве побочного продукта наблюдается образование пиазинопорфиринов **235-239** (10-15%). Возможный механизм реакции представлен ниже (Схема 67). На первом этапе конденсации происходит взаимодействие диона **A** с аммиаком, выделяющемся в ходе термического разложения ацетата аммония, с образованием диимина **B**, который далее вступает в реакцию с альдегидом. Внутримолекулярная циклизация продукта присоединения **C**, сопровождающаяся отщеплением молекул воды, приводит к образованию имидазольного цикла **D**.⁹²



Механизм конденсации



*Схема 67. Синтез 2-функционализированных имидазо[4,5-*b*]порфиринов.*

Полученные имидазопорфирины могут быть использованы для синтеза разнообразных порфириновых олигомеров. Например, конденсация имидазопорфирината цинка **240**, содержащего формильную группу, с диоксохлорином **241** в присутствии ацетата аммония привела к образованию биспорфирина **242**, в котором два имидазопорфириновых фрагмента соединены фениленовым мостиком (Схема 68).⁹⁰

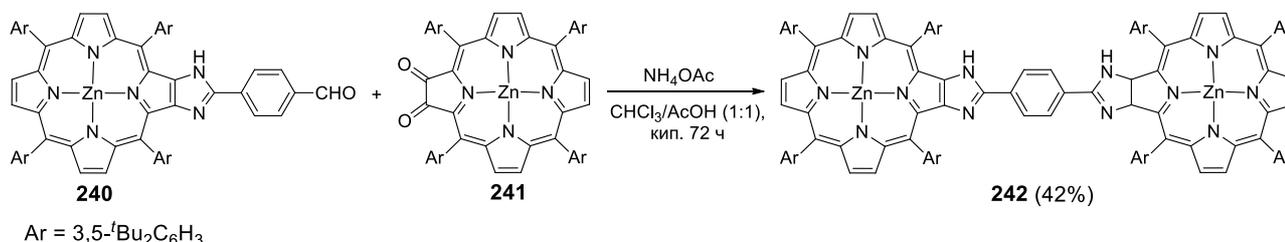


Схема 68. Синтез биспорфирина 242.

Позднее было показано, что 4-формилфенильный и 4-карбокисфенильный заместители в имидазольном кольце могут быть использованы для получения порфирин-фуллереновых диад с мостиковыми фрагментами разного размера и строения. Синтез одного из таких соединений (**243**) приведен ниже (Схема 69). Эти конъюгаты использовались для изучения явления фотоиндуцированного переноса электрона.^{93,94}

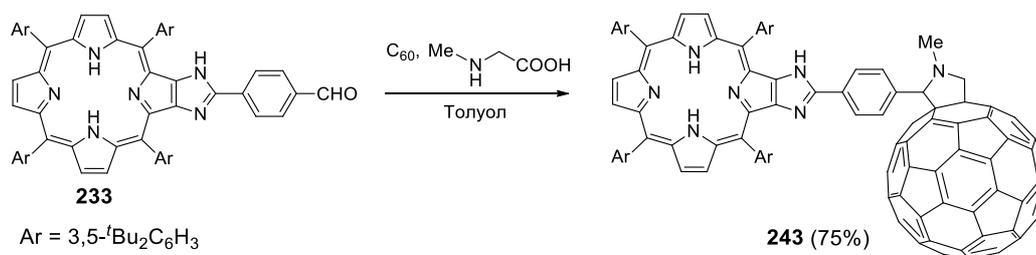


Схема 69. Синтез порфирин-фуллереновой диады **243**.

Бис(имидазо)порфирины линейного строения **244-246**, функционализированные по имидазольному циклу, были получены из 2,3,12,13-тетраоксобактериохлорина **94** в тех же условиях (Схема 70), что и моно-аннелированные порфирины **230-234**, описанные выше (Схема 67).^{90,95} В литературе упоминается и возможность получения бис(имидазо)порфиринов ангулярного строения из 2,3,7,8-тетраоксоизобактериохлоринов, однако не уточняется, какие альдегиды могут быть использованы в конденсации, и не приводятся выходы продуктов реакции и их спектральные данные.⁹⁰

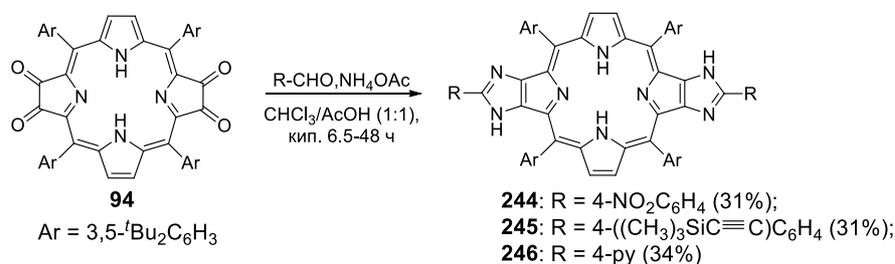


Схема 70. Синтез симметричных дизамещенных бис(имидазо)порфиринов **244-246**.

Порфирины **232** и **245** были использованы для получения соединения **247**, содержащего три порфириновых фрагмента, соединенных бутадииновыми мостиками (Схема 71).^{90,96}

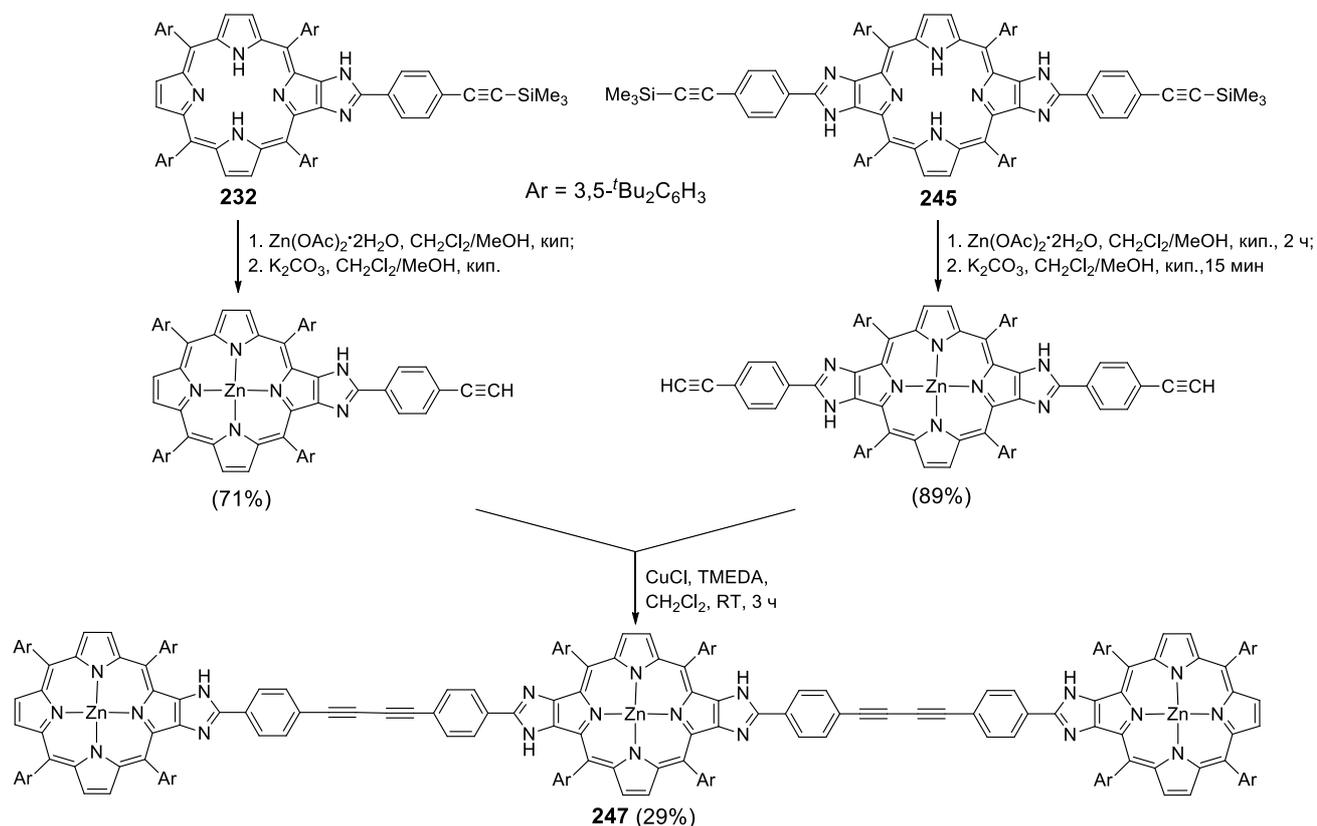


Схема 71. Синтез порфиринового тримера **247**.

Этот метод может быть использован и для введения в порфириновое кольцо двух различных функциональных групп. Так, конденсация порфиринтетраона **94** с формилферроценом (**248**) в присутствии ацетата аммония при кипячении в смеси CHCl₃/AcOH (5:1) приводит к диоксохлорину **249** (45%).⁹⁷ Комплекс цинка полученного имидазодиоксохлорина **249** в конденсации с терефталевым альдегидом (**250**) в этих же условиях был превращен в димидазопорфиринат цинка **251** с двумя различными терминальными функциональными группами (Схема 72).

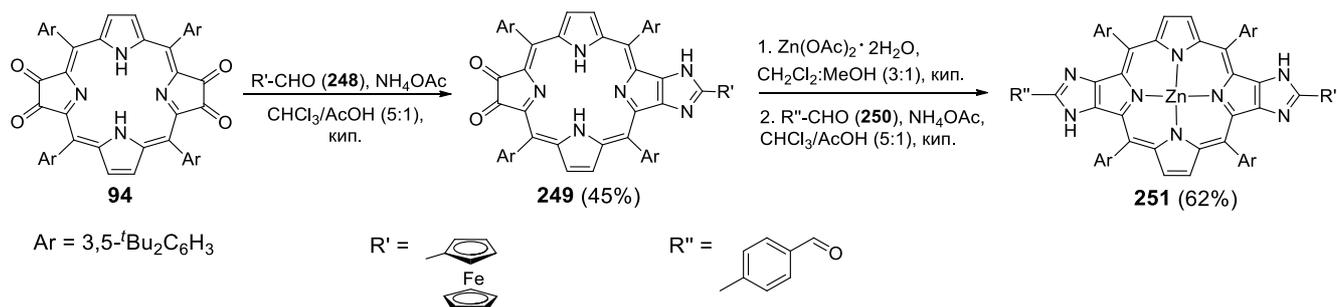


Схема 72. Синтез дизамещенного бис(имидазо)порфирината цинка линейного строения **251**.

Этот синтетический подход может быть использован для получения порфиринов, конденсированных с двумя различными гетероциклами. Так, например, описан синтез порфирина с аннелированными имидазольным и хиноксалиновым циклами **252** (Схема 73). На первом этапе проводится реакция Дебуса-Радзишевского с участием 2,3,12,13-тетраоксобактериохлорина **94** и альдегида **253**, содержащего донорную amino-группу. Продукт реакции **254** вводится в

конденсацию с диамином **109**, содержащим акцепторный заместитель. Это позволяет получить соединение **252**, содержащее два конденсированных гетероцикла, с выходом на две стадии 20%.⁹⁸

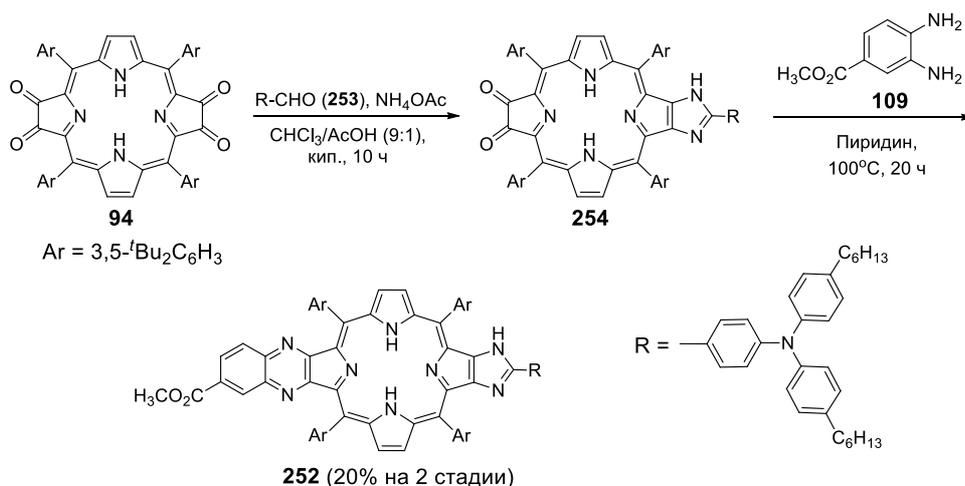


Схема 73. Синтез порфирина 252, конденсированного с двумя различными гетероциклами.

Стоит отметить, что, несмотря на достаточно низкие выходы реакций конденсации 2,3,12,13-тетраоксобактериохлорина **94**, авторы не упоминают об образовании бис(имидазо)порфирина при проведении реакции Дебуса-Радзишевского. В то же время конденсация 2,3,7,8-тетраоксоизобактериохлорина **116** дает преимущественно бис(имидазо)порфирин **255**, имеющий ангулярное строение, даже при проведении реакции с недостатком (0.8 экв) альдегида **248** (Схема 74).⁹⁹

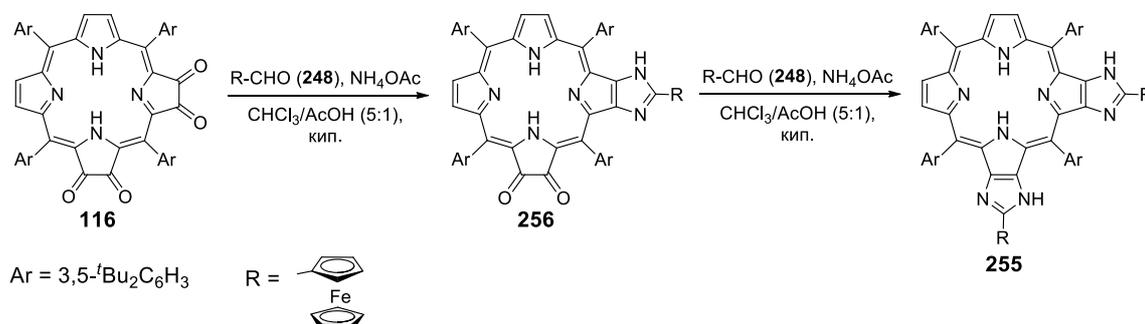


Схема 74. Синтез бис(имидазо)порфирина ангулярного строения 255.

Авторы предположили, что это объясняется стерическими особенностями ферроценового фрагмента. В аннелированном порфирине **256**, содержащем один ферроценовый фрагмент, увеличивается угол между мезо-арильным заместителем и плоскостью макроцикла. Это облегчает второй этап конденсации, так как карбонильные группы оказываются стерически более доступными.

Бис(имидазо)порфирины ангулярного строения удается получить, используя и другой синтетический подход (Схема 75). На первом этапе проводится конденсация моно-нитро-2,3-диоксохлорина **257** с ферроценальдегидом (**248**), которая приводит к образованию имидазопорфирина **258**. Его последующие восстановление и окисление дают порфириндион **259**, который в конденсации с альдегидом **250** образует бис(имидазо)порфирин ангулярного строения **260** с ферроценильной и формилфенильной терминальными группами (Схема 75). Следует отметить, что суммарный выход этого синтетического пути крайне низок, и

бис(имидазо)порфирин **260** выделяют с выходом менее 5% из расчета на порфириндион **257**. Это вероятно, связано с низкой стабильностью полупродуктов реакции, а именно амина, полученного восстановлением нитропроизводного **258** и хлорина **259**, что наблюдалось и ранее.⁶⁷

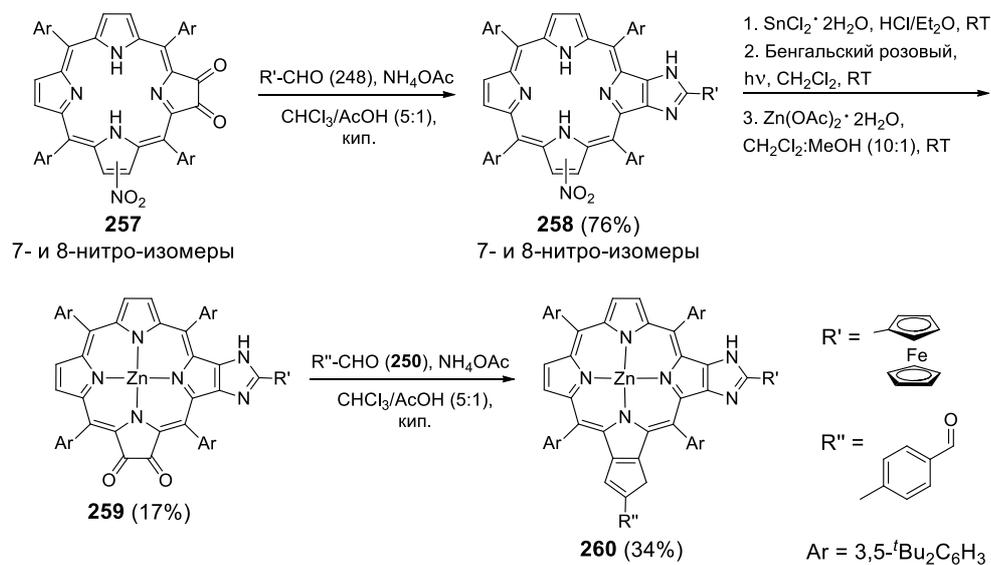


Схема 75. Синтез бис(имидазо)порфирината цинка ангулярного строения **260**.

В заключение этой части отметим, что имидазоланнелированные порфирины изучены в меньшей степени, чем пиазинаннелированные системы. Однако этот класс соединений также удобен для введения заместителей в β -положения порфиринового макроцикла и создания сложных систем на основе порфирина.

1.3. Порфирины, конденсированные с пирролом и его производными

Введение в β, β' -положения порфирина аннелированного пятичленного гетероцикла, содержащего один атом азота, может быть осуществлено несколькими способами, что позволяет варьировать положение атома азота этого гетероцикла относительно порфиринового макроцикла.

Первая попытка осуществить синтез пирроло[3,4-*b*]порфирина **261** путем внутримолекулярной циклизации γ -аминоэфира **262** с последующим восстановлением и ароматизацией не удалась, и единственным выделенным продуктом реакции был 2-формил-3-этоксикарбонилпорфирин **263** (Схема 76).¹⁰⁰

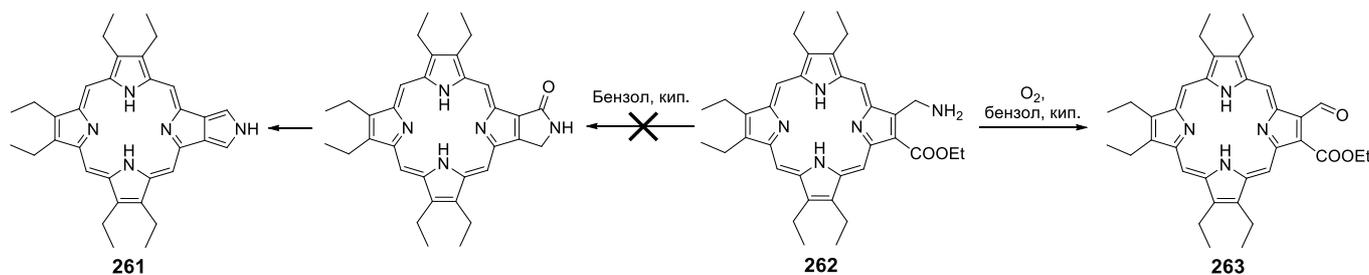


Схема 76. Стратегия синтеза пирролопорфирина **261** и побочная реакция окисления, наблюдающаяся в выбранных условиях.

Позднее пирролопорфирины удалось получить конденсацией 2-нитропорфиринов с изоцианоацетатами в условиях реакции Бартона-Зарда (Схема 77).^{101,102} Так, при кипячении 2-нитропорфирината никеля(II) **264** с этилизоцианоацетатом (**265**) в присутствии слабо нуклеофильного основания ДБУ в смеси ТГФ/изопропиловый спирт (10:1) была получена смесь пирролопорфиринов **266** и **267**. Образование преимущественно изопропилового эфира **266** объясняется протеканием побочной реакции переэтерификации. Аналогично при использовании бензилового спирта в смеси с ТГФ было получено бензиловый эфир **268**. При проведении конденсации в t -BuOH побочная реакция переэтерификации не наблюдалась даже при использовании метилизоцианоацетата (**269**), и был получен продукт **270** с выходом 38%. Нитропорфиринат меди(II) **4** реагирует аналогично комплексу никеля(II) **264**. Это позволило получить эфиры **271** и **272** по методикам, использованным для вышеописанных комплексов никеля.

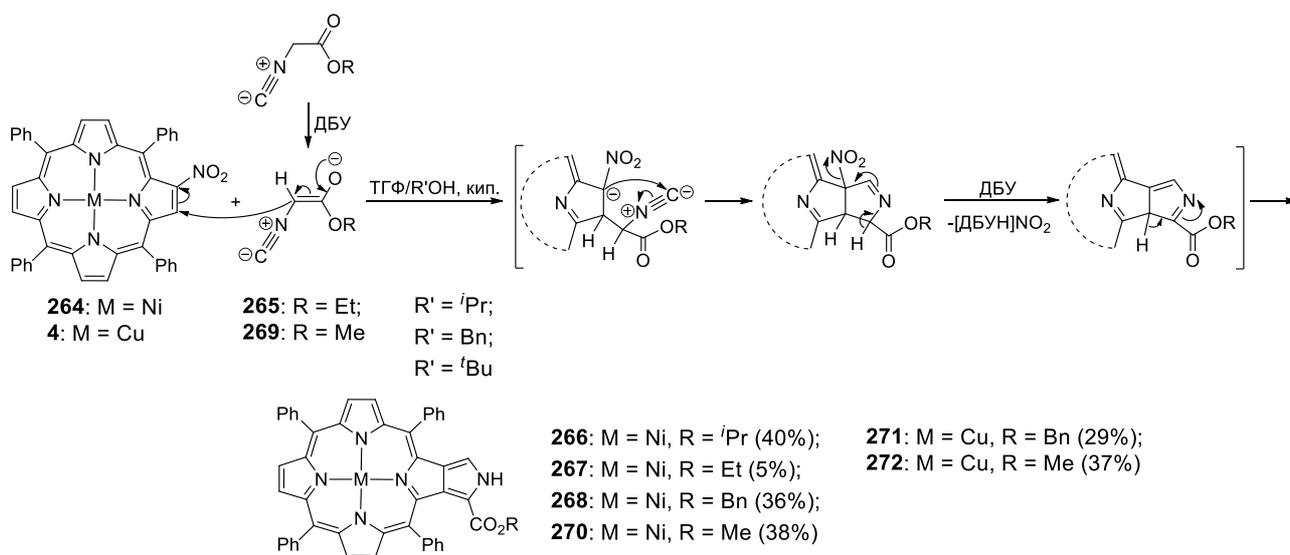


Схема 77. Конденсация 2-нитропорфиринов 264 и 4 с изоцианоацетатами с образованием металлокомплексов 2-замещенных пирролопорфиринов 266-268 и 270-272.

Попытки декарбоксилирования эфиров **266** и **270** в стандартных условиях (этиленгликоль, NaOH, 180°C) не привели к образованию пирролопорфирина **273**. Это соединение удалось получить из порфирина **270** при проведении декарбоксилирования в кипящем ДМСО в присутствии LiCl (*Схема 78*).¹⁰² В качестве побочного продукта было выделено соединение **274**, образующееся из пирроло[3,4-*b*]порфирина **273** и метилхлорида, который является побочным продуктом реакции декарбоксилирования. Было показано, что в этих условиях выходы продуктов **273/274** могут варьироваться от 40/40% до 80/0%.

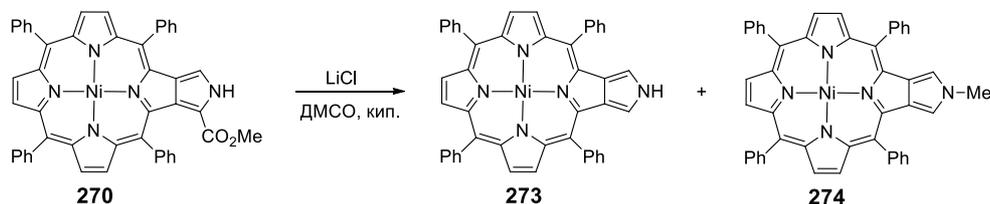


Схема 78. Синтез пирролопорфирина никеля(II) 273 из его метилоксикарбонильного производного 270.

В случае комплексов меди(II) пирролопорфирин **275** удалось получить из бензильного эфира **271**. Кипячение эфира **271** в смеси ТГФ/ЕтОН в присутствии Pd(OH)₂/С (20%) и циклогексена позволяет последовательно провести дебензилирование и декарбоксилирование количественно с образованием соединения **275** (*Схема 79*).

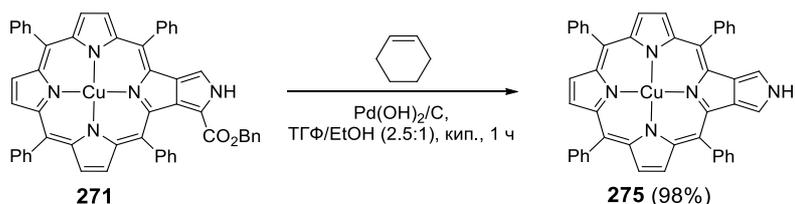


Схема 79. Синтез пирролопорфирина меди(II) 275 из его бензилоксикарбонильного производного 271.

Интересно, что природа алкильного заместителя в алкилизотиоцианоацетате влияет на направление реакции его взаимодействия с нитропорфирином. Реакция 2-нитропорфирината никеля(II) **264** с (*трет*-бутил)изоцианоацетатом (**276**) протекает неселективно и приводит к образованию целевого пирролопорфирината никеля(II) **277** в смеси с нафтохлорином **278** (19%) (Схема 80).¹⁰³

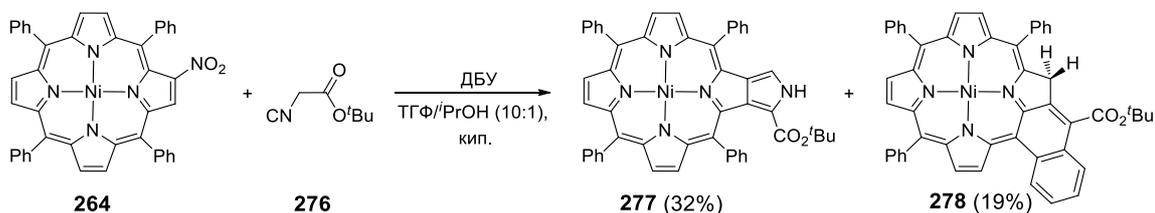


Схема 80. Конденсация 2-нитропорфирината никеля(II) **264** с (*трет*-бутил)изоцианоацетатом.

Кроме того, большое влияние на протекание реакции оказывает природа металла в исходном нитропорфирине. Так, в реакции 2-нитропорфирината цинка(II) **279** с этилизоцианоацетатом (**265**) при кипячении в смеси ТГФ/изопропиловый спирт (10:1) вместо ожидаемого пирролопорфирината был выделен циклопропаноаннелированный хлорин **280** (Схема 81). Отметим, что свободный 2-нитропорфирин в аналогичных условиях также не дал целевого продукта.

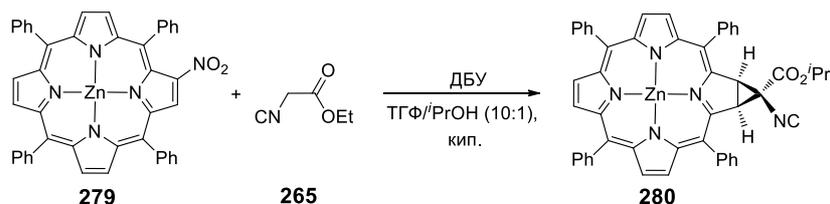


Схема 81. Конденсация 2-нитропорфирината цинка **279** с этилизоцианоацетатом (**265**).

Альтернативный метод получения пирроло[3,4-*b*]порфиринов **281** и **282** представляет собой внутримолекулярную перциклическую реакцию илидов **283** и **284**, образующихся при взаимодействии 2-формилпорфирина **285** и *N*-алкил-производных глицина **286** и **287** (Схема 82).¹⁰⁴ Следует отметить, что сам глицин в эту реакцию не вступает.

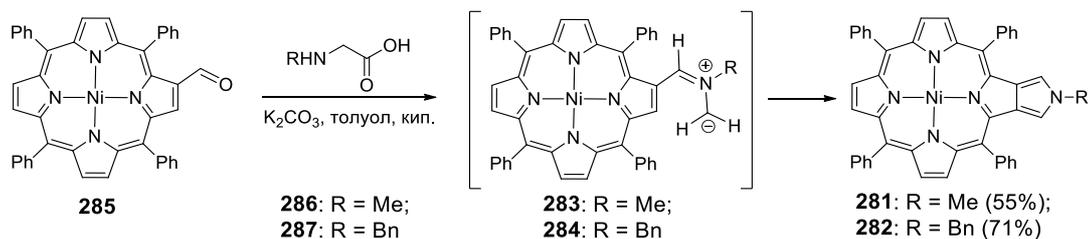
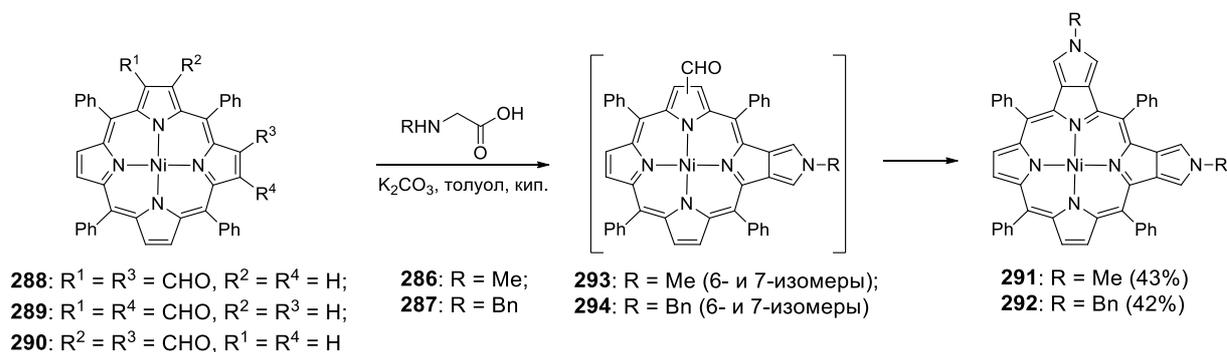


Схема 82. Синтез *N*-метил и *N*-бензилпроизводных пирролопорфирината никеля(II) **281** и **282** через образование илидов **283** и **284**.

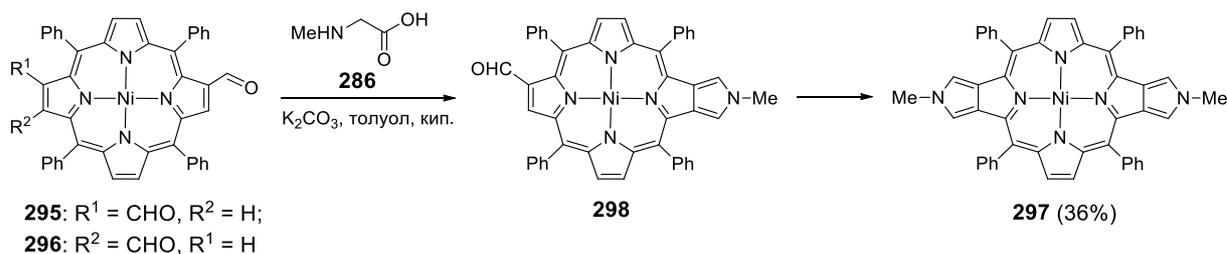
Эти условия были использованы для функционализации бисформилпорфиринатов никеля(II) **288-290**, содержащих альдегидные группы в смежных пиррольных кольцах. Изомерные порфирины **288-290** реагируют с *N*-метилглицином (**286**), давая продукт **291** с выходами 40-72%. Наибольший выход соединения **291** был получен в случае использования диформилпроизводного **289**. В реакцию может быть введена и смесь исходных диформилпорфиринатов никеля(II) **288-290**. В этом случае продукт **291** был получен с выходом 43% (Схема 83). Эта смесь изомеров

аналогично реагирует с *N*-бензилглицином (**287**), давая соединение **292** с выходом 42%. Было показано, что промежуточными соединениями в этих реакциях являются формилпирролопорфирины **293** и **294**.



*Схема 83. Синтез *N,N'*-диметил и *N,N'*-дибензилпроизводных бис(пирроло)порфирина никеля(II) ангулярного строения **291** и **292**.*

Смесь изомерных диформилпорфиринов никеля(II), содержащих альдегидные группы в противоположных пиррольных кольцах **295** и **296**, реагирует *N*-метилглицином (**286**) в этих же условиях с образованием бис(пирроло)порфирина **297** с выходом 36% (*Схема 84*). Авторы указывают, что без применения карбоната калия происходит образование только моноаннелированного продукта **298**, который может быть выделен с выходом 13%.



*Схема 84. Синтез *N,N'*-диметилпроизводного бис(пирроло)порфирина никеля(II) **297**.*

Полученные пирроло[3,4-*b*]порфирины могут быть функционализированы различными способами. Селективное формилирование пирролопорфиринов **273** и **275** позволило получить порфирины **299** и **300**, содержащие формильную группу в аннелированном пиррольном кольце. Конденсация этих соединений с 2,4-диметилпирролом (**301**) привела к образованию дипиррометенпорфиринов **302** и **303**. Соответствующее свободное основание **303** было использовано для получения диады порфирин-BODIPY **304**, в люминесцентном спектре которой наблюдается интенсивная полоса при 700 нм, что делает это соединение перспективным для использования в качестве сенсора в биологических средах (*Схема 85*).¹⁰⁵

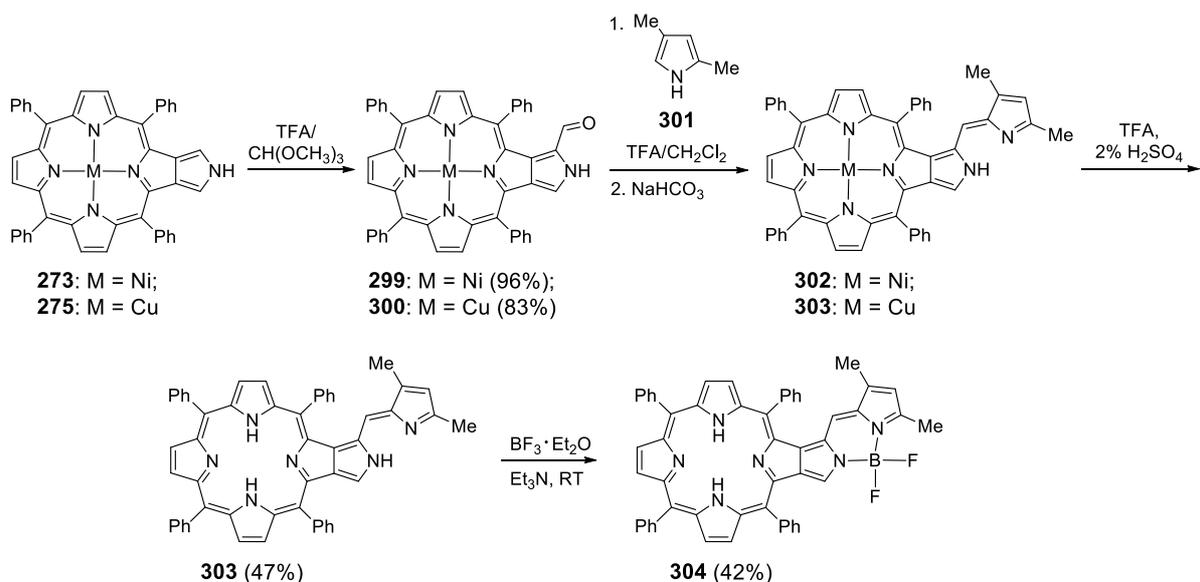


Схема 85. Функционализация пирролопорфиринов **273** и **275** и синтез диады порфирина-BODIPY**304**.

N-замещенные и незамещенные пирролопорфирины применялись в качестве диеновой компоненты реакции [4+2]-циклоприсоединения, при этом в качестве диенофилов использовались диметилацетилендикарбоксилат, ди-(2-фенилэтил)-ацетилендикарбоксилат и синглетный кислород $^1\text{O}_2$.¹⁰⁶⁻¹¹⁰ Так, например, реакция циклоприсоединения синглетного кислорода к пирролопорфиринату никеля(II)**281** приводит к образованию промежуточного соединения **305**, раскрытие диоксетанового цикла которого дает диоксопирроло[3,4-*b*]порфирин **306**. Это соединение было использовано для получения других *N*-замещенных производных **307** и **308**, а также порфирина **309**, содержащего амидную группу в β -положении порфиринового цикла (Схема 86).¹¹⁰

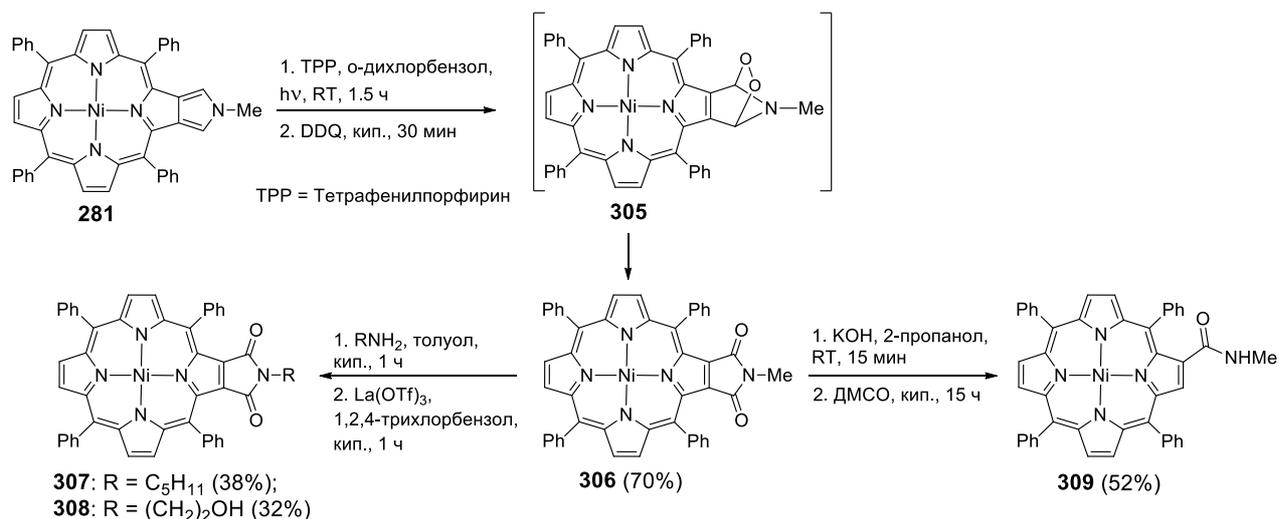


Схема 86. Синтез диоксопирролопорфирина **306** и примеры его использования в синтезе.

Индоланнелированный порфирин **310** удалось получить с хорошим выходом (65%) путем конденсации аминопорфирина **143** с 1,4-бензохиноном (**311**) при кипячении в ТГФ в присутствии каталитических количеств H_2SO_4 (Схема 87).¹¹¹ В этой реакции соединение **143** выступает в роли енамина. В результате сопряженного присоединения амина **143** к бензохинону **311** образуется

аддукт **A**, окисление которого в условиях реакции приводит к образованию промежуточного соединения **312**. Его внутримолекулярная циклизация, протекающая с отщеплением молекулы воды и последующим восстановлением соединения **B**, приводит к образованию целевого индолпорфирина **310**.

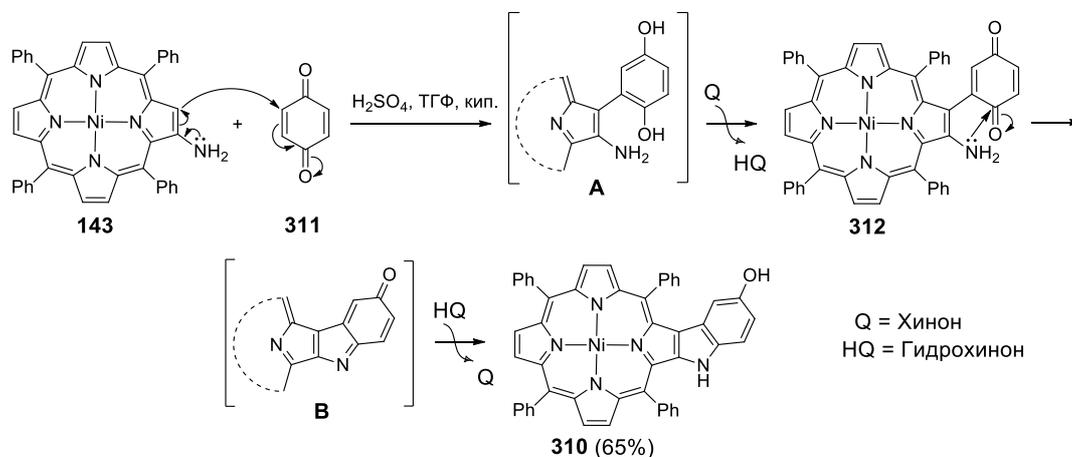


Схема 87. Синтез индолпорфирина никеля(II) **310**.

Соединение **313** было получено аналогично путем конденсации амина **143** с 1,4-нафтохиноном (**314**) (Схема 88). Первая стадия притекает по тому же механизму, что и присоединение бензохинона **311** (Схема 87), и приводит к образованию соединения **315**, внутримолекулярная циклизация которого позволяет получить целевой порфирин **313** с выходом 25%. Поскольку данная реакция проводится при комнатной температуре, полная конверсия амина **315** не достигается, и продукт **315** может быть выделен с выходом 70%.

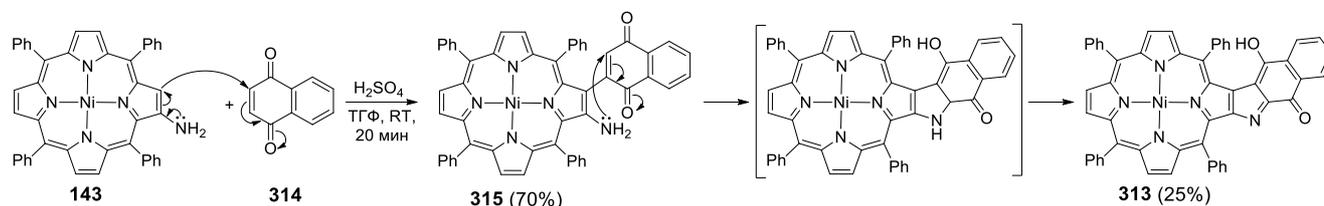


Схема 88. Реакция 2-амино-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина никеля(II) **143** с 1,4-нафтохиноном.

1.4. Порфирины, конденсированные с пиридином и его производными

Методы синтеза порфиринов, аннелированных с пиридином и его производными, из β -аминопорфирина были разработаны в группе Кавалейро.

Первый метод получения пиридо[2,3-*b*]порфиринов основан на конденсации 2-аминопорфиринов с α,β -непредельными карбонильными соединениями.¹¹² Сопряженное присоединение порфирина **143к** альдегиду **316** происходит в присутствии Pd(OAc)₂ и H₂SO₄ участием соседнего с амино-группой β -углеродного атома порфирина **143**, приводя к образованию аддукта **A**. Внутримолекулярная циклизация и последующая ароматизация этого соединения дают целевой порфирин **317** с выходом 40% (Схема 89). В пользу этого механизма говорит строение пиридопорфирина **318**, полученного из амина **143** и кетона **319**. Метильный заместитель в этом соединении находится в α -положении пиридинового кольца, что подтверждает, что реакция аминопорфирина **143** и ненасыщенных карбонильных соединений происходит как 1,4-присоединение.

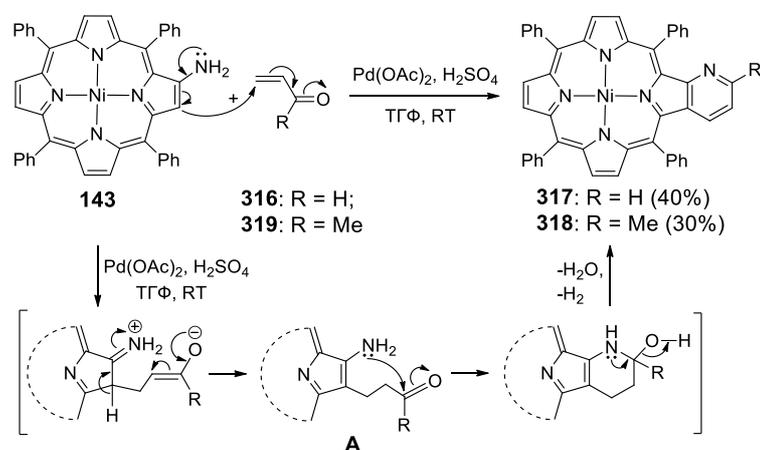


Схема 89. Синтез пиридопорфиринатов никеля(II) **317** и **318**.

Дизамещенный пиридо[2,3-*b*]порфирин **320** был получен при взаимодействии аминопорфирина **143** с избытком 3,4-дигидро-2*H*-пирана (**321**) при кипячении в хлороформе в присутствии трифлата лантана (Схема 90).¹¹³ На первом этапе реакции аминопорфирин **143** реагирует с дигидропираном **321**, давая имин **322**, который далее взаимодействуя с 3,4-дигидро-2*H*-пираном (**321**), превращается в порфирины **323** и **320**. В этих условиях может происходить раскрытие пиранового цикла в соединении **323**, что приводит к образованию спирта **324**, присоединение которого по двойной связи 3,4-дигидро-2*H*-пирана (**321**) позволяет получить пиридопорфирин **320** (Схема 90).

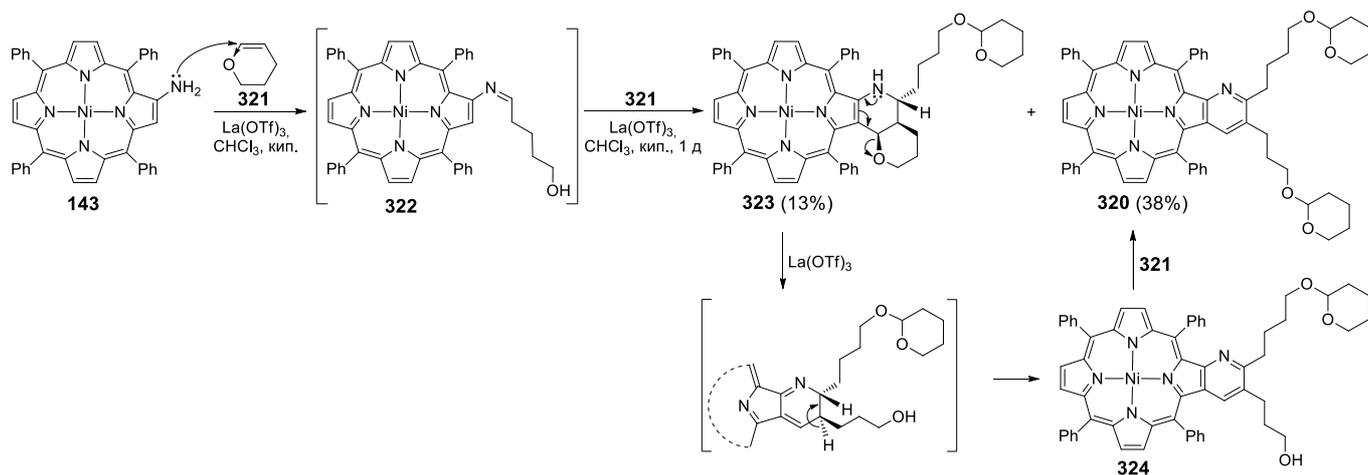


Схема 90. Синтез пиридо[2,3-*b*]порфирина никеля(II) **324** из аминокпорфирина никеля(II) **143** и 3,4-дигидро-2H-пирана (**321**).

В эту реакцию могут быть введены другие имины, которые доступны по реакции аминокпорфиринов с ароматическими альдегидами. Так, взаимодействие аминокпорфирина **143** с альдегидами **325** и **326** приводит к образованию иминов **327** и **328** соответственно, которые далее вступают в реакцию [4+2]-циклоприсоединения с дигидропираном **321** в присутствии трифлата лантана, давая порфирины **329** и **330**, соответственно. (Схема 91).¹¹⁴ Согласно вышеописанному механизму реакции (Схема 90), целевые соединения **331** и **332** образуются из порфиринов **329** и **330** в результате последовательных реакций раскрытия пиранового цикла, ароматизации и присоединения дигидропирана **321**. Следует отметить, что полной конверсии соединений **329** и **330** не удастся достичь даже после 4 сут проведения реакции. Выход этих соединений оказывается сравнимым с выходами пиридопорфиринов **331** и **332**. Интересно, что пиридопорфирины **333** и **334** могут быть получены и при обработке соединений **329** и **330** кислотами Бренстеда, например, TFA.

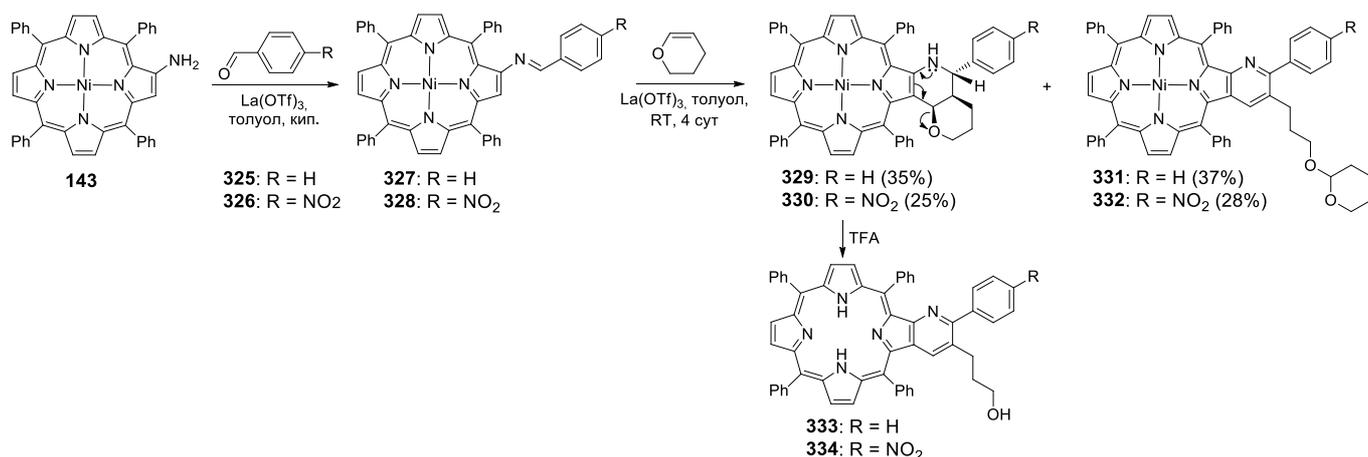


Схема 91. Синтез пиридо[2,3-*b*]порфиринов **331-334**.

Порфирин **335**, содержащий две гидроксильные группы, был получен с хорошим выходом (69%) в результате кислотного гидролиза продуктов взаимодействия аминокпорфирина **143** с дигидропираном **321** (Схема 92). Две реакции были проведены без выделения промежуточных продуктов. Аналогично были получены и порфирины **336-338** с различными мезо-арильными

заместителями (Схема 92). Использование дигидрофурана (**342**) привело к образованию соединений **343-346**, содержащих более короткие алкильные цепи.¹¹³

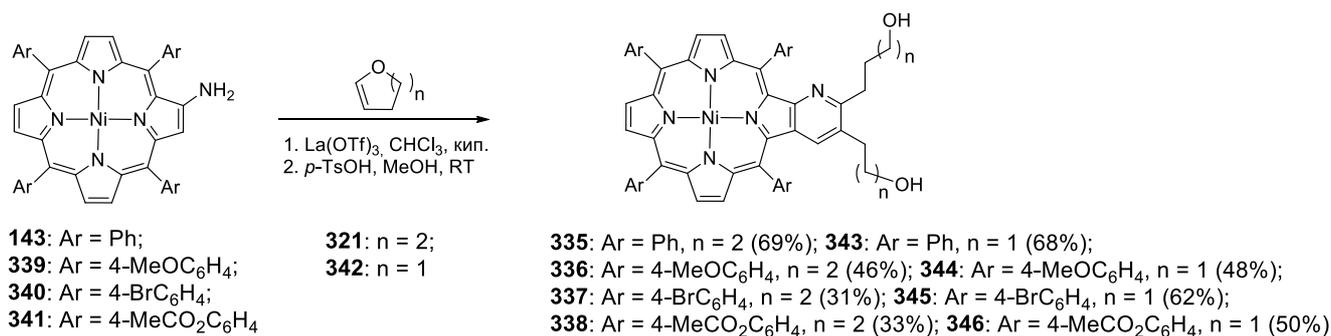


Схема 92. Синтез гидроксилалкилзамещенных пиридопорфиринов никеля(II) **335-338** и **343-346**.

Соединения **335-338** и **343-346**, содержащие реакционноспособные гидроксильные заместители, могут быть далее использованы в различных реакциях. Например, ацилирование ангидридом янтарной кислоты или хлорангидридом додекановой кислоты, приводящее к образованию соединений **347** и **348** соответственно, позволяет менять гидрофильный/липофильный баланс молекулы порфирина **343** (Схема 93), что важно в создании супрамолекулярных систем¹¹³

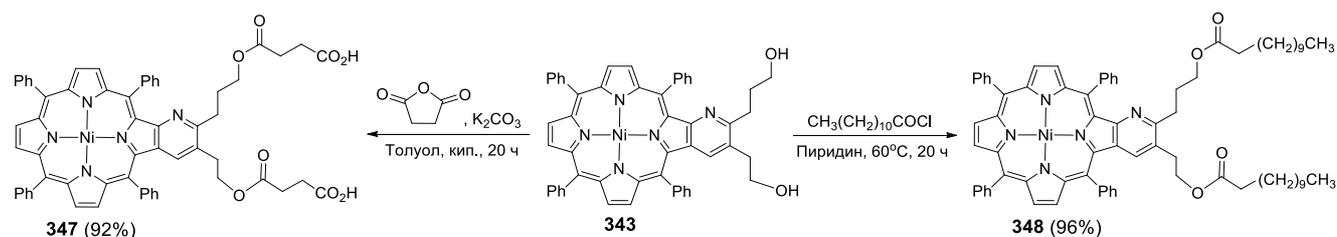


Схема 93. Функционализация пиридопорфирина никеля(II) **343**.

Порфирины, аннелированные с пиридином и их производными, были получены при взаимодействии аминпорфирина **143** с α,β -непредельными карбонильными соединениями. Сопряженное присоединение аминпорфирина никеля(II) **143** и хлорангидрида акриловой кислоты (**349**) приводит к образованию аддукта **A**, внутримолекулярная циклизация которого дает порфирин **350**, аннелированный с дигидро-2-пиридоном (Схема 94).¹¹⁵ Низкий выход целевого порфирина **350** (27%) обусловлен протеканием побочной реакции ацилирования амина **143**, в ходе которой образуется амид **351** с выходом 58%. По этой причине в случае использования стерически более затрудненного хлорангидрида коричной кислоты (**352**) образуется только амид **353** с выходом 66%.

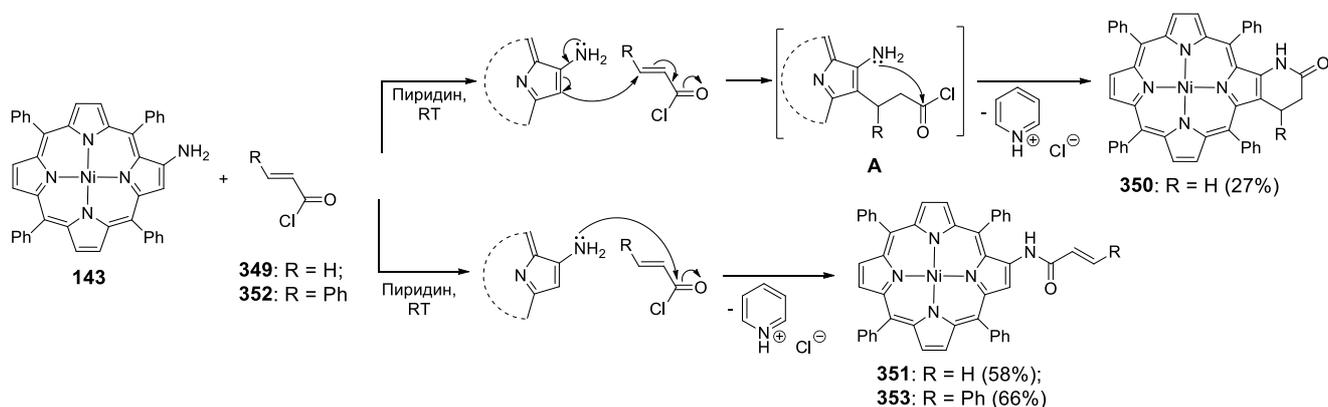


Схема 94. Взаимодействие аминопорфирина никеля(II) **143** с хлорангидами α,β -непредельных кислот.

Интересно, что порфирин **354**, аннелированный с замещенным 4-пиридоном, образуется с высоким выходом (93%) в результате двухстадийной реакции аминопорфирина **143** с диметилowym эфиром ацетилендикарбоновой кислоты (**355**) (Схема 95).¹¹⁶ Присоединение амина **143** к эфиру **355** приводит к образованию порфирина **356**, который далее подвергается внутримолекулярной циклизации в жестких условиях с образованием соединения **354**. (Схема 95).

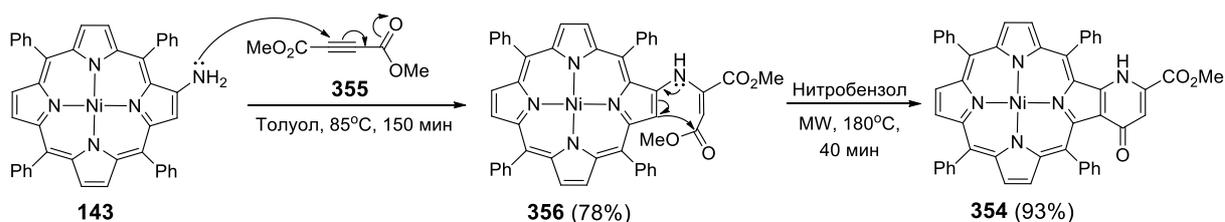


Схема 95. Взаимодействие аминопорфирина никеля(II) **143** с диметилowym эфиром ацетилендикарбоновой кислоты (**355**).

Порфирин **357**, аннелированный с 5-замещенным 4-пиридоном, был получен при взаимодействии 2-аминопорфирина никеля(II) **143** с диэтиловым эфиром этоксиметиленмалоновой кислоты (**358**) (Схема 96). Образующийся на первом этапе порфирин **359** подвергается внутримолекулярной циклизации с отщеплением молекулы спирта. При этом в качестве побочного продукта в следовых количествах был выделен порфирин **360**. Его образование было объяснено гидролизом соединения **357** и последующим декарбоксилированием образующейся кислоты.

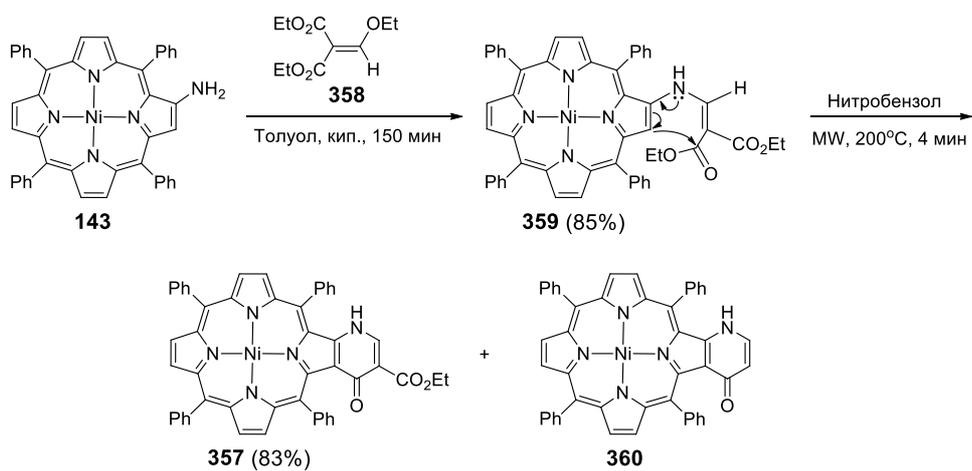


Схема 96. Взаимодействие аминопорфирина никеля(II) **143** с диэтиловым эфиром этоксиметиленмалоновой кислоты (**358**).

1.5. Порфирины, конденсированные с другими азотсодержащими гетероциклами.

Порфирин **361**, аннелированный с пиридазином, был получен по реакции конденсации диформилпорфирина **362** с гидразин сульфатом при нагревании в пиридине с выходом 78% (Схема 97).¹¹⁷



Схема 97. Синтез пиридазопорфирина **361**.

В литературе описан порфириновый аналог основания Трёгера **363**.¹¹⁸ Он был получен с высоким выходом (73%) путем кислотно-катализируемой конденсации 2-аминопорфирина **364** и формальдегида при нагревании в смеси ТГФ/EtOH (Схема 98).¹¹⁹ Аналогичный продукт **365** был также выделен с хорошим выходом (70%) и для более стерически затрудненного аминпорфирина **366** (70%).

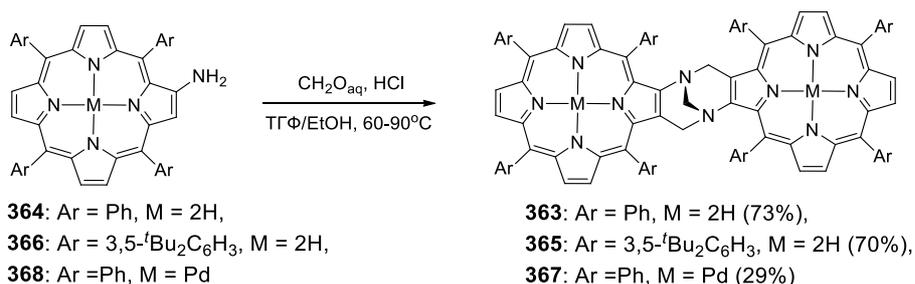


Схема 98. Синтез порфириновых аналогов основания Трёгера **363**, **365** и **367**.

Биспорфирины, содержащие основание Трёгера, являются конформационно жесткими хиральными молекулами с внутренней полостью. Они могут быть использованы для получения диметаллических комплексов, в которых ионы металла хелатированы порфириновыми макроциклами. В случае биядерного комплекса палладия **367** синтез осуществляется из 2-аминопорфирината палладия(II) **368**. Было показано, что биядерные металлокомплексы цинка(II) этой серии способны селективно связывать бидентатные молекулы: диамины¹¹⁹ и дикарбоновые кислоты.¹²⁰ Биядерный комплекс цинка(II) соединения **365** может быть использован для энантиоселективного распознавания эфиров бидентатных аминокислот.^{121,122}

Более позднее исследование показало, что при проведении реакции с комплексом никеля **143** образуется два изомера **369** и **370**, причем их соотношение сильно зависит от природы используемого растворителя и источника формальдегида (Схема 99).¹²³ Так, соединение **369** можно получить селективно при проведении реакции в 1,4-диоксане с использованием формалина. Образованию изомера **370** способствует проведение реакции аминпорфирина **143** с уротропином в хлороформе. Максимальный общий выход продуктов **369** и **370** (90%) был получен при проведении реакции в смеси ТГФ/CHCl₃ (1:99) с использованием формалина.

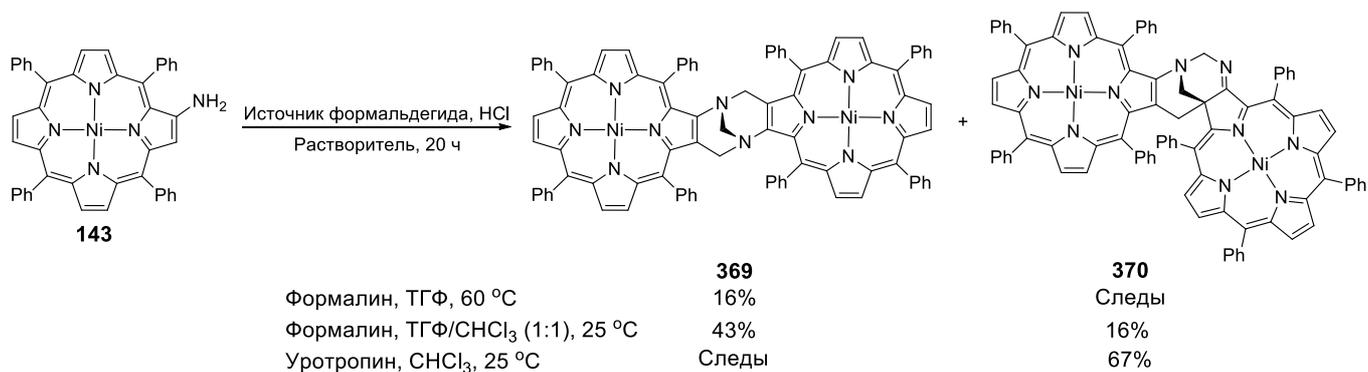


Схема 99. Конденсация аминопорфирина никеля(II) **143** с формальдегидом в различных условиях.

Также были получены порфириновые основания Трёгера, содержащие два различных порфириновых фрагмента.^{30,31,124} Например, в результате конденсации 2-аминопорфирина **366** и аминоксиноксалинопорфирина **371** с формальдегидом при нагревании в смеси ТГФ/ЭтОН в присутствии соляной кислоты и последующей реакции с ацетатом цинка(II) удалось выделить три продукта: два симметричных порфирина **372**, **373** и несимметричное соединение **374** (Схема 100). Полученные комплексы способны к аксиальному связыванию дополнительных лигандов и были использованы как селективные молекулярные рецепторы карбоновых кислот.¹²⁴ Кроме того комплекс **373** был использован для построения супрамолекулярной системы, образованной двумя молекулами соединения **373** и N^1, N^1, N^5, N^5 -тетра(3-аминопропил)-1,5-диамином в роли молекулы-гостя.¹²⁵

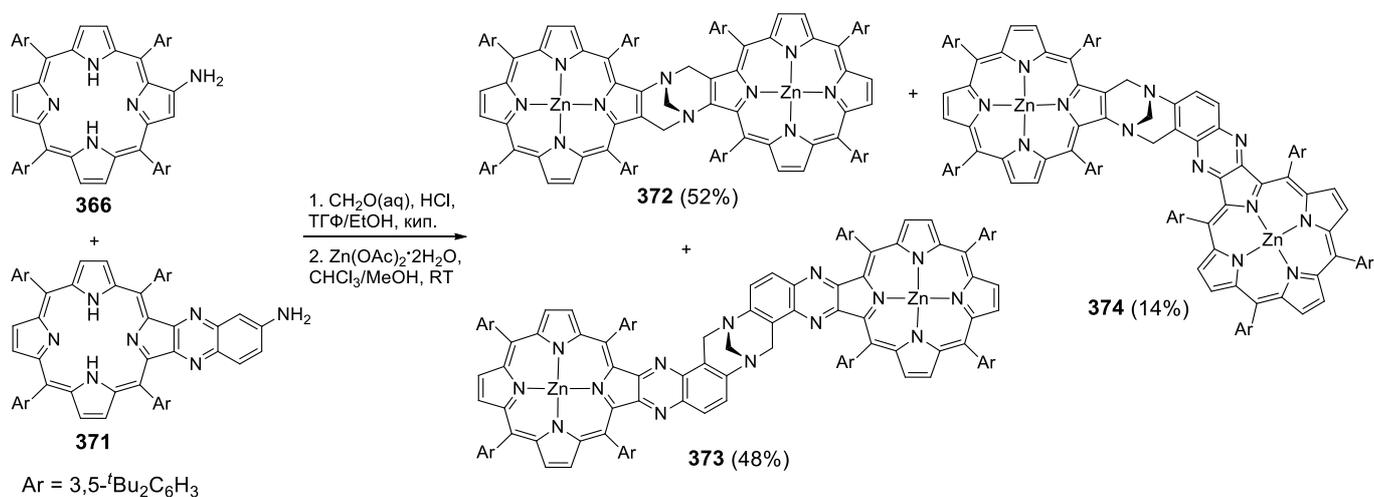
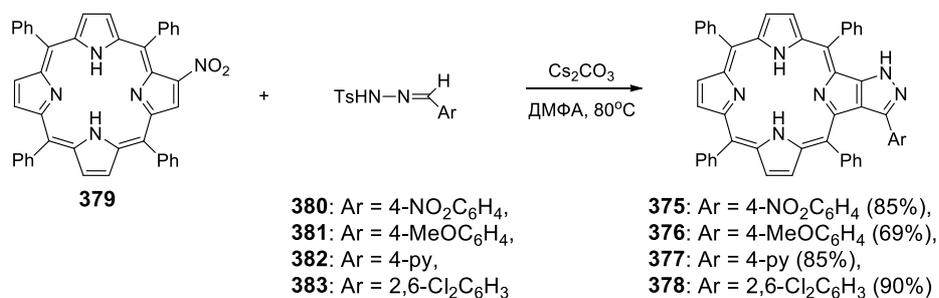


Схема 100. Конденсация аминопорфирина **366** и аминоксиноксалинопорфирина **371** в присутствии формальдегида.

Серия 3-арилзамещенных пиразоло[4,5-*b*]порфиринов **375-378** была получена при взаимодействии 2-нитро-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (**379**) с тозилгидразонами **380-383** в присутствии карбоната цезия в ДМФА при 80 °С (Схема 101).¹²⁶ Образование продуктов такого строения объясняется тем, что после присоединения к 2-нитропорфиру диазосоединения **B**, образующегося в результате реакции между тозилгидразоном **A** и Cs₂CO₃, происходит отщепление молекулы азотистой кислоты, которое сопровождается 1,3-протонным сдвигом (Схема 101).



Механизм реакции:

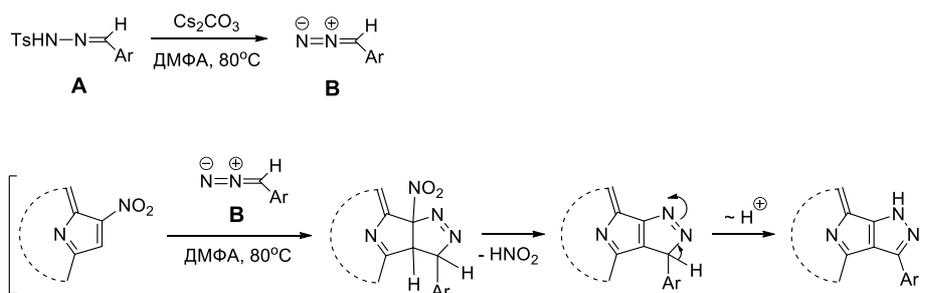
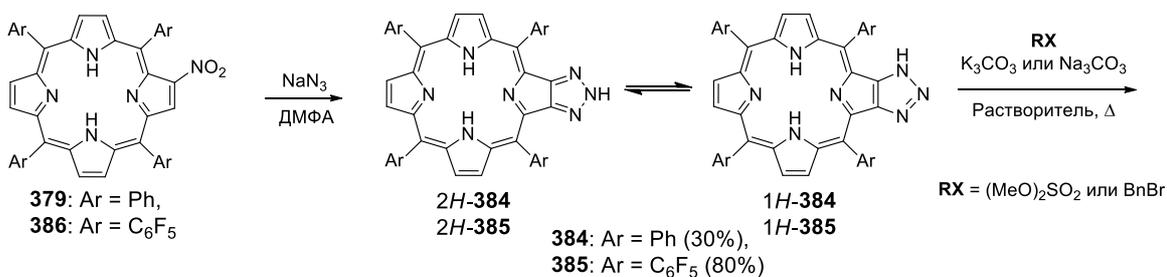


Схема 101. Синтез 3-арилзамещенных пиразоло[4,5-*b*]порфиринов **375-378**.

Триазолопорфирины **384** и **385** были получены по общей методике синтеза 1,2,3-триазолов с использованием 2-нитропорфиринов **379** и **386** в роли нитроалкена.¹²⁷ Так взаимодействие нитропорфирина **379** с азидом натрия в ДМФА при 80°C через 2 сут привело к образованию триазолопорфирина **384** с выходом 30%. Более активный 5,10,15,20-тетракис(пентафторфенил)порфирин (**386**) реагирует с азидом натрия при комнатной температуре и уже за 1.5 ч приводит к образованию триазолопорфирина **385** с выходом 80% (Схема 102). Следует отметить, что эти соединения существуют в растворе в виде смеси двух таутомеров (1*H* и 2*H*).



R	Растворитель	Ar = Ph		Ar = C ₆ F ₅	
		2H-387	2H-388	1H-387	1H-388
CH ₃	Ацетон	(59%)	(80%)	(34%)	(10%)
CH ₃	Толуол	(15%)	(55%)	(62%)	(40%)
CH ₂ C ₆ H ₅	DMF	2H-389	2H-390	1H-389	1H-390
		(72%)	(90%)	(13%)	(Следы)

Схема 102. Синтез и алкилирование триазолопорфиринов **384** и **385**.

Авторы показали, что полученные триазолопорфирины могут быть алкилированы с помощью диметилсульфата и бензилбромида (Схема 102). При этом образуются смеси изомерных *N*-метил- и *N*-бензилпроизводных **387**, **388** и **389**, **390** соответственно. Интересно, что соотношение изомеров в каждой из этих смесей сильно зависит от природы растворителя, использованного для проведения реакции. При проведении метилирования в ацетоне преимущественно образуются *2N*-изомеры, тогда как реакция в менее полярном растворителе, толуоле, приводит преимущественно к образованию несимметричных *1N*-производных. В реакции бензилирования изомер **2H-390** образуется с выходом 90%. *N*-Арилирование полученных триазолов с помощью двукратного избытка тетраис(пентафторфенил)порфирина привело к образованию димеров **391** и **392** (Схема 103), а при использовании 5 экв. тетраис(пентафторфенил)порфирина триазолопорфирин **384** был превращен в пентамер **393** (Рис. 8).

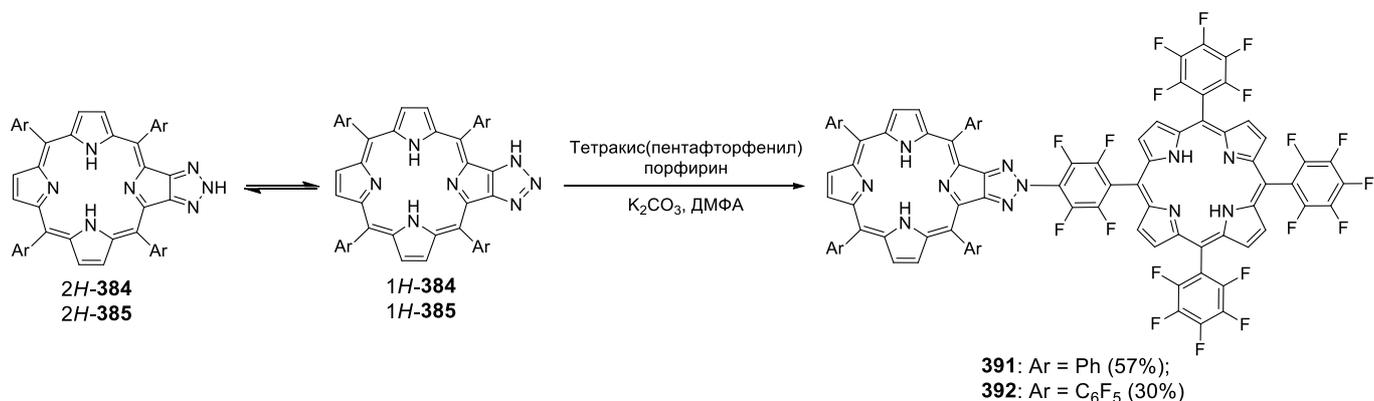
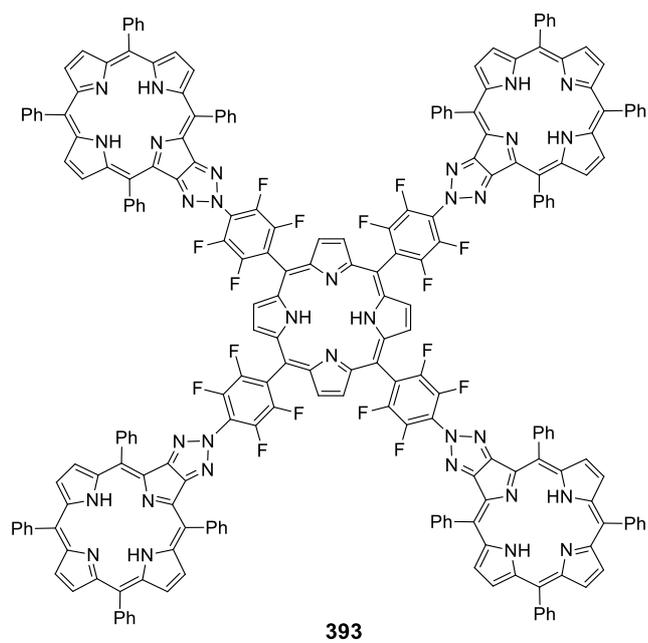


Схема 103. Арилирование соединений **384** и **385** тетраис(пентафторфенил)порфирином.



*Рис. 8. Структура порфиринового пентамера **393**, полученного арилированием триазолопорфирина **384** избытком тетраис(пентафторфенил)порфирина.*

1.6. Порфирины, конденсированные с серосодержащими гетероциклами

Примеры порфиринов, конденсированных с серосодержащими гетероциклами малочисленны. Синтез порфирина **394**, аннелированного с двумя гетероциклами, производными дитиана, был осуществлен путем нуклеофильного замещения четырех атомов брома, расположенных в противоположащих пиррольных кольцах порфирина **395**, дианионом *орто*-бензолдитиола (**396**) в ДМФА при комнатной температуре (Схема 104).²⁵

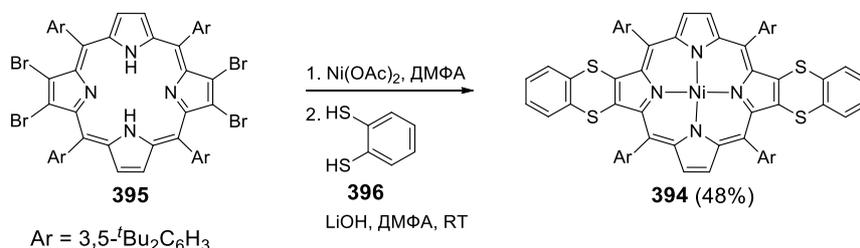


Схема 104. Синтез порфирината никеля(II) **394**.

В литературе описан один пример получения конденсированной порфирин-тиофеновой системы **397** (Схема 105).¹²⁸ В качестве исходного соединения для получения этого порфирина был взят 2-нитропорфирин **379**, который может проявлять свойства, типичные для нитроалкена. При взаимодействии порфирина **379** с 1,4-дитиан-2,5-диолом (**398**) в присутствии основания была получена смесь изомерных тетрагидротиофеносочлененных хлоринов *цис*-**399** и *транс*-**399** (Схема 105). Максимальный суммарный выход изомеров **399** был получен при использовании Et₃N (2 экв.) в качестве основания и проведении реакции в CH₂Cl₂ при комнатной температуре в течение 12 ч.

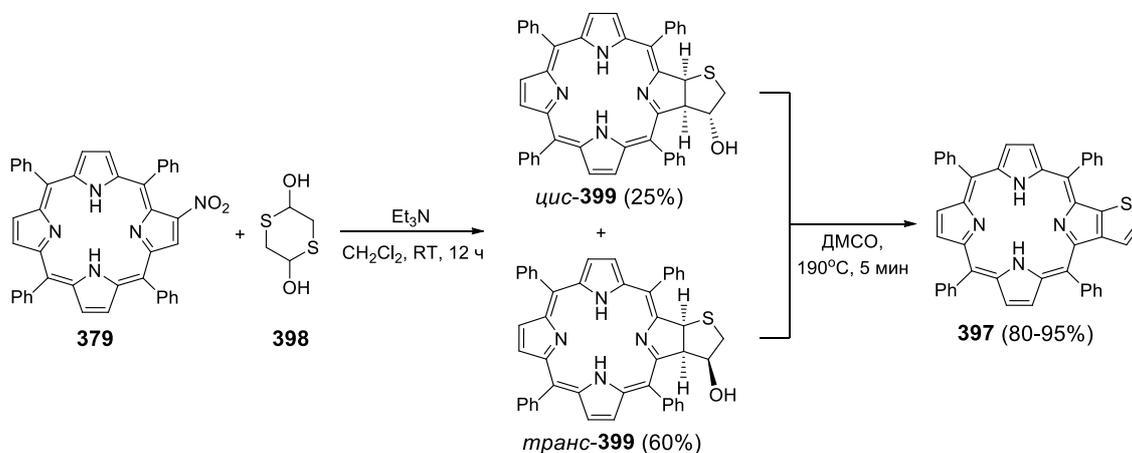


Схема 105. Синтез тиофенопорфирина **397**.

При этом варьируя условия реакции, можно практически полностью подавить образование одного из изомеров. Так, применение ДБУ в качестве основания приводит к образованию преимущественно *цис*-изомера (40%) уже через 10 мин проведения реакции. Использование десятикратного избытка Et₃N, напротив, способствует образованию *транс*-изомера (70%). Оба изомера могут быть легко превращены в тиофенопорфирин **397** путем дегидрирования и ароматизации при нагревании в ДМСО при 190 °С в течение 5 мин (Схема 105).

Тетрабензотиофенопорфирин **400** был получен не путем модификации порфиринового макроцикла, а с помощью конденсации предварительно полученного пиррола, аннелированного с

бензотиофеном (Схема 106).¹²⁹ Согласно этому методу этилоксикарбонилзамещенный пиррол **401** восстанавливали алюмогидридом лития в ТГФ. Затем проводили макроциклическую конденсацию полученного спирта в CHCl_3 при комнатной температуре в присутствии монтмориллонита К-10 и последующее окисление образовавшегося порфириногена с помощью хлоранила. Целевое соединение **400** было получено с выходом 20%. Авторы отмечают, что, несмотря на возможный скрэмблинг (получение изомеров, различающихся взаимной ориентацией атомов серы) в условиях реакции изомерные продукты образовались в крайне малых количествах, и это позволило выделить соединение **400** в чистом виде.

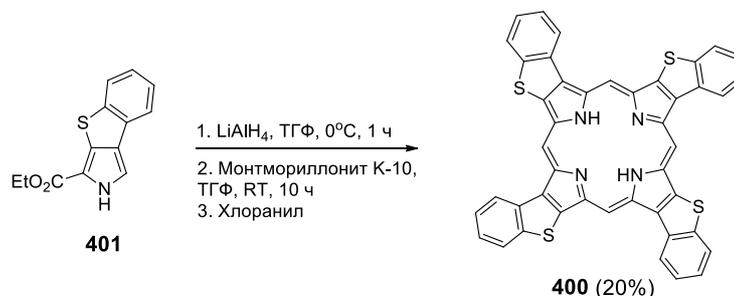


Схема 106. Синтез тетрабензотиофенопорфирина **398**.

Синтез порфиринов, аннелированных с сульфоленом и тетраафульваленом, как и в случае описанного выше тетрабензотиофенопорфирина **400**, основан на конденсации предварительно полученных предшественников – производных пиррола, аннелированных с соответствующими S-гетероциклами. Таким образом, задача получения систем порфирин-сульфолен и порфирин-тетраафульвален заданной структуры сводится к разработке методов синтеза предшественников определенного строения и оптимизации условий конденсации этих соединений, для чего могут быть использованы дополнительные строительные блоки. Однако оба этих аспекта не будут рассматриваться в данном обзоре. Мы остановимся только на вопросах, связанных с последним этапом, а именно, макроциклизацией, приводящей к образованию порфиринового цикла.

Получение тетрааннелированных порфиринов осуществить достаточно просто, поскольку молекулярные предшественники имеют относительно простое строение, набор компонентов реакции минимален, и продукт образуется с высокой селективностью. Так, конденсация сульфоленопиррола **402** с альдегидом **403** в присутствии триэтилортоацетата и $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ в CH_2Cl_2 при комнатной температуре и последующее окисление порфириногена с помощью хлоранила привели к порфирину **404** (Схема 107).^{130,131}

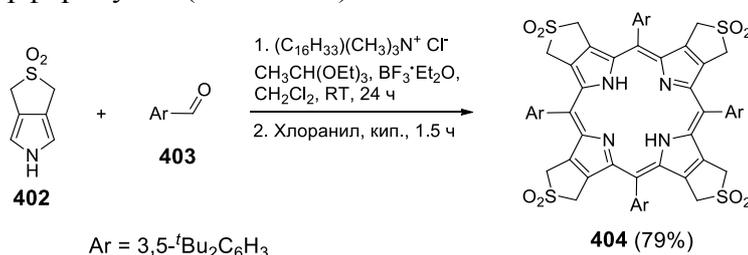


Схема 107. Синтез тетрасульфоленопорфирина **404**.

Используя эту стратегию синтеза, были получены и тетракис(тетраафульвален)аннелированные порфирины.^{132–134} Например, при взаимодействии пирролотетраафульвалена **405** с формальдегидом или бензальдегидом в ТГФ при комнатной температуре в присутствии TsOH были выделены соответствующие порфириногены, окисление которых с помощью DDQ привело к образованию порфиринов **406** и **407** (Схема 108). Соединение

406 было также получено путем конденсации гидроксиметилпиррола **408** с последующим окислением образующегося порфириногена.

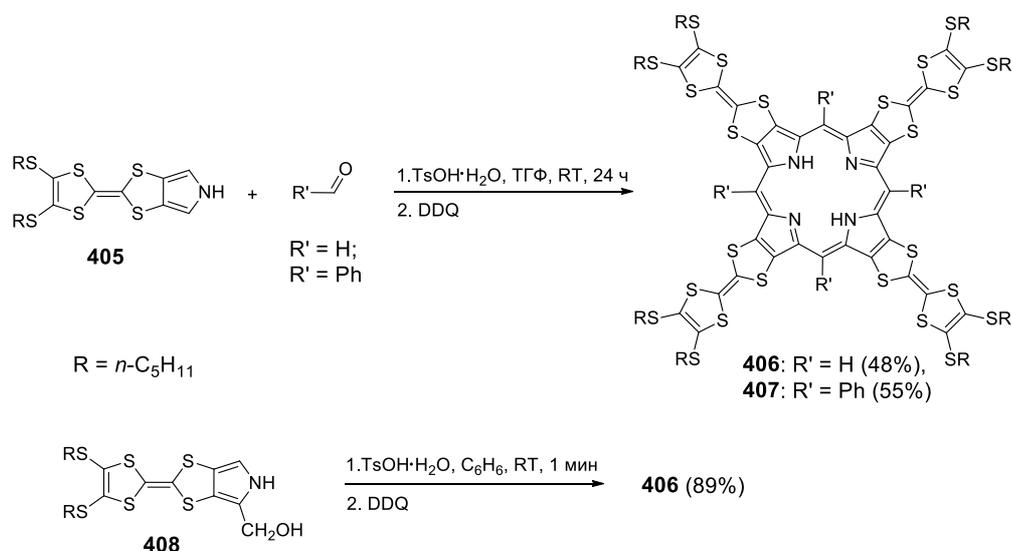


Схема 108. Синтез тетракис(тетратиафульвалено)порфиринов **406** и **407**.

При использовании смеси пиррольных производных макроциклизация проходит неселективно. Так в конденсации пентафторбенальдегида со смесью пирролаи пирролотетратиафульвалена**409** в стандартных условиях ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, CH_2Cl_2 , DDQ) образуются пять продуктов: моно-, бис-, трис-, тетракис-аннелированные порфирины и тетракис(пентафторфенил)порфирин **410-414** (Схема109), которые были разделены с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии, совмещенной с эксклюзионной хроматографией.¹³⁵ Соотношение этих соединений зависит от отношения взятых в реакцию пирролов. При введении в реакцию пиррола и пирролотетратиафульвалена **409** в отношении 1:3 моно-аннелированный порфирин **410** был получен в качестве основного продукта (5%). Молярное отношение пирролов 1:1 позволило выделить преимущественно бис- и трис-аннелированные продукты**411** и **412** с выходами 3% и 1%, соответственно. Интересно, что из двух возможных региоизомеров порфирина**411**образуется только один, имеющий ангулярное строение.

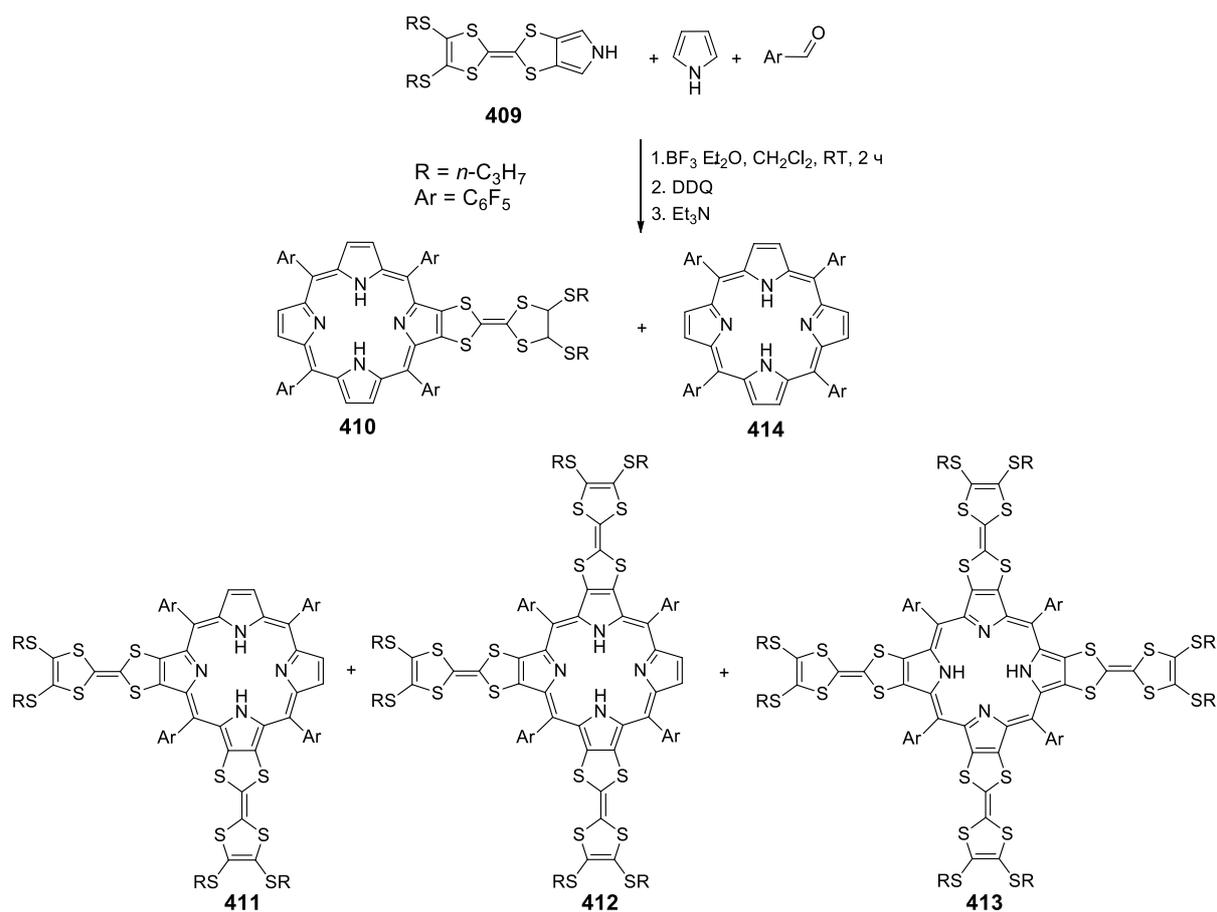


Схема 109. Макроциклизация пиррола, пирролотетратиафульвалена **411** и пентафторбензальдегида.

Линейные бис(тетратиафульвалено)порфирины могут быть получены двумя способами.¹³³ Первый метод заключается в конденсации дигидроксипиррола **415** и пирролотетратиафульвалена **405** в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ в CH_2Cl_2 при комнатной температуре и последующем окислении полученного макроцикла с помощью DDQ с образованием порфирина **416** (Схема 110).

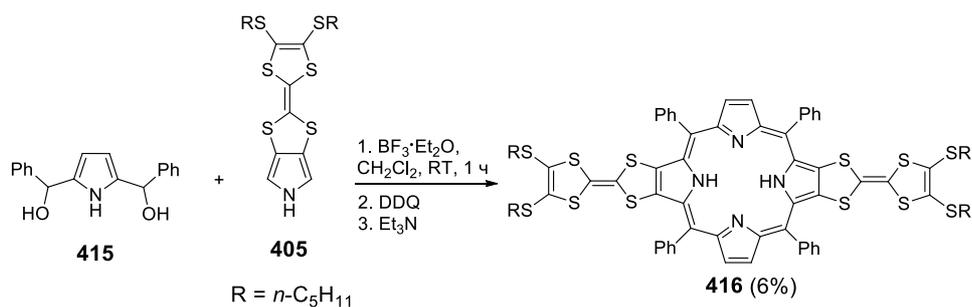


Схема 110. Синтез бис(тетратиафульвалено)порфирина **416**.

Однако более эффективно такие соединения могут быть получены с использованием "3+1" подхода.⁴ Так, взаимодействие трипиррометана **417** и дигидроксипроизводного пиррола **418** в

⁴ Здесь и далее используется терминология, принятая в области порфиринов, и цифры в названиях синтетических подходов означают число пиррольных циклов в реагентах, участвующих в реакции макроциклизации.

присутствии TFA в CH₂Cl₂ при комнатной температуре и последующее окисление порфириногена позволяют получить бисаннелированный порфирин **419** с выходом 13% (Схема 111).

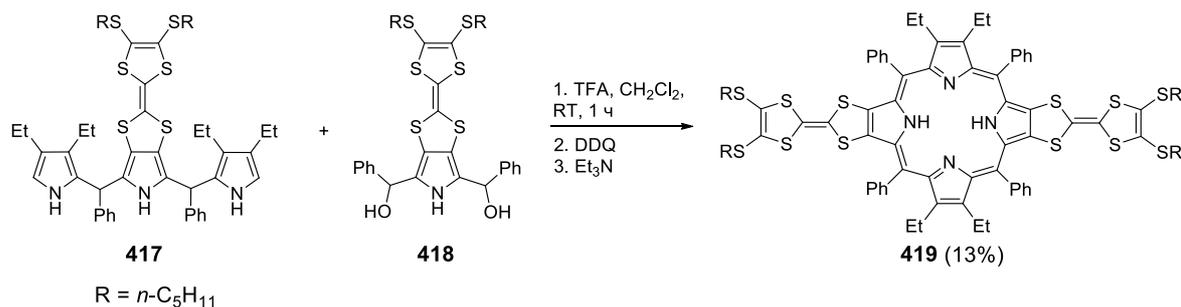


Схема 111. Синтез соединения **419**.

Также согласно "3+1" методу из сульфонопиррола **420** и трипиррана **421** или **422** были получены с хорошим выходом дисульфонопорфирины **423** и **424** линейного строения, имеющие два различных заместителя в каждом из двух неаннелированных пиррольных циклов (Схема 112).¹³⁶

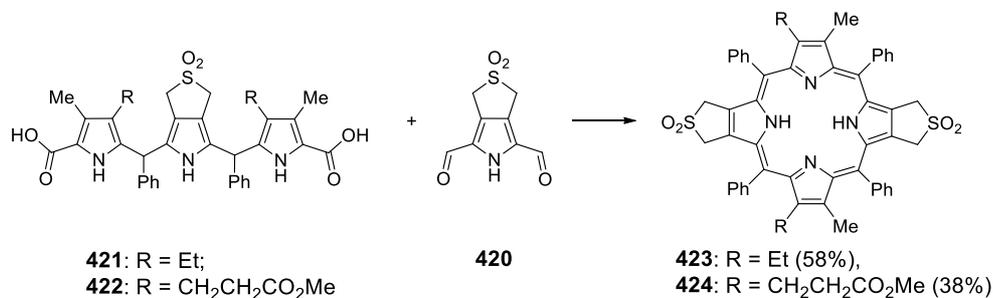


Схема 112. Синтез линейных бис(сульфоно)порфиринов **423** и **424**.

Для получения порфирина ангулярного строения **425** был использован "2+2" синтетический путь. Циклизация дипиррометана **426**, содержащего два аннелированных сульфононовых фрагмента, и дипиррометана **427** в дихлорметане в присутствии TFA дает порфирин **425** с выходом 15% (Схема 113).¹³⁶

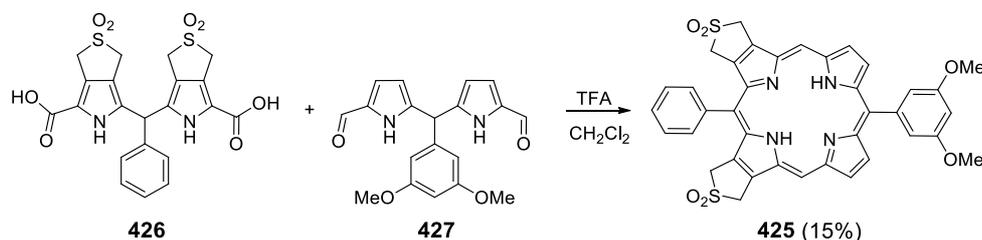


Схема 113. Синтез ангулярного бис(сульфоно)порфирина **425**.

Синтез порфиринов, конденсированных с одним тетрагидрофульваленовым фрагментом, может быть осуществлен двумя способами. Первый способ заключается в кислотно-катализируемой конденсации эквимольных количеств трипиррометана **428** и пиррола **405** и двух эквивалентов альдегида **429**.¹³³ Последующее окисление образовавшегося порфириногена позволило получить порфирин **430** с выходом 7% (Схема 114).

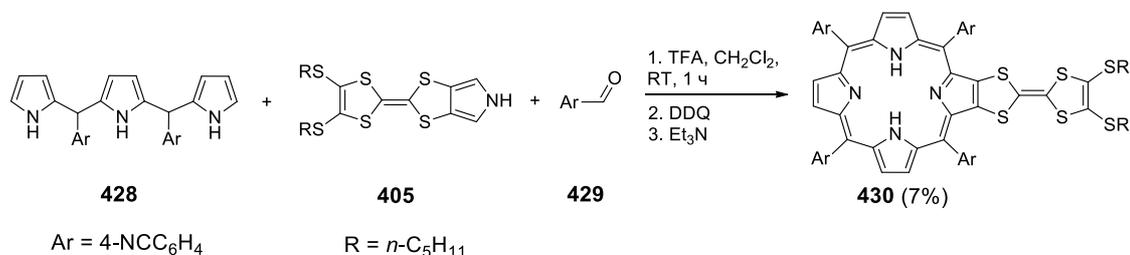


Схема 114. Синтез соединения **430**.

Альтернативный способ получения таких соединений представляет собой макроциклизацию по "3+1" пути. Так, конденсация трипиррана **431** и пирролотетратиафульвалена **418** приводит к порфиру **432** с выходом 9% (Схема 115).¹³⁷

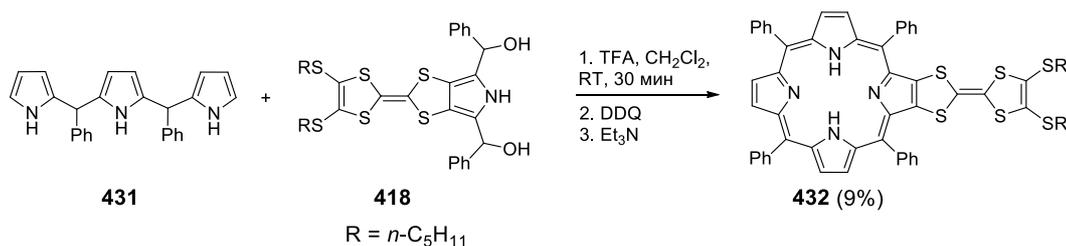


Схема 115. Синтез порфирина **432** из трипиррана **431** и пиррола **418**.

Моносурфолонопорфирины с хорошими выходами также получают согласно "3+1" подходу.^{138,139} Например, циклизация трипиррана **421** с 2,5-диформилпирролом (**433**) позволила получить сульфолонопорфирин **434**, не имеющий заместителей в мезо-положениях (Схема 116).¹³⁸

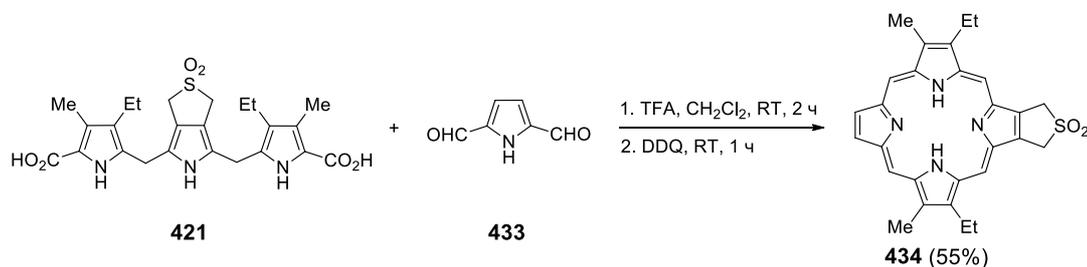


Схема 116. Синтез сульфолонопорфирина **434**.

При нагревании сульфолонопорфирины выделяют SO_2 , превращаясь в соответствующие диены, которые могут взаимодействовать с фуллереном C_{60} по реакции [4+2]-циклоприсоединения. Таким образом были получены порфирины, содержащие до четырех фуллереновых фрагментов,^{130,140} а также порфириновый димер с шестью терминальными молекулами C_{60} .¹⁴¹ Ниже представлен синтез двух таких соединений **435** и **436**, содержащих один и два фуллереновых фрагмента, соответственно (Схема 117).

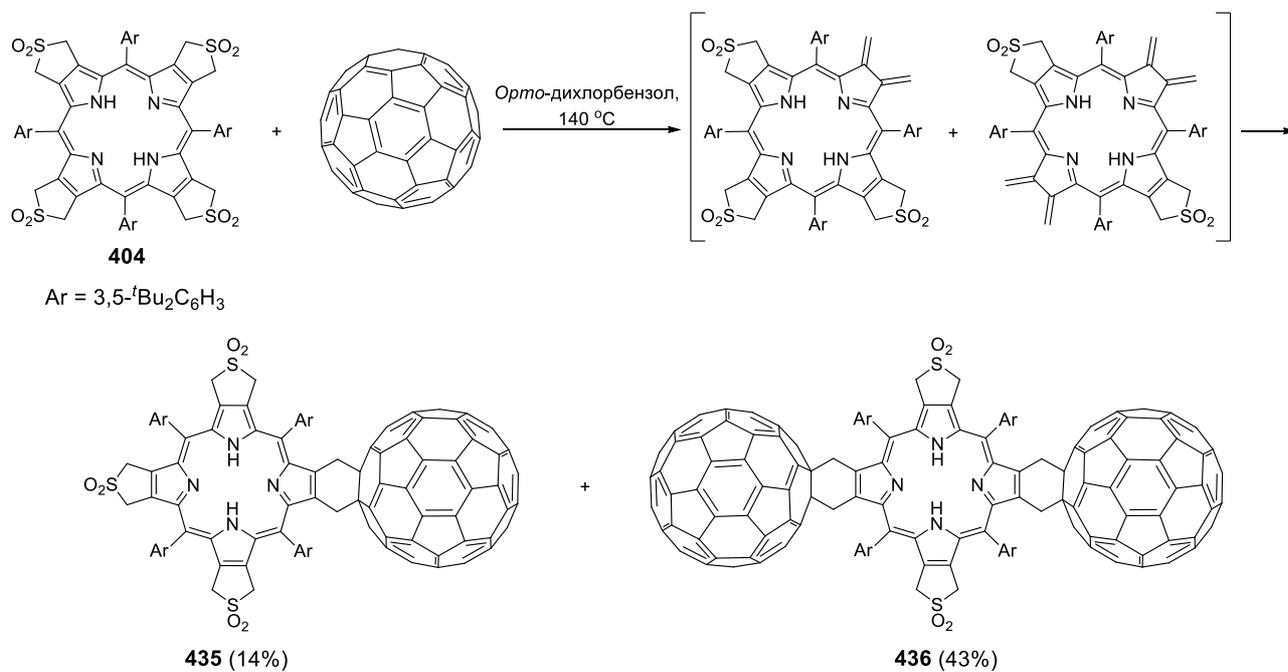


Схема 117. Синтез порфирина-фуллереновых конъюгатов **435** и **436** из сульфенопорфирина **404**.

Заключение

В заключение отметим, что типы конденсированных систем, содержащих порфириновый цикл и гетероциклический фрагмент, получаемые постсинтетической модификацией тетраарилзамещенных порфиринов путем аннелирования гетероцикла по β, β' -положениям макроцикла, довольно многочисленны. Среди всех конденсированных систем, содержащих порфирин и функционализированный гетероциклический фрагмент, пиразинопорфирины изучены в наибольшей степени. Это связано с тем, что аннелирование пиразинового цикла приводит к изменению электронного строения порфирина за счет расширения π -сопряжения, что может быть использовано для конструирования и синтеза новых модельных систем для изучения природных процессов переноса электронов и энергии.

Среди менее изученных порфиринов, конденсированных с азотсодержащими гетероциклами, наибольший интерес привлекают имидазопорфирины. Аннелирование имидазольного цикла позволяет селективно вводить в β -положение порфирина одну функциональную группу. При этом для функционализации используется положение 2 имидазольного кольца. Таким образом, вводимый заместитель или функциональная группа часто оказываются несопряженными с электронной системой порфиринового макроцикла. Кроме того образующийся в этом случае мостиковый фрагмент стержневого типа обуславливает отсутствие взаимодействия концевой функции с металлоцентром порфирина и позволяет варьировать расстояние между тетрапиррольным макроциклом и функциональной группой на периферии порфирина. В настоящее время создание таких модульных систем, включающих β -замещенный порфириновый макроцикл, мостиковый фрагмент и функциональную группу, является одной из приоритетных задач в области разработки синтетических подходов к β -замещенным порфиринам. Это объясняется тем, что такие соединения являются перспективными для создания новых систем, применимых в различных областях, таких как катализ, биомедицина, химия гибридных органико-неорганических материалов, фотовольтаика, детектирование. Несмотря на это, описанные в литературе имидазопорфирины и примеры их использования крайне ограничены. Таким образом, дальнейшее развитие методов синтеза функционализированных имидазопорфиринов, содержащих различные функциональные группы в имидазольном кольце и арильные заместители в *мезо*-положениях порфиринового макроцикла, и расширение области их применения безусловно является актуальной задачей.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Приборное обеспечение, общие условия, растворители и реагенты

2.1.1. Приборное обеспечение

Спектры ЯМР ^1H и ^{31}P регистрировали на спектрометрах Bruker Avance II, Bruker Avance III Nanobay с рабочей частотой 300.13 МГц, Bruker Avance III с рабочей частотой 500.13 МГц, Bruker Avance III HD и Bruker Avance III с рабочей частотой 600.13 МГц и внутренней стабилизацией по дейтерию при комнатной температуре. Спектры ЯМР ^{31}P регистрировали с развязкой от протонов. Химические сдвиги (δ , м.д.) в спектрах ЯМР ^1H приведены относительно сигнала остаточных протонов растворителя (CDCl_3 – 7.24 м.д., DMCO-d_6 – 2.49 м.д.), в спектрах ЯМР ^{31}P – относительно 85%-ной H_3PO_4 в качестве внешнего стандарта, в спектрах ЯМР ^{19}F – относительно CCl_3F в качестве внешнего стандарта.

Масс-спектры MALDI-TOFMS регистрировали на спектрометрах Bruker microTOF II и Bruker Ultraflex III LRF 2000 в режиме положительных и отрицательных ионов с использованием рефлектотомы с напряжением на мишени 20 мВ. В качестве матрицы использовали 2,5-дигидроксibenзойную кислоту (DHB) и *дитранол* (1,8-дигидрокси-9,10-дигидроантрацен-9-он).

Масс-спектры низкого разрешения LRMSESI регистрировали на приборе AmaZon SL (Bruker) в режиме положительных и отрицательных ионов, совмещенном с системой ВЭЖХ Ultimate 3000 RSLC (DIONEX).

Масс-спектры высокого разрешения (HRMSESI) регистрировали на спектрометре Thermo LTQ Orbitrap XL, оборудованном источником электрораспыления (ESI) в режиме положительных и отрицательных ионов. Анализ проводили из раствора $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}$ (1:1).

Электронные спектры поглощения (ЭСП) в видимой и УФ областях регистрировали на спектрофотометрах Varian Cary 50 и THERMO Scientific Evolution 201 в кварцевых прямоугольных кюветах с длиной оптического пути 1–10 мм.

ИК-спектры регистрировали на спектрометрах IR FT Vector 22 (Bruker), IR FT Alpha (Bruker), Vertex 70v (Bruker), а также Nexus (Nicolet) с использованием микрофокусирующей приставки НПВО (MIRacle ATR, Pike Technologies).

Спектры комбинационного рассеивания регистрировали на приборе Microscope Raman RENISHAW inVia.

Спектры диффузного отражения регистрировали на спектрофотометре UV-Visible CARY 5000 (Agilent) с использованием приставки диффузного отражения.

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

Термогравиметрический анализ проводили на приборе Netzsch STA 409 PC Luxx.

Рентгенодифракционные эксперименты проводили на дифрактометрах “Bruker APEX II”, оборудованном CCD-детектором и Bruker D8 Venture (Cu).

Элементный анализ проводили на анализаторе Vario MICRO Cube (Elementar).

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

Газовую хроматографию, совмещенную с масс-спектрометрией (ГХ-МС), проводили на приборе Thermo Trace GC Ultra + DSQ II с использованием капиллярных колонок (полидиметилсилоксан, 5% фенильных групп) Thermo TR-5MS (0.25 мкм, 0.25 мм × 30 м) и Thermo RTX-5 (0.25 мкм, 0.25 мм × 15 м).

Фотоокисление порфиринов проводили с использованием лампы LuzchemRingIlluminator (ModelRING-01, visiblelighting, 22 Вт) или лампы накаливания (200 Вт).

Реакции фотокаталитического окисления сульфидов проводили с использованием светодиодных ламп синего ($\lambda = 430-505$ нм) и красного ($\lambda = 630-660$ нм) света мощностью 3 Вт.

Очистку воды для приготовления натрий-фосфатного и триэтиламмоний-гидрокарбонатного буферных растворов для очистки соединений методом ВЭЖХ на обращенной фазе использовали систему PURELAB Ultra (ELGA).

Очистку соединений методом полупрепаративной высокоэффективной жидкостной хроматографии на обращенной фазе проводили на приборе Thermo-Dionex Ultimate 3000 оснащенном УФ-детектором RSVariableDetector, с использованием колонки SiliCycleSiliaChromC₁₈ (10мкм, 20 × 250мм).

Исследования флуоресцентных свойств проводили на спектрофотометре HORIBAJobinYvonFluorolog (softwareFluorEssence) с использованием кварцевых четырехсторонних кювет с длиной оптического пути 10 mm (Labbox, LBQ).

Исследование квантовых выходов генерации синглетного кислорода проводили с применением оптоволоконной экспериментальной установки OceanOptics (более подробное описание установки приведено в Разделе 2.9).

2.1.2. Общие условия проведения экспериментов

Контроль протекания реакции и чистоты получаемых соединений осуществляли с помощью метода тонкослойной хроматографии на пластинках TLCSilicagel 60 F₂₅₄ (Merck).

Хроматографическую очистку получаемых соединений проводили методом градиентного элюирования на стеклянных колонках с использованием силикагеля (Silica 60, 0.04-0.063 mm, Macherey-Nagel или Aldrich) или окиси алюминия (MN-Aluminiumoxideneutral, Macherey-Nagel) в качестве неподвижной фазы.

Очистка соединений методом полупрепаративной ВЭЖХ на обращенной фазе проводилась с использованием CH₃CN и триэтиламмоний-бикарбонатного буфера (TEAB, 0.05 М, pH 7.5) в качестве элюентов.

Все реакции проводили на воздухе, если не указано иное. Манипуляции с соединениями, чувствительными к влаге и кислороду, проводили в инертной атмосфере.

2.1.3. Растворители и реагенты

Этанол (х.ч.) и метанол (х.ч.) перегоняли над металлическим магнием, дихлорметан перегоняли над гидридом кальция и хранили в атмосфере сухого аргона, хлороформ перегоняли над гидридом кальция или карбонатом калия, толуол перегоняли над металлическим натрием, 1,2-дихлорэтан перегоняли над гидридом кальция, диметилформамид ($\geq 98\%$, Fluka), n-гексан (чда), тетрагидрофуран и диэтиловый эфир (99%, AcrosOrganics), ацетон (х.ч.), ацетонитрил ($\geq 99.7\%$, Merck), N-метилпирролидон (99%, Aldich), пропионовую кислоту (98%, Aldrich), ледяную уксусную кислоту (99.5%, AcrosOrganics), трифторуксусную кислоту (99%, AcrosOrganics), уксусный ангидрид ($>97\%$, AcrosOrganics), соляную кислоту (37%, AcrosOrganics), серную кислоту (96%, AcrosOrganics) использовали без дополнительной очистки.

CDCl₃ (99.8%, DeuteroGmbH) пропускали через колонку с основным оксидом алюминия, CD₃OD (99.9%, Merck), DMCO-d₆ (99.8%, CambridgeIsotopeLaboratry) и пиридин-d₅ (99.8%, CambridgeIsotopeLaboratry) использовали без дополнительной очистки.

Бор трифторид эфира (98%, Fluka), 2,3-дихлоро-5,6-дициано-1,4-бензохинон (DDQ) (99%, Aldrich), 4-толилальдегид (98%, AcrosOrganics), мезитилальдегид (99%, AcrosOrganics), 4-бромбензальдегид (98%, Aldrich), 4-метилкарбоксивензальдегид (99%, Aldrich), 2,6-дихлорбензальдегид (99%, Aldrich), 4-нитробензальдегид (98%, AcrosOrganics), 4-карбоксивензальдегид (98%, AcrosOrganics), 4-формилпиридин (98%, AcrosOrganics), пентафторбензальдегид (98%, Aldrich), изобутиральдегид (99%, Aldrich), использовали без дополнительной очистки.

Триметилсилил бромид (99%, Aldrich) перегоняли над CaH₂ в токе аргона, ангидрид янтарной кислоты (≥99%, AcrosOrganics), ацетат натрия безводный (≥99%, AcrosOrganics), ацетат аммония (98%, Merck), N-бромсукцинимид (95%, AcrosOrganics), 4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан (97%, Aldrich), 2,6-диметилфенилборная кислота (98%, AcrosOrganics), 4-толилборная кислота (97%, AcrosOrganics), 2-бром-1,3-диметилбензол (98%, AcrosOrganics), триэтиламин (99%, Aldrich), дициклогексилметиламин (97%, AcrosOrganics), диизопропилэтиламин (98%, Iris Biotech GmbH), раствор тетра(*n*-бутоксилата) циркония(IV) в 1-бутаноле (wt. 80 %, Aldrich), 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен (97%, Aldrich), тетраakis(трифенилфосфин)палладий(0) (99%, Aldrich), 2,2-диметил-1,3-пропандиол (99%, Aldrich) использовали без дополнительной очистки.

Нитрат меди(II) тригидрат (98%, Merck), нитрат лития (99%, Merck), ацетилацетонат никеля(II) (99%, Aldrich), ацетат палладия(II) (97%, Aldrich), хлорид марганца(II) (99%, AcrosOrganics), хлорид индия(III) (99%, Aldrich), ацетат никеля(II) (99%, Merck), ацетат цинка(II) (98%, AcrosOrganics), хлорид олова(II) дигидрат (99%, Aldrich), сульфат натрия (99%, Merck), сульфат магния (98%, AcrosOrganics), карбонат натрия (99%, Merck), карбонат цезия (>99%, Aldrich) использовали без дополнительной очистки.

Циклооктен (98%, Fluka), циклогексен (98%, Aldrich), стирол (98%, AlfaAesar), (R)-(+)-лимонен (99%, Aldrich), тиоанизол (98%, AcrosOrganics), 4-нитроттиоанизол (99%, AcrosOrganics), 4-метокситиоанизол (98%, AcrosOrganics), 4-хлортиоанизол (98%, AlfaAesar), 2-бромтиоанизол (95%, AlfaAesar), (фенилтио)ацетонитрил (99%, Aldrich), 2-(фенилтио)этанол (98%, AcrosOrganics), винилфенилсульфид (95%, AlfaAesar), дифенилсульфид (98%, AlfaAesar), ди-*n*-бутилсульфид (98%, AlfaAesar), 2-хлорэтилэтилсульфид (98%, AcrosOrganics), тетрагидро-4*H*-тиопиран-4-он (98%, Aldrich), 1,4-оксатиан (99%, AcrosOrganics) использовали без дополнительной очистки.

2.2. Синтез исходных соединений

Исходные порфирины 5,10,15,20-тетратолилпорфирин (2H-1a), тетраметилпорфирин (2H-1b),¹⁴² 5,10,15,20-тетраakis(4-бромфенил)порфирин (2H-1c),¹⁴³ 5,10,15,20-тетраakis(4-метилкарбоксивенил)порфирин (2H-1d),¹⁴⁴ 5,10,15,20-тетраakis(4-диэтоксифосфорилфенил)порфирин (2H-1e),¹⁴⁵ 5,10,15,20-тетраakis(2,6-дихлорфенил)порфирин (2H-1f),¹⁴⁶ 5,10,15,20-тетраakis(пентафторфенил)порфирин (2H-1g),¹⁴⁷ 5,10,15,20-тетраakis(пентафторфенил)порфиринат никеля(II) (Ni-1g)¹⁴⁸ и 5,15-диметилпорфирин¹⁴⁹ были получены согласно опубликованным методикам.

4'-(4-Формилфенил)-2,2':6',2''-терпиридин был получен из 4'-(4-метилфенил)-2,2':6',2''-терпиридина¹⁵⁰ согласно литературной методике.¹⁵¹ 4-Формилбензо-15-краун-5 был получен по известной методике.¹⁵² Тетрабутиламмониевая соль α -сульфо- β -аланина (H₂NCH₂CH(CO₂H)SO₃⁻Bu₄N⁺) была получена согласно литературной методике.¹⁵³ Эфир 2,6-диметилфенилборной кислоты и 2,2-диметил-1,3-пропандиола (неопентилгликолевый эфир 2,6-диметилфенилборной кислоты) был синтезирован согласно опубликованной

методике.^{154,155} 4-Диэтоксифосфорилбензальдегид был получен по описанной методике.^{156,157}

Триэтиламмоний-гидрокарбонатный буферный раствор (ТЕАВ, 1.0 М) был получен пропуском CO_2 через раствор Et_3N .

2.3. Синтез имидазо[4,5-*b*]порфириновых металлокомплексов

2.3.1. Синтез 2-нитропорфиринов меди(II) Cu-4(a-f) и никеля(II) Ni-4g

2-Нитропорфирилаты меди(II) **Cu-4(a-f)** и никеля(II) **Ni-4g** были получены по модифицированной литературной методике.¹⁵⁸ Экспериментальные условия получения этих соединений приведены в Таблице 1.

Таблица 2. Экспериментальные условия синтеза 2-нитропорфиринов меди(II) **Cu-4(a-f)** и никеля(II) **Ni-4g**.

№	Порфирин (ммоль)	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (экв.)	Ангидрид	$\text{CHCl}_3/\text{AcOH}$ (мл/мл)	T	Время (ч)	Выход (%)
1	2H-1a (0.5)	2.75	уксусный, 31 мл	500/5	RT	16	68
2	2H-1b (0.5)	2.45	уксусный, 15 мл	325/7.5	40 °C	0.5	90
3	2H-1b (1.8)	5	янтарный, 50 экв.	1000/23	RT	1	84
4	2H-1c (0.47)	7	уксусный, 45 мл	325/7.5	кип.	2	70
5	2H-1d (0.2)	5	янтарный, 50 экв.	130/3	RT	10	79
6	2H-1e (0.26)	4	уксусный, 70 мл	-	120 °C ^a	5 мин ^a	82
7	2H-1f (1.0)	5	янтарный, 50 экв.	695/15	кип.	0.5	75
8	Ni-1g (0.65)	5	янтарный, 50 экв.	115/6	кип.	24	88

^aНагревание RT → 120 °C в течение ~15 мин, выдерживание при 120 °C ~5 мин.

Ниже приведены детальные методики синтеза ранее не описанных 2-нитропорфиринов меди(II) **Cu-4(a,c-e)** и никеля(II) **Ni-4g**. Спектральные данные соединений **Cu-4b**¹⁵ и **Cu-4f**¹⁵⁹ соответствуют описанным в литературе.

2-Нитро-5,10,15,20-тетракис(*n*-толил)порфиринат меди(II) (**Cu-4a**)

К раствору 5,10,15,20-тетратоллпорфирина (**2H-1a**) (335 мг, 0.5 ммоль) в CHCl_3 (500 мл) добавили ледяную уксусную кислоту (5 мл), уксусный ангидрид (31 мл) и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (334 мг, 1.38 ммоль). Полученную реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 16 ч. Контроль протекания реакции осуществляли методом ТСХ до полного исчезновения пятен исходного порфирина и его комплекса меди(II). Реакционную смесь обработали насыщенным водным раствором Na_2CO_3 (200 мл) для нейтрализации уксусной кислоты. Органическую фазу отделили, дважды промыли водой (200 мл × 2), высушили над Na_2SO_4 и упарили при пониженном давлении. Полученный твердый остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле с использованием смеси гексан/ CH_2Cl_2 (7:3, об./об.) в качестве элюента. Соединение **Cu-4a** было выделено в виде фиолетового твердого вещества с выходом 68% (263 мг).

HRMS (ESI^+): m/z вычислено для $(\text{C}_{48}\text{H}_{35}\text{CuN}_5\text{O}_2)[\text{M}]^+$ 776.20813; найдено 776.20905.

ЭСП, λ_{max} (CHCl_3), нм (lgε): 422 (5.08), 551 (3.86), 593 (3.70).

ИК, ν_{max} , cm^{-1} : 2956 (ср), 2922 (ср), 2853 (ср), 1722 (с), 1527 (ср, NO_2), 1505 (ср), 1456 (ср), 1377 (ср, NO_2), 1339 (ср), 1329 (ср), 1305 (сл), 1266 (с), 1247 (с), 1180 (ср), 1114 (с), 1101 (с), 1074 (ср),

1019 (ср), 998 (с), 967 (ср), 923 (ср), 873 (сл), 845 (ср), 822 (ср), 796 (с), 751 (ср), 729 (с), 688 (ср).

2-Нитро-5,10,15,20-тетраakis(4-бромфенил)порфиринат меди(II) (Cu-4c)

К раствору 5,10,15,20-тетраakis(4-бромфенил)порфирина (**2H-1c**) (437 мг, 0.47 ммоль) в CHCl_3 (325 мл) прибавили ледяную уксусную кислоту (7 мл), уксусный ангидрид (42 мл) и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (796 мг, 3.29 ммоль). Полученную смесь перемешивали при кипячении в течение 2 ч. Контроль протекания реакции осуществляли методом ТСХ до полного исчезновения пятен исходного порфирина и его комплекса меди(II). Далее реакцию смесь охладили до комнатной температуры, обработали насыщенным водным раствором Na_2CO_3 (200 мл). Органическую фазу отделили, дважды промыли водой (200 мл \times 2), высушили над Na_2SO_4 и упарили при пониженном давлении. Полученный твердый остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле методом градиентного элюирования с использованием смеси гексан/ CH_2Cl_2 (9:1 \rightarrow 3:2, об./об.) в качестве элюента. Соединение **Cu-4c** было выделено в виде фиолетового твердого вещества с выходом 70% (341 мг).

HRMS (ESI^+): m/z вычислено для $(\text{C}_{44}\text{H}_{23}\text{Br}_4\text{CuN}_5\text{NaO}_2)[\text{M}+\text{Na}]^+$ 1054.77735; найдено 1054.77896.

ЭСП, λ_{max} (CHCl_3), нм (lg ϵ): 425 (5.14), 549 (4.00), 590 (3.81).

ИК, ν_{max} , cm^{-1} : 2956 (ср), 2923 (ср), 2855 (ср), 1720 (с), 1586 (ср), 1522 (с, NO_2), 1482 (с), 1374 (ср, NO_2), 1338 (с), 1267 (с), 1196 (сл), 1162 (сл), 1114 (ср), 1100 (ср), 1070 (с), 997 (с), 922 (ср), 849 (ср), 825 (ср), 795 (с), 752 (с), 726 (с), 698 (ср).

2-Нитро-5,10,15,20-тетраakis(4-метилкарбоксифенил)порфиринат меди(II) (Cu-4d)

К раствору 5,10,15,20-тетраakis(4-метилкарбоксифенил)порфирина (**2H-1d**) (169 мг, 0.2 ммоль) в хлороформе (130 мл) прибавили ледяную уксусную кислоту (3 мл), янтарный ангидрид (1 г, 10 ммоль) и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (242 мг, 1.0 ммоль). Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 10 ч. Контроль протекания реакции осуществляли методом ТСХ до полного исчезновения пятен исходного порфирина и его комплекса меди(II), образующегося в качестве промежуточного соединения. Реакционную смесь обработали насыщенным водным раствором Na_2CO_3 (50 мл). Органическую фазу отделили, дважды промыли водой (100 мл \times 2), высушили над безводным Na_2SO_4 и упарили при пониженном давлении. Полученный твердый остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле с использованием смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (99.9:0.1, об.%) в качестве элюента. Соединение **Cu-4d** было выделено в виде фиолетового твердого вещества с выходом 79% (151 мг).

HRMS (ESI^+): m/z вычислено для $(\text{C}_{52}\text{H}_{35}\text{CuN}_5\text{NaO}_{10})[\text{M}+\text{Na}]^+$ 975.15721; найдено 975.15468.

ЭСП, λ_{max} (CHCl_3), нм (lg ϵ): 428 (4.93), 550 (3.80), 592 (3.64).

ИК, ν_{max} , cm^{-1} : 2957 (ср), 2925 (ср), 2856 (ср), 1718 (с, C=O), 1607 (ср), 1523 (ср, NO_2), 1462 (ср), 1434 (ср), 1406 (ср), 1378 (ср, NO_2), 1266 (с), 1248 (с), 1193 (сл), 1174 (сл), 1113 (с), 1100 (с), 1018 (ср), 998 (ср), 960 (сл), 924 (сл), 874 (ср), 846 (сл), 821 (ср), 804 (ср), 794 (ср), 764 (ср), 729 (с), 707 (ср).

2-Нитро-5,10,15,20-тетраakis(4-диэтоксифосфорилфенил)порфиринат меди(II) (Cu-4e)

5,10,15,20-Тетракис(4-диэтоксифосфорилфенил)порфирин (**2H-1e**) (301 мг, 0.26 ммоль) растворили в уксусном ангидриде (70 мл). К раствору добавили $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (252 мг, 1.04 ммоль). Полученную смесь нагрели при перемешивании до 120 °С и выдержали при этой температуре в течение 5-10 мин. Контроль протекания реакции осуществляли с помощью метода MALDI-TOF масс-спектрометрии по исчезновению пика молекулярного иона исходного порфирина и его комплекса меди(II), образующегося в качестве промежуточного соединения. Далее реакцию смесь охладили до комнатной температуры и упарили при пониженном давлении. Остаток растворили в CH_2Cl_2 (200 мл), раствор обработали насыщенным водным раствором Na_2CO_3 (100 мл). Органическую фазу отделили, дважды промыли водой (200 мл \times 2), высушили над MgSO_4 , растворитель удалили упариванием при пониженном давлении. Полученный твердый остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле с использованием смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (97:3, об.%) в качестве элюента. Соединение **Cu-4e** было выделено в виде фиолетового твердого вещества с выходом 82% (270 мг).

HRMS (ESI⁺): *m/z* вычислено для $(\text{C}_{60}\text{H}_{63}\text{Br}_4\text{CuN}_5\text{NaO}_{14})$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 1287.25102; найдено 1287.25576.

ЭСП, λ_{max} (CHCl_3), нм (lgε): 426 (5.26), 549 (4.09), 592 (3.97).

ИК, ν_{max} , cm^{-1} : 3430 (сл), 2982 (сл), 2906 (сл), 1601 (сп), 1520 (сп, NO_2), 1442 (сл), 1390 (сп), 1337 (сп, NO_2), 1239 (с, P=O), 1161 (сп), 1129 (сп), 1098 (сл), 1047 (сп), 1012 (с, P-O), 955 (с, P-O), 794 (с), 764 (с), 717 (с), 584 (с).

5,10,15,20-Тетракис(пентафторфенил)порфирилат меди(II) (**Cu-1g**)

К раствору 5,10,15,20-тетракис(пентафторфенил)порфирина (**2H-1g**) (98 мг, 0.1 ммоль) в хлороформе (65 мл) прибавили ледяную уксусную кислоту (1.5 мл), янтарный ангидрид (500 мг, 5 ммоль) и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (121 мг, 0.5 ммоль). Полученную смесь перемешивали при кипячении в течение 15 ч. Реакционную смесь обработали насыщенным водным раствором Na_2CO_3 (30 мл). Органическую фазу отделили, дважды промыли водой (50 мл \times 2), высушили над безводным Na_2SO_4 и упарили при пониженном давлении. Полученный твердый остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле с использованием смеси гексан/ CH_2Cl_2 (1:1, об./об.) в качестве элюента. Соединение **Cu-1g** было выделено в виде фиолетового твердого вещества с выходом 99% (103 мг). Спектральные данные комплекса **Cu-1g** соответствуют описанным в литературе.¹⁶⁰

2-Нитро-5,10,15,20-тетракис(пентафторфенил)порфирилат никеля(II) (**Ni-4g**)

К раствору 5,10,15,20-тетракис(пентафторфенил)порфирина (**Ni-1g**) (670 мг, 0.65 ммоль) в хлороформе (115 мл) прибавили ледяную уксусную кислоту (6 мл), янтарный ангидрид (3.25 г, 32.5 ммоль) и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (787 мг, 3.25 ммоль). Полученную смесь перемешивали при кипячении в течение 24 ч. Контроль протекания реакции осуществляли методом ТСХ до полного исчезновения пятна исходного порфирилата никеля. Реакционную смесь обработали насыщенным водным раствором Na_2CO_3 (50 мл). Органическую фазу отделили, дважды промыли водой (100 мл \times 2), высушили над безводным Na_2SO_4 и упарили при пониженном давлении. Полученный твердый остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле с использованием смеси гексан/ CH_2Cl_2 (4:1, об./об.) в качестве элюента. Соединение **Ni-4g** было выделено в виде фиолетового твердого вещества с выходом 88% (615 мг).

ЯМР ^1H , δ (600 МГц; CDCl_3 ; 25 °С) м.д.: 8.66 (1 H_A , АВ система, $J = 5.1$ Гц, 17- H_β), 8.67–8.73 (4 H , м, 7,8,12,13- H_β), 8.74 (1 H_B , АВ система, $J = 5.1$ Гц, 18- H_β), 9.05 (1 H , 3- H_β).

ЯМР ^{19}F , δ (565 МГц; CDCl_3 ; 25 °С) м.д.: -161.32 – -161.08 (2 F, м), -160.73 – -160.49 (4 F, м), -160.30 – -160.08 (2 F, м), -150.39 (2 F, т, $J = 21.3$ Гц), -149.96 (1 F, т, $J = 21.3$ Гц), -149.76 (1 F, т, $J = 21.3$ Гц), -137.55 – -137.38 (2 F, м), -136.66 – -136.49 (4 F, м), -136.45 – -136.29 (2 F, м).

HRMS (ESI^+): m/z вычислено для $(\text{C}_{44}\text{H}_7\text{F}_{20}\text{N}_5\text{NaNiO}_2)$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 1097.95261; найдено 1097.95551.

ЭСП, λ_{max} (CHCl_3), нм (lg ϵ): 419 (4.92), 536 (3.77), 584 (3.83).

ИК, ν_{max} , cm^{-1} : 2930 (сл), 2859 (сл), 1557 (сп), 1519 (с), 1516 (с, NO_2), 1489 (с), 1428 (с), 1337 (с, NO_2), 1300 (сп), 1213 (сп), 1192 (сп), 1154 (сп), 1083 (сп), 1060 (с), 1012 (сп), 983 (с), 964 (сп), 954 (с), 943 (с), 925 (с), 878 (сп), 817 (с), 802 (с), 773 (с), 760 (с), 714 (с), 706 (с), 667 (сп).

2.3.2. Синтез 2-нитропорфиринов 2Н-4(а-г)

Общая методика синтеза порфиринов 2Н-4(а,с-е)¹⁸

К раствору 2-нитро-5,10,15,20-тетраарилпорфирината меди(II) **Cu-4** (0.3 ммоль) в CH_2Cl_2 (110 мл) при интенсивном перемешивании по каплям добавили концентрированную H_2SO_4 (1.3 мл). Полученную смесь интенсивно перемешивали в течение 10-30 мин. Контроль протекания реакции осуществляли методом ТСХ до исчезновения пятна исходного металлокомплекса. Далее реакционную смесь дважды промыли водой (100 мл \times 2), обработали насыщенным водным раствором Na_2CO_3 (50 мл) для нейтрализации серной кислоты и снова промыли водой (100 мл). Органическую фазу отделили, высушили над Na_2SO_4 и упарили при пониженном давлении. Полученный твердый остаток очищали методом колоночной хроматографии с использованием в качестве элюента смеси гексан/ CH_2Cl_2 (3:2, об./об.) в случае **2Н-4а** и **2Н-4с** и смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (99.5:0.5, об.%) в случае **2Н-4д** и **2Н-4е**.

2-Нитро-5,10,15,20-тетраakis(*n*-толил)порфирин (2Н-4а) был получен из **Cu-4а** (228 мг, 0.29 ммоль) с выходом 74% (153 мг) в виде фиолетового твердого вещества. Спектральные данные соответствуют описанным в литературе.¹⁶¹

2-Нитро-5,10,15,20-тетратметилпорфирин (2Н-4б) был получен согласно опубликованной методике из **Cu-4б** (266 мг, 0.3 ммоль) с выходом 80% (198 мг) в виде фиолетового твердого вещества.¹⁵ Спектральные данные соответствуют описанным в литературе.¹⁵

2-Нитро-5,10,15,20-тетраakis(4-бромфенил)порфирин (2Н-4с) был получен из **Cu-4с** (275 мг, 0.28 ммоль) с выходом 88% (257 мг) в виде фиолетового твердого вещества.

ЯМР ^1H , δ (600 МГц; CDCl_3 ; 25 °С) м.д.: -2.72 (2 H , уш. с, NH_{Por}), 7.84 (2 H , д, $J = 8.3$ Гц, $\text{Br-Ph}_{\text{мета}}$), 7.91 (4 H , д, $J = 8.3$ Гц, $\text{Br-Ph}_{\text{мета}}$), 7.92 (2 H , д, $J = 8.3$ Гц, $\text{Br-Ph}_{\text{мета}}$), 8.02 (2 H , 2д, $J = 8.3$ Гц, $\text{Br-Ph}_{\text{орто}}$), 8.03 (2 H , 2д, $J = 8.3$ Гц, $\text{Br-Ph}_{\text{орто}}$), 8.05 (2 H , д, $J = 8.3$ Гц, $\text{Br-Ph}_{\text{орто}}$), 8.06 (2 H , д, $J = 8.3$ Гц, $\text{Br-Ph}_{\text{орто}}$), 8.68 и 8.70 (2 H , АВ система, $J_{\text{AB}} = 4.7$ Гц, 12,13- H_β), 8.87 (1 H , д, $J = 4.9$ Гц, 17- H_β), 8.88 и 8.92 (2 H , АВ система, $J_{\text{AB}} = 4.9$ Гц, 7,8- H_β), 8.95 (1 H , д, $J = 4.9$ Гц, 18- H_β), 9.01 (1 H , с, 3- H_β).

HRMS (ESI^+): m/z вычислено для $(\text{C}_{44}\text{H}_{26}\text{Br}_4\text{N}_5\text{O}_2)$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 971.88145; найдено 971.88277.

ЭСП, λ_{max} (CHCl_3), нм (lg ϵ): 430 (5.22), 528 (4.08), 562, (3.56), 604 (3.50), 666 (3.84).

ИК, ν_{max} , cm^{-1} : 3325 (сл, NH), 2956 (сп), 2923 (сп), 2854 (сп), 1721 (с), 1526 (сп, NO_2), 1471 (сп), 1344 (сп, NO_2), 1266 (с), 1246 (с), 1177 (сл), 1158 (сп), 1116 (с), 1100 (с), 1070 (с), 1011 (с), 994 (сп),

981 (ср), 963 (ср), 914 (ср), 874 (ср), 845 (ср), 822 (ср), 796 (с), 750 (ср), 729 (с), 695 (ср).

2-Нитро-5,10,15,20-тетраakis(4-метилкарбоксифенил)порфирин (2H-4d) был получен из **Cu-4d** (286 мг, 0.3 ммоль) с выходом 95% (254 мг) в виде фиолетового твердого вещества.

ЯМР¹H, δ (600 МГц; CDCl₃; 25 °C) м.д.: -2.67 (2 H, уш. с, NH_{Por}), 4.06 (3 H, с, CH₃), 4.10 (6 H, с, CH₃), 4.11 (3 H, с, CH₃), 8.25 (2 H, д, $J = 8.0$ Гц, MeCO₂-Ph_{орто}), 8.26 (2 H, д, $J = 8.0$ Гц, MeCO₂-Ph_{орто}), 8.28 (2 H, д, $J = 8.0$ Гц, MeCO₂-Ph_{орто}), 8.30 (2 H, д, $J = 8.0$ Гц, MeCO₂-Ph_{орто}), 8.38 (2 H, д, $J = 8.0$ Гц, MeCO₂-Ph_{мета}), 8.44 (4 H, д, $J = 8.0$ Гц, MeCO₂-Ph_{мета}), 8.45 (2 H, д, $J = 8.0$ Гц, MeCO₂-Ph_{мета}), 8.66 и 8.67 (2 H, АВ система, $J_{AB} = 4.8$ Гц, 12,13-Н_β), 8.85 (1 H, д, $J = 5.0$ Гц, 17-Н_β), 8.87 и 8.90 (2 H, АВ система, $J_{AB} = 4.9$ Гц, 7,8-Н_β), 8.96 (1 H, д, $J = 5.0$ Гц, 18-Н_β), 9.00 (1 H, с, 3-Н_β).

HRMS (ESI⁺): m/z вычислено для (C₅₂H₃₇N₅NaO₁₀)[M+Na]⁺ 914.24326; найдено 914.23963.

ЭСП, λ_{max} (CHCl₃), нм (lg ϵ): 429 (4.94), 527 (3.75), 603 (3.20), 666 (3.52).

ИК, ν_{max} , см⁻¹: 2957 (ср), 2927 (ср), 2858 (ср), 1719 (с, C=O), 1606 (ср), 1463 (ср, NO₂), 1433 (ср), 1406 (ср), 1380 (ср, NO₂), 1266 (с), 1248 (с), 1189 (ср), 1174 (сл), 1113 (с), 1100 (с), 1019 (ср), 961 (ср), 873 (ср), 819 (сл), 797 (ср), 762 (ср), 729 (с), 707 (ср).

2-Нитро-5,10,15,20-тетраakis(4-диэтоксифосфорилфенил)порфирин (2H-4e) был получен из **Cu-4e** (380 мг, 0.3 ммоль) с выходом 88% (318 мг) в виде фиолетового твердого вещества.

ЯМР¹H, δ (500 МГц; CDCl₃; 25 °C) м.д.: -2.69 (2 H, уш. с, NH_{Por}), 1.47 (6 H, т, $J = 7.2$ Гц, CH₃), 1.50 (12 H, т, $J = 7.2$ Гц, CH₃), 1.51 (6 H, т, $J = 7.2$ Гц, CH₃), 4.26–4.43 (16 H, м, CH₂), 8.14 (2 H, дд, $J_{PH} = 13.2$ Гц, $J = 8.1$ Гц, (EtO)₂OP-Ph_{мета}), 8.19–8.25 (6 H, м, (EtO)₂OP-Ph_{мета}), 8.28 (2 H, дд, $J = 8.1$ Гц, $J_{PH} = 4.0$ Гц, (EtO)₂OP-Ph_{орто}), 8.29 (2 H, дд, $J = 8.1$ Гц, $J_{PH} = 4.0$ Гц, (EtO)₂OP-Ph_{орто}), 8.30 (2 H, дд, $J = 8.1$ Гц, $J_{PH} = 4.0$ Гц, (EtO)₂OP-Ph_{орто}), 8.32 (2 H, дд, $J = 8.1$ Гц, $J_{PH} = 4.0$ Гц, (EtO)₂OP-Ph_{орто}), 8.66 и 8.67 (2 H, АВ система, $J = 5.0$ Гц, 12,13-Н_β), 8.86 (1 H, д, $J = 5.0$ Гц, 17-Н_β), 8.87 и 8.89 (2 H, АВ система, $J = 5.0$ Гц, 7,8-Н_β), 8.97 (1 H, с, 3-Н_β), 8.98 (1 H, д, $J = 5.0$ Гц, 18-Н_β).

ЯМР³¹P, δ (202 МГц; CDCl₃; 25 °C) м.д.: 18.03 (1 P), 18.29 (1 P), 18.36 (2 P).

HRMS (ESI⁺): m/z вычислено для (C₆₀H₆₆N₅O₁₄P₄)[M+H]⁺ 1204.35512; найдено 1204.35785; m/z вычислено для (C₆₀H₆₅N₅NaO₁₄P₄)[M+Na]⁺ 1226.33707; найдено 1226.33805.

ЭСП, λ_{max} (CHCl₃), нм (lg ϵ): 426 (5.34), 526 (4.14), 599 (3.65), 664 (3.79).

ИК, ν_{max} , см⁻¹: 3430 (сл), 2981 (ср), 2915 (ср), 2849 (ср), 1735 (ср), 1601 (ср), 1561 (сл), 1439 (сл), 1390 (ср), 1233 (с, P=O), 1161 (ср), 1129 (ср), 1094 (сл), 1046 (ср), 1010 (с, P-O), 962 (с), 793 (с), 759 (с), 717 (с), 698 (с), 578 (с), 543 (с).

2-Нитро-5,10,15,20-тетраakis(2,6-дихлорфенил)порфирин (2H-4f) бы получен из **Cu-4f** (200 мг, 0.2 ммоль) по описанной методике с выходом 75% (141 мг) в виде фиолетового твердого вещества.¹⁵⁹

ЯМР¹H, δ (600 МГц; CDCl₃; 25 °C) м.д.: -2.48 (2 H, уш. с, NH_{Por}), 7.67 (1 H, т, $J = 8.5$ Гц, Cl₂Ph_{пара}), 7.70 (2 H, т, $J = 8.5$ Гц, Cl₂Ph_{пара}), 7.705 (2 H, д, $J = 8.5$ Гц, Cl₂Ph_{мета}), 7.71 (1 H, т, $J = 8.5$ Гц, Cl₂Ph_{пара}), 7.78 (6 H, д, $J = 8.5$ Гц, Cl₂Ph_{мета}), 8.53 и 8.54 (2 H, АВ система, $J_{AB} = 4.6$ Гц, 12,13-Н_β), 8.70 (1 НА, АВ система, $J = 4.9$ Гц, 17-Н_β), 8.72 (2 H, 2д, $J = 4.9$ Гц, 7,8-Н), 8.74 (1 НВ, АВ система, $J = 4.9$ Гц, 18-Н_β), 8.90 (1 H, с, 3-Н_β).

HRMS (ESI⁺): m/z вычислено для (C₄₄H₂₂Cl₈N₅O₂)[M+H]⁺ 931.92762; найдено 931.93118.

ЭСП, λ_{max} (CHCl₃), нм (lg ϵ): 424 (5.42), 523 (4.22), 558 (3.72), 601 (4.03), 656 (3.49).

ИК, ν_{\max} , см^{-1} : 3337 (сл, NH), 2922 (сп), 2852 (сп), 1723 (сп), 1557 (сп), 1520 (сп, NO_2), 1427 (с), 1359 (сп, NO_2), 1337 (сп), 1268 (сп), 1220 (сл), 1191 (сп), 1152 (сп), 1102(сп), 1018 (сл), 994 (сп), 981 (сп), 963 (сп), 919 (сл), 881 (сп), 846 (сп), 829 (сп), 802 (с), 784 (с), 774 (с), 714 (с), 641 (сп).

2-Нитро-5,10,15,20-тетракис(пентафторфенил)порфирин (2Н-4g) бы получен из **Ni-4g**(75 мг, 0.07 ммоль) по методике, описанной для аналогичного комплекса меди(II), с выходом 56% (40 мг) в виде фиолетового твердого вещества.¹⁵⁹ Спектральные данные соответствуют приведенным в литературе.¹⁵⁹

2.3.3. Синтез 2-аминопорфиринов 2Н-2(a-g)

Общая методика синтеза 2-аминопорфиринов 2Н-2(a-g)¹²

К раствору нитропорфирина **2Н-4**(0.15 ммоль) в CH_2Cl_2 (26 мл) под аргоном прибавили $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (340 мг, 1.5 ммоль) и концентрированную HCl (3.2 мл). Полученную реакционную смесь перемешивали в инертной атмосфере, защитив от света, в течение 24-48 ч. Контроль протекания реакции осуществляли методом MALDI-TOF масс-спектрометрии до полного исчезновения пика молекулярного иона исходного порфирина. Реакционную смесь разбавили дихлорметаном до 60 мл, обработали насыщенным водным раствором Na_2CO_3 (30 мл) для нейтрализации соляной кислоты. Органическую фазу отделили, дважды промыли водой (50 мл \times 2), высушили над безводным Na_2SO_4 и упарили при пониженном давлении. Аминопорфирины **2Н-2e** и **2Н-2g** были выделены из реакционной смеси методом колоночной хроматографии. Аминопорфирины **2Н-2(a-d,f)** были использованы на следующем этапе окисления без дополнительной очистки.

2-Амино-5,10,15,20-тетракис(4-диэтоксифосфорилфенил)порфирин (2Н-2e) был получен из **2Н-4e**(27 мг, 0.023 ммоль) с выходом 56% (15 мг) в виде фиолетового твердого вещества после выделения из реакционной смеси методом колоночной хроматографии на окиси алюминия с использованием CHCl_3 в качестве элюента.

ЯМР ^1H , δ (300 МГц; CDCl_3 ; 25 °С) м.д.: -2.85 (2 Н, оч.уш. с, NH_{por}), 1.49 (24 Н, т, $J = 7.1$ Гц, CH_3), 4.29–4.44 (16 Н, м, CH_2), 7.68 (1 Н, с, 3- H_β), 8.12–8.31 (16 Н, м, $(\text{EtO})_2\text{OP-Ph}$), 8.41 (1 Н, д, $J = 4.9$ Гц, 18- H_β), 8.63 (1 Н, д, $J = 4.9$ Гц, 7- H_β), 8.66 (1 Н, д, $J = 4.9$ Гц, 17- H_β), 8.72 (1 Н, д, $J = 4.9$ Гц, 8- H_β), 8.74 (2 Н, АВ система, 12,13- H_β), NH_2 протоны в спектре не наблюдаются.

ЯМР ^{31}P , δ (121 МГц; CDCl_3 ; 25 °С) м.д.: 17.88 (1 Р), 18.87 (1 Р), 18.92 (1 Р), 18.98 (1 Р).

HRMS (ESI^+): m/z вычислено для $(\text{C}_{60}\text{H}_{68}\text{N}_5\text{O}_{12}\text{P}_4)[\text{M}+\text{H}]^+$ 1174.38094; найдено 1174.38164.

ЭСП, λ_{\max} (CHCl_3), $\text{nm}(\lg \epsilon)$: 403 (5.26), 524 (3.98), 593 (3.64), 652 (3.62) 672 (3.13).

ИК, ν_{\max} , см^{-1} : 3460 (сл, NH), 3312 (сл, NH), 2979 (сп), 2905 (сп), 1632 (сл), 1599 (сп), 1538 (сп), 1453 (сп), 1390 (сп), 1238 (с, $\text{P}=\text{O}$), 1162 (сп), 1128 (с), 1095 (сл), 1047 (сп), 1013 (с, $\text{P}-\text{O}$), 956 (с), 788 (с), 765 (с), 717 (с), 579 (с).

2-Амино-5,10,15,20-тетракис(пентафторфенил)порфирин (2Н-2g) был получен из **2Н-4g**(39 мг, 0.038 ммоль) с выходом 53% (20 мг) в виде фиолетового твердого вещества после выделения из реакционной смеси методом колоночной хроматографии на силикагеле с использованием смеси гексан/ CH_2Cl_2 (7:3, об./об.) в качестве элюента.

ЯМР ^1H , δ (300 МГц; CDCl_3 ; 25 °С) м.д.: -2.78 (2 Н, уш. с, NH_{por}), 4.65 (2 Н, уш. с, NH_2), 7.82 (1 Н, с, 3- H_β), 8.61 (1 Н, д, $J = 4.8$ Гц, 18- H_β), 8.74 (1 Н, д, $J = 4.8$ Гц, 7- H_β), 8.77–8.83 (2 Н, м, 8,17- H_β),

8.81 и 8.85 (2 H, АВ система, $J_{AB} = 4.8$ Гц, 12,13-Н β).

ЯМР¹⁹F, δ (282 МГц; CDCl₃; 25 °С) м.д.: -161.83 – -161.43 (6 F, м), -159.81 – -159.56 (2 F, м), -152.11 (1 F, т, $J = 20.8$ Гц), -151.64 (1 F, т, $J = 20.8$ Гц), -151.60 (1 F, т, $J = 20.8$ Гц), -149.92 (1 F, т, $J = 20.8$ Гц), -136.74 – -136.50 (6 F, м), -135.64 – -135.46 (2 F, м).

HRMS (ESI⁺): m/z вычислено для (C₄₄H₁F₂₀N₅Na)[M+Na]⁺ 1012.05873; найдено 1012.05694.

ЭСП, λ_{max} (CHCl₃), нм(lg ϵ): 401 (5.08), 517 (4.06), 590 (3.68), 645 (3.61), 673 (3.54).

ИК, ν_{max} , см⁻¹: 3475 (сл, NH), 3391 (сл, NH), 3311 (сл), 2923 (сп), 2853 (сп), 1729 (сп), 1648 (сп), 1612 (сп), 1515 (с), 1496 (с), 1346 (сп), 1319 (сп), 1261 (сл), 1215 (сл), 1143 (сп), 1082 (сп), 1025 (сп), 987 (с), 919 (с), 850 (сл), 804 (сп), 756 (с), 723 (сп), 705 (сп).

2.3.4. Синтез 2,3-диоксохлоринов 2Н-3(а-г)

Общая методика синтеза 2,3-диоксохлоринов 2Н-3(а, d-f)^{11,44}

Твердый остаток, полученный упариванием реакционной смеси после восстановления 2-нитропорфиринов **2Н-4(а-d,f)**, растворили в CH₂Cl₂ (75 мл), к раствору добавили силикагель (525 мг). Полученную смесь интенсивно перемешивали в открытой колбе при облучении лампой накаливания 200 Вт, расположенной над колбой на расстоянии 15 см, или лампой LuzchemRingIlluminator, 22 Вт в течение 1-2 ч. Контроль протекания реакции осуществляли методом ТСХ до исчезновения пятна исходного соединения. Далее к реакционной смеси добавили дополнительную порцию силикагеля (1.5 г) и упарили при пониженном давлении. Полученный твердый остаток перенесли на колонку, набитую силикагелем. Целевые соединения были элюированы с использованием смеси гексан/CH₂Cl₂ (3:2, об./об.) в случае **2Н-3а**, **2Н-3b**, **2Н-3с**, **2Н-3f** и смеси CH₂Cl₂/MeOH (99.8:0.2, об.%) в случае **2Н-3d**. Суммарный выход 2,3-диоксохлоринов **2Н-3(а-d,f)** был рассчитан на две стадии исходя из количества взятого в реакцию восстановления 2-нитропорфирина **2Н-4(а-d,f)**.

2,3-Диоксо-5,10,15,20-тетраakis(*n*-толил)хлорин(2Н-3а) был получен с выходом 60% (64 мг) в виде коричневого твердого вещества из **2Н-2а**, синтезированного из 2-нитропорфирина **2Н-4а** (109 мг, 0.15 ммоль).

ЯМР¹H, δ (300 МГц; CDCl₃; 25 °С), м.д.: -2.01 (2H, уш. с, NH_{Por}), 2.65 (6H, с, CH₃), 2.67 (6H, с, CH₃), 7.48 (4H, д, $J = 8.0$ Гц, Tol_{мета}), 7.52 (4H, д, $J = 8.0$ Гц, Tol_{мета}), 7.76 (4H, д, $J = 8.0$ Гц, Tol_{орто}), 7.99 (4H, д, $J = 8.0$ Гц, Tol_{орто}), 8.56 (2H, с, 12,13-Н), 8.60 (2H, дд, $J = 5.0$ Гц, $^4J = 1.3$ Гц, 8,17-Н β), 8.74 (2H, дд, $J = 5.0$ Гц, $^4J = 1.3$ Гц, 7,18-Н β).

HRMS (ESI⁺): m/z вычислено для (C₄₈H₃₇N₄O₂)[M+H]⁺ 701.29110; найдено 701.29076.

ЭСП, λ_{max} (CHCl₃), нм(lg ϵ): 407 (5.11), 477 (4.17).

ИК, ν_{max} , см⁻¹: 3361 (сл, NH), 2956 (сп), 2921 (сп), 2854 (сп), 1725 (с, C=O), 1505 (сп), 1456 (сп), 1407 (сл), 1378 (сп), 1346 (сп), 1266 (с), 1248 (сп), 1222 (сп), 1181 (сп), 1109 (сп), 1101 (сп), 1089 (с), 1065 (сп), 1042 (сп), 1020 (сп), 994 (сп), 980 (сп), 966 (сп), 836 (сп), 821 (сл), 793 (с), 724 (с), 688 (с).

2,3-Диоксо-5,10,15,20-тетраметилхлорин(2Н-3b) был получен с выходом 80% (300 мг) в виде коричневого твердого вещества из **2Н-2b**, синтезированного из 2-нитропорфирина **2Н-4b** (380 мг, 0.46 ммоль).

ЯМР¹H, δ (300 МГц; CDCl₃; 25 °С) м.д.: -1.79 (2 H, уш. с, NH_{Por}), 1.77 (12 H, с, CH_{3орто}), 1.85 (12 H, с, CH_{3орто}), 2.57 (6 H, с, CH_{3пара}), 2.58 (6 H, с, CH_{3пара}), 7.21 (4 H, уш. с, Mes), 7.23 (4 H, уш. с,

Mes), 8.36 (2 H, c, 12,13-H β), 8.44 (2 H, дд, $J = 4.9$ Гц, $4J = 1.7$ Гц, 8,17-H β), 8.54 (2 H, дд, $J = 4.9$ Гц, $4J = 1.7$ Гц, 7,18-H β).

HRMS (ESI⁺): m/z вычислено для (C₅₆H₅₂N₄NaO₂)[M+Na]⁺ 835.39825; найдено 835.40188.

ЭСП, λ_{\max} (CHCl₃), нм (lg ϵ): 406 (5.21), 479 (4.17).

ИК, ν_{\max} , см⁻¹: 3354 (сл, NH), 2913 (сп), 2852 (сп), 1724 (с, C=O), 1615 (сп), 1535 (сп), 1455 (сп), 1407 (сл), 1373 (сл), 1339 (сп), 1287 (сл), 1267 (сп), 1249 (сл), 1215 (сп), 1187 (с), 1060 (сп), 1035 (сп), 1019 (сп), 993 (сп), 981 (сп), 969 (сп), 947 (сп), 850 (сп), 828 (сп), 803 (с), 756 (с), 719 (с), 689 (с), 667 (сп).

2,3-Диоксо-5,10,15,20-тетраakis(4-бромфенил)хлорин(2H-3c) был получен с выходом 64% (160 мг) в виде коричневого твердого вещества из **2H-2c**, синтезированного из 2-нитропорфирина **2H-4c** (254 мг, 0.29 ммоль).

ЯМР¹H, δ (300 МГц; CDCl₃; 25 °C) м.д.: -2.14 (2 H, уш. с, NH_{Por}), 7.74 и 7.82 (8 H, АВ система, $J = 8.4$ Гц, Br-Ph), 7.88 и 7.97 (8 H, АВ система, $J = 8.4$ Гц, Br-Ph), 8.54 (2 H, с, 12,13-H β), 8.60 (2 H, дд, $J = 5.1$ Гц, $4J = 1.4$ Гц, 8,17-H β), 8.74 (2 H, дд, $J = 5.1$ Гц, $4J = 1.4$ Гц, 7,18-H β).

HRMS (ESI⁺): m/z вычислено для (C₄₄H₂₅Br₄N₄O₂)[M+H]⁺ 956.87055; найдено 956.87435.

ЭСП, λ_{\max} (CHCl₃), нм(lg ϵ): 406 (5.09), 471 (4.12), 566 (3.58), 602 (3.55), 655 (3.61).

ИК, ν_{\max} , см⁻¹: 3354 (сл, NH), 2956 (сп), 2924 (сп), 2857 (сп), 1721 (с, C=O), 1585 (сл), 1486 (сп), 1464 (сп), 1408 (сл), 1392 (сп), 1346 (сп), 1266 (с), 1248 (с), 1116 (сп), 1100 (с), 1071 (сп), 1044 (сп), 1013 (с), 995 (сп), 978 (сп), 964 (сп), 875 (сп), 838 (сп), 799 (с), 729 (с), 713 (сп), 692 (сп), 685 (сп), 676 (сп).

2,3-Диоксо-5,10,15,20-тетраakis(4-метилкарбоксифенил)хлорин(2H-3d) был получен с выходом 70% (61 мг) в виде коричневого твердого вещества из **2H-2d**, синтезированного из 2-нитропорфирина **2H-4d** (89 мг, 0.1 ммоль).

ЯМР¹H, δ (300 МГц; CDCl₃; 25 °C) м.д.: -2.11 (2 H, уш. с, NH_{Por}), 4.06 (6 H, с, CH₃), 4.08 (6 H, с, CH₃), 7.96 (4 H, д, $J = 8.4$ Гц, MeCO₂-Ph_{мета}), 8.18 (4 H, д, $J = 8.4$ Гц, MeCO₂-Ph_{мета}), 8.37 (4 H, д, $J = 8.4$ Гц, MeCO₂-Ph_{орто}), 8.41 (4 H, д, $J = 8.4$ Гц, MeCO₂-Ph_{орто}), 8.51 (2 H, с, 12,13-H β), 8.56 (2 H, дд, $J = 5.0$ Гц, $4J = 1.4$ Гц, 8,17-H β), 8.71 (2 H, дд, $J = 5.0$ Гц, $4J = 1.4$ Гц, 7,18-H β).

HRMS (ESI⁺): m/z вычислено для (C₅₂H₃₆N₄NaO₁₀)[M+Na]⁺ 899.23236; найдено 899.23386.

ЭСП, λ_{\max} (CHCl₃), нм(lg ϵ): 406 (5.26), 471 (4.28).

ИК, ν_{\max} , см⁻¹: 3351 (сл, NH), 2953 (сп), 2926 (сп), 2856 (сп), 1716 (с, C=O), 1607 (сп), 1566 (сл), 1454 (сп), 1432 (сп), 1404 (сп), 1383 (сл), 1349 (сл), 1267 (с), 1191 (сп), 1176 (сп), 1100 (с), 1067 (сп), 1043 (сп), 1020 (сп), 996 (сл), 978 (сп), 963 (сп), 864 (сп), 821 (сп), 798 (сп), 759 (сп), 713 (с), 678 (сп), 631 (сп).

2,3-Диоксо-5,10,15,20-тетраakis(2,6-дихлорфенил)хлорин(2H-3f) был получен с выходом 66% (90 мг) в виде коричневого твердого вещества из **2H-2f**, синтезированного из 2-нитропорфирина **2H-4f** (139 мг, 0.15 ммоль).

ЯМР¹H, δ (600 МГц; CDCl₃; 25 °C) м.д.: -1.94 (2 H, уш. с, NH_{Por}), 7.66 (2 H, т, $J = 8.3$ Гц, Cl₂Ph_{пара}), 7.69 (2 H, т, $J = 8.3$ Гц, Cl₂Ph_{пара}), 7.73 (4 H, д, $J = 8.3$ Гц, Cl₂Ph_{мета}), 7.77 (4 H, д, $J = 8.3$ Гц, Cl₂Ph_{мета}), 8.42 (2 H, с, 12,13-H β), 8.55 (2 H, дд, $J = 4.8$ Гц, $4J = 1.5$ Гц, 8,17-H β), 8.64 (2 H, дд, $J = 4.8$ Гц, $4J = 1.5$ Гц, 7,18-H β).

HRMS (ESI⁺): m/z вычислено для (C₄₄H₂₁C₁₈N₄O₂)[M+H]⁺ 916.91672; найдено 916.91873.

ЭСП, λ_{\max} (CHCl₃), нм (lgε): 404 (5.27), 469 (4.26).

ИК, ν_{\max} , см⁻¹: 3356 (сл, NH), 2922 (сл), 2849 (сл), 1729 (с, C=O), 1557 (сп), 1528 (сп), 1427 (с), 1343 (сп), 1293 (сп), 1220 (сп), 1191 (сп), 1152 (сп), 1090 (сп), 1063 (сп), 1038 (сп), 995 (сп), 966 (с), 881 (сп), 834 (сл), 800 (с), 774 (с), 708 (с), 674 (с), 648 (сп).

2,3-Диоксохлорины 2Н-3е и 2Н-3г

Фотоокисление аминопорфиринов **2Н-2е** и **2Н-2г** в соответствии с описанной выше методикой в обоих случаях привело к образованию сложной смеси продуктов, в которой целевые соединения **2Н-3е** и **2Н-3г** были зафиксированы методом MALDI-TOF масс-спектрометрии. Однако попытки хроматографического выделения 2,3-диоксохлоринов на силикагеле и окиси алюминия оказались неудачными. Эффективный метод получения этих соединений представлен ниже.

Общая методика синтеза 2,3-диоксохлоринов 2Н-3е и 2Н-3г^{12,15}

Краствору аминопорфирина **2Н-3** (0.0128 ммоль) в CH₂Cl₂ (3 мл) в атмосфере аргона прибавили 55 мкл 0.3 М раствора периодина Десса-Мартина (DMP) (0.0166 ммоль, 1.3 экв.) в CH₂Cl₂. Реакционную смесь перемешивали под аргоном при комнатной температуре в течение 2 ч. Контроль протекания реакции осуществляли методом MALDI-TOF масс-спектрометрии до полного исчезновения пика молекулярного иона исходного соединения.

Далее реакционную смесь разбавили CH₂Cl₂ до 18 мл, к полученному раствору добавили 10 мл 1 М раствора HCl реакционную смесь перемешивали в течение 20 мин. Органическую фазу отделили, обработали 5% водным раствором Na₂CO₃ (10 мл), промыли водой (50 мл × 2), высушили над MgSO₄ и упарили при пониженном давлении.

Полученный твердый остаток очищали методом колоночной хроматографии на окиси алюминия с использованием смеси CH₂Cl₂/MeOH (99:1, об.%) в качестве элюента в случае **2Н-3е** и на силикагеле с использованием смеси гептан/CH₂Cl₂ (4:1, об./об.) в случае **2Н-3г**.

2,3-Диоксо-5,10,15,20-тетракис(2-диэтоксифосфорилфенил)хлорин (2Н-3е) был получен из **2Н-2е** (15 мг, 0.0128 ммоль) с выходом 99% (15 мг) в виде коричневого твердого вещества.

ЯМР¹H, δ (300 МГц; CDCl₃; 25 °С) м.д.: -2.12 (2 H, уш. с, NH_{Por}), 1.47 (12 H, т, $J = 7.1$ Гц, CH₃), 1.49 (12 H, т, $J = 7.1$ Гц, CH₃), 4.25-4.43 (16 H, м, CH₂), 7.99 (4 H, дд, $J = 8.3$ Гц, $J_{HP} = 4.1$ Гц, (EtO)₂OP-Ph_{орто}), 8.09–8.23 (12 H, м, 4 H (EtO)₂OP-Ph_{орто} и 8 H (EtO)₂OP-Ph_{мета}), 8.51 (2 H, с, 12,13-Н_β), 8.56–8.60 (2 H, уш. д, $J = 5.0$ Гц, 8,17-Н_β), 8.71–8.75 (2 H, уш. д, $J = 5.0$ Гц, 7,18-Н_β).

ЯМР³¹P, δ (121 МГц; CDCl₃; 25 °С) м.д.: 18.26 (2 P), 18.75 (2 P).

HRMS (ESI⁺): m/z вычислено для (C₆₀H₆₄N₄NaO₁₄P₄)[M+Na]⁺ 1211.32617; найдено 1211.32397

ЭСП, λ_{\max} (CHCl₃), нм (lg ε): 404 (5.18), 524 (3.98), 562 (3.92), 600 (3.84), 652 (3.88).

ИК, ν_{\max} , см⁻¹: 3348 (сл, NH), 2923 (сп), 2853 (сп), 2849 (сп), 1734 (сп), 1657 (сл), 1632 (сл), 1602 (сл), 1456 (сл), 1258 (сп, P=O), 1017 (с, P-O), 971 (с), 796 (с), 580 (с), 558 (с).

2,3-Диоксо-5,10,15,20-тетракис(пентафторфенил)хлорин (2Н-3г) был получен из **2Н-2г** (15 мг, 0.015 ммоль) с выходом 27% (4 мг) в виде коричневого твердого вещества.

ЯМР¹H, δ (300 МГц; CDCl₃; 25 °С) м.д.: -2.33 (2 H, уш. с, NH_{Por}), 8.64 (2 H, с, 12,13-Н_β), 8.87, 8.91 (4 H, уш. АВ система, $J = 5.0$ Гц, 7,8,17,18-Н_β).

ЯМР¹⁹F, δ (282 МГц; CDCl₃; 25 °С) м.д.: -161.89– -161.66 (4F, м), -160.75– -160.52 (4F, м), -

151.49 (2F, т, $J = 21.5$ Гц), -150.16 (2F, т, $J = 21.5$ Гц), -138.47 – -138.29 (4F, м), -136.75 – -136.45 (4F, м).

HRMS (ESI⁺): m/z вычислено для (C₄₄H₉F₂₀N₄O₂)[M+H]⁺ 1005.04007; найдено 1005.04139; m/z вычислено для (C₄₄H₈F₂₀N₄NaO₂)[M+H]⁺ 1027.02201; найдено 1027.02377.

ИК, ν_{\max} , см⁻¹: 3357 (сл, NH), 2959 (сп), 2928 (сп), 2859 (сп), 1728 (с, C=O), 1655 (сл), 1497 (с), 1439 (сп), 1381 (сл), 1350 (сл), 1281 (сп), 1126 (сп), 1061 (сп), 1026 (сп), 988 (с), 922 (с), 802 (сп), 764 (сп), 745 (сп), 702 (сп).

2.3.5. Синтез 2-окса-3-оксо-5,10,15,20-тетракис(4-диэтоксифосфорилфенил)хлорина (2Н-6е)

К раствору 2-аминопорфирина (15 мг, 0.0128 ммоль) в CH₂Cl₂ (15 мл) добавили силикагель (57 мг) и реакционную смесь перемешивали в открытой колбе при облучении (лампа Luzchem Ring Illuminator, 22 Вт) в течение 2 ч. Контроль протекания реакции осуществляли методом MALDI-TOF масс-спектрометрией до исчезновения пика молекулярного иона исходного соединения. Следующие 8 ч реакционную смесь перемешивали в темноте, после чего прибавили 500 мг силикагеля и упарили при пониженном давлении при комнатной температуре. Полученный твердый остаток перенесли на колонку, набитую силикагелем. Соединение **2Н-6е** было выделено с использованием смеси CHCl₃/MeOH (50:1, об./об.) в качестве элюента с выходом 33% (5 мг) в виде фиолетового твердого вещества.

ЯМР¹H, δ (500 МГц; CDCl₃; 25 °С) м.д.: 1.24 (6 H, т, $J = 7.1$ Гц, CH₃), 1.25 (6 H, т, $J = 7.1$ Гц, CH₃), 1.27 (12 H, т, $J = 7.1$ Гц, CH₃), 4.06–4.16 (16 H, м, CH₂), 7.85–7.98 (10 H, м, (EtO)₂OP-Ph), 8.00–8.06 (6 H, м, (EtO)₂OP-Ph), 8.25 (1 H, д, $J = 4.7$ Гц, H_β), 8.31 (1 H, д, $J = 4.7$ Гц, H_β), 8.34 (1 H, д, $J = 4.7$ Гц, H_β), 8.47 (1 H, д, $J = 4.7$ Гц, H_β), 8.55 и 8.59 (2 H, АВ система, $J = 4.4$ Гц, H_β). NH-протоны в спектре не наблюдаются.

ЯМР³¹P, δ (202 МГц; CDCl₃; 25 °С) м.д.: 18.76 (1 P), 18.81 (1 P), 18.96 (1 P), 19.22 (1 P).

HRMS (ESI⁺): m/z вычислено для (C₅₉H₆₅N₄O₁₄P₄) [M+H]⁺ 1177.34422; найдено 1177.34304; m/z вычислено для (C₅₉H₆₄N₄NaO₁₄P₄) [M+Na]⁺ 1199.32617; найдено 1199.32381.

ЭСП, λ_{\max} (CHCl₃), нм (lgε): 281 (3.62), 419 (4.89), 520 (3.51), 558 (3.51), 590 (3.29), 644 (3.08).

ИК, ν_{\max} , см⁻¹: 3337 (сл, NH), 2980 (сп), 2930 (сп), 1772 (с, C=O), 1726 (сп, C=O), 1602 (сп), 1564 (сп), 1452 (сп), 1391 (сп), 1367 (сл), 1240 (с, P=O), 1189 (сл), 1162 (сп), 1129 (с), 1097 (сл), 1048 (сп), 1016 (с, P–O), 955 (с), 793 (с), 765 (с), 716 (с), 578 (с).

2.3.6. Синтез 5,10,15,20-тетраарил-1H-имидазо[4,5-*b*]порфиринов 2Н-(7-13)

Общая методика синтеза 5,10,15,20-тетраарил-1H-имидазо[4,5-*b*]порфиринов 2Н-(7-13)

К раствору 2,3-диоксохлорина **2Н-3** (0.1 ммоль) в CHCl₃ (20 мл) прибавили альдегид (0.5 ммоль), NH₄OAc (770 мг, 10 ммоль, 100 экв.) и TFA (200 мкл). Полученную смесь перемешивали при кипячении в течение 3-7 ч. Контроль протекания реакции осуществляли методом ТСХ по исчезновению пятна исходного соединения. По достижении полной конверсии исходного хлорина реакционную смесь охладили до комнатной температуры, дважды промыли водой (20 мл × 2), органическую фазу отделили, высушили над Na₂SO₄ и упарили при пониженном давлении. Полученный твердый остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле с использованием в качестве элюента смеси гексан/CH₂Cl₂ (1:1, об./об.) в случае **2Н-7** и **2Н-8** и смеси CH₂Cl₂/MeOH (99:1, об%) в случае **2Н-(9-13)**.

5,10,15,20-Тетраakis(*n*-толил)-2-(4-бромфенил)-1*H*-имидазо[4,5-*b*]порфирин (2Н-7а) был получен из 2,3-диоксо-5,10,15,20-тетраakis(*n*-толил)хлорина (2Н-3а) (70 мг, 0.1 ммоль) и 4-бромбензальдегида с выходом 90% (78 мг).

ЯМР¹H, δ (300 МГц; CDCl₃; 25 °С) м.д.: -2.92 (2 H, уш. с, NH_{Por}), 2.70 (6 H, с, CH₃), 2.75 (3 H, с, CH₃), 2.81 (3 H, с, CH₃), 7.55 (4 H, уш. д, *J* = 7.8 Гц, Tol_{мета}), 7.59 (4 H, уш. с, Br-Ph), 7.61 (2 H, д, *J* = 7.8 Гц, Tol_{мета}), 7.73 (2 H, д, *J* = 7.8 Гц, Tol_{мета}), 8.10 (4 H, д, *J* = 7.8 Гц, Tol_{орто}), 8.14 (2 H, д, *J* = 7.8 Гц, Tol_{орто}), 8.15 (2 H, д, *J* = 7.8 Гц, Tol_{орто}), 8.54 (1 H, уш. с, NH_{imd}), 8.79 (2 H, с, H_β), 8.90 (1 H, д, *J* = 4.8 Гц, H_β), 8.93 и 8.96 (2 H, АВ система, *J*_{АВ} = 4.8 Гц, H_β), 8.96 (1 H, д, *J* = 4.8 Гц, H_β).

HRMS (ESI⁺): *m/z* вычислено для (C₅₅H₄₂BrN₆)[M+H]⁺ 865.26488; найдено 865.26391.

ЭСП, λ_{max} (CHCl₃), нм (lg ε): 421 (5.25), 518 (4.15), 552 (3.83), 588 (3.77), 647 (3.25).

ИК, ν_{max}, см⁻¹: 3437 (сл, NH), 3330 (сл, NH), 2923 (сп), 2852 (сп), 2603 (сп), 2497 (сп), 1722 (сп), 1471 (сп), 1456 (сп), 1398 (сп), 1381 (сп), 1267 (с), 1247 (сп), 1181 (сп), 1172 (сп), 1163 (сп), 1102 (сп), 1072 (сп), 1037 (сп), 1019 (сп), 1010 (сп), 995 (сл), 979 (сп), 965 (сп), 905 (сл), 852 (сп), 831 (сп), 800 (с), 753 (с), 730 (с).

5,10,15,20-Тетраметезитил-2-(4-бромфенил)-1*H*-имидазо[4,5-*b*]порфирин(2Н-7б) был получен из 2,3-диоксо-5,10,15,20-тетраметезитилхлорина (2Н-3б) (81 мг, 0.1 ммоль) и 4-бромбензальдегида с выходом 64% (62 мг).

ЯМР¹H, δ (300 МГц; CDCl₃; 25 °С) м.д.: -2.70 (2 H, уш. с, NH_{Por}), 1.84 (6 H, с, CH_{3орто}), 1.85 (6 H, с, CH_{3орто}), 1.86 (6 H, с, CH_{3орто}), 1.87 (6 H, с, CH_{3орто}), 2.62 (6 H, с, CH_{3нара}), 2.67 (3 H, с, CH_{3нара}), 2.74 (3 H, с, CH_{3нара}), 7.27 (4 H, уш. с, Mes), 7.32 (2 H, уш. с, Mes), 7.48 (2 H, уш. с, Mes), 7.59 и 7.61 (4 H, АВ система, *J*_{АВ} = 8.4 Гц, Br-Ph), 8.29 (1 H, уш. с, NH_{imd}), 8.58 (2 H, с, H_β), 8.73 (1 H, д, *J* = 4.8 Гц, H_β), 8.76–8.79 (2 H, 2д, *J* = 4.8 Гц, H_β), 8.84 (1 H, д, *J* = 4.5 Гц, H_β).

HRMS (ESI⁺): *m/z* вычислено для (C₆₃H₅₇BrN₆)[M+H]⁺ 977.38009; найдено 977.38819.

ЭСП, λ_{max} (CHCl₃), нм (lg ε): 304 (4.30), 419 (5.44), 516 (4.25), 548 (3.75), 587 (3.82), 645 (3.24).

ИК, ν_{max}, см⁻¹: 3437 (сл, NH), 3330 (сл, NH), 2923 (сп), 2852 (сп), 2603 (сп), 2497 (сп), 1724 (сп), 1611 (сп), 1566 (сп), 1555 (сп), 1471 (сп), 1454 (сп), 1408 (сп), 1377 (сп), 1346 (сп), 1269 (сп), 1242 (сп), 1214 (сп), 1169 (сп), 1149 (сп), 1103 (сп), 1074 (сп), 1032 (сл), 1010 (сп), 996 (сп), 969 (сп), 947 (сп), 908 (сл), 881(сл), 851 (сп), 827 (сп), 800 (с), 775 (сл), 754 (с), 729 (с), 664 (сп).

5,10,15,20-Тетраakis(4-метилкарбоксифенил)-2-(4-бромфенил)-1*H*-имидазо[4,5-*b*]порфирин (2Н-7д) был получен из 2,3-диоксо-5,10,15,20-тетраakis(4-метилкарбоксифенил)хлорина (2Н-3д) (50 мг, 0.057 ммоль) и 4-бромбензальдегида с выходом 69% (41 мг).

ЯМР¹H, δ (600 МГц; CDCl₃; 25 °С) м.д.: -2.95 (2 H, уш. с, NH_{Por}), 4.10 (6 H, с, CH₃), 4.13 (3 H, с, CH₃), 4.17 (3 H, с, CH₃), 7.53 и 7.59 (4 H, АВ система, *J*_{АВ} = 8.4 Гц, Br-Ph), 8.28 (4 H, АВ система, *J*_{АВ} = 8.3 Гц, MeCO₂-Ph_{орто}), 8.33 (2 H, д, *J* = 7.9 Гц, MeCO₂-Ph_{орто}), 8.36 (2 H, д, *J* = 7.9 Гц, MeCO₂-Ph_{орто}), 8.43 (4 H, АВ система, *J*_{АВ} = 8.3 Гц, MeCO₂-Ph_{мета}), 8.49 (2 H, д, *J* = 7.9 Гц, MeCO₂-Ph_{мета}), 8.60 (3 H, уш.д, *J* = 7.9 Гц, NH_{imd}и MeCO₂-Ph_{мета}), 8.73 (2 H, с, 12,13-H_β), 8.81 (1 H, д, *J* = 4.8 Гц, 7-H_β), 8.88 (2 H, уш. с, H_β), 8.90 (1 H, д, *J* = 4.8 Гц, H_β).

HRMS (ESI⁺): *m/z* вычислено для (C₅₉H₄₂BrN₆O₈)[M+H]⁺ 1041.22420; найдено 1041.22460.

ЭСП, λ_{max} (CHCl₃), нм (lg ε): 291 (4.48), 421 (5.51), 517 (4.33), 550 (3.90), 588 (3.90), 645 (3.39).

ИК, ν_{max}, см⁻¹: 3437 (сл, NH), 2957 (сп), 2928 (сп), 2859 (сп), 1718 (с, C=O), 1605 (сп), 1504 (сл), 1463 (сп), 1433 (сп), 1407 (сп), 1382 (сп), 1265 (с), 1247 (с), 1165 (сл), 1113 (с), 1100 (с), 1019 (сп),

995 (сл), 961 (сп), 874 (сп), 818 (сп), 795 (сп), 764 (сп), 729 (с).

5,10,15,20-Тетракис(2,6-дихлорфенил)-2-(4-бромфенил)-1*H*-имидазо[4,5-*b*]порфирин(2Н-7f) был получен из 2,3-диоксо-5,10,15,20-тетракис(2,6-дихлорфенил)хлорина (2Н-3f) (18 мг, 0.02 ммоль) и 4-бромбензальдегида с выходом 51% (11 мг).

ЯМР¹H, δ (600 МГц; CDCl₃; 25 °С) м.д.: -2.72 (2 Н, уш. с, NH_{Por}), 7.59 и 7.60 (4 Н, АВ система, $J_{AB} = 8.7$ Гц, Br-Ph), 7.69 (2 Н, т, $J = 8.4$ Гц, Cl₂Ph_{пара}), 7.74 (1 Н, т, $J = 8.4$ Гц, Cl₂Ph_{орто}), 7.79 (4 Н, д, $J = 8.4$ Гц, Cl₂Ph_{мета}), 7.82 (2 Н, д, $J = 8.4$ Гц, Cl₂Ph_{мета}), 7.89 (1 Н, т, $J = 8.4$ Гц, Cl₂Ph_{орто}), 7.97 (2 Н, д, $J = 8.4$ Гц, Cl₂Ph_{мета}), 8.50 (1 Н, уш. с, NH_{imd}), 8.61 (2 Н, с, 12,13-Н_β), 8.76-8.82 (3 Н, уш. с, Н_β), 8.87 (1 Н, д, $J = 4.8$ Гц, Н_β).

HRMS (ESI⁺): m/z вычислено для (C₅₁H₂₆BrCl₈N₆)[M+H]⁺ 1080.89051; найдено 1080.89326.

ЭСП, λ_{max} (CHCl₃), нм (lg ϵ): 288 (3.96), 418 (5.29), 514 (4.25), 588 (3.81), 642 (3.49).

5,10,15,20-Тетракис(пентафторфенил)-2-(4-бромфенил)-1*H*-имидазо[4,5-*b*]порфирин(2Н-7g) был получен из 2,3-диоксо-5,10,15,20-тетракис(пентафторфенил)хлорина (2Н-3g) (7 мг, 0.007 ммоль) и 4-бромбензальдегида с выходом 18% (1.5 мг).

ЯМР¹H, δ (300 МГц; CDCl₃; 25 °С) м.д.: -3.05 (2 Н, уш. с, NH_{Por}), 7.75 (4 Н, с, Br-Ph), 8.82 (2 Н, уш. с, Н_β), 8.82 (2 Н, уш. д, $J = 4.3$ Гц, Н_β), 8.97-9.07 (3 Н, м, Н_β + NH_{imd}), 9.10 (2 Н, уш. д, $J = 4.3$ Гц, Н_β).

ЯМР¹⁹F, δ (282 МГц; CDCl₃; 25 °С) м.д.: -163.28 – -163.01 (2 F, м), -161.49 – -161.21 (4 F, м), -158.75 – -158.48 (2 F, м), -153.67 – -153.44 (1 F, м), -151.38 – -151.14 (2 F, м), -148.79 – -148.56 (1 F, м), -137.71 – -137.51 (2 F, м), -136.65 – -136.40 (4 F, м), -135.08 – -134.86 (2 F, м).

HRMS (ESI⁺): m/z вычислено для (C₅₁H₁₄BrF₂₀N₆) [M+H]⁺ 1169.01385, найдено 1169.01425; m/z вычислено для (C₅₁H₁₃BrF₂₀N₆Na) [M+Na]⁺ 1190.99579, найдено 1190.99450.

5,10,15,20-Тетракис(*n*-толил)-2-(4-нитрофенил)-1*H*-имидазо[4,5-*b*]порфирин (2Н-8a) был получен из 2,3-диоксо-5,10,15,20-тетракис(*n*-толил)хлорина (2Н-3a) (119 мг, 0.17 ммоль) и 4-нитробензальдегида с выходом 55% (78 мг).

ЯМР¹H, δ (300 МГц; CDCl₃; 25 °С) м.д.: -2.94 (2 Н, уш. с, NH_{Por}), 2.70 (6 Н, с, CH₃), 2.77 (3 Н, с, CH₃), 2.84 (3 Н, с, CH₃), 7.54 (4 Н, уш. д, $J = 7.8$ Гц, Tol_{мета}), 7.62 (2 Н, д, $J = 7.8$ Гц, Tol_{мета}), 7.75 (2 Н, д, $J = 7.8$ Гц, Tol_{мета}), 7.83 (2 Н, д, $J = 8.7$ Гц, O₂N-Ph), 8.09 (4 Н, д, $J = 7.8$ Гц, Tol_{орто}), 8.15 (4 Н, д, $J = 7.8$ Гц, Tol_{орто}), 8.32 (2 Н, д, $J = 8.7$ Гц, O₂N-Ph), 8.65 (1 Н, с, NH_{imd}), 8.77 (2 Н, с, 12,13-Н_β), 8.92 и 8.98 (2 Н, АВ система, $J = 5.0$ Гц, Н_β), 8.95 и 8.98 (2 Н, АВ система, $J = 5.0$ Гц, Н_β).

HRMS (ESI⁺): m/z вычислено для (C₅₅H₄₂N₇O₂) [M+H]⁺ 832.33945; найдено 832.33894.

ЭСП, λ_{max} (CHCl₃), нм (lg ϵ): 424 (5.38), 519 (4.33), 554 (3.98), 587 (3.93), 647 (3.35).

ИК, ν_{max} , см⁻¹: 3430 (сл, NH), 3325 (сл, NH), 2956 (сп), 2924 (с), 2855 (сп), 1722 (с), 1601 (сп), 1517 (сп, NO₂), 1457 (сп), 1408 (сп), 1378 (сп, NO₂), 1344 (с), 1328 (сп), 1267 (с), 1248 (с), 1182 (сп), 1165 (сп), 1102 (сп), 1019 (сп), 996 (сп), 978 (сп), 966 (сп), 853 (сп), 799 (с), 753 (сп), 730 (с), 667 (сп), 660 (сп).

5,10,15,20-Тетраметил-2-(4-карбоксифенил)-1*H*-имидазо[4,5-*b*]порфирин(2Н-9b) был получен из 2,3-диоксо-5,10,15,20-тетраметилхлорина (2Н-3b) (81 мг, 0.1 ммоль) и 4-карбоксибензальдегида с выходом 53% (52 мг).

ЯМР¹H, δ (300 МГц; CDCl₃; 25 °С) м.д.: -2.69 (2 Н, уш. с, NH_{Por}), 1.85 (24 Н, уш. с, CH_{3opmo}), 2.62 (6 Н, с, CH_{3napa}), 2.68 (3 Н, с, CH_{3napa}), 2.76 (3 Н, с, CH_{3napa}), 7.27 (4 Н, с, Mes), 7.33 (2 Н, с, Mes), 7.49 (2 Н, с, Mes), 7.79 (2 Н, д, $J = 8.5$ Гц, HO₂C-Ph), 8.18 (2 Н, д, $J = 8.5$ Гц, HO₂C-Ph), 8.39 (1 Н, уш. с, NH_{imd}), 8.57 (2 Н, с, H β), 8.73 и 8.80 (2 Н, АВ система, $J_{AB} = 4.6$ Гц, H β), 8.78 и 8.85 (2 Н, АВ система, $J_{AB} = 4.6$ Гц, H β).

HRMS (ESI⁺): m/z вычислено для (C₆₄H₅₉N₆O₂)[M+H]⁺ 943.46940; найдено 943.46891.

ЭСП, λ_{max} (CHCl₃), нм (lg ϵ): 421 (5.37), 516 (4.23), 548 (3.78), 587 (3.82), 647 (3.34).

ИК, ν_{max} , см⁻¹: 3418 (сл, NH), 3323 (сл, NH), 2951 (сл), 2917 (сп), 2854 (сп), 1687 (с, C=O), 1683 (сп), 1611 (сп), 1568 (сл), 1447 (сп), 1377 (сп), 1284 (сп), 1242 (сп), 1215 (сп), 1170 (сп), 1150 (сп), 1107 (сл), 1031 (сл), 1015 (сп), 996 (сп), 969 (сп), 948 (сп), 851 (сп), 826 (сп), 799 (с), 776 (сп), 725 (с), 708 (с).

5,10,15,20-Тетраakis(4-бромфенил)-2-(4-карбоксифенил)-1H-имидазо[4,5-*b*]порфирин(2H-9c) был получен из 2,3-диоксо-5,10,15,20-тетраakis(4-бромфенил)хлорина (2H-3c) (27 мг, 0.028 ммоль) и 4-карбоксибензальдегида с выходом 56% (17 мг).

ЯМР¹H, δ (300 МГц; DMSO-d₆; 25 °С) м.д.: -3.06 (2 Н, уш. с, NH_{Por}), 7.90–8.20 (20 Н, м, Br-Ph и HO₂C-Ph), 8.77 (2 Н, уш. с, 12,13-H β), 8.74–8.83 (2 Н, м, 7,18-H β), 8.88 (2 Н, м, 8,17-H β).

HRMS (ESI⁺): m/z вычислено для (C₅₂H₃₁Br₄N₆O₂)[M+H]⁺ 1086.92365; найдено 1086.92570.

ЭСП, λ_{max} (CHCl₃), нм (lg ϵ): 420 (5.50), 517 (4.29), 551 (3.93), 588 (3.89), 649 (3.59).

ИК, ν_{max} , см⁻¹: 3450 (сл, NH), 3300 (сл, NH), 2961 (сп), 2920 (сп), 2851 (сп), 1692 (с, C=O), 1610 (сп), 1555(сп), 1470 (сп), 1375 (сп), 1259 (с), 1202 (сп), 1165 (сп), 1094 (сп), 1069 (сп), 1011 (с), 976 (сп), 963 (сп), 793 (с), 750 (сп), 725 (сп), 680 (сл).

5,10,15,20-Тетраakis(4-диэтоксифосфорилфенил)-2-(4-карбоксифенил)-1H-имидазо[4,5-*b*]порфирин (2H-9e) был получен из 2,3-диоксо-5,10,15,20-тетраakis(4-диэтоксифосфорилфенил)хлорина (2H-3e) (34 мг, 0.029 ммоль) и 4-карбоксибензальдегида с выходом 50% (19 мг).

ЯМР¹H, δ (300 МГц; CDCl₃; 25 °С) м.д.: -2.97 (2 Н, уш. с, NH_{Por}), 1.46–1.56 (24 Н, м, CH₃), 4.30–4.46 (16 Н, м, CH₂), 7.66 (2 Н, д, $J = 7.7$ Гц, HO₂C-Ph), 8.04 (2 Н, д, $J = 7.7$ Гц, HO₂C-Ph), 8.22 (6 Н, дд, $J_{PH} = 12.9$ Гц, $J = 7.8$ Гц, (EtO)₂OP-Ph_{мета}), 8.27–8.43 (10 Н, м, 2H (EtO)₂OP-Ph_{мета} и 8H (EtO)₂OP-Ph_{орто}), 8.73 (2 Н, с, 12,13-H β), 8.92 (4 Н, уш. с, 7,8,17,18-H β).

ЯМР³¹P, δ (121 МГц; CDCl₃; 25 °С) м.д.: 17.95 (1 P), 18.73 (2 P), 19.62 (1 P).

HRMS (ESI⁺): m/z вычислено для (C₆₈H₇₁N₆O₁₄P₄)[M+H]⁺ 1319.39732; найдено 1319.39772; m/z вычислено для (C₆₈H₇₀N₆NaO₁₄P₄)[M+Na]⁺ 1341.37927; найдено 1341.37905.

ЭСП, λ_{max} (CHCl₃), нм (lg ϵ): 421 (5.35), 517 (4.20), 549 (3.82), 587 (3.82), 645 (3.41).

ИК, ν_{max} , см⁻¹: 3418 (сл, NH), 3323 (сл, NH), 2956 (сп), 2924 (сп), 2852 (сп), 1716 (сп), 1699 (сп, C=O), 1601 (сп), 1456 (сп), 1393 (сп), 1246 (сп, P=O), 1165 (сп), 1129 (сп), 1100 (сп), 1049 (с), 1018 (с, P–O), 991 (с, P–O), 794 (сп), 759 (сп), 730 (сп), 667 (сл).

5,10,15,20-Тетраметил-2-(4-диэтоксифосфорилфенил)-1H-имидазо[4,5-*b*]порфирин (2H-10b) был получен из 2,3-диоксо-5,10,15,20-тетраметилхлорина (2H-3b) (292 мг, 0.36 ммоль) и 4-диэтоксифосфорилбензальдегида с выходом 71% (264 мг).

ЯМР¹H, δ (300 МГц; CDCl₃; 25 °С) м.д.: -2.69 (2 Н, уш. с, NH_{Por}), 1.35 (6 Н, т, $J = 7.0$ Гц,

CH₂CH₃), 1.83 (6 H, с, CH₃_{орто}), 1.85 (12 H, с, CH₃_{орто}), 1.86 (6 H, с, CH₃_{орто}), 2.61 (6 H, с, CH₃_{нара}), 2.67 (3 H, с, CH₃_{нара}), 2.75 (3 H, с, CH₃_{нара}), 4.04–4.25 (4 H, м, CH₂), 7.26 (4 H, уш. с, Mes), 7.32 (2 H, с, Mes), 7.48 (2 H, с, Mes), 7.78 (2 H, дд, $J = 8.3$ Гц, $J_{PH} = 3.8$ Гц, (EtO)₂OP-Ph_{орто}), 7.90 (2 H, дд, $J_{PH} = 12.7$ Гц, $J = 8.3$ Гц, (EtO)₂OP-Ph_{мета}), 8.36 (1 H, уш. с, NH_{имд}), 8.57 (2 H, с, 12,13-H_β), 8.72 и 8.78 (2 H, АВ система, $J_{AB} = 4.8$ Гц, 17,18-H_β), 8.78 и 8.84 (2 H, АВ система, $J_{AB} = 4.8$ Гц, 8,7-H_β).

ЯМР³¹P, δ (121 МГц; CDCl₃; 25 °С) м.д.: 18.31 (1 P, с).

HRMS (ESI⁺): m/z вычислено для (C₆₇H₆₈N₆O₃P)[M+H]⁺ 1035.50850; найдено 1035.50934.

ЭСП, λ_{max} (CHCl₃), нм (lg ϵ): 421 (5.35), 517 (4.22), 548 (3.75), 587 (3.77), 647 (3.24).

ИК, ν_{max} , см⁻¹: 3418 (сл, NH), 3323 (сл, NH), 2957 (сп), 2925 (сп), 2859 (сп), 1720 (с), 1606 (сл), 1506 (сл), 1458 (сп), 1408 (сп), 1379 (сп), 1265 (с), 1247 (с, P=O), 1171 (сп), 1115 (с), 1101 (с), 1019 (сп, P-O), 969 (сп, P-O), 874 (сп), 801 (сп), 729 (с).

5,10,15,20-Тетраakis(2,6-дихлорфенил)-2-(4-диэтоксифосфорилфенил)-1H-имидазо[4,5-b]порфирин (2H-10f) был получен из 2,3-диоксо-5,10,15,20-тетраakis(2,6-дихлорфенил)хлорина (**2H-3f**) (15 мг, 0.016 ммоль) и 4-диэтоксифосфорилбензальдегида с выходом 70% (13 мг).

ЯМР ¹H, δ (600 МГц; CDCl₃; 25 °С) м.д.: -2.71 (2 H, уш. с, NH_{пор}), 1.36 (6 H, т, $J = 7.1$ Гц, CH₃), 4.09-4.22 (4 H, м, CH₂), 7.67-7.71 (2 H, м, Cl₂Ph_{нара}), 7.74-7.77 (1 H, Cl₂Ph_{нара}), 7.77-7.80 (4 H, Cl₂Ph_{мета}), 7.81 (2 H, дд, $J = 8.1$ Гц, $J_{PH} = 3.8$ Гц, (EtO)₂OP-Ph_{орто}), 7.82-7.84 (2 H, м, Cl₂Ph_{мета}), 7.89-7.94 (3 H, м, Cl₂Ph_{нара} + (EtO)₂OP-Ph_{мета}), 7.97-8.00 (2 H, м, Cl₂Ph_{мета}), 8.60 (3 H, уш. с, H_β + NH_{имд}), 8.78-8.82 (3 H, м, H_β), 8.88 (1 H, д, $J = 4.7$ Гц, H_β).

ЯМР ³¹P, δ (242 МГц; CDCl₃; 25 °С) м.д.: 18.04 (1 P, с).

HRMS (ESI⁺): m/z вычислено для (C₅₅H₃₆Cl₈N₆O₃P) [M+H]⁺ 1139.00892, найдено 1139.01142.

ЭСП, λ_{max} (CHCl₃), нм (lg ϵ): 293 (4.81), 419 (5.82), 514 (4.70), 587 (4.26), 642 (3.92).

ИК, ν_{max} , см⁻¹: 3453 (сл, NH), 3328 (сл, NH), 2950 (сл), 2927 (сл), 2859 (сл), 1714 (сп), 1607 (сл), 1558 (сп), 1428 (сп), 1268 (сп), 1246 (сп), 1216 (сп), 1191 (сл), 1170 (сл), 1130 (сл), 1117 (сл), 1102 (сп), 1050 (сл), 1019 (сп), 997 (сл), 972 (сп), 965 (сп), 801 (с), 779 (сп), 750 (с), 730 (с), 717 (сп), 667 (сп), 580 (сл).

5,10,15,20-Тетраметил-2-(4-пиридил)-1H-имидазо[4,5-b]-порфирин (2H-11b) был получен из 2,3-диоксо-5,10,15,20-тетраметилхлорина (**2H-3b**) (50 мг, 0.0616 ммоль) и 4-формилпиридина с выходом 61% (34 мг).

ЯМР ¹H, δ (600 МГц; CDCl₃; 25 °С) м.д.: -2.73 (2H, с, NH_{пор}), 1.82 (6H, с, CH₃_{орто}), 1.83 (6H, с, CH₃_{орто}), 1.84 (12H, с, CH₃_{орто}), 1.85 (6H, с, CH₃_{орто}), 2.61 (6H, с, CH₃_{нара}), 2.68 (3H, с, CH₃_{нара}), 2.76 (3H, с, CH₃_{нара}), 7.26 (2H, с, Mes), 7.27 (2H, с, Mes), 7.32 (2H, с, Mes), 7.49 (2H, с, Mes), 7.53 (2H, д, ³ $J = 5.4$, ру_{орто}), 8.41 (1H, с, NH_{имд}), 8.56 (2H, с, H_β), 8.68 (2H, д, ³ $J = 5.4$, ру_{мета}), 8.73 (1H, д, ³ $J = 4.7$, H_β), 8.79 (2H, уш. с, H_β), 8.84 (1H, д, ³ $J = 4.6$, H_β).

HRMS (ESI⁺): m/z вычислено для (C₆₂H₅₈N₇)[M+H]⁺ 900.47351; найдено 900.47482.

ЭСП, λ_{max} (CHCl₃), нм (lg ϵ): 313 (4.12), 421 (5.28), 516 (4.08), 548 (3.69), 586 (3.69), 646 (3.24).

ИК, ν_{max} , см⁻¹: 3425 (сл, NH), 3330 (сл, NH), 2921 (сп), 2852 (сп), 1600 (сп), 1458 (сп), 1426 (сп), 1418 (сп), 1377 (сп), 1302 (сл), 1248 (сл), 1212 (сп), 1170 (сп), 1149 (сл), 1066 (сл), 1032 (сл), 1011 (сл), 997 (сл), 978 (сп), 969 (сп), 948 (сп), 851 (сп), 826 (сп), 801 (с), 753 (с), 730 (с), 709 (сп), 667 (сп), 650 (сп).

5,10,15,20-Тетраakis(*n*-толил)имидазо[4,5-*b*]-порфирин **2H-12a** был получен из 2,3-диоксо-5,10,15,20-тетраakis(*n*-толил)хлорина (**2H-3a**) (70 мг, 0.1 ммоль) и 4'-(4-формилфенил)-2,2':6',2''-терпиридина с выходом 49% (50 мг).

ЯМР¹H, δ (300 МГц; CDCl₃; 25 °C) м.д.: -2.91 (2 H, уш. с, NH_{Por}), 2.70 (6 H, с, CH₃), 2.80 (3 H, с, CH₃), 2.87 (3 H, с, CH₃), 7.38 (2 H, ддд, ³J = 7.6 Гц, ³J = 4.8 Гц, ⁴J = 1.2 Гц, тпу 5, 5''H), 7.55 (4 H, д, J = 7.9 Гц, Tol_{мета}), 7.65 (2 H, д, J = 7.9 Гц, Tol_{мета}), 7.77 (2 H, д, J = 7.9 Гц, Tol_{мета}), 7.87 (2 H, д, J = 8.6 Гц, Ph), 7.90 (2 H, ддд, ³J = 7.9 Гц, ³J = 7.6 Гц, ⁴J = 1.8 Гц, тпу 4, 4''H), 8.05 (2 H, д, J = 8.6 Гц, Ph), 8.10 (4 H, д, J = 7.9 Гц, Tol_{орто}), 8.17 (2 H, д, J = 7.9 Гц), 8.19 (2 H, д, J = 7.9 Гц, Tol_{орто}), 8.66 (1 H, уш. с, NH_{имд}), 8.70 (2 H, ддд, ³J = 8.0 Гц, ⁴J = 1.1 Гц, ⁵J = 1.0 Гц, тпу 3, 3''H), 8.77 (2 H, ддд, ³J = 4.8 Гц, ⁴J = 1.8 Гц, ⁵J = 0.9 Гц, тпу 6, 6''H), 8.79 (2 H, с, тпу 3', 5'H), 8.82 (2 H, с, H_β), 8.93 и 8.97 (2 H, АВ система, J = 4.8 Гц, H_β), 8.93 и 8.98 (2 H, АВ система, J = 4.8 Гц, H_β).

HRMS (ESI⁺): *m/z* вычислено для (C₇₀H₅₂N₉)[M+H]⁺ 1018.43402; найдено 1018.43379.

ЭСП, λ_{\max} (CHCl₃), нм (lg ϵ): 422 (5.12), 518 (3.95), 552 (3.64), 588 (3.57), 648 (3.27).

ИК, ν_{\max} , см⁻¹: 3444 (сл, NH), 3330 (сл, NH), 2954 (сл), 2922 (сп), 2852 (сп), 1717 (сп), 1604 (сп), 1584 (сп), 1568 (сп), 1467 (сп), 1390 (сп), 1268 (сп), 1246 (сп), 1214 (сп), 1181 (сп), 1115 (сп), 1038 (сп), 1019 (сп), 979 (сп), 966 (сп), 853(сп), 791 (с), 752 (с), 732 (с), 667 (сп), 660 (сп).

5,10,15,20-Тетраметезилимидазо[4,5-*b*]порфирин **2H-12b** был получен из 2,3-диоксо-5,10,15,20-тетраметезилхлорина (**2H-3b**) (81 мг, 0.1 ммоль) и 4'-(4-формилфенил)-2,2':6',2''-терпиридина с выходом 48% (54 мг).

ЯМР¹H, δ (300 МГц; CDCl₃; 25 °C) м.д.: -2.66 (2 H, уш. с, NH_{Por}), 1.85-1.91 (24 H, м, CH_{3орто}), 2.63 (6 H, с, CH_{3нара}), 2.73 (3 H, с, CH_{3нара}), 2.82 (3 H, с, CH_{3нара}), 7.28 (4 H, уш. с, Mes), 7.37 (2H, уш. с, Mes), 7.40 (2 H, ддд, ³J = 7.4 Гц, ³J = 4.8 Гц, ⁴J = 1.2 Гц, тпу 5, 5''H), 7.53 (2 H, уш. с, Mes), 7.88 (2 H, д, J = 8.6 Гц, Ph), 7.92 (2 H, ддд, ³J = 7.5 Гц, ³J = 8.0 Гц, ⁴J = 1.8 Гц, тпу 4, 4''H), 8.07 (2 H, д, J = 8.6 Гц, Ph), 8.42 (1 H, уш. с, NH_{имд}), 8.60 (2 H, с, тпу 3', 5'H), 8.72 (2 H, ддд, ³J = 8.0 Гц, ⁴J = 1.1 Гц, ⁵J = 1.0 Гц, тпу 3, 3''H), 8.75 и 8.82 (2 H, АВ система, J = 4.8 Гц, H_β), 8.79 (2 H, ддд, ³J = 4.8 Гц, ⁴J = 1.8 Гц, ⁵J = 0.9 Гц, тпу 6, 6''H), 8.80 и 8.87 (2 H, АВ система, J = 4.8 Гц, H_β), 8.84 (2 H, с, 12,13-H_β).

HRMS (ESI⁺): *m/z* вычислено для (C₇₈H₆₈N₉)[M+H]⁺ 1130.55922; найдено 1130.55895.

ЭСП, λ_{\max} (CHCl₃), нм (lg ϵ): 421 (5.39), 517 (4.26), 548 (3.81), 587 (3.84), 646 (3.47).

ИК, ν_{\max} , см⁻¹: 3415 (сл, NH), 3309 (сл, NH), 2920 (сп), 2852 (сп), 1719 (сп), 1604 (сп), 1584 (сп), 1567 (сп), 1467 (сп), 1443 (сп), 1390 (сп), 1378 (сп), 1266 (сп), 1247 (сп), 1214 (сп), 1170 (сп), 1149 (сп), 1115 (сп), 1102 (сп), 1037 (сп), 1017 (сп), 994 (сп), 970 (сп), 947 (сп), 851 (сп), 827 (сп), 793 (с), 729 (с), 709 (сп), 692 (сп), 660 (сп).

5,10,15,20-Тетраakis(*n*-толил)имидазо[4,5-*b*]порфирин **2H-13a** был получен из 2,3-диоксо-5,10,15,20-тетратолилхлорина (**2H-3a**) (70 мг, 0.1 ммоль) и 4'-формилбензо-15-краун-5-эфира с выходом 50% (49 мг).

ЯМР¹H, δ (300 МГц; CDCl₃; 25 °C) м.д.: -2.90 (2 H, уш. с, NH_{Por}), 2.70 (6 H, с, CH₃), 2.73 (3 H, с, CH₃), 2.80 (3 H, с, CH₃), 3.77-3.88 (8 H, м, CH₂), 3.91-3.97 (2 H, м, CH₂), 4.01-4.07 (2 H, м, CH₂), 4.16-4.22 (2 H, м, CH₂), 4.26-4.32 (2 H, м, CH₂), 6.92 (1 H, д, J = 8.2 Гц, Ph), 7.09 (1 H, дд, ³J = 8.2, ⁴J = 2.0 Гц, Ph), 7.54 (1 H, д, ⁴J = 2.0 Гц, Ph), 7.55 (4 H, д, J = 7.9 Гц, Tol_{мета}), 7.62 (2 H, д, J = 8.0 Гц, Tol_{мета}), 7.72 (2 H, д, J = 8.0 Гц, Tol_{мета}), 8.11 (4 H, д, J = 7.9 Гц, Tol_{орто}), 8.15 (2 H, д, J = 8.0 Гц,

Tol_{орто}), 8.19 (2 H, д, $J = 8.0$ Гц, Tol_{орто}), 8.53 (1 H, уш. с, NH_{имд}), 8.81 (2 H, с, 12,13-H_β), 8.91 и 8.96 (2 H, АВ система, $J = 4.9$ Гц, H_β), 8.94 и 9.00 (2 H, АВ система, $J_{AB} = 4.9$ Гц, H_β).

HRMS (ESI⁺): m/z вычислено для (C₆₃H₅₇N₆O₅)[M+H]⁺ 977.43850; найдено 977.43951; m/z вычислено для (C₆₃H₅₆N₆NaO₅)[M+Na]⁺ 999.42044; найдено 999.41570.

ЭСП, λ_{\max} (CHCl₃), нм (lgε): 420 (5.44), 518 (4.26), 552 (3.91), 588 (3.84), 647 (3.55).

ИК, ν_{\max} , см⁻¹: 3439 (сл, NH), 3316 (сл, NH), 2920 (сп), 2853 (сп), 1721 (сп), 1607 (сл), 1448 (сп), 1406 (сл), 1350 (сл), 1267 (с), 1247 (сп), 1217 (сп), 1182 (сп), 1161 (сп), 1136 (сп), 1115 (сп), 1053 (сп), 1021 (сп), 996 (сп), 977 (сп), 964 (сп), 935 (сп), 881 (сл), 826 (сп), 796 (с), 752 (сп), 729 (с), 648 (сп).

2.3.7. Синтез металлокомплексов 5,10,15,20-тетраарил-1H-имидазо[4,5-*b*]порфиринов

Общая методика синтеза 5,10,15,20-тетраарил-2-(4-бромфенил)-1H-имидазо[4,5-*b*]порфиринатов никеля(II) Ni-7¹⁶²

К раствору порфирина **2H-7** (0.1 ммоль) в ДМФА (65 мл) добавили Ni(OAc)₂ (89 мг, 0.5 ммоль, 5 экв.) и реакционную смесь перемешивали при температуре 130 °С в течение 2-8 ч. Контроль протекания реакции осуществляли методом ТСХ до исчезновения пятна исходного соединения. По достижении полной конверсии исходного порфирина реакционную смесь охладили, добавили 30 мл CHCl₃ и полученный раствор промыли водой (100 мл × 2). Органическую фазу отделили, высушили над Na₂SO₄ и упарили при пониженном давлении. Полученный твердый остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле с использованием смеси гексан/CH₂Cl₂ (7:3, об./об.) в качестве элюента.

5,10,15,20-Тетракис(*n*-толил)-2-(4-бромфенил)-1H-имидазо[4,5-*b*]порфиринат никеля(II) Ni-7a был получен с выходом 80% (74 мг) в виде красного твердого вещества.

ЯМР¹H, δ (300 МГц; CDCl₃; 25 °С) м.д.: 2.63 (6H, с, CH₃), 2.68 (3H, с, CH₃), 2.73 (3H, с, CH₃), 7.46 (4H, д, $J = 8.0$ Гц, Tol_{мета}), 7.52 (2H, д, $J = 8.0$ Гц, Tol_{мета}), 7.53-7.61 (4H, м, AA'BB' система, Br-Ph), 7.64 (2H, д, $J = 8.0$ Гц, Tol_{мета}), 7.88 (4H, д, $J = 8.0$ Гц, Tol_{орто}), 7.93 (4H, д, $J = 8.0$ Гц, Tol_{орто}), 8.52 (1H, уш. с, NH_{имд}), 8.71-8.74 (2H, АВ система, $J = 5.0$ Гц, H_β), 8.75-8.78 (2H, АВ система, $J = 5.0$ Гц, H_β), 8.80 (2H, с, H_β).

MALDITOFMS: m/z вычислено для (C₅₅H₃₉BrN₆Ni) [M]⁺ 920.2; найдено 920.1.

ЭСП, λ_{\max} (CHCl₃), нм (lgε): 303 (4.49), 421 (5.38), 497 (3.81), 534 (4.29), 569 (3.99).

ИК, ν_{\max} , см⁻¹: 3444 (сл, NH), 3022 (сл), 2916 (сл), 2861 (сл), 1912 (сл), 1603 (сл), 1507 (сп), 1443 (сп), 1411 (сп), 1363 (сп), 1346 (сп), 1263 (сл), 1197 (сл), 1180 (сп), 1149 (сл), 1107 (сп), 1075 (сп), 1602 (сп), 1035 (сл), 1003 (с), 967 (сл), 902 (сл), 846 (сл), 829 (сп), 796 (с), 767 (с), 736 (сп), 718 (с), 666 (сп), 642 (сп), 627 (сл), 597 (сл), 580 (сл), 572 (сл), 554 (сп).

5,10,15,20-Тетраметзил-2-(4-бромфенил)-1H-имидазо[4,5-*b*]порфиринат никеля(II) Ni-7b был получен с выходом 77% (79 мг) в виде красного твердого вещества.

ЯМР¹H, δ (300 МГц; CDCl₃; 25 °С) м.д.: 1.78 (6H, с, CH_{3орто}), 1.80 (6H, с, CH_{3орто}), 1.82 (6H, с, CH_{3орто}), 1.83 (6H, с, CH_{3орто}), 2.56 (6H, с, CH_{3пара}), 2.61 (3H, с, CH_{3пара}), 2.68 (3H, с, CH_{3пара}), 7.19 (2H, уш. с, Mes), 7.20 (2H, уш. с, Mes), 7.24 (2H, с, Mes), 7.39 (2H, с, Mes), 7.53-7.61 (4H, м, AA'BB' система, Br-Ph), 8.29 (1H, уш. с, NH_{имд}), 8.51-8.54 (2H, АВ система, $J = 4.9$ Гц, H_β), 8.56, 8.62 (2H, АВ система, $J = 4.9$ Гц, H_β), 8.62, 8.66 (2H, АВ система, $J = 4.9$ Гц, H_β).

HRMS (ESI⁺): m/z вычислено для (C₆₃H₅₆BrN₆NiO₅) [M+H]⁺ 1033.30978; найдено 1033.30961).

ЭСП, λ_{\max} (CHCl₃), нм (lg ϵ): 315 (4.43), 417 (5.39), 529 (4.31), 567 (4.10).

ИК, ν_{\max} , см⁻¹: 3442 (сл, NH), 2955 (сл), 2915 (сл), 2856 (сл), 1611 (сл), 1440 (сп), 1409 (сл), 1377 (сл), 1360 (сл), 1344 (сп), 1265 (сп), 1232 (сл), 1197 (сп), 1094 (сл), 1074 (сл), 1054 (сл), 1009 (с), 999 (с), 954 (сл), 880 (сл), 852 (сл), 833 (с), 798 (с), 722 (с), 667 (сл), 644 (сл).

Общая методика синтеза 5,10,15,20-тетраарил-2-(4-карбоксифенил)-1*H*-имидазо[4,5-*b*]порфиринов цинка(II) **Zn-9**

Раствор порфирина **2H-9** и Zn(OAc)₂·2H₂O (88 мг, 0.4 ммоль, 4 экв.) в смеси CHCl₃/MeOH (18 мл, 4:1) перемешивали при комнатной температуре в течение 15 ч. Контроль протекания реакции осуществляли методом ТСХ до исчезновения пятна исходного соединения. По достижении полной конверсии порфирина **2H-9** реакционную смесь промыли водой (20 мл), органическую фазу отделил, высушили над MgSO₄ и упарили при пониженном давлении. Полученный твердый остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле с использованием смеси CH₂Cl₂/MeOH (95:5, об%) в качестве элюента.

5,10,15,20-Тетраметил-2-(4-карбоксифенил)-1*H*-имидазо[4,5-*b*]порфиринат цинка(II) **Zn-9b** был получен из **2H-9b** (86 мг, 0.09 ммоль) с выходом 85% (78 мг) в виде фиолетового твердого вещества.

ЯМР¹H, δ (300 МГц; CDCl₃; 25 °С) м.д.: 1.84 (12 H, 2, CH_{3орто}), 1.85 (12 H, с, CH_{3орто}), 2.62 (6 H, с, CH_{3пара}), 2.65–2.80 (6 H, 2 уш. с, CH_{3пара}), 7.26 (4 H, с, Mes), 7.29–7.38 (2 H, уш. с, Mes), 7.43–7.53 (2 H, уш. с, Mes), 7.84 (2 H, д, $J = 8.4$ Гц, HO₂C-Ph), 8.18 (2 H, д, $J = 8.4$ Гц, HO₂C-Ph), 8.52 (1 H, уш. с, NH_{имд}), 8.69 (2 H, с, 12,13-H_β), 8.73–8.88 (4 H, уш. с, 7,8,17,18-H_β).

HRMS (ESI⁺): m/z вычислено для (C₆₄H₅₇N₆O₂Zn)[M+H]⁺ 1005.38290; найдено 1005.38351.

ЭСП, λ_{\max} (CHCl₃), нм (lg ϵ): 429 (5.39), 552 (4.20), 590 (3.90), 620 (3.56).

ИК, ν_{\max} , см⁻¹: 3410 (сл, NH), 2915 (сп), 2851 (сп), 1721 (с), 1692 (с), 1610 (с), 1572 (сл), 1434 (сп), 1375 (сл), 1257 (с), 1190 (сп), 1097 (сп), 993 (с), 951 (сл), 852 (сл), 796 (сп), 752 (сп), 724 (сп), 555 (сл).

5,10,15,20-Тетракис(4-диэтоксифосфорилфенил)-2-(4-карбоксифенил)-1*H*-имидазо[4,5-*b*]порфиринат цинка(II) **Zn-9e** был получен из **2H-9e** (66 мг, 0.05 ммоль) с выходом 89% (61 мг) в виде фиолетового твердого вещества.

ЯМР¹H, δ (500 МГц; CDCl₃/MeOH (2:1); 25 °С) м.д.: 1.30 (12 H, т, $J = 7.1$ Гц, CH₃), 1.33 (12 H, т, $J = 7.1$ Гц, CH₃), 4.09–4.28 (16 H, м, CH₂), 7.63 (2 H, д, $J = 8.4$ Гц, HO₂C-Ph), 7.91 (2 H, д, $J = 8.4$ Гц, HO₂C-Ph), 7.95 (4 H, дд, $J_{PH} = 13.2$ Гц, $J = 7.9$ Гц, (EtO)₂OP-Ph_{мета}), 8.07 (4 H, дд, $J_{PH} = 13.2$ Гц, $J = 7.9$ Гц, (EtO)₂OP-Ph_{мета}), 8.14 (4 H, дд, $J_{PH} = 4.0$ Гц, $J = 8.2$ Гц, (EtO)₂OP-Ph_{орто}), 8.23 (4 H, дд, $J_{PH} = 4.0$ Гц, $J = 8.2$ Гц, (EtO)₂OP-Ph_{орто}), 8.57 (2 H, д, $J = 4.8$ Гц, H_β), 8.59 (2 H, с, H_β), 8.64 (2 H, д, $J = 4.8$ Гц, H_β).

ЯМР³¹P, δ (202 МГц; CDCl₃/MeOH (2:1); 25 °С) м.д.: 23.52.

HRMS (ESI): m/z вычислено для (C₆₈H₆₇N₆O₁₄P₄Zn)[M-H]⁻ 1379.29627; найдено 1379.29754.

ЭСП, λ_{\max} (CH₂Cl₂)/nm (lg ϵ) 318 (3.91), 430 (4.90), 560 (3.74), 598 (3.53).

ИК, ν_{\max} , см⁻¹: 3354 (уш., OH), 2977 (сп), 2926 (сп), 1700 (сл), 1599 (сп), 1475 (сл), 1440 (сл), 1389 (сп), 1333 (сл), 1228 (сп, P=O), 1160 (сп), 1130 (сп), 1096 (сл), 1013 (с), 938 (с), 763 (с), 725 (с), 637

(сл), 578 (с), 455 (ср).

5,10,15,20-Тетраметезитил 2-(4-пиридил)-1*H*-имидазо[4,5-*b*]порфирилат цинка(II) **Zn-11b**

При перемешивании раствора порфирина **2H-11b** (39 мг, 0.043 ммоль) и Zn(OAc)₂ (16 мг, 0.086 ммоль, 2 экв.) в смеси CHCl₃/MeOH (7.8 мл, 4:1) при комнатной температуре наблюдалось медленное образование осадка. Через 15 ч выпавший осадок отфильтровали и промыли метанолом. Соединение **Zn-11b** было получено с выходом 63% (26 мг) в виде фиолетового твердого вещества.

ЯМР ¹H, δ (600 МГц; CDCl₃ + 10% пиридин-d₅; 25 °С) м.д.: 1.68 (6H, с, CH_{3орто}), 1.70 (12H, с, CH_{3орто}), 1.72 (6H, с, CH_{3орто}), 2.48 (3H, с, CH_{3нара}), 2.49 (3H, с, CH_{3нара}), 2.57 (3H, с, CH_{3нара}), 2.63 (3H, с, CH_{3нара}), 7.12 (2H, с, Mes), 7.14 (2H, с, Mes), 7.20 (2H, с, Mes), 7.34 (2H, с, Mes), 7.46 (2H, д, ³J=5.6, ру), 8.48 (1H, с, NH), 8.50 (2H, д, ³J=5.5, ру), 8.51 (1H, д, ³J=4.5, H_β), 8.53 (1H, д, ³J=4.5, H_β), 8.57 (1H, д, ³J=4.5, H_β), 8.62 (1H, д, ³J=4.4, H_β), 8.64 (1H, д, ³J=4.4, H_β), 8.66 (1H, д, ³J=4.5, H_β).

HRMS (ESI): *m/z* вычислено для (C₆₂H₅₆N₇Zn)[M+H]⁺ 962.38832; найдено 962.39143.

ЭСП; 5.4 · 10⁻⁶М; λ_{max} (CHCl₃), нм (отн. инт.): 427 (1.000), 553 (0.061), 619 (0.040).

ИК, ν_{max}, см⁻¹: 3420 (сл, NH), 2951 (сл), 2919 (ср), 2854 (сл), 1610 (с), 1521 (сл), 1493 (сл), 1476 (сл), 1456 (сл), 1436 (ср), 1375 (ср), 1362 (сл), 1329 (сл), 1311 (сл), 1265 (сл), 1225 (сл), 1216 (сл), 1192 (ср), 1104 (с), 1064 (ср), 1048 (ср), 1009 (ср), 1001 (ср), 991 (с), 952 (сл), 851 (ср), 829 (с), 796 (с), 754 (ср), 727 (ср), 722 (ср), 669 (ср), 637 (ср), 613 (ср).

Общая методика синтеза комплексов индия(III)5,10,15,20-тетраметезитил-1*H*-имидазо[4,5-*b*]порфиринов **In-10b** и **In-11b**^{163,164}

Раствор порфирина **2H-10b** или **2H-11b** (0.1 ммоль), InCl₃ (66 мг, 0.3 ммоль, 3 экв.) и AcONa (246 мг, 3 ммоль, 30 экв.) в ледяной уксусной кислоте (50 мл) перемешивали при кипячении в течение 2-4 ч. Контроль протекания реакции осуществляли методом ТСХ до полного исчезновения пятна исходного соединения. По достижении полной конверсии исходного порфирина реакционную смесь охладили до комнатной температуры и упарили при пониженном давлении. Остаток растворили в 30 мл CH₂Cl₂, полученный раствор обработали насыщенным водным раствором Na₂CO₃ (10 мл), дважды промыли водой (50 мл × 2), высушили над MgSO₄ и упарили при пониженном давлении. Полученный твердый остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле с использованием смеси CH₂Cl₂/MeOH (99:1, об%) в качестве элюента.

5,10,15,20-Тетраметезитил-2-(4-диэтоксифосфорилфенил)-1*H*-имидазо[4,5-*b*]порфирилат индия(III) хлорид **In-10b** был получен из **2H-10b** (200 мг, 0.193 ммоль) с выходом 75% (172 мг) в виде красного твердого вещества.

ЯМР¹H, δ (300 МГц; CDCl₃; 25 °С) м.д.: 1.36 (6 H, т, *J* = 7.0 Гц, CH₂CH₃), 1.69 (3 H, с, CH_{3орто}), 1.72 (6 H, с, CH_{3орто}), 1.73 (3 H, с, CH_{3орто}), 1.93 (3 H, с, CH_{3орто}), 1.96 (3 H, с, CH_{3орто}), 1.97 (3 H, с, CH_{3орто}), 2.01 (3 H, с, CH_{3орто}), 2.63 (6 H, с, CH_{3нара}), 2.68 (3 H, с, CH_{3нара}), 2.76 (3 H, с, CH_{3нара}), 4.07-4.24 (4 H, м, CH₂), 7.26 (2 H, уш. с, Mes), 7.32 (3 H, уш. с, Mes), 7.36 (1 H, уш. с, Mes), 7.47 (1 H, уш. с, Mes), 7.54 (1 H, уш. с, Mes), 7.85 (2 H, дд, *J* = 8.4 Гц, *J*_{PH} = 3.9 Гц, (EtO)₂OP-Ph_{орто}), 7.95 (2 H, дд, *J*_{PH} = 12.8 Гц, *J* = 8.4 Гц, (EtO)₂OP-Ph_{мета}), 8.62 (1 H, уш. с, NH_{имд}), 8.84 (2 H, с, H_β), 8.88 и 8.93 (2 H, АВсистема, *J* = 4.7 Гц, H_β), 8.94 и 8.99 (2 H, АВсистема, *J* = 4.7 Гц, H_β).

ЯМР³¹P, δ (121 МГц; CDCl₃; 25 °С) м.д.: 17.96 (1 P).

HRMS (ESI⁺): m/z вычислено для (C₆₇H₆₅InN₆O₃P) [M-Cl]⁺ 1147.38891, найдено 1147.39341.

ЭСП, λ_{\max} (CHCl₃), нм (lg ϵ): 311 (4.40), 431 (5.55), 524 (3.67), 560 (4.29), 600 (4.04).

ИК, ν_{\max} , см⁻¹: 3425 (сл, NH), 2920 (сп), 2853 (сп), 1727 (сл), 1609 (сп), 1559 (сл), 1542 (сл), 1517 (сл), 1456 (сп), 1441 (сп), 1410 (сл), 1378 (сл), 1329 (сл), 1242 (сп, P=O), 1229 (сп, P=O), 1194 (сп), 1162 (сл), 1130 (сп), 1051 (сп), 1018 (сп), 1005 (с), 966 (сп), 852 (сп), 831 (сп), 800 (сп), 750 (с), 719 (сп), 665 (сп).

5,10,15,20-Тетраметил-2-(4-пиридил)-1H-имидазо[4,5-b]порфирилат индия(III) хлорид **In-11b** был получен из **2H-11b** (10 мг, 0.011 ммоль) с выходом 70% (8 мг) в виде красного твердого вещества.

ЯМР ¹H, δ (600 МГц; CDCl₃; 25 °С) м.д.: 1.70 (3 H, с, CH_{3орто}), 1.72 (6 H, с, CH_{3орто}), 1.73 (3 H, с, CH_{3орто}), 1.92 (3 H, с, CH_{3орто}), 1.96 (3 H, с, CH_{3орто}), 1.97 (3 H, с, CH_{3орто}), 2.00 (3 H, с, CH_{3орто}), 2.63 (6 H, с, CH_{3пара}), 2.69 (3H, с, CH_{3пара}), 2.78 (3H, с, CH_{3пара}), 7.257 (1H, уш. с, Mes), 7.26 (1H, уш. с, Mes), 7.32 (3H, уш. с, Mes), 7.36 (1H, уш. с, Mes), 7.48 (1H, уш. с, Mes), 7.56 (1H, уш. с, Mes), 7.62 (2 H, уш. д, $J = 4.1$ Гц, $\nu_{орто}$), 8.69 (1 H, уш. с, NH_{имд}), 8.74 (2 H, уш. д, $J = 4.1$ Гц, $\nu_{мета}$), 8.84 (2 H, с, H β), 8.88 и 8.93 (2 H, АВ система, $J = 4.5$ Гц, H β), 8.95 и 8.98 (2 H, АВ система, $J = 4.5$ Гц, H β).

HRMS (ESI⁺): m/z вычислено для (C₆₂H₅₆ClInN₇) [M+1]⁺ 1048.33190, найдено 1048.33347.

ЭСП, λ_{\max} (CHCl₃), нм (lg ϵ): 310 (4.30), 431 (5.45), 524 (3.58), 560 (4.22), 599 (3.97).

ИК, ν_{\max} , см⁻¹: 3415 (сл, NH), 2922 (сп), 2852 (сп), 1603 (сп), 1457 (сп), 1418 (сп), 1377 (сп), 1330 (сл), 1309 (сл), 1268 (сл), 1229 (сл), 1195 (сп), 1160 (сл), 1066 (сл), 1051 (сл), 1004 (с), 955 (сл), 852 (сп), 831 (сп), 799 (с), 755 (сп), 726 (сп), 720 (сп), 668 (сп).

Общая методика синтеза комплексов марганца(III)5,10,15,20-тетраметил-1H-имидазо[4,5-b]порфиринов **Mn-9b** и **Mn-10b**

К раствору порфирина **2H-9b** или **2H-10b** (0.1 ммоль) в ДМФА (13 мл), нагретому до 150 °С, добавили MnCl₂ (63 мг, 0.5 ммоль, 5 экв.). Реакционную смесь перемешивали при этой температуре в течение 4 ч. Контроль протекания реакции осуществляли методом ТСХ до полного исчезновения пятна исходного соединения. По достижении полной конверсии исходного порфирина реакционную смесь охладили до комнатной температуры и упарили при пониженном давлении. Остаток растворили в 30 мл CH₂Cl₂, полученный раствор дважды промыли водой (50 мл × 2), высушили над MgSO₄ и упарили при пониженном давлении. Полученный твердый остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле с использованием в качестве элюента смеси CH₂Cl₂/MeOH в отношении 9:1 (об./об) в случае **Mn-9b** и в отношении 95:5 (об.%) в случае **Mn-10b**.

5,10,15,20-Тетраметил-2-(4-карбоксифенил)-1H-имидазо[4,5-b]порфирилат марганца(III) хлорид **Mn-9b** был получен из **2H-9b** (120 мг, 0.127 ммоль) с выходом 92% (116 мг) в виде зеленого твердого вещества.

HRMS (ESI⁺): m/z вычислено для (C₆₄H₅₆MnN₆O₂) [M-Cl]⁺ 995.38398 найдено 995.38814.

ЭСП, λ_{\max} (CHCl₃), нм (lg ϵ): 330 (плечо на полосе 382 нм) (4.60), 382 (4.80), 404 (плечо на полосе 382 нм) (4.75), 480 (5.00), 575 (4.09), 619 (4.04), 748 (3.04).

ИК, ν_{\max} , см⁻¹: 3410 (сл, NH), 2913 (сп), 2849 (сп), 1719 (сп, C=O), 1610 (сп), 1437 (ссл), 1378 (сл), 1331 (сл), 1250 (сл), 1225 (сл), 1195 (сп), 1003 (с), 862 (сл), 851 (сл), 833 (сп), 802 (сп), 721 (сп).

5,10,15,20-Тетраметил-2-(4-диэтоксифосфорилфенил)-1*H*-имидазо[4,5-*b*]порфиринат марганца(III) хлорид **Mn-10b** был получен из **2H-10b** (554 мг, 0.535 ммоль) с выходом 60% (330 мг) в виде зеленого твердого вещества.

HRMS (ESI⁺): *m/z* вычислено для (C₆₇H₆₆ClMnN₆O₃P) [M+H]⁺ 1123.39976, найдено 1123.39579.

ЭСП, λ_{max} (CHCl₃), нм (lgε): 327 (плечо на полосе 382 нм) (4.46), 382 (4.72), 407 (плечо на полосе 382 нм) (4.65), 484 (4.92), 576 (3.93), 622 (3.89), 749 (2.92).

ИК, ν_{max}, см⁻¹: 3385 (сл, NH), 2916 (сл), 2854 (сл), 1609 (сл), 1475 (сл), 1437 (сп), 1410 (сл), 1377 (сл), 1333 (сл), 1248 (сп, P=O), 1227 (сп, P=O), 1196 (сп), 1130 (сп), 1051 (сп), 1016 (с), 1003 (с), 953 (сп), 851 (сл), 833 (сп), 800 (с), 762 (сл), 719 (сп), 665 (сл).

2.4. Постсинтетическая модификация имидазопорфиринов и их металлокомплексов

2.4.1. Синтез имидазопорфирина Ni-14b

Синтез проводили по аналогии с описанной методикой. ¹⁶⁵Всосуд Шленка объемом 25 мл, снабженный кореммагнитной мешалкой, поместили имидазопорфиринат никеля(II) **Ni-7b** (16 мг, 0.0155 ммоль), пинаколовый эфир 4-карбоксифенилборной кислоты (8 мг, 0.031 ммоль, 2 экв.) и Pd(PPh₃)₄ (2 мг, 1.55 мкмоль, 10 моль%). Реакционный сосуд 3 раза последовательно вакуумировали и перезаполнили аргоном, после чего с помощью шприца добавили ДМФА (10 мл) и раствор K₂CO₃ (21 мг, 0.155 ммоль, 10 экв.) в H₂O (100 мкл). Полученную смесь перемешивали при температуре 90 °C в течение 4 ч. Контроль протекания реакции осуществляли методом MALDI-TOF масс-спектрометрии по исчезновению пика молекулярного иона исходного соединения. Далее реакционную смесь охладили до комнатной температуры и упарили при пониженном давлении. Полученный твердый остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле с использованием смеси CH₂Cl₂/MeOH (95:5, об.%) в качестве элюента. Порфирин **Ni-14b** был выделен с выходом 60% (10 мг) в виде красного твердого вещества.

ЯМР ¹H, δ (600 МГц, DMSO-*d*₆, 25°C) м.д.: 1.67 (6H, с, CH_{3опто}), 1.70 (18H, с, CH_{3опто}), 2.47 (6H, с, CH_{3нара}), 2.54 (3H, с, CH_{3нара}), 2.60 (3H, с, CH_{3нара}), 7.21 (4H, уш. с, Mes), 7.22 (2H, уш. с, Mes), 7.37 (2H, уш. с, Mes), 7.92, 8.06 (4H, АВсистема, *J* = 8.3 Гц, Ph-CO₂H), 7.92-7.97 (4H, АВсистема, Ph), 8.30 (1H, уш. с, NH_{имд}), 8.34 (1H, д, *J* = 4.7 Гц, H_β), 8.42-8.45 (2H, АВсистема, H_β), 8.48 (1H, д, *J* = 4.7 Гц, H_β), 8.47-8.50 (2H, АВсистема, H_β).

HRMS (ESI⁺): *m/z* вычислено для (C₇₀H₆₁N₆NiO₂) [M+H]⁺ 1075.42040, найдено 1075.42129.

ЭСП, λ_{max} (CHCl₃), нм (lgε): 333 (4.18), 422 (5.09), 530 (4.01), 567 (3.78).

ИК, ν_{max}, см⁻¹: 3410 (сл, NH), 2958(сп), 2923 (сп), 2856(сп), 1721 (с, C=O), 1686 (сп), 1608(сл), 1459(сп), 1408 (сл), 1378 (сл), 1343 (сл), 1267 (с), 1248 (с), 1116 (сп), 1101 (сп), 1019(сп), 999(сп), 833(сл), 800(сл), 730 (с), 664 (сл).

2.4.2. Получение водорастворимых порфиринов

2.4.2.1. Синтез карбоксильной кислоты 2H-15e

Синтез проводили по аналогии с описанной методикой. ¹⁶⁶Раствор 2-аминопорфирина **2H-2e** (43 мг, 0.037 ммоль) в CH₂Cl₂ (15 мл) и ангидрида янтарной кислоты (185 мг, 1.85 ммоль, 50 экв.) под аргоном перемешивали при кипячении в течение 24 ч. Контроль протекания реакции

осуществляли методом ТСХ по исчезновению пятна исходного соединения. Далее реакционную смесь упарили при пониженном давлении. Полученный сухой остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле с использованием смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (9:1, об./об.) в качестве элюента. Порфирин **2H-15e** был выделен с выходом 74% (35 мг) в виде фиолетового твердого вещества. В качестве побочного продукта был получен 2,3-диоксохлорин **2H-3e** с выходом 16% (7 мг).

ЯМР ^1H , δ (300 МГц; CDCl_3 ; 25 °С) м.д.: -2.89 (2 Н, уш. с, NH_{Por}), 1.49 (24 Н, т, $J = 6.9$ Гц, CH_3), 2.27–2.34 (2 Н, м, CH_2), 2.65–2.73 (2 Н, м, CH_2), 4.27–4.45 (16 Н, м, ($\text{O}-\text{CH}_2$)), 7.62 (1 Н, с, NH), 8.10–8.37 (16 Н, м, $(\text{EtO})_2\text{OP}-\text{Ph}$), 8.57 (1 Н, д, $J = 4.9$ Гц, H_β), 8.70 (1 Н, д, $J = 4.9$ Гц, H_β), 8.73 (2 Н, с, H_β), 8.75–8.82 (2 Н, 2 д, $J = 5.0$ Гц, H_β), 9.21 (1 Н, с, 3- H_β).

ЯМР ^{31}P , δ (121 МГц; CDCl_3 ; 25 °С) м.д.: 17.48 (1 P), 18.65 (2 P), 18.67 (1 P).

HRMS (ESI $^+$): m/z вычислено для $(\text{C}_{64}\text{H}_{72}\text{N}_5\text{O}_{15}\text{P}_4)[\text{M}+\text{H}]^+$ 1274.39699; найдено 1274.39907; m/z вычислено для $(\text{C}_{64}\text{H}_{71}\text{N}_5\text{NaO}_{15}\text{P}_4)[\text{M}+\text{Na}]^+$ 1296.37893; найдено 1296.37956.

ЭСП, λ_{max} (CHCl_3), нм(lg ϵ): 423 (5.43), 519 (4.32), 550 (3.86), 593 (3.83), 648 (3.40).

ИК, ν_{max} , cm^{-1} : 3422 (сл, NH), 3323 (сл, NH), 2979 (сп), 2929 (сп), 2905 (сп), 1723 (с, C=O), 1704 (с, амидI), 1599 (с, амидII), 1509 (с), 1475 (сп), 1442 (сп), 1389 (с), 1367 (сп), 1235 (с, P=O), 1161 (с, P-O), 1127 (с), 1097 (сп), 1047 (с), 1012 (с), 955 (с, P-O), 789 (с), 764 (с), 718 (с), 579 (с).

2.4.2.2. Синтез порфириновых производных α -сульфо- β -аланина

Введение фрагмента аминокислоты α -сульфо- β -аланина ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{SO}_3^-\text{Bu}_4\text{N}^+$), в порфирины **M-10** и **2H-15e**, содержащие терминальную карбоксильную группу, проводили в два этапа.

Этап I – Общая методика синтеза порфириновых производных N -гидроксисукцинимида **M-16**

К раствору карбоксильной кислоты **M-10b** (10 мкмоль) в N -метил-2-пирролидоне (NMP) (200 мкл) добавили раствор тетрафторбората O -(N -сукцинимидил)-1,1,3,3-тетраметилурония (TSTU) (10 мкмоль, 1 экв.) в NMP (100 мкл) и 2.0 М раствор диизопропилэтиламина (DIEA) в NMP (25 мкл, 50 мкмоль, 5 экв.). Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин. Контроль протекания реакции осуществляли методом ESIMS по исчезновению пика молекулярного иона исходного соединения. По окончании реакции в ESIMS спектре реакционной смеси наблюдался только пик молекулярного иона эфира N -гидроксисукцинимида **M-16**.

2H-16b: LRMS (ESI $^+$): m/z вычислено для $(\text{C}_{68}\text{H}_{62}\text{N}_7\text{O}_4)$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 1040.49; найдено 1040.55.

Zn-16b: LRMS (ESI $^+$): m/z вычислено для $(\text{C}_{68}\text{H}_{60}\text{N}_7\text{O}_4\text{Zn})$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 1102.40; найдено 1102.55.

Zn-16e: LRMS (ESI $^-$): m/z вычислено для $(\text{C}_{72}\text{H}_{71}\text{N}_7\text{O}_{16}\text{P}_4\text{Zn})$ 1477.32; найдено 1478.40 $[\text{M}+1]^-$, LRMS (ESI $^+$): m/z вычислено для $(\text{C}_{72}\text{H}_{71}\text{N}_7\text{NaO}_{16}\text{P}_4\text{Zn})$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 1500.31; найдено 1502.33 $[\text{M}+\text{Na}+2]^+$.

2H-18e

Порфирин **2H-15e** (22 мг, 17 мкмоль), содержащий концевую карбоксильную группу, был использован в реакции с TSTU согласно этой же методике. Однако образование целевого эфира N -гидроксисукцинимида не наблюдалось, а происходила реакция внутримолекулярного ацилирования. Реакционная смесь была очищена колоночной хроматографией на силикагеле методом градиентного элюирования с использованием смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (0 \rightarrow 5об.% MeOH) в

качестве элюента. Соединение **2H-18e** было выделено с выходом 42% (9 мг) в виде фиолетового твердого вещества.

ЯМР¹H, δ (300 МГц; CDCl₃; 25 °С) м.д.: -2.83 (2 H, уш. с, NH_{Por}), 1.46–1.54 (24 H, м, CH₃), 2.86 (4 H, с, CH₂-CH₂), 4.27–4.44 (16 H, м, CH₂), 8.11 (2 H, дд, $J_{PH} = 13.1$ Гц, $J = 8.1$ Гц, (EtO)₂OP-Ph_{meta}), 8.17 (2 H, дд, $J_{PH} = 13.1$ Гц, $J = 8.1$ Гц, (EtO)₂OP-Ph_{meta}), 8.19 (2 H, дд, $J_{PH} = 13.1$ Гц, $J = 8.1$ Гц, (EtO)₂OP-Ph_{meta}), 8.20 (2 H, дд, $J_{PH} = 13.1$ Гц, $J = 8.1$ Гц, (EtO)₂OP-Ph_{meta}), 8.22 (2 H, дд, $J = 8.2$ Гц, $J_{PH} = 3.9$ Гц, (EtO)₂OP-Ph_{ortho}), 8.28 (2 H, дд, $J = 8.2$ Гц, $J_{PH} = 3.9$ Гц, (EtO)₂OP-Ph_{ortho}), 8.31 (4 H, 2дд, $J = 8.2$ Гц, $J_{PH} = 3.9$ Гц, (EtO)₂OP-Ph_{ortho}), 8.61 (1 H, с, 3-H_β), 8.62 (1 H, д, $J = 5.0$ Гц, 8-H_β), 8.71 и 8.72 (2 H, АВsystem, $J_{AB} = 4.9$ Гц, 17,18-H_β), 8.78 (1 H, д, $J = 5.0$ Гц, 7-H_β), 8.85 (2 H, уш. с, 12,13-H_β).

ЯМР³¹P, δ (121 МГц; CDCl₃; 25 °С) м.д.: 17.83 (1 P), 18.52 (1 P), 18.60 (2 P).

HRMS (ESI⁺): m/z вычислено для (C₆₄H₇₀N₅O₁₄P₄)[M+H]⁺ 1256.38642; найдено 1256.38851.

ЭСП, λ_{max} (CHCl₃), нм (lg ϵ): 421 (5.59), 518 (4.12), 550 (3.72), 594 (3.59), 647 (3.50).

ИК, ν_{max} , см⁻¹: 3400 (уш., OH), 3328 (сл, NH), 2964 (ср), 2931 (ср), 2874 (ср), 1717 (с, C=O), 1683 (с, C=O), 1600 (ср), 1475 (ср), 1444 (ср), 1389 (с), 1349 (ср), 1238 (с, P=O), 1163 (ср), 1128 (с), 1047 (с), 1016 (с, P-O), 960 (с, P-O), 796 (с), 761 (с), 581 (с).

Этап II – Общая методика синтеза порфириновых производных α -сульфо- β -аланина **M-17**

К раствору тетрабутиламмониевой соли α -сульфо- β -аланина (H₂NCH₂CH(CO₂H)SO₃⁻Bu₄N⁺) в NMP (600 мкл 0.25 М раствор) при постоянном перемешивании добавили раствор DIEAB NMP (40 мкл 2.0 М раствора). К этому раствору, охлажденному до 4 °С, по каплям прибавили полученный на Этапе I раствор эфира *N*-гидроксисукцинимиды **M-16**. Реакционную смесь перемешивали при 4 °С в течение 15 мин, затем дали нагреться до комнатной температуры и продолжили перемешивание в течение еще 2 ч. Очистку реакционной смеси осуществляли методом полупрепаративной ВЭЖХ на обращенной фазе с использованием CH₃CN и триэтиламоний-гидрокарбонатного буфера (TEAB, 0.05 М, pH 7.5) в качестве элюентов. Выход соединений был рассчитан на две стадии исходя из количества взятой в реакцию карбоксильной кислоты **M-10b**.

5,10,15,20-Тетраметил-1*H*-имидазо[4,5-*b*]порфирин **2H-17b**

Элюирование реакционной смеси проводили по следующей схеме: 0% CH₃CN (5 мин), далее градиентное элюирование (0%→20% CH₃CN (10 мин), 20%→100% CH₃CN (80 мин)) при скорости подачи элюента 20.0 мл/мин. УФ-детектирование проводили при 220, 260, 430 и 450 нм. Окрашенные фракции были упарены при пониженном давлении. Продукт был высушен методом трехкратной лиофилизации. Соединение **2H-17b** получено с выходом 50% (4 мг).

ЯМР¹H, δ (300 МГц; CDCl₃; 25 °С) м.д.: -2.71 (2 H, уш. с, NH_{Por}), 1.83 (12 H, с, CH_{3ortho}), 1.84 (12 H, с, CH_{3ortho}), 2.61 (6 H, с, CH_{3para}), 2.69 (6 H, с, CH_{3para}), 3.87–4.09 (2 H, м, CH₂), 4.29–4.46 (1 H, м, CH), 7.25 (4 H, с, Mes), 7.38 (4 H, с, Mes), 7.73 (2 H, д, $J = 8.3$ Гц, HNC(O)-Ph_{meta}), 7.87 (1 H, уш. с, NH_{amide}), 7.92 (2 H, д, $J = 8.3$ Гц, HNC(O)-Ph_{ortho}), 8.29 (1 H, уш. с, NH_{imd}), 8.56 (2 H, с, 12,13-H_β), 8.73 и 8.78 (4 H, 2 АВ система, $J = 4.8$ Гц, 7,8,17,18-H_β).

HRMS (ESI⁺): m/z вычислено для (C₆₇H₆₄N₇O₆S)[M+H]⁺ 1094.46333; найдено 1094.46406; m/z вычислено для (C₆₇H₆₃N₇NaO₆S)[M+Na]⁺ 1116.44527; найдено 1116.44535.

ЭСП, λ_{max} (CHCl₃), нм (lg ϵ): 421 (5.26), 515 (4.06), 550 (3.71), 589 (3.68), 648 (3.54).

ИК, ν_{max} , см⁻¹: 3416 (сл, OH), 3330 (сл, NH), 2955 (с), 2921 (с), 2853 (с), 1646 (ср, C=O), 1611 (ср),

1550 (ср), 1456 (ср), 1377 (ср), 1214 (ср, S=O), 1169 (ср), 1038 (ср, S=O), 969 (сл), 947 (сл), 852 (сл), 801 (с), 753 (с), 664 (сл).

5,10,15,20-Тетрамезитил-1*H*-имидазо[4,5-*b*]порфирилат цинка **Zn-17b**

Элюирование реакционной смеси проводили по следующей схеме: 20% CH₃CN (5 мин), далее градиентное элюирование (20%→60% CH₃CN (20 мин), 60%→100% (40 мин)) при скорости подачи элюента 20.0 мл/мин. УФ-детектирование проводили при 220, 260, 423 и 450 нм. Окрашенные фракции были упарены при пониженном давлении. Продукт был высушен методом трехкратной лиофилизации. Соединение **Zn-17b** получено с выходом 45% (5 мг).

ЯМР¹H, δ (300 МГц; CDCl₃; 25 °С) м.д.: 1.82 (12 H, с, CH₃_{орто}), 1.84 (12 H, с, CH₃_{орто}), 2.61 (6 H, с, CH₃_{пара}), 2.71 (6 H, с, CH₃_{пара}), 3.85–4.00 (2 H, м, CH₂), 4.25–4.41 (1 H, м, CH), 7.25 (4 H, с, Mes), 7.38 (4 H, уш. с, Mes), 7.77 (2 H, д, *J* = 7.1 Гц, HNC(O)-Ph_{мета}), 7.87–7.98 (3 H, м, 2 HNC(O)-Ph_{орто} + 1 HNH_{амиде}), 8.06 (1 H, с, NH_{имд}), 8.67 (2 H, с, 12,13-H_β), 8.71–8.77 (2 H, уш. с, H_β), 8.77–8.84 (2 H, уш. с, H_β).

HRMS (ESI⁺): *m/z* вычислено для (C₆₇H₆₂N₇O₆SZn)[M+H]⁺ 1156.37683; найдено 1156.37844; *m/z* вычислено для (C₆₇H₆₁N₇NaO₆SZn)[M+Na]⁺ 1178.35877; найдено 1178.35803.

ЭСП, λ_{max} (CHCl₃), нм (lgε): 314 (4.54), 428 (5.72), 552 (4.41), 590 (4.09).

ИК, ν_{max}, см⁻¹: 3416 (уш., OH), 2966 (ср), 2917 (ср), 2852 (ср), 1724 (с), 1646 (с, C=O), 1611 (с), 1550 (сл), 1552 (ср), 1474 (ср), 1453 (ср), 1376 (сл), 1327 (сл), 1227 (сл, S=O), 1189 (с), 1085 (сл), 1037 (с, S=O), 992 (с), 877 (сл), 854 (ср), 830 (ср), 796 (ср), 753 (ср), 726 (ср), 623 (сл), 557 (сл).

5,10,15,20-Тетракис(4-диэтоксифосфорилфенил)-1*H*-имидазо[4,5-*b*]порфирилат цинка **Zn-17e**

Элюирование реакционной смеси проводили по следующей схеме: 10% CH₃CN (5 мин), далее градиентное элюирование (10%→100% CH₃CN (45 мин)) при скорости подачи элюента 20.0 мл/мин. УФ-детектирование проводили при 220, 260, 427 и 450 нм. Окрашенные фракции были упарены при пониженном давлении. Продукт был высушен методом трехкратной лиофилизации. Соединение **Zn-17e** получено с выходом 48% (5 мг).

ЯМР¹H, δ (300 МГц; CDCl₃; 25 °С) м.д.: 1.34–1.47 (24 H, м, CH₃), 3.85–3.93 (2 H, м, CH₂), 4.01–4.09 (1 H, м CH), 4.18–4.37 (16 H, м, CH₂), 7.68 и 7.74 (4 H, АВsystem, *J*_{АВ} = 8.4 Гц, HNC(O)-Ph), 8.04 (4 H, дд, *J*_{РН} = 13.0 Гц, *J* = 7.9 Гц, (EtO)₂OP-Ph_{мета}), 8.09–8.20 (4 H, м, (EtO)₂OP-Ph_{мета}), 8.20–8.27 (4 H, м, (EtO)₂OP-Ph_{орто}), 8.27–8.34 (4 H, м, (EtO)₂OP-Ph_{орто}), 8.66–8.76 (6 H, м, H_β).

ЯМР³¹P, δ (121 МГц; CDCl₃; 25 °С) м.д.: 23.52 (3 P, уш. с), 23.59 (1 P, уш. с).

HRMS (ESI): *m/z* вычислено для (C₇₁H₇₄N₇O₁₈P₄SZn)[M+H]⁺ 1532.30475; найдено 1532.30150; *m/z* вычислено для (C₇₁H₇₃N₇NaO₁₈P₄SZn)[M+Na]⁺ 1554.28669; найдено 1554.28440.

ЭСП, λ_{max} (PBS), нм: 315, 406, 443, 563, 601.

ИК, ν_{max}, см⁻¹: 3366 (уш., OH), 2981 (ср), 2934 (ср), 2903 (ср), 1644 (ср, C=O), 1598 (с), 1548 (сл), 1525 (сл), 1476 (сл), 1441 (сл), 1389 (ср), 1227 (с, S=O), 1190 (с), 1161 (ср), 1129 (ср), 1044 (ср), 1012 (с, S=O), 958 (с), 789 (ср), 761 (ср), 717 (ср), 634 (сл), 580 (ср), 454 (сл).

2.4.3. Синтез фосфоновой кислоты Mn-31b

В двугорлую круглодонную колбу объемом 10 мл, снабженную якорем магнитной мешалки, поместили имидазопорфирилат марганца(III) **Mn-10b** (15 мг, 0.0134 ммоль), колбу последовательно вакуумировали и перезаполнили аргоном 3 раза. Затем с помощью шприца добавили абсолютный CH₂Cl₂ (5 мл) и триметилсилилбромид (53 мкл, 0.4 ммоль, 30 экв.).

Реакционную смесь перемешивали под аргоном при комнатной температуре в течение 3 д. Контроль протекания реакции осуществляли методом MALDI-TOF масс-спектрометрии. Реакцию продолжали до полного исчезновения молекулярных пиков моно- и диэтиловых эфиров фосфоновой кислоты. По завершении реакции в MALDI-TOF масс-спектре реакционной смеси наблюдались молекулярные пики целевой фосфоновой кислоты и ее моно- и дилилиловых эфиров. Далее к раствору добавили метанол (2 мл) и после перемешивания в течение 30 мин реакционную смесь упарили при пониженном давлении. В результате фосфоновая кислота **Mn-31b** была получена с выходом 95% (14 мг) в виде зеленого твердого вещества.

HRMS (ESI⁺): m/z вычислено для(C₆₃H₅₇MnN₆O₃P) [M-Cl]⁺1031.36048, найдено 1031.36328; m/z вычислено для(C₆₃H₅₆MnN₆NaO₃P) [M-HCl+Na]⁺1053.34242, найдено 1053.34345.

ЭСП, λ_{\max} (CHCl₃), нм (lgε):303 (плечо на полосе 385 нм) (4.40), 385 (4.78), 419 (плечо на полосе 385 нм) (4.73), 452 (4.53), 491 (4.81), 587 (3.90), 633 (3.92), 760 (2.86).

ИК, ν_{\max} , см⁻¹: 2918 (ср), 2853 (ср), 1609 (сл), 1437 (ср), 1408 (сл), 1379 (сл), 1335 (сл), 1196 (ср), 1134 (сл), 1003 (с), 916 (ср, P-OH), 851 (сл), 831 (с), 802 (с), 719 (с), 663 (сл).

2.4.4. Синтез бис(имидазо)порфиринов

2.4.4.1. Синтез нитропроизводных имидазопорфиринов никеля(II) Ni-20

Общая методика синтеза нитроимидазопорфиринов никеля(II) Ni-20

К раствору имидазопорфиринов никеля(II) **Ni-7** (0.1 ммоль) в CHCl₃ (18 мл) добавили уксусный ангидрид (4.8 мл) и раствор LiNO₃ (110 мг, 1.6 ммоль, 16 экв.) в ледяной уксусной кислоте (2.4 мл). Полученный раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 7 ч. Контроль протекания реакции осуществляли методом ТСХ до полного исчезновения пятна исходного комплекса. По достижении полной конверсии исходного порфирина никеля(II) **Ni-7** для нейтрализации уксусной кислоты реакционную смесь обработали насыщенным водным раствором карбоната натрия (20 мл) и дважды промыли водой (20 мл × 2). Органическую фазу отделили, высушили над Na₂SO₄ и упарили при пониженном давлении. Полученный твердый остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле методом градиентного элюирования с использованием смеси гексан/CH₂Cl₂ (9:1 → 1:1, об./об.).

adj-Ni-20a (четыре изомера) и **opp-Ni-20a** (два изомера) были получены из **Ni-7a** (58 мг, 0.063 ммоль) в виде неразделимой смеси с суммарным выходом 90% (55 мг).

ЯМР¹H, δ (300 МГц; CDCl₃; 25 °С) м.д.: 2.55-2.78 (м, CH₃), 7.37-7.68 (м, Tol_{мета} + Br-Ph), 7.78-7.94 (м, Tol_{орто}), 8.16 (с, NH_{имд}), 8.45-8.54 (м, NH_{имд}), 8.56-8.77 (м, H_β + NH_{имд}), 8.92 (с, (NO₂)C-CH_β), 8.93 (с, (NO₂)C-CH_β), 8.97 (с, (NO₂)C-CH_β), 8.99 (с, (NO₂)C-CH_β), 9.03 (с, (NO₂)C-CH_β), 9.05 (с, (NO₂)C-CH_β). Точное отнесение сигналов оказалось невозможным из-за их значительного перекрывания. Молярное отношение региоизомеров, равное 0.5 : 1.0 : 0.6 : 0.4 : 0.6 : 0.6, было установлено по интегральным интенсивностям β-пиррольных протонов в α-положении по отношению к NO₂-группе.

MALDI-TOFMS: m/z вычислено для(C₅₅H₃₈BrN₇NiO₂) [M]⁺ 965.2, найдено 964.9.

adj-Ni-20b (четыре изомера) and **opp-Ni-20b** (два изомера) были получены из **Ni-7b** (115 мг, 0.11 ммоль) с суммарным выходом 89% (105 мг) и были частично разделены хроматографически, что позволило охарактеризовать смеси изомеров **adj-Ni-20b** и **opp-Ni-20b** по отдельности.

adj-Ni-20b (смесь четырех изомеров в молярном отношении 1 : 0.2 : 0.5 : 0.5)

ЯМР¹H, δ (600 МГц; CDCl₃; 25 °C) м.д.: 1.78-1.88 (м, CH_{3орто}), 2.50-2.66 (м, CH_{3нара}), 7.08 (уш. с, Mes), 7.09 (уш. сMes), 7.13 (уш. с, Mes), 7.22 (м, Mes), 7.32 (уш. с, Mes), 7.38 (уш. с, Mes), 7.47-7.50 (м, Mes), 7.52-7.61 (м, Mes + Br-Ph), 8.01 (уш. с, NH_{имд}), 8.29 (уш. с, NH_{имд}), 8.31 (уш. с, NH_{имд}), 8.39 (д, $J = 4.9$, H β), 8.41 (д, $J = 4.9$, H β), 8.45 (м, H β), 8.48-8.62 (м, H β), 8.71 (с, (NO₂)C-CH β), 8.72 (с, (NO₂)C-CH β), 8.75 (с, (NO₂)C-CH β), 8.86 (с, (NO₂)C-CH β). Точное отнесение сигналов оказалось невозможным из-за их значительного перекрытия. Молярноеотношениерегиоизомеров былоустановленопо интегральным интенсивностям β -пиррольных протонов в α -положении по отношению к NO₂-группе.

MALDITOFMS: m/z вычислено для (C₆₃H₅₄BrN₇NiO₂) [M]⁺1077.3, найдено 1077.3.

opp-Ni-20b (смесь двух изомеров в молярном отношении 1 : 1.4).

ЯМР¹H, δ (600 МГц; CDCl₃; 25 °C) м.д.: 1.77 (с, CH_{3орто}), 1.79 (с, CH_{3орто}), 1.81 (с, CH_{3орто}), 1.82 (с, CH_{3орто}), 1.83 (с, CH_{3орто}), 1.84 (с, CH_{3орто}), 1.85 (с, CH_{3орто}), 1.86 (с, CH_{3орто}), 2.51 (с, CH_{3нара}), 2.52 (с, CH_{3нара}), 2.54 (с, CH_{3нара}), 2.55 (с, CH_{3нара}), 2.57 (с, CH_{3нара}), 2.59 (с, CH_{3нара}), 2.65 (с, CH_{3нара}), 2.66 (с, CH_{3нара}), 7.09 (уш. с, Mes), 7.10 (уш. с, Mes), 7.18 (уш. с, Mes), 7.19 (уш. с, Mes), 7.20 (уш. с, Mes), 7.22 (уш. с, Mes), 7.37 (уш. с, Mes), 7.39 (уш. с, Mes), 7.54, 7.59 (AB система, Ph-Br), 8.30 (с, NH_{имд}), 8.35-8.39 (м, H β , NH_{имд}), 8.42 (д, $J = 4.7$, H β), 8.43 (д, $J = 4.7$, H β), 8.50 (д, $J = 4.7$, H β), 8.56 (д, $J = 4.7$, H β), 8.59 (д, $J = 4.7$, H β), 8.62 (д, $J = 4.7$, H β), 8.82 (с, (NO₂)C-CH β), 8.86 (с, (NO₂)C-CH β).

MALDITOFMS: m/z вычислено для (C₆₃H₅₄BrN₇NiO₂) [M]⁺1077.3, найдено 1077.3.

2.4.4.2. Синтез нитропроизводных имидазопорфиринов 2H-20

Общая методика синтеза нитроимидазопорфиринов 2H-20

К смеси изомеров **adj-Ni-20** и **opp-Ni-20** (0.1 ммоль) добавили TFA (2.8 мл) и концентрированную H₂SO₄ (0.7 мл). Полученную реакционную смесь интенсивно перемешивали при комнатной температуре в течение 10-30 мин. Контроль протекания реакции осуществляли методом ТСХ до полного исчезновения пятна смеси исходных комплексов. По достижении полной конверсии исходных соединений реакционную смесь разбавили водой (30 мл) и CH₂Cl₂ (5 мл). Органическую фазу отделили, дважды промыли водой (2 × 30 mL), обработали насыщенным водным раствором карбоната натрия (20 мл) для нейтрализации оставшихся кислот и снова промыли водой (30 мл), высушили над Na₂SO₄, упарили при пониженном давлении. Полученный твердый остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле методом градиентного элюирования с использованием смеси гексан/CH₂Cl₂ (9:1 → 1:1, об./об.) в качестве элюента.

adj-2H-20a (смесь четырёх изомеров) и **opp-2H-20a** (смесь двух изомеров) были получены из **Ni-20a** (57 мг, 0.059 ммоль). В результате хроматографической очистки реакционной смеси были выделены две окрашенные фракции. Более полярная зеленая фракция (R_f 0.1 (гексан/CH₂Cl₂ (1:2))) – смесь изомеров **adj-2H-20a**, выход 60% (32 мг). Менее полярная коричневая фракция (R_f 0.3 (гексан/CH₂Cl₂ (1:2))) – смесь изомеров **opp-2H-20a**, выход 29% (16 мг).

adj-2H-20a (смесь четырёх изомеров в молярном отношении 1 : 0.8 : 0.8 : 0.6)

ЯМР¹H, δ (300 МГц; CDCl₃; 25 °C) м.д.: -2.86 (уш. с, NH_{пор}), -2.71 (уш. с, NH_{пор}), -2.58 (уш. с, NH_{пор}), -2.43 (уш. с, NH_{пор}), 2.64-2.84 (м, CH₃), 7.48-7.77 (м, Tol_{мета} + Br-Ph), 8.03-8.25 (м, Tol_{орто}), 8.69-8.97 (м, H β + NH_{имд}), 9.02 (с, (NO₂)C-CH β), 9.07 (с, (NO₂)C-CH β), 9.08 (с, (NO₂)C-CH β), 9.09 (с, (NO₂)C-CH β). Точное отнесение сигналов оказалось невозможным из-за их значительного

перекрывания. Молярноеотношениерегиоизомеров былоустановленопо интегральным интенсивностям β -пиррольных протонов в α -положении по отношению к NO_2 -группе.

MALDITOFMS: m/z вычислено для $(\text{C}_{55}\text{H}_{40}\text{BrN}_7\text{O}_2)$ $[\text{M}]^+$ 909.2, найдено 909.1.

opp-2H-20a (смесь двух изомеров в молярном отношении 1 : 1)

ЯМР¹H, δ (300 МГц; CDCl_3 ; 25 °С) м.д.: -2.72 (2 H, уш. с, NH_{por}), -2.65 (2 H, уш. с, NH_{por}), 2.65 (6 H, с, CH_3), 2.70 (6 H, с, CH_3), 2.74 (6 H, с, CH_3), 2.81 (6 H, с, CH_3), 7.48-7.64 (20 H, м, $\text{ToI}_{\text{meta}} + \text{Br-Ph}$), 7.74 (4 H, д, $J = 7.9$ Гц, ToI_{meta}), 8.08 (4 H, д, $J = 7.9$ Гц, $\text{ToI}_{\text{ortho}}$), 8.11 (4 H, д, $J = 7.9$ Гц, $\text{ToI}_{\text{ortho}}$), 8.12 (4 H, д, $J = 7.9$ Гц, $\text{ToI}_{\text{ortho}}$), 8.13 (4 H, д, $J = 7.9$ Гц, $\text{ToI}_{\text{ortho}}$), 8.46 (1 H, с, NH_{imd}), 8.49 (1 H, с, NH_{imd}), 8.88 (2 H, д, $J = 4.9$ Гц, H_β), 8.91 (1 H, д, $J = 4.9$ Гц, H_β), 8.94 (2 H, д, $J = 4.9$ Гц, H_β), 8.97 (1 H, $J = 4.9$ Гц, H_β), 9.01 (1 H, $J = 4.9$ Гц, H_β), 9.02 (2с, 2 H, $(\text{NO}_2)\text{C}-\text{CH}_\beta$), 9.05 (1 H, д, $J = 4.9$ Гц, H_β).

MALDITOFMS: m/z вычислено для $(\text{C}_{55}\text{H}_{40}\text{BrN}_7\text{O}_2)$ $[\text{M}]^+$ 909.2, найдено 909.0.

adj-2H-20b (четыре изомера) and **opp-2H-20b** (два изомера) были получены из **Ni-20b** (108 мг, 0.1 ммоль) в виде неразделимой смеси с суммарным выходом 39% (40 мг).

ЯМР¹H, δ (300 МГц; CDCl_3 ; 25 °С) м.д.: -2.79 - -2.17 (уш. м, NH_{por}), 1.79-1.98 (м, $\text{CH}_{3\text{ortho}}$), 2.54-2.81 (м, $\text{CH}_{3\text{nara}}$), 7.21 (уш. с, Mes), 7.22 (уш. с, Mes), 7.31 (уш. с, Mes), 7.34 (уш. с, Mes), 7.36 (уш. с, Mes), 7.46 (уш. с, Mes), 7.53 (уш. с, Mes), 7.56-7.58 (уш. м, Br-Ph), 7.58-7.61 (уш. м, Br-Ph), 7.61-7.64 (уш. м, Br-Ph), 7.64-7.66 (уш. м, Br-Ph), 7.66-7.68 (уш. м, Br-Ph), 7.68-7.71 (уш. м, Br-Ph), 8.27 (уш. с, NH_{imd}), 8.30 (уш. с, NH_{imd}), 8.46 (уш. с, NH_{imd}), 8.52 (уш. с, NH_{imd}), 8.58 (уш. с, NH_{imd}), 8.60 (уш. с, NH_{imd}), 8.61-8.72 (м, H_β), 8.84 (с, $(\text{NO}_2)\text{C}-\text{CH}_\beta$), 8.85 (с, $(\text{NO}_2)\text{C}-\text{CH}_\beta$), 8.88 (с, $(\text{NO}_2)\text{C}-\text{CH}_\beta$), 8.91 (с, $(\text{NO}_2)\text{C}-\text{CH}_\beta$), 8.96 (с, $(\text{NO}_2)\text{C}-\text{CH}_\beta$), 9.00 (с, $(\text{NO}_2)\text{C}-\text{CH}_\beta$). Точное отнесение сигналов оказалось невозможным из-за их значительного перекрывания. Молярноеотношениерегиоизомеров, равное 1.0 : 0.4 : 0.4 : 0.4 : 0.3 : 0.2, былоустановленопо интегральным интенсивностям β -пиррольных протонов в α -положении по отношению к NO_2 -группе.

MALDITOFMS: m/z вычислено для $(\text{C}_{63}\text{H}_{56}\text{BrN}_7\text{O}_2)$ $[\text{M}]^+$ 1021.4, найдено 1021.4.

2.4.4.3. Синтез имидазодиоксохлоринов 2H-21

Имидазодиоксотетраakis(n-толил)хлорины adj-2H-21a

К раствору смеси изомеров **adj-2H-20a** (32 мг, 0.036 ммоль) в CH_2Cl_2 (6.5 мл) под аргоном прибавили $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (82 мг, 0.36 ммоль, 10 экв.) и концентрированную HCl (0.8 мл). Полученную реакционную смесь перемешивали в инертной атмосфере, укрыв от света, в течение 24 ч. Контроль протекания реакции осуществляли методом MALDI-TOF масс-спектрометрии по исчезновению пика молекулярного иона исходного порфирина. Далее реакционную смесь разбавили дихлорметаном до 15 мл, обработали насыщенным водным раствором Na_2CO_3 (15 мл) для нейтрализации соляной кислоты и дважды промыли водой (20 мл \times 2). Органическую фазу отделили, высушили над Na_2SO_4 и упарили при пониженном давлении. Полученный продукт был использован на следующей стадии без дополнительной очистки. К его раствору в CH_2Cl_2 (18 мл) добавили силикагель (157 мг) и реакционную смесь интенсивно перемешивали в открытой колбе при комнатной температуре при облучении лампой накаливания 200 Вт, расположенной над колбой на расстоянии 15 см, в течение 2 ч. Контроль протекания реакции осуществляли методом ТСХ по исчезновению пятна исходного соединения. Далее к реакционной смеси добавили

дополнительную порцию силикагеля (1.5 г) и удалили растворитель упариванием при пониженном давлении при комнатной температуре. Полученный твердый остаток перенесли на колонку, набитую силикагелем. Целевое соединение **adj-2H-21a** было выделено с использованием смеси гексан/CH₂Cl₂ (3:2, об./об.) в качестве элюента с выходом 62% (20 мг) из расчета на смесь нитроимидазопорфиринов **adj-2H-20a**.

ЯМР¹H, δ (300 МГц; CDCl₃; 25 °С) м.д.: -2.43 (2 H, уш. с, NH_{Por}), -2.31 (2 H, уш. с, NH_{Por}), 2.66 (12 H, с, CH₃), 2.73 (6 H, с, CH₃), 2.79 (6 H, с, CH₃), 7.45-7.54 (6 H, м, Br-Ph + Tol_{meta}), 7.56-7.62 (4 H, м, Br-Ph + Tol_{meta}), 7.72 (2 H, уш. д, J = 8.3 Гц, Tol_{meta}), 7.78 (4 H, д, J = 8.0 Гц, Tol_{ortho}), 8.06 (2 H, д, J = 8.0 Гц, Tol_{ortho}), 8.07 (2 H, д, J = 8.0 Гц, Tol_{ortho}), 8.40 (1 H, уш. с, NH_{imd}), 8.65 (1 H, дд, J = 5.0, ⁴J = 1.9 Гц, H_β), 8.68 (1 H, дд, J = 5.0, ⁴J = 1.9 Гц, H_β), 8.76 (1 H, дд, J = 5.0, ⁴J = 1.9 Гц, H_β), 8.82 (1 H, дд, J = 5.0, ⁴J = 1.9 Гц, H_β).

MALDITOFMS: *m/z* вычислено для (C₅₅H₃₉BrN₆O₂) [M]⁺ 894.2, найдено 894.1.

Восстановление смеси изомеров **opp-2H-20a** и последующее окисление полученного продукта согласно этой же методике привело к образованию сложной смеси продуктов, в результате хроматографического разделения которой целевой диоксохлорин выделен не был.

Имидазодиоксотетраметилхлорины 2H-21b были получены согласно вышеописанной методике из смеси измеров **adj-2H-20b** и **opp-2H-20b** (18 мг, 0.018 ммоль) с использованием SnCl₂·2H₂O (41 мг, 0.18 ммоль, 10 экв.) и концентрированной HCl (0.4 мл) в CH₂Cl₂ (3.5 мл). В результате хроматографического разделения реакционной массы изомеры **adj-2H-21b** и **opp-2H-21b** были выделены в виде неразделимой смеси с суммарным выходом 50% (9 мг) из расчета на смесь нитроимидазопорфиринов **2H-20b**. Изомер **adj-2H-21b** представлен в виде смеси двух таутомеров в молярном отношении 1:1, различающихся положением имидазольных NH-протонов.

ЯМР ¹H, δ (300 МГц; CDCl₃; 25 °С) м.д.: -2.10 (уш. с, NH_{Por}), -1.90 (уш. с, NH_{Por}), -1.47 (уш. с, NH_{Por}), 1.80 (уш. с, CH_{3ortho}), 1.81 (уш. с, CH_{3ortho}), 1.83 (уш. с, CH_{3ortho}), 1.86 (уш. с, CH_{3ortho}), 1.87 (уш. с, CH_{3ortho}), 2.58 (уш. с, CH_{3para}), 2.59 (уш. с, CH_{3para}), 2.63 (уш. с, CH_{3para}), 2.68 (уш. с, CH_{3para}), 2.72 (уш. с, CH_{3para}), 7.22 (уш. с, Mes), 7.23 (уш. с, Mes), 7.27 (уш. с, Mes), 7.36 (уш. с, Mes), 7.43 (уш. с, Mes), 7.51 (м, AA', AA'BB' система, Br-Ph), 7.55-7.66 (м, BB', AA'BB' система + AA'BB' система, Br-Ph), 8.28 (уш. с, NH_{imd}), 8.39-8.43 (м, H_β + NH_{imd}), 8.50 (уш. д, H_β), 8.54 (уш. д, H_β), 8.70 (уш. д, H_β).

MALDITOFMS: *m/z* вычислено для (C₆₃H₅₅BrN₆O₂) [M]⁺ 1006.4, найдено 1006.0.

2.4.4.4. Синтез бис(имидазо)порфиринов 2H-24

Бис(имидазо)тетраметилпорфирины 2H-24b

К раствору смеси **adj-2H-21b** и **opp-2H-21b** (9 мг, 0.009 ммоль) в CHCl₃ (1.7 мл) прибавили 4-бромбензальдегид (8 мг, 0.045 ммоль, 5 экв.), NH₄OAc (69 мг, 0.9 ммоль, 100 экв.) и TFA (17 мкл). Полученную смесь перемешивали при кипячении в течение 6 ч. Контроль протекания реакции осуществляли методом ТСХ по исчезновению пятна исходных соединений. По достижении полной конверсии исходных хлоринов реакционную смесь разбавили хлороформом до 5 мл, дважды промыли водой (3 мл × 2), высушили над безводным сульфатом натрия и упарили при пониженном давлении. Полученный твердый остаток очищали колоночной хроматографией методом градиентного элюирования с использованием смеси растворителей гексан/CH₂Cl₂ (9:1 → 1:2, об./об.). В результате хроматографической очистки реакционной смеси были выделены две коричневые фракции. Более полярная фракция (R_f 0.3 (гексан/CH₂Cl₂ (1:2))) – изомер **adj-2H-**

22b, выход 63% (5 мг), менее полярная фракция (R_f 0.5 (гексан/ CH_2Cl_2 (1:2)) – изомер **орр-2H-22b**, выход 32% (2 мг).

adj-2H-24b (смесь трех таутомеров, различающихся положением имидазольных NH-протонов)

ЯМР ^1H , δ (300 МГц; CDCl_3 ; 25 °С) м.д.: -2.79 (уш. с, NH_{Por}), 1.81-1.89 (м, $\text{CH}_{3\text{орто}}$), 2.62 (с, $\text{CH}_{3\text{пара}}$), 2.66 (с, $\text{CH}_{3\text{пара}}$), 2.74 (с, $\text{CH}_{3\text{пара}}$), 2.78 (с, $\text{CH}_{3\text{пара}}$), 7.27 (уш. с, Mes), 7.31 (уш. с, Mes), 7.48 (уш. с, Mes), 7.50 (уш. с, Mes), 7.57-7.70 (м, Br-Ph), 8.66 (уш. д, $J = 4.4$ Гц, H_β), 8.68 (уш. д, $J = 4.4$ Гц, H_β), 8.71 (уш. д, $J = 4.4$ Гц, H_β), 8.75 (уш. д, $J = 4.4$ Гц, H_β).

HRMS (ESI^+): m/z вычислено для ($\text{C}_{70}\text{H}_{61}\text{Br}_2\text{N}_8$) $[\text{M}+\text{H}]^+$ 1171.33805; найдено 1171.33967.

ЭСП, λ_{max} (CHCl_3), нм (отн. инт.): 275 (0.286), 422 (1.000), 519 (0.078), 540 (0.080), 585 (0.051), 659 (0.051).

ИК, ν_{max} , cm^{-1} : 2953 (ср), 2918 (с), 2850 (с), 1730 (ср), 1638 (ср), 1588 (сл), 1458 (сл), 1457 (ср), 1410 (сл), 1376 (ср), 1269 (сл), 1180 (сл), 1148 (сл), 1148 (сл), 1167 (сл), 1071 (ср), 1034 (сл), 1009 (с), 991 (сл), 968 (ср), 947 (сл), 902 (сл), 850 (сл), 833 (ср), 822 (ср), 798 (с), 757 (сл), 743 (сл), 718 (с), 646 (сл), 626 (сл).

орр-2H-24b (смесь двух таутомеров, различающихся положением имидазольных NH-протонов, в молярном отношении 1:1)

ЯМР ^1H , δ (300 МГц; CDCl_3 ; 25 °С) м.д.: -3.06 (2H, уш. с, NH_{Por}), -3.02 (2H, с, NH_{Por}), 1.82-1.87 (48H, м, $\text{CH}_{3\text{орто}}$), 2.67 (12H, с, $\text{CH}_{3\text{пара}}$), 2.74 (12H, с, $\text{CH}_{3\text{пара}}$), 7.32 (8H, уш. с, Mes), 7.48 (8H, уш. с, Mes), 7.56, 7.59 (16H, АВсистема, Br-Ph), 8.23 (2H, уш. с, имидазол- NH_{imd}), 8.26 (2H, уш. с, H_β), 8.87 (2H, уш. с, H_β), 8.91, 8.92 (4H, АВсистема, $J = 4.7$ Гц, H_β), 8.97 (2H, уш. с, H_β).

HRMS (ESI^+): m/z вычислено для ($\text{C}_{70}\text{H}_{61}\text{Br}_2\text{N}_8$) $[\text{M}+\text{H}]^+$ 1171.33805; найдено 1171.33903.

ЭСП, λ_{max} (CHCl_3), нм (отн. инт.): 276 (0.207), 424 (1.000), 517 (0.074), 552 (0.046), 584 (0.041), 646 (0.027).

ИК, ν_{max} , cm^{-1} : 2953 (с), 2915 (с), 2868 (с), 2850 (с), 1730 (ср), 1459 (ср), 1418 (сл), 1395 (сл), 1377 (ср), 1365 (сл), 1310 (сл), 1291 (сл), 1257 (сл), 1217 (сл), 1195 (ср), 1180 (ср), 1099 (сл), 1080 (сл), 1063 (сл), 1047 (сл), 1012 (сл), 991 (сл), 968 (ср), 945 (сл), 893 (сл), 819 (сл), 799 (сл), 720 (ср), 669 (сл), 601 (сл), 581 (сл).

По этой же методике в реакцию с 4-бромбензальдегидом был введен диоксохлорин **2H-21a**, однако в ходе конденсации образовалось нерастворимое в органических растворителях порфириновое соединение, что не позволило установить его строение.

2.5. Синтез мезо-диэтоксифосфорилпорфиринов

10-Диэтоксифосфорил-5,15-димезитилпорфиринат цинка (Zn-26) был получен в две стадии из 5,15-димезитилпорфирината цинка.

На первой стадии проводили бромирование 5,15-димезитилпорфирината цинка. Смесь 5,15-димезитилпорфирината цинка (1.08 г, 1.77 ммоль) и пиридина (0.75 мл, 8.85 ммоль, 5 экв.) в хлороформе (375 мл) перемешивали при комнатной температуре до полного растворения порфирина (15 мин). Далее реакционную смесь охладили до -40 °С и добавили NBS (347 мг, 1.95 ммоль, 1.1 экв.). Полученный раствор перемешивали при этой температуре в течение 10 мин, после чего добавили ацетон (5 мл) для нейтрализации NBS и перемешивали еще 5 мин. Реакционную смесь упарили при пониженном давлении. Полученный сухой остаток очищали

методом колоночной хроматографии на силикагеле с использованием CHCl_3 в качестве элюента. В результате 10-бром-5,15-димезитилпорфирилат цинка и 5,15-дибром-10,20-димезитилпорфирилат цинка были выделены в виде неразделимой смеси в молярном отношении 5:3, установленном методом ЯМР ^1H спектроскопии, с выходами 63% и 37%, соответственно. Спектральные данные 10-бром-5,15-димезитилпорфирилата цинка¹⁴⁹ и 5,15-дибром-10,20-димезитилпорфирилата цинка¹⁶⁷ соответствуют описанным в литературе.

На второй стадии проводили фосфонилирование смеси полученных бромидов. В двугорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и якорем магнитной мешалки, поместили смесь порфиринов 10-бром-5,15-димезитилпорфирилата цинка и 5,15-дибром-10,20-димезитилпорфирилата цинка (1.28 г, молярное отношение 5:3), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (165 мг, 0.735 ммоль, 30 моль% в расчете на каждый атом брома), PPh_3 (578 мг, 2.205 ммоль, 90 моль% в расчете на каждый атом брома). Реакционную колбу трижды последовательно вакуумировали и заполнили аргоном. С помощью шприца последовательно прибавили толуол (33 мл), этанол (33 мл), триэтиламин (5.1 мл, 36.75 ммоль, 15 экв.), $\text{HP}(\text{O})(\text{OEt})_2$ (15.8 мл, 122.5 ммоль, 50 экв.). Реакционную смесь перемешивали при кипячении в течение 15 ч. Контроль протекания реакции осуществляли методом MALDI-TOF масс-спектрометрии по исчезновению пиков молекулярных ионов исходных порфиринов. После достижения полной конверсии реакционную смесь охладили и упарили при пониженном давлении. Полученный твердый остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле градиентным элюированием с использованием смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (0.1→0.5 об.% MeOH) в качестве элюента. 10-Диэтоксифосфорил-5,15-димезитилпорфирилат цинка **Zn-26** был выделен в виде фиолетового твердого вещества с выходом 56% (745 мг). Согласно данным MALDI-TOF масс-спектрометрии и ЯМР ^1H спектроскопии реакционной смеси в реакции также образовались 5,15-димезитилпорфирилат цинка и 10,20-диэтоксифосфорил-5,15-димезитилпорфирилат цинка, однако их выделение в чистом виде не проводилось.

Zn-26

ЯМР ^1H , δ (300 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2:1, об./об.); 25 °С) м.д.: 1.15 (6H, т, $J = 7.0$ Гц, CH_2CH_3), 1.60 (12 H, с, $\text{CH}_{3\text{орто}}$), 2.42 (6 H, с, $\text{CH}_{3\text{пара}}$), 3.95-4.81 (2 H, м, CH_2), 4.19-4.33 (2 H, м, CH_2), 7.07 (4 H, уш. с, Mes), 8.50 (2 H, д, $J = 4.4$ Гц, H_β), 8.56 (2 H, уш. д, $J = 4.9$ Гц, H_β), 9.03 (2 H, д, $J = 4.4$ Гц, H_β), 9.92 (1 H, с, $\text{H}_{\text{мезо}}$), 9.94 (2 H, д, $J = 4.9$ Гц, H_β).

ЯМР ^{31}P , δ (121 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об./об.); 25 °С), м.д.: 26.96.

HRMS (ESI⁺): m/z вычислено для $(\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_3\text{PZn})$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 745.22805; найдено 745.22844; m/z вычислено для $(\text{C}_{42}\text{H}_{41}\text{N}_4\text{NaO}_3\text{PZn})$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 767.21000; найдено 767.21006.

ЭСП, λ_{max} (CHCl_3), нм ($\lg \epsilon$): 418 (5.40), 548 (3.93), 581 (3.85).

ИК, ν_{max} , cm^{-1} : 2956 (сл), 2920 (сп), 2853 (сл), 1610 (сл), 1583 (сл), 1548 (сл), 1522 (сп), 1446 (сп), 1437 (сп), 1412 (сл), 1479 (сп), 353 (сл), 1307 (сл), 1254 (сп, P=O), 1224 (с), 1197 (с, P=O), 1160 (сп), 1158 (с), 1014 (с, P-O), 993 (с, P-O), 981 (с, P-O), 964 (с), 884 (с), 852 (с), 788 (с), 753 (с), 726 (с), 700 (сп), 666 (сп), 591 (сп), 565 (сп), 531 (с), 443 (сл), 430 (сл), 414 (сл).

5-Бром-15-диэтоксифосфорил-10,20-димезитилпорфирилат цинка (Zn-27)

К раствору 10-диэтоксифосфорил-5,15-димезитилпорфирилата цинка **Zn-26** (150 мг, 0.2 ммоль) в CHCl_3 (56 мл) добавили пиридин (155 мкл, 2 ммоль, 10 экв.) и полученный раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 10 мин до полного растворения исходного комплекса. Далее реакционную смесь охладили до -7 °С и добавили NBS (39 мг, 0.22 ммоль, 1.1

экв.). Полученный раствор перемешивали при этой температуре в течение 10-15 мин, осуществляя контроль протекания реакции методом MALDI-TOF масс-спектрометрии по исчезновению пика молекулярного иона исходного соединения. По достижении полной конверсии комплекса **Zn-26** добавили ацетон (3 мл) и реакционную смесь упарили при пониженном давлении. Полученный твердый остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле методом градиентного элюирования с использованием смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (0.1 → 0.5% MeOH). Соединение **Zn-27** было выделено с выходом 87% (130 мг).

ЯМР ^1H , δ (300 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2:1, об./об.); 25 °С) м.д.: 1.15 (6H, т, $J = 7.0$ Гц, CH_2CH_3), 1.60 (12 H, с, CH_3 опто), 2.41 (6 H, с, CH_3 нара), 3.94-4.07 (2 H, м, CH_2), 4.18-4.32 (2 H, м, CH_2), 7.06 (4 H, уш. с, Mes), 8.40 (2 H, д, $J = 4.6$ Гц, H_β), 8.46 (2 H, уш. д, $J = 4.9$ Гц, H_β), 9.36 (2 H, д, $J = 4.6$ Гц, H_β), 9.85 (2 H, дд, $J = 4.9$ Гц, $J_{\text{PH}} = 0.7$ Гц, H_β).

ЯМР ^{31}P , δ (121 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об./об.); 25 °С), м.д.: 26.21.

HRMS (ESI $^+$): m/z вычислено для $(\text{C}_{42}\text{H}_{41}\text{BrN}_4\text{O}_3\text{PZn}) [\text{M}+\text{H}]^+$ 823.13856; найдено 823.13778; m/z вычислено для $(\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{BrN}_4\text{O}_3\text{PZnNa}) [\text{M}+\text{Na}]^+$ 845.12051; найдено 845.11881.

ЭСП, λ_{max} (CHCl_3), нм ($\lg \epsilon$): 324 (4.27), 425 (5.57), 556 (4.16), 590 (4.09), 606 (3.89).

ИК, ν_{max} , cm^{-1} : 2976 (ср), 2960 (ср), 2921 (ср), 2853 (сл), 1610 (сл), 1548 (ср), 1528 (сл), 1518 (сл), 1467 (ср), 1436 (ср), 1391 (сл), 1377 (сл), 1355 (сл), 1320 (ср), 1287 (сл), 1216 (с, P=O), 1199 (с), 1161 (сл), 1085 (ср), 1069 (ср), 1044 (ср), 1016 (с), 1000 (с), 983 (с), 965 (ср), 885 (с), 855 (с), 826 (сл), 789 (с), 757 (с), 728 (сл), 718 (сл), 700 (сл), 666 (сл), 596 (ср), 561 (ср), 536 (ср).

5-Диэтоксифосфорил-10,20-димезитил-15-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)порфирилат цинка (**Zn-28**)

В пробирку Шленка объемом 10 мл, снабженную якорем магнитной мешалки, поместили 5-бromo-15-диэтоксифосфорил-10,20-димезитилпорфирилат цинка (**Zn-27**) (10 мг, 0.012 ммоль) и $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (1 мг, 1.2 мкмоль, 10 мол%). Пробирку трижды последовательно вакуумировали и заполнили аргоном. С помощью шприца прибавили свежеперегнанный 1,2-дихлорэтан (3.4 мл), Et_3N (12 мг, 17 мкл, 0.12 ммоль, 10 экв.) и 4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан (15 мг, 17 мкл, 0.12 ммоль, 10 экв.) и реакционную смесь перемешивали при температуре 90 °С в течение 1.5 ч. Контроль протекания реакции осуществляли методом MALDI-TOF масс-спектрометрии. В масс-спектре реакционной смеси помимо пика молекулярного иона целевого соединения также наблюдался пик комплекса **Zn-26** – продукта гидродебромирования исходного порфирина. Реакцию продолжали до исчезновения пика молекулярного иона исходного комплекса **Zn-27**. Далее реакционную смесь охладили до комнатной температуры, разбавили хлороформом до 10 мл, обработали водным раствором хлорида натрия (10 мл), органическую фазу отделили, высушили над сульфатом магния и упарили при пониженном давлении. Полученный твердый остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле с использованием смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ в качестве элюента. Градиентное элюирование (0 → 0.7 об.% MeOH в CH_2Cl_2) позволило разделить продукты реакции лишь частично. Соединение **Zn-28** было выделено в чистом виде с выходом 41% (4.3 мг). Основная фракция представляла собой смесь комплексов **Zn-28** и **Zn-26** (6.5 мг) в молярном отношении 2:1, установленном методом ЯМР ^1H спектроскопии. Суммарный выход продукта **Zn-28** составил 80%. Выход соединения **Zn-26** составил 12%.

5-Диэтоксифосфорил-10,20-димезитил-15-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)порфирилат цинка (**Zn-28**)

ЯМР ^1H , δ (300 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2:1, об./об.); 25 °С) м.д.: 1.14 (6H, т, $J = 7.1$ Гц, CH_2CH_3), 1.58 (12 H, с, $\text{CH}_{3\text{орто}}$), 1.62 (12 H, с, CH_3), 2.42 (6 H, с, $\text{CH}_{3\text{пара}}$), 3.94-4.07 (2 H, м, CH_2 + остаточный сигнал $\text{OH}_{\text{CD}_3\text{OD}}$), 4.19-4.33 (2 H, м, CH_2), 7.06 (4 H, уш. с, Mes), 8.535 (2 H, д, $J = 4.6$ Гц, H_β), 8.54 (2 H, уш. д, $J = 4.9$ Гц, H_β), 9.45 (2 H, д, $J = 4.6$ Гц, H_β), 9.95 (2 H, дд, $J = 4.9$ Гц, $J_{\text{PH}} = 0.7$ Гц, H_β).

ЯМР ^{31}P , δ (121 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об./об.); 25 °С), м.д.: 26.49.

MALDI TOF MS: m/z вычислено для $(\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{BN}_4\text{O}_5\text{PZn}) [\text{M}]^+ 869.3$, найдено 869.3.

5-Диэтоксифосфорил-10,20-димезитил-15-(2,6-диметилфенил)порфирилат цинка (Zn-25)

Нами были предприняты попытки синтеза соединения **Zn-25** по реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияуры с использованием в качестве исходных соединений 5-бром-15-диэтоксифосфорил-10,20-димезитилпорфирилата цинка (**Zn-27**) (Метод 1) и 5-диэтоксифосфорил-10,20-димезитил-15-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)порфирилата цинка (**Zn-28**) (Метод 2).

Метод 1а

В толстостенную стеклянную пробирку со шлифом, снабженную якорем магнитной мешалки, поместили 5-бром-15-диэтоксифосфорил-10,20-димезитилпорфирилат цинка (**Zn-27**) (10 мг, 0.012 ммоль), 2,6-диметилфенилборную кислоту (9 мг, 0.06 ммоль, 5 экв.), K_2CO_3 (13 мг, 0.096 ммоль, 8 экв.) и $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (7 мг, 6 мкмоль, 50 мол%). Пробирку закрыли септой и, используя иглу, трижды последовательно вакуумировали и заполнили аргоном. С помощью шприца через септу прибавили толуол (0.3 мл) и ДМФА (0.3 мл) и реакционную смесь перемешивали при температуре 90 °С в течение 4 ч. Контроль протекания реакции осуществляли методом MALDI-TOF масс-спектрометрии. В масс-спектре реакционной смеси помимо пика молекулярного иона целевого соединения **Zn-25** также наблюдался пик комплекса **Zn-26** – продукта гидродебромирования исходного порфирина. Реакцию продолжали до исчезновения пика молекулярного иона исходного комплекса **Zn-27**. Далее реакционную смесь охладили до комнатной температуры, разбавили CH_2Cl_2 до 5 мл, промыли водой (5 мл), органическую фазу отделили, высушили над MgSO_4 и упарили при пониженном давлении. Полученный твердый остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле с использованием смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ в качестве элюента (градиентное элюирование (0→0.7 об.% MeOH в CH_2Cl_2). Однако разделить продукты реакции не удалось. Молярное отношение **Zn-25/Zn-26**, определенное методом ЯМР ^1H спектроскопии, составило 1 : 0.38. Выходы соединений **Zn-25** и **Zn-26** составили 43% и 17%, соответственно.

Zn-25: ЯМР ^1H , δ (300 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2:1, об./об.); 25 °С) м.д.: 1.34 (6H, т, $J = 7.1$ Гц, CH_2CH_3), 1.81 (12H, с, $\text{CH}_{3\text{орто}}$), 1.85 (6 H, с, 2,6-(CH_3) $_2$ Ph), 2.59 (6H, с, $\text{CH}_{3\text{пара}}$), 4.14-4.30 (2 H, м, CH_2 + остаточный сигнал $\text{OH}_{\text{CD}_3\text{OD}}$), 4.37-4.52 (2 H, м, CH_2), 7.23 (4 H, уш. с, Mes), 7.35 (2 H, уш. д, $J = 7.6$ Гц, 2,6-(CH_3) $_2$ Ph $_{\text{мета}}$), 7.49-7.56 (1 H, м, 2,6-(CH_3) $_2$ Ph $_{\text{пара}}$), 8.49 и 8.53 (4 H, АВ система, $J = 4.4$ Гц, H_β), 8.68 (2 H, уш. д, $J = 4.8$ Гц, H_β), 10.05 (2 H, уш. д, $J = 4.8$ Гц, H_β).

ЯМР ^{31}P , δ (121 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об./об.); 25 °С), м.д.: 27.12.

MALDI TOF MS: m/z вычислено для $(\text{C}_{50}\text{H}_{49}\text{N}_4\text{O}_3\text{PZn}) [\text{M}]^+ 848.3$, найдено 848.1.

Метод 1б

Реакцию проводили аналогично в двугорлой круглодонной колбе объемом 25 мл с использованием неопентилгликолевого эфира 2,6-диметилфенилборной кислоты и ДМФА при температуре 100 °С. Контроль хода реакции и обработку реакционной смеси осуществляли согласно вышеописанной методике.

Условия реакции: 5-бром-15-диэтоксифосфорил-10,20-димезитилпорфирилат цинка (**Zn-27**) (79 мг, 0.096 ммоль), неопентилгликолевый эфир 2,6-диметилфенилборной кислоты (157 мг, 0.72 ммоль, 7.5 экв.), K₂CO₃ (106 мг, 0.768 ммоль, 8 экв.) и Pd(PPh₃)₄ (11 мг, 9.6 мкмоль, 10 мол%), ДМФА (7 мл), 100 °С, 6 ч.

В ходе реакции также наблюдалось образование продукта побочной реакции гидродебромирования **Zn-26**. Очистка реакционной смеси колоночной хроматографией на силикагеле с использованием смеси CH₂Cl₂/MeOH в качестве элюента (градиентное элюирование (0→0.5 об.% MeOH в CH₂Cl₂)) не позволила разделить продукты **Zn-25** и **Zn-26**. Молярное отношение **Zn-25/Zn-26**, определенное методом ЯМР ¹H спектроскопии, составило 1 : 0.33. Выходы соединений **Zn-25** и **Zn-26** составили 54% и 18%, соответственно.

Метод 2

В толстостенную стеклянную пробирку со шлифом, снабженную якорем магнитной мешалки, поместили 5-диэтоксифосфорил-10,20-димезитил-15-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)порфирилат цинка (**Zn-28**) (4 мг, 5 мкмоль), Cs₂CO₃ (5 мг, 0.015 ммоль, 4 экв.) и Pd(OAc)₂ (1 мг, 5 мкмоль, 1 экв.), dppf (3 мг, 5 мкмоль, 1 экв.). Пробирку закрыли септой и, используя иглу, трижды последовательно вакуумировали и заполнили аргоном. С помощью шприца через септу прибавили толуол (0.5 мл) и 44 мкл 0.75 М раствора 2-бром-1,3-диметилбензола (0.015 ммоль, 3 экв.) в толуоле. Реакционную смесь перемешивали при кипячении в течение 15 ч. Контроль протекания реакции осуществляли методом MALDI-TOF масс-спектрометрии. В масс-спектре реакционной смеси помимо пика молекулярного иона целевого соединения **Zn-25** также наблюдался пик комплекса **Zn-26** – продукта деборилирования исходного порфирина. Реакцию продолжали до исчезновения пика молекулярного иона исходного комплекса **Zn-28**. Далее реакционную смесь охладили до комнатной температуры, разбавили CH₂Cl₂ до 5 мл, промыли водой (5 мл), органическую фазу отделили, высушили над сульфатом магния и упарили при пониженном давлении. Полученный твердый остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле с использованием смеси CH₂Cl₂/MeOH в качестве элюента (градиентное элюирование (0→0.5 об.% MeOH в CH₂Cl₂)). Однако и в этом случае разделить продукты реакции не удалось. Молярное отношение **Zn-25/Zn-26**, определенное методом ЯМР ¹H спектроскопии, составило 1 : 5. Выходы соединений **Zn-25** и **Zn-26** составили 9% и 43%, соответственно.

5-Диэтоксифосфорил-10,20-димезитил-15-(*n*-толил)порфирилат цинка (**Zn-29**)

В пробирку Шленка объемом 25 мл, снабженную якорем магнитной мешалки, поместили 5-бром-15-диэтоксифосфорил-10,20-димезитилпорфирилат цинка (**Zn-27**) (250 мг, 0.283 ммоль), *n*-толилборную кислоту (77 мг, 0.567 ммоль, 2 экв.), K₂CO₃ (312 мг, 2.264 ммоль, 8 экв.) и Pd(PPh₃)₄ (33 мг, 0.0283 ммоль, 10 мол%). Пробирку трижды последовательно вакуумировали и заполнили аргоном. С помощью шприца прибавили толуол (7.5 мл) и ДМФА (7.5 мл) и реакционную смесь перемешивали при температуре 90 °С в течение 15 ч. Контроль протекания реакции осуществляли методом MALDI-TOF масс-спектрометрии по исчезновению пика молекулярного иона исходного комплекса. Далее реакционную смесь охладили до комнатной температуры, упарили при пониженном давлении, остаток растворили в CH₂Cl₂ (50 мл), раствор промыли водой (50 мл), органическую фазу отделили, высушили над сульфатом магния и упарили при пониженном давлении. Полученный твердый остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле с использованием смеси CH₂Cl₂/MeOH (99.5:0.5, об.%) в качестве элюента. Соединение **Zn-29** было выделено в виде филотеового твердого вещества с выходом 97% (320 мг).

ЯМР ^1H , δ (300 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2:1, об./об.); 25 °С) м.д.: 1.14 (6H, т, $J = 7.0$ Гц, CH_2CH_3), 1.59 (12 H, с, $\text{CH}_{3\text{опто}}$), 2.38 (6 H, с, $\text{CH}_{3\text{нара}}$), 2.44 (3 H, с, Tot-CH_3), 3.93-4.09 (2 H, м, CH_2), 4.16-4.31 (2 H, м, $\text{CH}_2 +$ остаточный сигнал $\text{OH}_{\text{CD}_3\text{OD}}$), 7.03 (4 H, уш. с, Mes), 7.28 (2 H, д, $J = 8.0$ Гц, $\text{Tot}_{\text{мета}}$), 7.82 (2 H, д, $J = 8.0$ Гц, $\text{Tot}_{\text{опто}}$), 8.32 (2 H, д, $J = 4.5$ Гц, H_β), 8.47 (2 H, уш. д, $J = 4.9$ Гц, H_β), 8.53 (2 H, д, $J = 4.5$ Гц, H_β), 9.85 (2 H, дд, $J = 4.9$ Гц, $J_{\text{PH}} = 0.7$ Гц, H_β).

ЯМР ^{31}P , δ (121 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об./об.); 25 °С), м.д.: 27.06.

HRMS (ESI^+): m/z вычислено для ($\text{C}_{49}\text{H}_{47}\text{N}_4\text{O}_3\text{PZn}$) $[\text{M}]^+ 834.26718$; найдено 834.26836; m/z вычислено для ($\text{C}_{49}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_3\text{PZn}$) $[\text{M}+\text{H}]^+ 835.27500$; найдено 835.27344.

ЭСП, λ_{max} (CHCl_3), нм ($\lg \epsilon$): 321 (4.23), 423 (5.54), 516 (3.51), 553 (4.21), 586 (4.00).

ИК, ν_{max} , cm^{-1} : 2980 (сл), 2916 (сл), 2859 (сл), 1610 (сл), 1525 (сл), 1465 (сп), 1436 (сп), 1390 (сл), 1374 (сл), 1357 (сп), 1320 (сп), 1285 (сл, P=O), 1245 (сп, P=O), 1195 (сп), 1159 (сп), 1088 (сл), 1066 (сп), 1045 (сл), 1014 (с), 997 (с), 981 (с), 962 (с), 884 (с), 851 (сп), 830 (сл), 795 (с), 753 (сп), 728 (сп), 717 (сп), 668 (сп).

5-Диэтоксифосфорил-10,20-димезитил-15-(*n*-толил)порфирин (2H-29)

К раствору 5-диэтоксифосфорил-10,20-димезитил-15-толилпорфиринат цинка (**Zn-29**) (300 мг, 0.358 ммоль) в CH_2Cl_2 (150 мл) добавили 4 М HCl (12 мл). Реакционную смесь интенсивно перемешивали при комнатной температуре в течение 15 ч. Контроль протекания реакции осуществляли методом ТСХ по исчезновению пятна исходного соединения. По достижении полной конверсии исходного комплекса реакционную смесь обработали насыщенным водным раствором карбоната натрия (50 мл). Органическую фазу отделили, дважды промыли водой (100 мл \times 2), высушили над сульфатом магния и упарили при пониженном давлении. Полученный твердый остаток очищали, пропуская, через слой силикагеля с использованием смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (99.5:0.5, об.%) в качестве элюента. Соединение **2H-29** было получено с выходом 95% (263 мг) в виде фиолетового твердого вещества.

ЯМР ^1H , δ (300 МГц; CDCl_3 ; 25 °С) м.д.: -2.17 (1 H, уш. с, NH_{Por}), -2.05 (1 H, уш. с, NH_{Por}), 1.31 (6H, т, $J = 7.1$ Гц, CH_2CH_3), 1.81 (12 H, с, $\text{CH}_{3\text{опто}}$), 2.61 (6 H, с, $\text{CH}_{3\text{нара}}$), 2.67 (3 H, с, Tot-CH_3), 4.11-4.26 (2 H, м, CH_2), 4.41-4.55 (2 H, м, CH_2), 7.27 (4 H, уш. с, Mes), 7.52 (2 H, д, $J = 8.0$ Гц, $\text{Tot}_{\text{мета}}$), 8.04 (2 H, д, $J = 8.0$ Гц, $\text{Tot}_{\text{опто}}$), 8.56 и 8.75 (4 H, АВ система, $J = 4.7$ Гц, H_β), 8.72 (2 H, д, $J = 5.1$ Гц, H_β), 10.19 (2 H, д, $J = 5.1$ Гц, H_β).

ЯМР ^{31}P , δ (121 МГц; CDCl_3 ; 25 °С), м.д.: 22.92.

HRMS (ESI^+): m/z вычислено для ($\text{C}_{49}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_3\text{P}$) $[\text{M}+\text{H}]^+ 773.36150$; найдено 773.35888.

ЭСП, λ_{max} (CHCl_3), нм ($\lg \epsilon$): 419 (5.49), 517 (4.20), 553 (3.94), 590 (3.79), 641 (3.61).

ИК, ν_{max} , cm^{-1} : 3304 (сл, NH), 2977 (сл), 2913 (сл), 2852 (сл), 1607 (сл), 1548 (сп), 1471 (сп), 1436 (сп), 1378 (сп), 1342 (сл), 1321 (сл), 1250 (сп, P=O), 1213 (сл), 1192 (сл), 1181 (сл), 1163 (сп), 1096 (сл), 1079 (сл), 1044 (с), 1015 (с), 1001 (сп), 965 (с), 946 (с), 878 (с), 850 (сп), 800 (с), 788 (с), 740 (сп), 709 (сп).

5-Диэтоксифосфорил-10,20-димезитил-15-(*n*-толил)порфиринат индия(III) хлорид (In-29) был получен из **2H-29** (80 мг, 0.103 ммоль) с выходом 81% (77 мг) в виде красного твердого вещества по методике, описанной выше для **In-10b** и **In-11b**.

ЯМР ^1H , δ (300 МГц; CDCl_3 ; 25 °С) м.д.: 1.34 (6H, т, $J = 7.0$ Гц, CH_2CH_3), 1.63 (6 H, с, $\text{CH}_{3\text{опто}}$), 1.97 (6 H, с, $\text{CH}_{3\text{опто}}$), 2.63 (6 H, с, $\text{CH}_{3\text{нара}}$), 2.69 (3 H, с, Tot-CH_3), 4.18-4.33 (2 H, м, CH_2), 4.46-4.61

(2 H, м, CH₂), 7.25 (2 H, уш. с, Mes), 7.33 (2 H, уш. с, Mes), 7.53 (1 H, уш. д, $J = 7.9$ Гц, Tol_{мета}), 7.58 (1 H, уш. д, $J = 7.9$ Гц, Tol_{мета}), 8.00 (1 H, уш. д, $J = 7.9$ Гц, Tol_{орто}), 8.20 (1 H, уш. д, $J = 7.9$ Гц, Tol_{орто}), 8.79 и 9.00 (4 H, АВ система, $J = 4.7$ Гц, H_β), 8.93 (2 H, д, $J = 4.9$ Гц, H_β), 10.47 (2 H, д, $J = 4.9$ Гц, H_β).

ЯМР³¹P, δ (121 МГц; CDCl₃; 25 °С), м.д.: 22.25.

HRMS (ESI⁺): m/z вычислено для (C₄₉H₄₇InN₄O₃P) [M-Cl]⁺ 885.24191; найдено 885.24081.

ЭСП, λ_{max} (CHCl₃), нм (lg ε): 326 (4.28), 404 (4.63), 426 (5.64), 520 (3.48), 560 (4.26), 592 (3.82), 602 (3.85).

ИК, ν_{max}, см⁻¹: 2981 (ср), 2920 (ср), 1734 (сл), 1610 (сл), 1541 (сл), 1519 (сл), 1456 (ср), 1414 (сл), 1379 (сл), 1360 (сл), 1323 (сл), 1286 (сл), 1252 (ср, P=O), 1236 (ср, P=O), 1205 (ср), 1182 (сл), 1163 (сл), 1069 (сл), 1043 (сл), 1011 (с), 956 (с), 887 (ср), 854 (ср), 800 (с), 752 (с), 731 (сл), 717 (сл), 666 (сл).

5-Диэтоксифосфорил-10,20-димезитил-15-(*n*-толил)порфирилат марганца(III) хлорид (Mn-29)

Раствор 5-диэтоксифосфорил-10,20-димезитил-15-толилпорфирина (**2H-29**) (150 мг, 0.194 ммоль) и хлорида марганца(II) (49 мг, 0.388 ммоль, 2 экв.) в ледяной уксусной кислоте (10 мл) перемешивали при кипячении в течение 4 ч. Контроль протекания реакции осуществляли методом ТСХ по исчезновению пятна исходного соединения. При достижении полной конверсии исходного порфирина реакционную смесь охладили до комнатной температуры, упарили при пониженном давлении до минимального объема. Остаток растворили в CH₂Cl₂ (50 мл), раствор обработали насыщенным водным раствором карбоната натрия (50 мл). Органическую фазу отделили, дважды промыли водой (100 мл × 2), высушили над сульфатом магния и упарили при пониженном давлении. Полученный твердый остаток очищали методом колоночной хроматографии с использованием смеси CH₂Cl₂/MeOH (98:2, об.%) в качестве элюента. Соединение было выделено с выходом 70% (117 мг) в виде зеленого твердого вещества.

HRMS (ESI⁺): m/z вычислено для (C₄₉H₄₇InN₄O₃PMn) [M-Cl]⁺ 825.27608; найдено 825.27475.

ЭСП, λ_{max} (CHCl₃), нм (lg ε): широкая полоса 375 (4.53), 478 (4.82), 579 (3.86), 614 (3.64).

ИК, ν_{max}, см⁻¹: 2957 (ср), 2922 (ср), 2854 (ср), 1728 (ср), 1610 (сл), 1560 (сл), 1533 (сл), 1452 (ср), 1437 (ср), 1387 (сл), 1329 (сл), 1284 (ср, P=O), 1256 (ср, P=O), 1204 (сл), 1161 (сл), 1070 (сл), 1042 (сл), 1011 (с), 962 (ср), 885 (ср), 854 (ср), 804 (с), 752 (ср), 729 (сл), 731 (сл), 594 (ср), 563 (ср), 538 (сл).

2.6. Условия выращивания монокристаллов Zn-11b

Раствор **Zn-11b** концентрации 3.5·10⁻³ М в смеси толуол/этилацетат (2:1, об./об.) перенесли в тонкую стеклянную ампулу. Медленное испарение растворителей из открытой ампулы при комнатной температуре в течение 2-х недель привело к образованию темно-фиолетовых монокристаллов, подходящих для РСА.

2.7. Исследование самоассоциации Zn-11b в растворе методом электронной спектроскопии поглощения

Исследование температурной зависимости ЭСП Zn-11b проводили в хлороформе и толуоле при концентрации комплекса порядка 10⁻⁴ М. Регистрацию ЭСП осуществляли в кварцевой прямоугольной кювете с длиной оптического пути 10 мм, снабженной тефлоновой пробкой и

якорем магнитной мешалки. Спектры регистрировали в области 470-700 нм в интервале температур 1-95 °С в толуоле и 1-55 °С в хлороформе с шагом в 5 °С, выдерживая раствор при каждом значении температуры в течение 3 мин.

Исследование концентрационной зависимости ЭСП Zn-11b выполняли в толуоле при комнатной температуре. Раствор комплекса начальной концентрации $1.08 \cdot 10^{-3}$ М разбавляли до достижения концентрации $5.4 \cdot 10^{-7}$ М, что соответствует разбавлению 1:2000. Регистрацию ЭСП осуществляли в кварцевых прямоугольных кюветах с длиной оптического пути 0.0882 мм, 1 мм, 2 мм, 5 мм и 10 мм.

2.8. Измерение квантовых выходов генерации синглетного кислорода в серии порфиринов М-11b

Измерения квантовых выходов генерации синглетного кислорода Φ_{Δ} порфиринов **2H-11b**, **Zn-11b**, **In-11b** проводили с использованием химического метода по изменению поглощения ловушки, соединения, чувствительного к присутствию синглетного кислорода, при облучении раствора, содержащего исследуемый порфирин и ловушку, светом определенной длины волны. Исследования проводили в ДМСО, в качестве ловушки использовали ДФБФ (1,3-дифенилизобензофуран), в качестве стандартного соединения с известным квантовым выходом генерации синглетного кислорода был использован тетрафенилпорфирин (**TRP**). Раствор исследуемого порфирина и ДФБФ облучали зеленым лазером ($\lambda_{ex} = 532$ нм, 20 мВт).

Исследование проводили с применением оптоволоконной экспериментальной установки OceanOptics (Рис. 9). Все части установки были соединены с помощью гибких световодов. Под прямым углом к лучу лазера была подключена галогеновая лампа (DH-2000, OceanOptics). Напротив неё к ячейке с образцом был подключён детектор. Для уменьшения интенсивности луча галогеновой лампы между источником света и образцом вставлен аттенюатор.

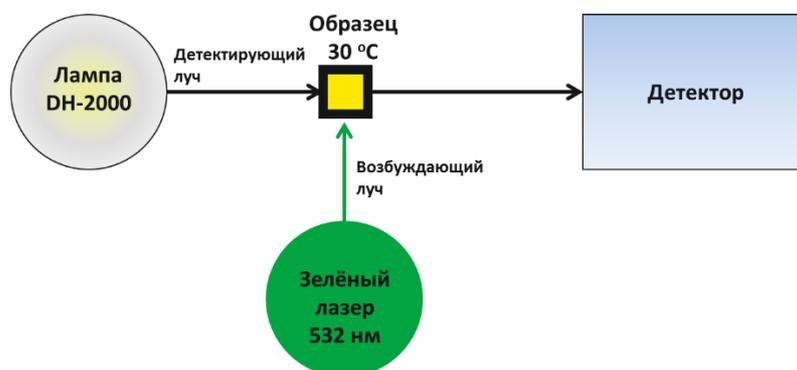


Рис. 9. Схема экспериментальной установки для исследования квантовых выходов генерации синглетного кислорода.

Готовили раствор исследуемого порфирина концентрации $5 \cdot 10^{-6}$ М в ДМСО. К 2.4 мл этого раствора, помещенного в четырехстороннюю кварцевую кювету, снабженную якорем магнитной мешалки и термостатируемую при 30 °С, добавляли 7 мкл 0.017 М раствора ДФБФ в ДМСО, что соответствует концентрации ДФБФ $5 \cdot 10^{-5}$ М. Все исследования проводили в открытых кюветах. Растворы не дегазировались и дополнительно не обогащались ни воздухом, ни кислородом. Спектры регистрировались каждые 4 сек.

Для расчётов использовали следующее уравнение:

$$\Phi_{\Delta} = \Phi_{\Delta}^{st} \frac{R I_{abs}^{st}}{R^{st} I_{abs}}$$

где Φ_{Δ} , Φ_{Δ}^{st} – квантовые выходы генерации синглетного кислорода; R , R^{st} – скорости обесцвечивания ДФБФ; I_{abs} , I_{abs}^{st} – интегральные поглощения исследуемого порфирина и ТРР, соответственно.

2.9. Исследование флуоресцентных свойств соединения Zn-17b

Измерение квантового выхода флуоресценции **Zn-17b** проводили с применением относительного метода с использованием $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ качестве стандарта ($\Phi_F = 4.2\%$ в воде). Измерение квантового выхода флуоресценции соединения **Zn-17b** проводили в MeCN и смеси PBS/MeCN (9:1) при 25 °C.

Для расчётов использовали следующее уравнение:

$$\Phi_F = \Phi_F^{st} \frac{F A^{st} n^2}{F^{st} A n_{st}^2}$$

где A – поглощение, F – площадь под кривой испускания, n – индекс преломления растворителя при 25 °C (для MeCN – 1.333, для воды – 1.341). В случае стандарта использован индекс st .

2.10. Получение гибридных органо-неорганических материалов

2.10.1. Получение мезопористого оксида циркония по золь-гель методу

К продажному раствору тетра(*n*-бутоксилата) циркония(IV) в 1-бутаноле (wt. 80 %) (19.5 г, 18.6 мл 2.15 М раствора), помещенному в круглодонную колбу на 100 мл, при постоянном перемешивании прибавили ТГФ (10 мл) до получения 1.4 М раствора реагента. К полученному раствору при постоянном перемешивании по каплям добавили 10 мл смеси $\text{H}_2\text{O}/\text{ТГФ}$ (95:5, об.%), а затем медленно прилили 32 мл смеси $\text{H}_2\text{O}/\text{ТГФ}$ (90:10 об.%). Общее количество добавленной H_2O составило 4.37 экв. по отношению к реагенту. После образования геля перемешивание прекратили, реакционную массу выдержали при комнатной температуре в течение суток. Затем осадок отделили центрифугированием, промыли водой, этиловым спиртом и диэтиловым эфиром и высушили при пониженном давлении (2 мм рт. ст.) при 80 °C в течение 15 ч. По данным элементного анализа полученный порошок оксида циркония имел эмпирическую формулу $\text{ZrO}_2 \cdot 0.95(\text{H}_2\text{O}) \cdot 0.07(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH})$. Пористость порошков ZrO_2 , полученных таким способом, была изучена методом адсорбции-десорбции азота. Удельная поверхность составила 230-280 $\text{m}^2/\text{г}$, а общий объем пор – 0.3-0.4 $\text{cm}^3/\text{г}$. При этом поры значительно различались по размеру и имели диаметр 20-100 Å.

2.10.2. Получение гибридных органо-неорганических материалов модификацией поверхности мезопористых оксидов титана и циркония

Для модификации поверхности TiO_2 и ZrO_2 использовали комплекс марганца(III) имидазопорфирина с карбоксильной якорной группой **Mn-9b**, свободное основание имидазопорфирина **2H-10b**, его комплексы **Mn-10b** и **In-10b**, а также мезо-диэтоксифосфорилпорфиринаты марганца(III) **Mn-29** и индия(III) **In-29**.

Получение гибридных материалов на основе оксида титана и имидазопорфирина Mn-9b

К раствору **Mn-9b** в CH_2Cl_2 добавили порошок TiO_2 , полученную суспензию перемешивали при комнатной температуре в течение 3 сут. После этого осадок отделили центрифугированием, промыли дихлорметаном три раза и высушили при пониженном давлении при 80 °C в течение 15 ч.

Общая методика получения гибридных материалов на основе оксидов титана и циркония и порфиринов с фосфонатной якорной группой

В двугорлую круглодонную колбу поместили порфирин, колбу трижды последовательно вакуумировали и наполнили аргоном. С помощью шприца прибавили абсолютный CH_2Cl_2 изаранее приготовленную смесь триметилсилилбромида и основания в абсолютном CH_2Cl_2 (если основание в реакции не использовали, то к раствору порфирина добавляли только TMSBr). Полученный раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 1-2 сут, контролируя конверсию исходной диэтоксифосфорильной группы методом MALDI-TOF масс-спектрометрии. После завершения реакции растворитель и другие летучие компоненты реакции удалили упариванием при пониженном давлении (2 мм рт. ст.) сначала при комнатной температуре, а затем при нагревании. Остаток растворили в CH_2Cl_2 , полученный раствор с помощью канюли перенесли в колбу с оксидом титана или циркония, заполненную аргоном. Полученную суспензию перемешивали при комнатной температуре в течение 2-3 сут. Далее осадок отделили центрифугированием, промыли последовательно дихлорметаном три раза, хлороформом и метанолом и высушили при пониженном давлении при 80 °С в течение 15 ч.

Детальные экспериментальные условия для получения всех образцов гибридных материалов представлены в Таблице 3. Результаты анализов полученных материалов методом ИСП-АЭС и рассчитанные на их основе брутто-формулы приведены в Таблице 4.

Таблица 3. Экспериментальные условия получения гибридных материалов.

№	Молекулярный предшественник				НП ^а	n НП (ммоль)	П : НП ^б	Материал ^в	m (мг)
	Порфирин, П (ммоль)	TMSBr (экв.)	R ₃ N (экв.)	CH ₂ Cl ₂ (мл)					
1	Mn-9b (0.018)	-	-	-	TiO ₂	1.8	1:100	MnImC-TiO₂-1	165
2	Mn-9b (0.033)	-	-	-	TiO ₂	0.495	1:15	MnImC-TiO₂-2	60
3	2H-10b (0.0386)	100	Et ₃ N (100)	4	TiO ₂	3.86	1:100	2HImP-TiO₂-1	345
4	Mn-10b (0.32)	30	-	50	TiO ₂	32	1:100	MnImP-TiO₂-1	3050
5	Mn-10b (0.0356)	120	-	7	TiO ₂	0.534	1:15	MnImP-TiO₂-2	45
6	In-10b (0.0507)	100	(C ₆ H ₁₁) ₂ NCH ₃ (100)	6	TiO ₂	5.07	1:100	InImP-TiO₂-1	450
7	In-10b (0.0253)	100	Et ₃ N (100)	3	TiO ₂	0.759	1:30	InImP-TiO₂-2	85
8	In-10b (0.0253)	100	Et ₃ N (100)	3	ZrO ₂	2.53	1:100	InImP-ZrO₂-1	420
9	Mn-29 (0.058)	50	(C ₆ H ₁₁) ₂ NCH ₃ (50)	7	TiO ₂	7.54	1:130	MnDMTP-TiO₂-1	580
10	Mn-29 (0.0348)	100	Et ₃ N (100)	3	TiO ₂	1.04	1:30	MnDMTP-TiO₂-2	100
11	In-29 (0.0435)	100	Et ₃ N (100)	4	TiO ₂	4.35	1:100	InDMTP-TiO₂-1	370
12	In-29 (0.0326)	100	Et ₃ N (100)	3	TiO ₂	0.978	1:30	InDMTP-TiO₂-2	100
13	In-29 (0.0163)	100	Et ₃ N (100)	2	TiO ₂	1.63	1:100	InDMTP-ZrO₂-1	210

^аНеорганическая подложка (НП). ^бМолярное соотношение порфирина : неорганическая подложка, взятое для получения материала. ^вАналогичные материалы, различающиеся содержанием порфирина, имеют обозначение **1** для порошков с низким содержанием порфирина и **2** – с более высоким.

Таблица 4. Состав и брутто-формулы полученных материалов.^a

Материал	Теоретический состав, экспериментальный состав и рассчитанная на основе экспериментальных данных брутто-формула							
	C(%)	H(%)	N(%)	Ti (Zr)(%)	P(%)	M ^б (%)	Ti (Zr)/P	Ti (Zr)/M ^б
MnImC-TiO ₂ -1	13.50	2.54	0.78	44.49	-	0.51	-	100
	8.07	2.30	0.73	39.99	-	0.43	-	107
	C₆₄H₅₅N₆PMnClO₂·100TiO₂·146H₂O·4C₃H₇OH							
MnImC-TiO ₂ -2	34.40	3.51	3.30	29.36	-	2.16	-	16
	19.33	2.87	2.06	33.78	-	1.12	-	35
	C₆₄H₅₅N₆PMnClO₂·30TiO₂·40H₂O·C₃H₇OH							
2HImP-TiO ₂ -1	12.95	3.31	0.76	40.46	0.28	-	93	-
	9.55	2.33	0.62	45.14	0.24	-	121	
	C₆₃H₅₅N₆PO₂·121TiO₂·85H₂O·10C₃H₇OH							
MnImP-TiO ₂ -1	13.31	2.52	0.78	44.20	0.29	0.51	100	100
	8.00	2.16	0.64	40.31	0.23	0.33	113	140
	C₆₃H₅₅N₆PMnBrO₂·113TiO₂·155H₂O·6C₃H₇OH							
MnImP-TiO ₂ -2	30.30	3.11	2.96	25.39	1.09	1.94	15	15
	18.59	2.77	1.93	31.96	0.8	1.26	26	29
	C₆₃H₅₅N₆PMnBrO₂·28TiO₂·46H₂O							
InImP-TiO ₂ -1	12.78	3.27	0.75	39.93	0.28	1.03	93	93
	12.00	2.54	0.77	45.56	0.23	0.76	128	144
	C₆₃H₅₅N₆PInBrO₂·120TiO₂·60H₂O·15C₃H₇OH							
InImP-TiO ₂ -2	22.88	3.55	2.01	32.02	0.74	2.74	28	28
	18.49	2.92	1.61	35.07	0.66	2.09	34	40
	C₆₃H₅₅N₆PInBrO₂·39TiO₂·43H₂O·4C₃H₇OH							
InImP-ZrO ₂ -1	6.60	2.00	0.49	58.31	0.18	0.68	109	109
	5.61	1.63	0.37	57.61	0.15	0.59	130	123
	C₆₃H₅₅N₆PInBrO₂·122TiO₂·140H₂O·9C₄H₉OH							
MnDMTP-TiO ₂ -D	10.20	3.18	0.40	41.88	0.22	0.40	121	121
	6.86	2.24	0.51	49.82	0.15	0.27	215	212
	C₄₅H₃₇N₄PMnBrO₂·200TiO₂·95H₂O·16C₃H₇OH							
MnDMTP-TiO ₂ -2	19.16	3.37	1.44	34.73	0.80	1.42	28	28
	13.02	2.34	0.94	41.53	0.49	0.93	55	51
	C₄₅H₃₇N₄PMnBrO₂·54TiO₂·40H₂O·5C₃H₇OH							
InDMTP-TiO ₂ -1	11.11	3.18	0.51	40.89	0.28	1.05	93	93
	8.20	2.55	0.46	43.64	0.24	0.83	118	126
	C₄₅H₃₇N₄PInBrO₂·119TiO₂·110H₂O·10C₃H₇OH							
InDMTP-TiO ₂ -2	18.91	3.33	1.43	34.19	0.79	2.92	28	28
	11.62	2.37	0.98	41.32	0.57	2.02	47	49
	C₄₅H₃₇N₄PInBrO₂·47TiO₂·37H₂O·2C₃H₇OH							
InDMTP-ZrO ₂ -1	5.50	1.93	0.34	59.14	0.19	0.71	105	105
	4.02	1.51	0.28	66.46	0.16	0.59	141	142
	C₄₅H₃₇N₄PInBrO₂·140ZrO₂·48H₂O·5C₄H₉OH							

^aПо данным ИСП-АЭС. ^бM = Mn(III) или In(III).

2.10.3. Изучение устойчивости гибридных материалов $\text{MnImC-TiO}_2\text{-1}$ и $\text{MnImP-TiO}_2\text{-1}$

Изучение устойчивости гибридных материалов $\text{MnImC-TiO}_2\text{-1}$ и $\text{MnImP-TiO}_2\text{-1}$ в органических растворителях

Порцию материала (10 мг) в пробирке заливали 2 мл растворителя (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , MeOH, EtOH, MeCN, толуол, ДМФА), перемешивали встряхиванием пробирки в течение 1 мин и далее выдерживали материал без перемешивания под слоем растворителя в закрытой пробирке при комнатной температуре в течение недели. После этого материал отделяли центрифугированием и заливали новой порцией этого же растворителя. Таким образом, каждая порция материала была выдержана в определенном растворителе в течение 1 месяца. После этого материал отделяли центрифугированием и высушивали при пониженном давлении при 80 °С в течение 15 ч. Степень вымывания порфирина с поверхности в раствор определяли методом ИСП-АЭС, сравнивая содержание марганца и фосфора в образцах до и после вымачивания. Изменение содержания этих элементов было обнаружено только в случае материала $\text{MnImC-TiO}_2\text{-1}$, выдержанного в ацетонитриле и спиртах. До вымачивания содержание марганца составляло 0.43%, а после выдерживания в MeCN, MeOH, EtOH 0.39%, 0.16% и 0.17%, соответственно. Следовательно, доля потерь составила 9%, 63% и 60%, соответственно.

Изучение устойчивости гибридного материала $\text{MnImP-TiO}_2\text{-1}$ в водной среде при различных значениях pH и в органических растворителях в присутствии Et_3N

Порцию материала $\text{MnImP-TiO}_2\text{-1}$ (10 мг) в пробирке заливали водным раствором с определённым значением pH (5 мл, pH 3.5, 9, 12) и выдерживали в течение 1 ч. После этого порошок отделяли центрифугированием и промывали метанолом (3 мл). Далее материал отделяли от жидкой фазы центрифугированием и фильтрованием с использованием мембранного фильтра 0.22 мкм. О вымывании порфирина с поверхности TiO_2 судили по окрашиванию фильтратов (Рис. 35, Глава 3).

Порцию материала $\text{MnImP-TiO}_2\text{-1}$ (10 мг) выдерживали в CHCl_3 (5 мл) в присутствии Et_3N (10 экв. из расчета на иммобилизованный порфирин) при комнатной температуре в течение 30 мин, а затем, перемешивая при кипячении, в течение 1 ч. После этого к полученной смеси добавляли ДМФА (3 мл), и выдерживали полученную суспензию при комнатной температуре еще в течение 1 ч. После этого материал отделяли от жидкой фазы центрифугированием и фильтрованием с использованием мембранного фильтра 0.22 мкм. О вымывании порфирина с поверхности TiO_2 судили по окрашиванию фильтратов (Рис. 35, Глава 3).

2.11. Использование имидазопорфиринов в катализе

2.11.1. Фотоокисление сульфидов кислородом воздуха в присутствии имидазопорфиринов и материалов на их основе

Общая методика окисления сульфидов кислородом воздуха в гомогенных условиях с использованием катализаторов In-10b , InTPP , InTMP , In-29 , 2H-10b , TPP и TMP

В круглодонную колбу, снабженную якорем магнитной мешалки и обратным холодильником, внесли смесь растворителей MeOH/ CHCl_3 (2:1, об./об., 1.2 мл), сульфид (0.5 ммоль) и раствор катализатора в этой же смеси растворителей. Полученный раствор перемешивали при комнатной температуре и облучении светодиодной лампой синего света, расположенной сбоку от реакционной колбы на расстоянии 3 см. Конверсию сульфида и селективность продуктов окисления определяли методом ЯМР ^1H спектроскопии с использованием мезитилена в качестве

внутреннего стандарта. Детальные условия проведения реакций и результаты проведенных экспериментов приведены в Таблицах 10 и 11 в Главе 3.

Общая методика окисления тиоанизола кислородом воздуха в гетерогенных условиях с использованием в качестве катализаторов гибридных материалов **InImP-TiO₂-1**, **2HImP-TiO₂-1**, **InDMTP-TiO₂-1**, **InImP-ZrO₂-1**

В круглодонную колбу, снабженную якорем магнитной мешалки и обратным холодильником, внесли катализатор (0.09 моль% из расчета на иммобилизованный порфирин), растворитель (1.2 мл) и тиоанизол (59 мкл, 62 мг, 0.5 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре и облучении светодиодной лампой синего или красного света, расположенной сбоку от реакционной колбы на расстоянии 3 см. Конверсию сульфида и селективность продуктов окисления определяли методом ЯМР ¹H спектроскопии с использованием мезитилена в качестве внутреннего стандарта. Для этого отбирали небольшую порцию реакционной смеси (200 мкл), центрифугировали, полученный раствор упаривали, остаток анализировали методом ЯМР ¹H спектроскопии. Детальные условия проведения реакций и результаты проведенных экспериментов приведены в Таблицах 12 и 13 в Главе 3.

«Горячие тесты»

В круглодонную колбу, снабженную якорем магнитной мешалки и обратным холодильником, внесли катализатор **InImP-TiO₂-1** (0.013 моль% из расчета на иммобилизованный порфирин), MeOH (2.4 мл) и тиоанизол (117 мкл, 124 мг, 1.0 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре и облучении светодиодной лампой синего света, расположенной сбоку от реакционной колбы на расстоянии 3 см, осуществляя контроль конверсии исходного сульфида и селективность продуктов реакции методом ЯМР ¹H спектроскопии с использованием мезитилена в качестве внутреннего стандарта. Через 1 ч после начала реакции половину реакционной смеси отобрали, отфильтровали с использованием мембранного фильтра 0.22 мкм, и перенесли фильтрат в другую колбу. Обе реакции, гомогенную и гетерогенную, продолжили параллельно при облучении синим светом. Контроль протекания обеих реакций осуществляли аналогично. По этой же методике был проведен «горячий тест» с использованием 0.13 моль% **InImP-TiO₂-1**.

Аналогично были проведены «горячие тесты» с использованием 0.09 моль% и 0.045 моль% катализатора **InImP-TiO₂-1** и светодиодной лампы красного света. В последнем случае разделение реакционной смеси осуществляли через 3 ч после начала реакции.

Эксперименты по рециклизации катализатора **InImP-TiO₂-1**

В круглодонную колбу, снабженную якорем магнитной мешалки и обратным холодильником, внесли катализатор (0.13 моль% из расчета на иммобилизованный порфирин), растворитель (3.6 мл) и тиоанизол (177 мкл, 186 мг, 1.5 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре и облучении светодиодной лампой синего или красного света, расположенной сбоку от реакционной колбы на расстоянии 3 см в течение 5 ч. Конверсию сульфида и селективность продуктов окисления определяли методом ЯМР ¹H спектроскопии с использованием мезитилена в качестве внутреннего стандарта. После окончания реакции материал отделяли от раствора центрифугированием, промывали три раза дихлорметаном и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Выделенный порошок материала использовали в следующем каталитическом цикле.

2.11.2. Каталитическое окисление сульфидов до сульфоксидов молекулярным кислородом в присутствии изобутиральдегида (ИВА)

Общая методика окисления сульфидов молекулярным кислородом в присутствии ИВА

В двугорлую круглодонную колбу с магнитной мешалкой поместили гибридный материал **MnImP-TiO₂-1**. Колбу трижды последовательно вакуумировали и заполнили кислородом (1 атм). С помощью шприца через септу в колбу прибавили толуол, ИВА и сульфид и реакционную смесь интенсивно перемешивали. В случае 2-(фенилтио)этанола, винилфенилсульфида и 1,4-оксатиана конверсию и селективность продуктов окисления определяли методом ЯМР ¹H спектроскопии с использованием тетрадекана в качестве внутреннего стандарта. В остальных случаях контроль протекания реакции осуществляли методом ГХ-МС (газовая хроматографии-масс-спектрометрии) с использованием нафталина в качестве внутреннего стандарта.

Проведение реакций при повышенной температуре (30-80 °С) осуществляли в трехгорлой термостатируемой колбе с рубашкой.

Эксперимент в инертной атмосфере проводили аналогично, трижды последовательно вакуумируя и заполняя реакционную колбу аргоном.

Эксперименты без катализатора или с использованием TiO₂, а также без использования альдегида проводили по вышеописанной методике.

Детальные условия проведения реакций и результаты проведенных экспериментов приведены в Таблицах 14 и 15 в Главе 3.

Реакции в гомогенных условиях с использованием в качестве катализаторов **Mn-10b** и **MnTMP** проводили следующим образом: в колбу, наполненную кислородом, как описано выше, вводили основную часть растворителя, ИВА, сульфид и раствор металлокомплекса в небольшой порции растворителя. Дальнейшее проведение и контроль реакции осуществляли аналогично.

«Горячий тест»

Катализатор **MnImP-TiO₂-1** (0.09 моль% в расчете на иммобилизованный комплекс) поместили в двугорлую круглодонную колбу. Колбу трижды последовательно вакуумировали и заполнили кислородом (1 атм). С помощью шприца через септу в колбу прибавили толуол (4 мл), ИВА (456 мкл, 360 мг, 5 ммоль, 5 экв.) и тиоанизол (117 мкл, 124 мг, 1 ммоль) и реакционную смесь интенсивно перемешивали при комнатной температуре, осуществляя контроль конверсии исходного сульфида и селективность продуктов реакции методом ГХ-МС с использованием нафталина в качестве внутреннего стандарта. Через 1 ч после начала реакции с помощью шприца отобрали 2 мл реакционной смеси, которую после фильтрования через мембранный фильтр 0.22 мкм перенесли в другую двугорлую круглодонную колбу, наполненную кислородом. Обе реакции, гомогенную и гетерогенную, продолжили при интенсивном перемешивании при комнатной температуре. Контроль протекания реакций осуществляли аналогично.

Эксперименты по рециклизации катализатора **MnImP-TiO₂-1**

В двугорлую круглодонную колбу с магнитной мешалкой поместили гибридный материал **MnImP-TiO₂-1** (0.09 моль% в расчете на иммобилизованный комплекс). Колбу трижды последовательно вакуумировали и заполнили кислородом (1 атм). С помощью шприца через септу в колбу прибавили толуол (10 мл), ИВА (1.139 мл, 900 мг, 12.5 ммоль, 5 экв.) и сульфид (293 мкл, 310 мг, 2.5 ммоль) и реакционную смесь интенсивно перемешивали. Контроль протекания реакции осуществляли методом ГХ-МС (газовая хроматографии-масс-спектрометрии) с использованием нафталина в качестве внутреннего стандарта. После окончания реакции материал отделяли от раствора центрифугированием, промывали три раза толуолом и высушивали на воздухе при

комнатной температуре. Выделенный порошок материала использовали в следующем каталитическом цикле.

2.11.3. Эпоксидирование алкенов молекулярным кислородом в присутствии ИВА

Общая методика эпоксидирования алкенов молекулярным кислородом

В двугорлую круглодонную колбу, снабженную якорем магнитной мешалки, поместили гибридный материал **MnImP-TiO₂-1**. Колбу трижды последовательно вакуумировали и заполнили кислородом. С помощью шприца через септу в колбу прибавили CH₂Cl₂, ИВА и алкен. Реакционную смесь интенсивно перемешивали при комнатной температуре. Конверсию исходного алкена и селективность продуктов окисления определяли методом ГХ-МС с использованием нафталина в качестве внутреннего стандарта.

Эксперименты с использованием оксида титана вместо катализатора проводили аналогично, вакуумируя и заполняя кислородом реакционную колбу с TiO₂. В холостых экспериментах растворитель, альдегид и субстрат вводили в пустую колбу, предварительно заполненную кислородом.

Эксперименты по рециклизации катализатора **MnImP-TiO₂-1** проводили по описанной выше методике: после окончания реакции материал отделяли от раствора центрифугированием, промывали три раза дихлорметаном и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Выделенный порошок материала использовали в следующем каталитическом цикле.

Детальные условия проведения реакций и результаты проведенных экспериментов приведены в Таблицах 17-20 в Главе 3.

Глава 3. Обсуждение результатов

3.1. Синтез 2-функционализированных 5,10,15,20-тетраарил-1*H*-имидазо[4,5-*b*]порфиринов

В соответствии с задачами данной работы, заключающимися в поиске новых применений конденсированных систем, содержащих порфирин и функционализированный имидазольный гетероцикл (Рис. 10), на первом этапе требовалось разработать общий подход к синтезу этого класса соединений.

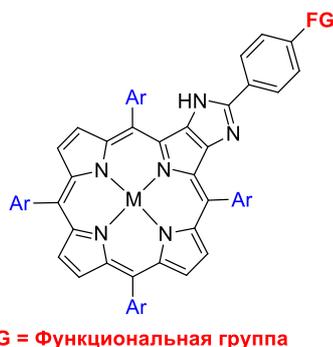


Рис. 10. Строение 2-функционализированных 5,10,15,20-тетраарил-1*H*-имидазо[4,5-*b*]порфиринов.

Как упоминалось выше, в литературе описано несколько разрозненных примеров имидазопорфиринов, полученных по реакции Дебуса-Радзишевского.^{90,93,94} Было интересно изучить возможность использования этого синтетического подхода для синтеза широкого круга 5,10,15,20-тетраарилимидазо[4,5-*b*]порфиринов, содержащих не только различные мезо-заместители, отличающиеся структурными и электронными характеристиками, но и определенные функционализированные арильные группы в имидазольном кольце, позволяющие проводить дальнейшую модификацию периферии порфиринового макроцикла и использовать имидазопорфирины в катализе и химии материалов. Для этого необходимо было прежде всего разработать синтетические подходы к 2,3-диоксохлоринам **2Н-3**⁵, используемым в качестве предшественников в синтезе имидазопорфиринов.

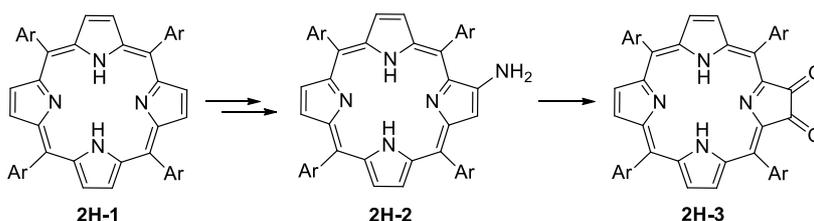


Схема 119. Стратегия синтеза 2,3-диоксохлоринов.

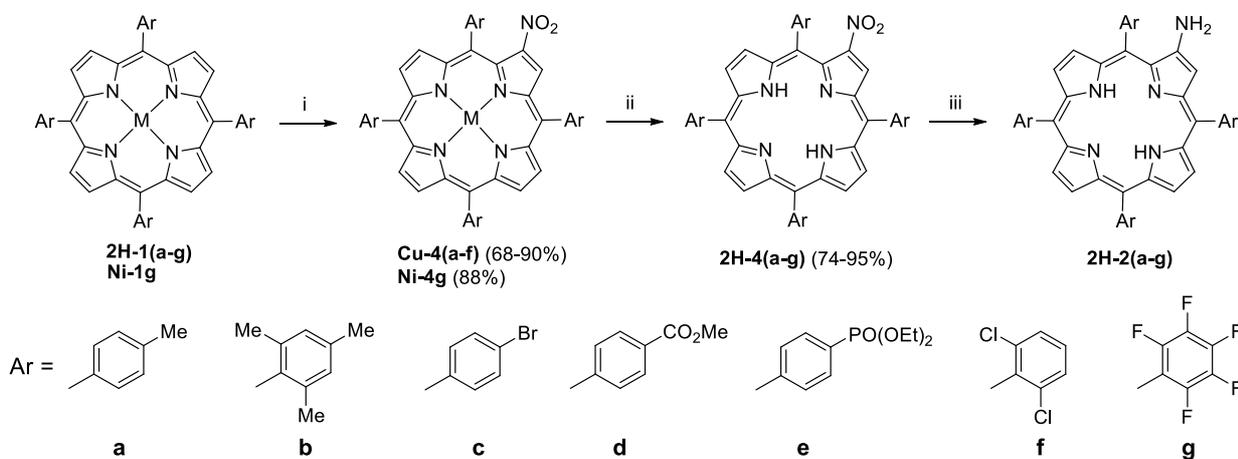
Известно, что 2,3-диоксохлорины **2Н-3** могут быть получены окислением различных производных порфиринов и хлоринов, таких как β-аминопорфирины,^{10-12,14,15} β,β'-диаминопорфирины,¹² β-гидроксипорфирины,¹⁷⁻²⁰ β-гидроксихлорины²¹ и β,β'-дигидроксихлорины.^{23,168,169} Окисление легкодоступных^{10,12-16,42-44,170} 2-аминопорфиринов **2Н-2** в мягких условиях кислородом воздуха при освещении^{10,11,13,14,16,42-44} представляется наиболее

⁵ В Главе 3. Обсуждение результатов используется нумерация соединений, отличная от нумерации в Главе 1. Литературный обзор.

удобным. Кроме того, было показано, что 2-аминопорфирины **2H-2** могут быть селективно окислены до 2,3-диоксохлоринов **2H-3** (Схема 119).

В качестве исходных соединений были выбраны 5,10,15,20-тетраарилпорфирины, содержащие различные по структурным и электронным характеристикам *мезо*-арильные заместители, в том числе *para*-функционализованные арильные группы (**2H-1(c-e)**) и стерически затрудненные арильные заместители (**2H-1(b,f)**).

На первом этапе проводили нитрование тетраарилпорфиринов **2H-1(a-g)** (Схема 120). Реакция нитрования порфиринов в β -положение макроцикла подробно описана в литературе и была использована для получения нитропроизводных порфиринов, содержащих различные *мезо*-арильные заместители.^{7,10,43,44,158,159,170–180} Среди нитрующих агентов чаще всего используют нитраты металлов ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, LiNO_3 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{In}(\text{NO}_3)_2$) в присутствии уксусного ангидрида.^{7,43,158,176–180} Для нитрования свободных оснований порфиринов часто применяется нитрат меди(II), и в ходе реакции сначала образуется комплекс меди(II) исходного порфирина, который далее вступает в реакцию нитрования.



Условия реакций: (i) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, уксусный или янтарный ангидрид; (ii) **Cu-4(a,c,d,e)**: H_2SO_4 , CH_2Cl_2 , 25 °С; **Cu-4(b,f)** и **Ni-4g**: $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{TFA}$, 25 °С или кипячение; (iii) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, HCl , CH_2Cl_2 , 25 °С.

Схема 120. Синтез β -аминопорфиринов **2H-2(a-g)**.

При проведении нитрования порфиринов **2H-1(a-c,e)** с использованием нитрующей смеси $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{Ac}_2\text{O}$ оказалось, что реакционная способность порфиринов сильно зависит от природы *мезо*-арильных заместителей (Таблица 5). Так, тетратолилпорфирин **2H-1a** легко вступал в реакцию при комнатной температуре, и после 16 ч нитропроизводное **Cu-4a** было выделено с выходом 68% (Таблица 5, № 1). Нитрование стерически затрудненного порфирина **2H-1b** протекало тоже гладко, и увеличение температуры до 40 °С позволило значительно сократить время проведения реакции и выделить целевой нитропорфирин **Cu-4b** с выходом 90% (Таблица 5, № 2). Заметим, что в этой реакции уксусный ангидрид может быть заменен на ангидрид янтарной кислоты. Нитрование порфирина **2H-1b** в присутствии 5 экв. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и 50 экв. янтарного ангидрида происходило при комнатной температуре всего за 1 ч, и соединение **Cu-4b** образовывалось с выходом 84% (Таблица 5, № 3). Наличие электроноакцепторных групп в *мезо*-арильных заместителях снижало реакционную способность исходных порфиринов. Так, нитрование порфирина **2H-1c**, содержащего 4-бромфенильные заместители в *мезо*-положениях макроцикла, удалось осуществить только при кипячении в течение 2 ч, причем для полной конверсии исходного порфирина потребовалось увеличение количества используемого нитрата меди(II) до 7 экв. (Таблица 5, № 4).

Таблица 5. Экспериментальные условия нитрования тетраарилпорфиринов **2H-1(a-f)** и **Ni-1g**.

№	Порфирин ^a	Cu(NO ₃) ₂ (экв.)	Ангидрид	CHCl ₃ /AcOH (мл/мл)	T	Время (ч)	Выход (%)
1	2H-1a	2.75	уксусный, 6 мл	100/1.0	25 °С	16	68
2	2H-1b	2.45	уксусный, 3 мл	65/1.5	40 °С	0.5	90
3	2H-1b	5	янтарный, 50 экв.	56/1.3	25 °С	1	84
4	2H-1c	7	уксусный, 9 мл	65/1.5	кип.	2	70
5	2H-1d	5	янтарный, 50 экв.	65/1.5	25 °С	10	79
6	2H-1e	4	уксусный, 36 мл	-	120 °С ^б	5 мин ^б	82
7	2H-1f	5	янтарный, 50 экв.	70/1.5	кип.	0.5	75
8	Ni-1g	5	янтарный, 50 экв.	18/0.9	кип.	24	88

^aПорфирин 0.1 ммоль. ^бНагревание 25 °С→120 °С в течение ~15 мин, выдерживание при 120 °С ~5 мин.

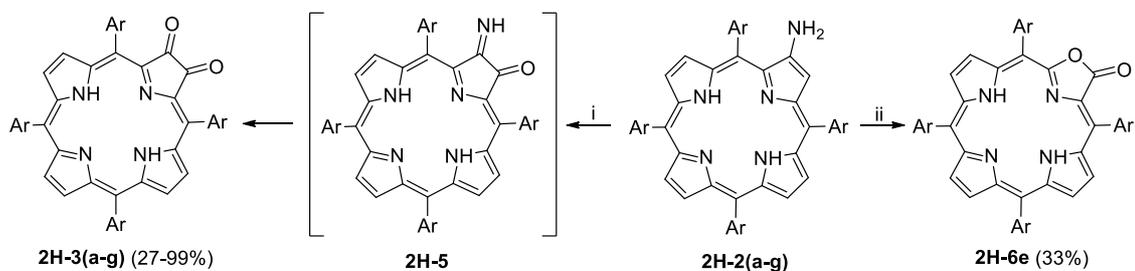
Порфирины **2H-1(d,f)**, содержащие электроноакцепторные (4-метилкарбоксо)фенильные и 2,6-дихлорфенильные заместители в *мезо*-положениях макроцикла, также были селективно пронитрованы с использованием ангидрида янтарной кислоты с выходами 79% и 75% соответственно (Таблица 5, № 5 и 7). Однако реакцию нитрования порфирина **2H-1e**, содержащего электроноакцепторные 4-диэтоксифосфорилфенильные *мезо*-заместители, необходимо проводить в чистом уксусном ангидриде при нагревании реакционной смеси до 120 °С (Таблица 5, № 6).

Тетракис(пентафторфенил)порфирин (**2H-1g**) оказался наименее реакционноспособным. Нитрование соединения **2H-1g** было осуществлено после получения его комплекса с никелем **Ni-1g**.¹⁴⁸ Кипячение раствора **Ni-1g** и янтарного ангидрида в хлороформе в присутствии 5 экв. Cu(NO₃)₂·3H₂O в течение 24 ч привело к образованию нитропорфирина **Ni-4g** с выходом 88% (Таблица 5, № 8).

Таким образом, после оптимизации условий реакции нитрования все нитропроизводные **Cu-4(a-f)** и **Ni-4g** были получены с хорошими выходами 68-90% в препаративных количествах.

Для получения свободных оснований **2H-4** из металлокомплексов **Cu-4(a-f)** и **Ni-4g** также потребовалась оптимизация условий реакций. Свободные основания **2H-4(a,c,d,e)** были синтезированы с выходами 74-88% обработкой растворов металлокомплексов **Cu-4(a,c,d,e)** в дихлорметане концентрированной H₂SO₄, тогда как для синтеза порфиринов **2H-4(b,f,g)**, содержащих объемные заместители в *мезо*-положениях, потребовалась смесь TFA/H₂SO₄, причем комплексы **Cu-4f** и **Ni-4g** вступали в реакцию только при нагревании реакционной смеси до 100 °С (Схема 120).

Полученные нитропорфирины **2H-4(a-g)** были восстановлены смесью SnCl₂·2H₂O/HCl в CH₂Cl₂ до соответствующих аминокпорфиринов **2H-2(a-g)** (Схема 120). Оказалось, что аминокпорфирины **2H-2** легко окисляются кислородом воздуха до 2,3-диоксохлоринов даже при выделении из реакционной смеси методом колоночной хроматографии (Схема 121).^{10,170} Образование 2,3-диоксохлоринов из 2-аминокпорфиринов на воздухе происходит в два этапа.¹¹ На первом этапе на свету происходит окисление порфирина по соседней с NH₂-группой β-пиррольной метиновой группе с образованием 2-имино-3-оксохлорина **2H-5**, который далее гидролизуются до соответствующих 2,3-диоксохлорина **2H-3** (Схема 121). Поэтому выделение продуктов восстановления 2-нитропорфиринов при дневном свете методом колоночной хроматографии на гидратированном силикагеле приводит к получению 2,3-диоксохлоринов вместо ожидаемых 2-аминокпорфиринов.



Ar = Tol (a), Mes (b), 4-BrC₆H₄(c), 4-MeCO₂C₆H₄ (d), 4-(EtO)₂P(O)C₆H₄ (e), 2,6-Cl₂C₆H₃ (f), C₆F₅ (g)

Условия реакций: (i) **2H-2(a-d,f)**: O₂, hv, H₂O, SiO₂, CH₂Cl₂, 25 °C, 2 ч; **2H-2(e,g)**: (a) DMP, CH₂Cl₂, 25 °C, 1 ч; (b) aq. HCl, 25 °C; (ii) **2H-2e**: (a) O₂, hv, H₂O, SiO₂, CH₂Cl₂, 25 °C, 2 ч; (b) 25 °C, 12 ч.

Схема 121. Окисление 2-аминопорфиринов **2H-2**.

Интересно, что стабильность аминопорфиринов на воздухе сильно зависит от природы мезо-заместителей в порфириновом цикле. Соединения **2H-2(e,g)**, содержащие сильные электроноакцепторные 4-диэтоксифосфорилфенильные и пентафторфенильные заместители, оказались устойчивыми на воздухе. Нам удалось их выделить хроматографически с выходами 56% и 53%, соответственно, и полностью охарактеризовать спектральными методами.

Аминопорфирины **2H-2(a-d,f)** не выделялись в чистом виде и были окислены кислородом воздуха при освещении лампой накаливания (200 Вт) в присутствии гидратированного оксида кремния в соответствующие 2,3-диоксохлорины **2H-3(a-d,f)** с выходами 60-80% (Схема 121).⁴⁴

При окислении аминопорфирина **2H-2e** в аналогичных условиях была получена сложная смесь продуктов, причем хлорин **2H-3e** образовался только в следовых количествах. Низкий выход диоксохлорина **2H-3e** объясняется его легким окислением в условиях реакции, причем реакция окисления диоксохлорина **2H-3e** протекает неселективно. Если реакцию смесь облучать в течение 2 ч, а потом оставить при перемешивании без освещения еще на 8 ч, то 2-окса-3-оксохлорин **2H-6e** образуется с выходом 33%, и это соединение может быть выделено методом колоночной хроматографии на окиси алюминия (Схема 121). Стоит отметить, что ранее 2-окса-3-оксохлорины были получены при окислении 2-аминопорфиринов и 2-имино-3-оксохлоринов мета-хлорпербензойной кислотой.^{11,181} Также такие порфолактоны были получены окислением 2,3-диоксохлоринов с использованием ангидрида фенилселениновой кислоты¹⁸¹ и в результате окисления 2,3-дигидрохлорина перманганатом калия.¹⁸²

Окисление аминопроизводного тетраис(пентафторфенил)порфирина **2H-2g** до диоксохлорина **2H-3g** кислородом воздуха при освещении в присутствии гидратированного оксида кремния нам также не удалось провести, несмотря на то что в литературе описан пример успешного фотоокисления аминопорфирина **2H-2g**. По литературным данным эту реакцию проводили при 18°C и облучении светом лампы накаливания мощностью 250 Вт в отсутствие SiO₂.¹⁸³ Однако выделение и идентификация аминопорфирина **2H-2g** и диоксохлорина **2H-3g** авторами не проводились. Вывод об успешном проведении реакций восстановления нитропорфирина **2H-4g** и окисления полученного аминопорфирина **2H-2g** до диоксохлорина **2H-3g** был сделан на основании идентификации продукта конденсации диоксохлорина **2H-3g** и фенантролин-5,6-диамина (выход 30% на три стадии).

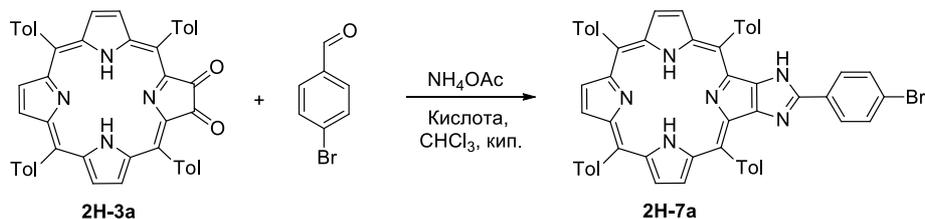
Таким образом, в этой серии экспериментов было показано, что наличие электроноакцепторных групп в мезо-положениях 2-аминопорфиринов **2H-2** повышает их стабильность на свету в присутствии воздуха, однако облегчает окислительную деструкцию 2,3-диоксохлоринов **2H-3**, что делает их получение трудной задачей. Напротив, пространственно затрудненные арильные группы, содержащие донорные заместители в орто-положениях, не оказывают существенного

влияния на скорость реакции фотоокисления. В этом случае целевые диоксохлорины могут быть получены с хорошими выходами, как, например, в случае тетраметзилхлорина **2H-3b**.

Далее мы попытались оптимизировать условия получения диоксохлоина **2H-3e** из аминокпорфирина **2H-2e**. Попытка увеличить скорость гидролиза 2-имино-3-оксохлорина до диоксохлорина путем замены гидратированного SiO₂ на ацетатный буферный раствор (AcOH/AcONa) не привела к получению целевого продукта с препаративным выходом. Лучший результат был получен при использовании периодинана Десса-Мартина (DMP) (Схема 121).^{12,15} Диоксохлорин **2H-3e** был выделен методом колоночной хроматографии на окиси алюминия с выходом 99%. Однако окисление амина **2H-2g** по этой методике оказалось не столь успешным, и целевой диоксохлорин **2H-3g** был синтезирован с выходом лишь 27%.

Полученные 2,3-диоксохлорины **2H-3** были использованы для синтеза имидазопорфиринов по реакции Дебуса-Радзишевского, описанной в литературе только для 2,3-диоксохлорина **2H-3h**, содержащего (3,5-ди-*трет*-бутил)фенильные *мезо*-заместители. При оптимизации условий проведения реакции конденсации в качестве модельных соединений были выбраны тетратолилзамещенный диоксохлорин **2H-3a** и 4-бромбензальдегид. Согласно литературной методике диоксохлорин **2H-3a** вводили в конденсацию с эквимольным количеством 4-бромбензальдегида при кипячении в смеси CHCl₃/AcOH (1:1) в присутствии большого избытка NH₄OAc (100 экв.). Однако в этих условиях целевой имидазопорфирин **2H-7a** был выделен с выходом 25% (Таблица 6, № 1).

Таблица 6. Оптимизация условий реакции конденсации 2,3-диоксохлорина **2H-3a** и 4-бромбензальдегида.^a



№	4-Бромбензальдегид (экв.)	Кислота (CHCl ₃ / Кислота) ^б	Время (ч)	Выход (%)
1	1	AcOH (1:1)	6	25
2	2	AcOH (1:1)	6	25
3	2	AcOH (9:1)	6	60
4	5	AcOH (9:1)	6	86
5	20	AcOH (9:1)	6	90
6	5	TFA (99:1)	3.5	90
7	1	TFA (99:1)	3.5	0
8	2	TFA (99:1)	3.5	0

^aУсловия реакций: **2H-3a** (0.05 ммоль), 4-бромбензальдегиди NH₄OAc (100 экв.), кипячение в 10 мл смеси CHCl₃/кислота. ^бОтношение об./об.

Увеличение количества альдегида в 2 раза не привело к повышению выхода целевого продукта реакции (Таблица 6, № 2). В то же время выход имидазопорфирина зависел от количества кислоты, используемой в качестве катализатора реакции конденсации. Так, уменьшение ее количества в смеси CHCl₃/AcOH с 50 об.% до 10 об.% при проведении реакции с 2 экв. альдегида позволило увеличить выход имидазопорфирина **2H-7a** более чем в 2 раза (60%) (Таблица 6, № 3). Интересно, что в этих условиях увеличение количества альдегида до 5 экв. позволило получить целевой имидазопорфирин с выходом 86% (Таблица 6, № 4). Дальнейшее увеличение количества альдегида до 20 экв. не привело ни к уменьшению времени реакции, ни к существенному

увеличению выхода продукта конденсации (Таблица 6, № 5). Увеличения скорости реакции почти в два раза удалось добиться, заменив уксусную кислоту на более сильную TFA (Таблица 6, № 6). Однако и в этом случае требовалось использование пятикратного избытка альдегида, и попытки снизить его количество до 1-2 экв. оказались неудачными (Таблица 6, № 7 и 8).

Оптимальные условия синтеза имидазопорфирина **2H-7a** (Таблица 6, № 6) затем были использованы для получения имидазопорфиринов **2H-(7-13)**, содержащих различные функционализованные заместители в имидазольном кольце (Схема 122). Выход имидазопорфиринов **2H-(7-13)** зависит от природы как *мезо*-заместителей в диоксохлоринах, так и используемого альдегида. В случае диоксохлоринов, содержащих стерически затрудненные или электроноакцепторные арильные *мезо*-заместители, наблюдалось снижение выхода целевого продукта. Например, конденсация 2,3-диоксохлоринов, содержащих мезитильные и 4-метилкарбоксифенильные заместители, с 4-бромбензальдегидом приводила к имидазопорфиринам **2H-7b** и **2H-7d** с выходами 64% и 69%, соответственно. 2,3-Диоксохлорины **2H-3(f,g)** реагировали с 4-бромбензальдегидом медленно, и полная конверсия исходного соединения наблюдалась только за 48-72 ч. При этом выходы имидазопорфиринов **2H-7f** и **2H-7g** составили 51% и 48%, соответственно.

Аналогичная тенденция наблюдалась при проведении конденсации диоксохлоринов с 4-карбоксібензальдегидом. Мезитилзамещенный диоксохлорин **2H-3b** вступал в реакцию с этим альдегидом, давая целевой продукт **2H-9b** с выходом 65%, тогда как конденсация хлоринов **2H-3(c,e)**, содержащих 4-бромфенильные и 4-диэтоксифосфорилфенильные заместители, приводила к образованию имидазопорфиринов **2H-9(c,e)** с выходами 56% и 50%, соответственно. Также было отмечено, что выходы продукта реакции конденсации диоксохлорина **2H-3f** с 4-диэтоксифосфорилбензальдегидом плохо воспроизводятся и могут снижаться до 18-40%.

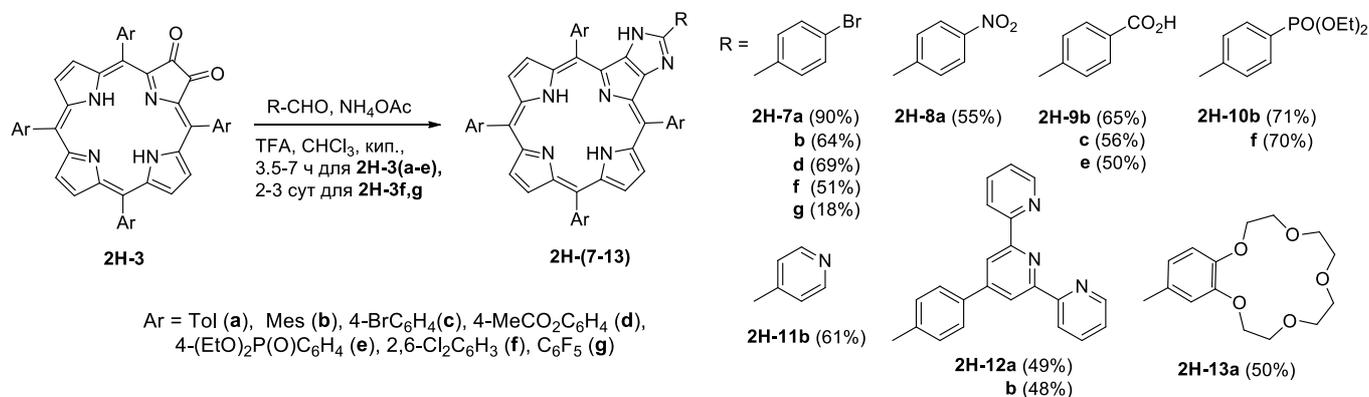


Схема 122. Синтез имидазопорфиринов **2H-(7-13)**.

Таким образом, получение имидазопорфиринов оказалось сложной задачей, особенно в случае 2,3-диоксохлоринов, содержащих стерически нагруженные электроноакцепторные *мезо*-заместители. Нами показано, что после проведения оптимизации всех стадий синтеза эти соединения могут быть получены в препаративных количествах. Следует отметить, что нам удалось получить имидазопорфирины, различающиеся не только природой *мезо*-заместителей в тетрапиррольном макроцикле, но и типом функционального заместителя, введенного в положение 2 имидазольного цикла. Так, были синтезированы порфирины, содержащие реакционноспособные функциональные группы, пригодные для дальнейшей модификации (**2H-(7-9)**), рецепторные фрагменты (**2H-(11-13)**), а также якорные группы для получения гибридных материалов (**2H-9** и **2H-10**). Это позволило начать изучение свойств этого класса соединений в прикладной химии.

Отметим, что некоторые из полученных имидазопорфиринов имеют реакционноспособные функциональные группы и могут использоваться в синтезе других соединений этой серии. В данной работе это продемонстрировано на нескольких примерах.

Соединение **2H-7b** содержит 4-бромфенильный заместитель и может быть использован в реакции образования связей C–C и C–гетероатом методами металлокомплексного катализа. Так, комплекс никеля(II) **Ni-7b**, полученный из порфирина **2H-7b** по стандартной методике с выходом 77%,¹⁶² взаимодействует с пинаколовым эфиром 4-карбоксифенилборной кислоты в присутствии Pd(PPh₃)₄ и K₂CO₃ в смеси ДМФА/Н₂O при 90 °С с образованием порфирина **Ni-14b**, содержащего бифенилен-имидазольный мостиковый фрагмент между порфириновым макроциклом и терминальной функциональной группой (Схема 123). Такая структурная модификация важна при конструировании гибридных функциональных материалов и исследовании зависимостей структура/свойства.

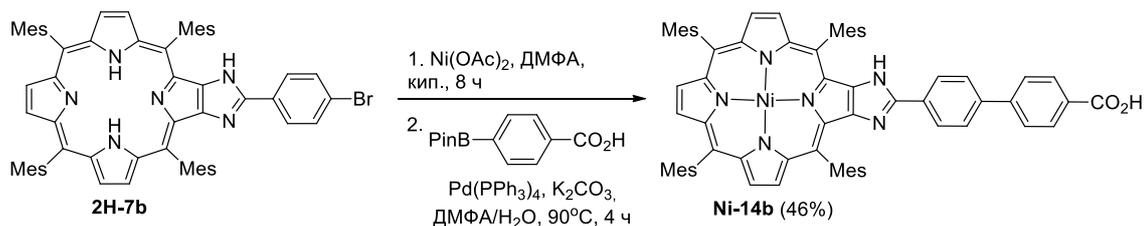


Схема 123. Пример структурной модификации имидазопорфирина **2H-7b** по реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияуры с образованием карбоксильной кислоты **Ni-7b**.

На основе синтезированных нами имидазопорфиринов также могут быть получены водорастворимые соединения, интересные для создания новых биомаркеров. При синтезе таких соединений необходимо введение гидрофильного фрагмента. Известно, что различные органические флуорофоры и супрамолекулярные соединения могут быть солюбилизованы путем введения фрагмента аминокислоты α -сульфо- β -аланина. Эта структурная модификация может быть осуществлена с помощью реакции образования амидов по Шоттену-Бауману, медь-катализируемого азид-алкинового 1,3-диполярного циклоприсоединения (реакция Хьюсгена-Шарплесса-Мельдаля) и палладий-катализируемого кросс-сочетания (реакция Соногаширы).^{153,184–189} Для введения фрагмента этой аминокислоты в имидазопорфирины в качестве исходных соединений были выбраны кислота **2H-9b** и комплексы цинка **Zn-9b** и **Zn-9e**, которые были получены из соответствующих свободных оснований **2H-9b** и **2H-9e** по стандартной методике.¹⁹⁰ Параллельно для сравнения возможностей использования имидазопорфиринов и более доступных 2-аминопорфиринов в синтезе водорастворимых соединений была получена кислота **2H-15e** (Схема 124). Для этого на первом этапе по литературной методике было проведено ацилирование 2-аминопорфирина **2H-2e** ангидридом янтарной кислоты (Схема 124).¹⁶⁶ Кислота **2H-15e** была выделена с выходом 74%. В ходе реакции наблюдалось образование 2,3-диоксохлорина **2H-3e**, который образуется в результате окисления окисления 2-аминопорфирина **2H-2e** в кислых условиях, как обсуждалось выше. Попытки ацилирования амина **2H-2e** ацетилбромидом оказались неудачными, и в реакции образовалась сложная смесь продуктов, состав которой установить не удалось.

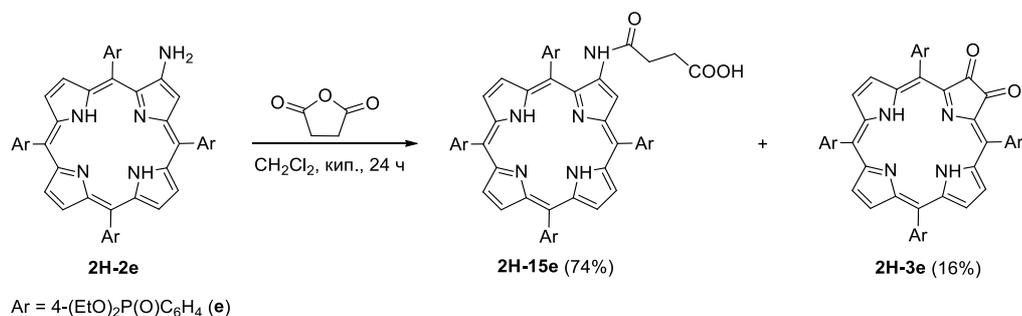
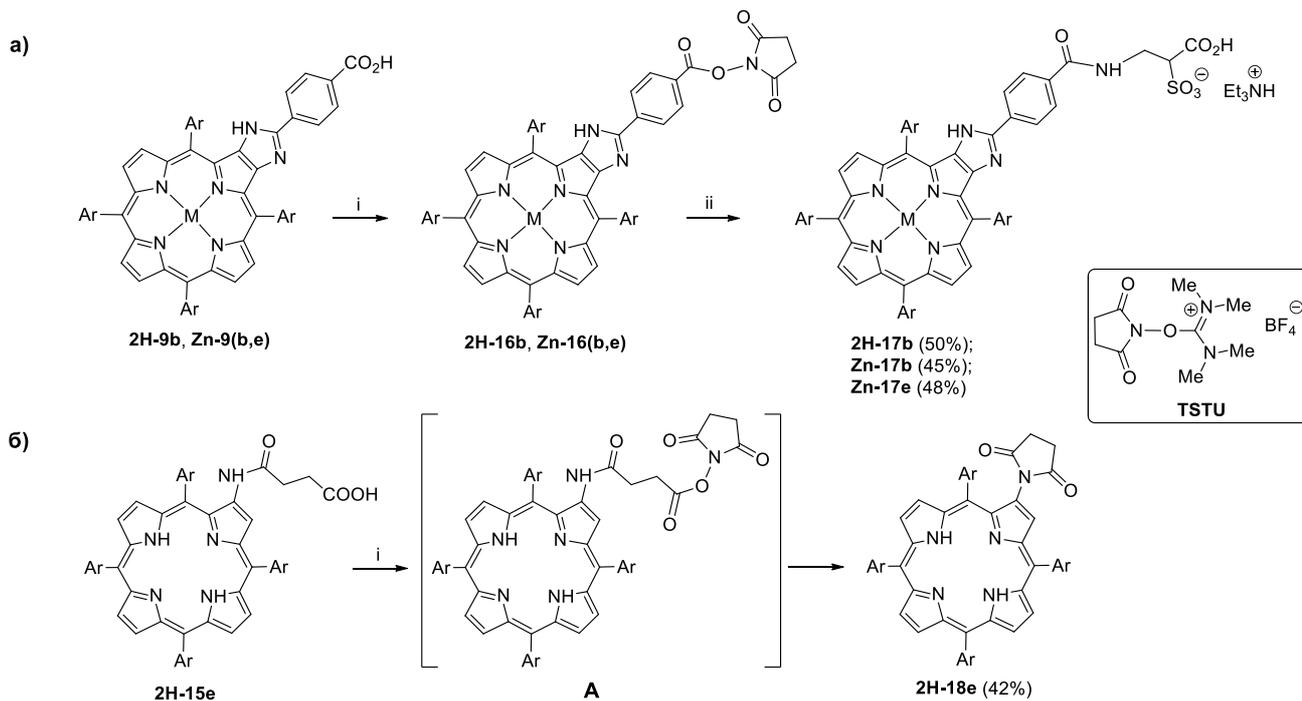


Схема 124. Синтез амида **2H-5e** ацилированием аминокпорфирина **2H-2e**.

Синтез водорастворимых тетрапиррольных макроциклов осуществляли по двухстадийной методике. На первом этапе проводили активацию карбоксильной группы. Для этого кислоты **2H-9b**, **Zn-9b** и **Zn-9e** вводили в реакцию с тетрафторборатом *O*-(*N*-сукцинимидил)-1,1,3,3,-тетраметилуруния (TSTU) в *N*-метилпирролидоне (NMP) в присутствии диизопропилэтиламина (DIEA) (Схема 125а). Конверсию исходных соединений и образование целевых эфиров **2H-16b** и **Zn-16(b,e)** контролировали методом ESI масс-спектрометрии.

Кислота **2H-15e** также реагировала с TSTU в этих условиях, однако в ходе реакции наблюдалось образование только порфирина **2H-18e**, который был выделен с выходом 42% методом колоночной хроматографии. Это соединение образуется, по всей видимости, из эфира **A** в результате его внутримолекулярной циклизации (Схема 125б).



Ar = Mes (b), 4-(EtO)₂P(O)C₆H₄ (e)

Условия реакций: (i) TSTU, DIEA, *N*-метилпирролидон (NMP), 25 °С; (ii) H₂NCH₂CH(CO₂H)SO₃⁻ Bu₄N⁺, DIEA, NMP, 4°С - 25 °С.

Схема 125. Получение водорастворимых порфиринов **2H-17b** и **Zn-17(b,e)**.

На втором этапе полученные эфиры **2H-16b** и **Zn-16(b,e)** вводили в реакцию с тетрабутиламмониевой солью α -сульфо- β -аланина. Очистка продуктов реакции методом ВЭЖХ на обращенной фазе с использованием ацетонитрила и триэтиламоний-гидрокарбонатного буферного раствора в качестве элюентов позволила выделить соединения **2H-17b** и **Zn-17(b,e)** с

выходами около 50%. Полученные порфирины были растворимы в воде и водных буферных растворах в концентрациях до 1.0 mM, что позволило исследовать возможность их использования в качестве флуоресцентных биомаркеров.

Эмиссионные свойства соединения **Zn-17b** были изучены в органической среде (MeCN), и натрий-фосфатном буфере (PBS, 100mM фосфат + 150mMNaCl, pH 7.5), близком по составу к физиологическим растворам. Было показано, что в ацетонитриле порфирин **Zn-17b** обладает флуоресцентными свойствами (квантовый выход флуоресценции составляет 2.5%). В спектре эмиссии присутствуют две полосы с максимумами при 602 нм и 657 нм (Рис.11а). Однако в PBS наблюдается полное тушение флуоресценции комплекса **Zn-17b** (Рис. 11б). Отметим, что в спектре электронного поглощения комплекса **Zn-17b** при переходе из ацетонитрила в PBS наблюдается уширенная и несимметричная полоса Сорэ (Рис. 12). Из этих данных мы заключили, что в водном растворе, содержащем большое количество натриевых солей, происходит агрегация порфирина **Zn-17b**, вызывающая изменение спектра электронного поглощения и тушение флуоресценции.

Таким образом, нами показано, что функционализированные имидазопорфирины могут быть использованы для синтеза водорастворимых соединений. Однако применение соединений такого типа в качестве флуоресцентных биомаркеров в средах, моделирующих физиологические растворы, требует дальнейшей оптимизации их структурных параметров, например, путем введения гидрофильных арильных заместителей. Кроме того, стоит отметить, что использование имидазопорфиринов для получения водорастворимых соединений оказалось проще, чем работа с более доступными 2-аминопорфиринами.

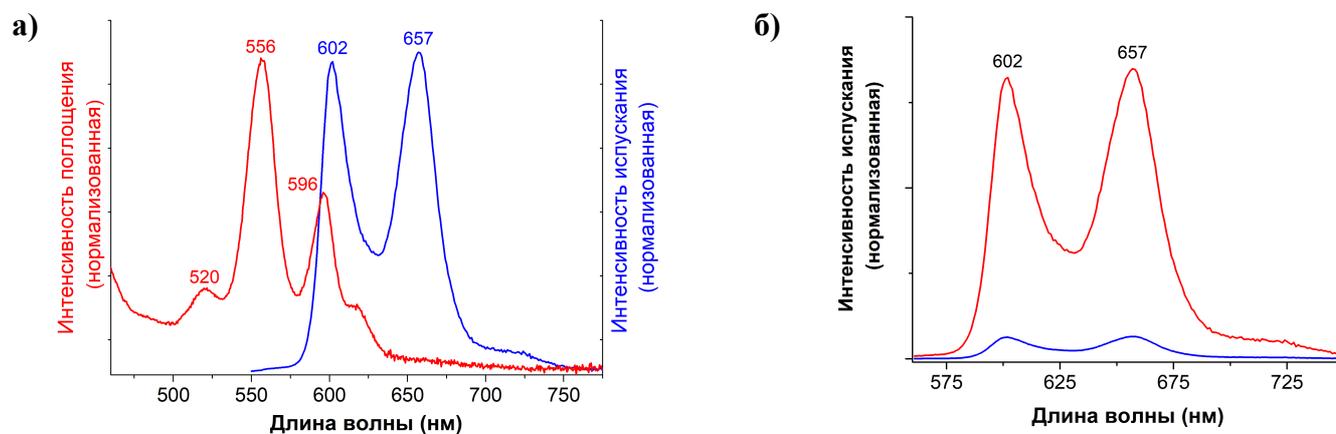


Рис 11.а) Нормализованные спектры поглощения (красный) и флуоресценции (синий $\lambda_{em} = 602$ нм и 657 нм) комплекса **Zn-17b** в MeCN при 25°C; б) Нормализованные спектры флуоресценции **Zn-17b** в MeCN (красный) и PBS/MeCN (9:1) (синий) при 25°C.

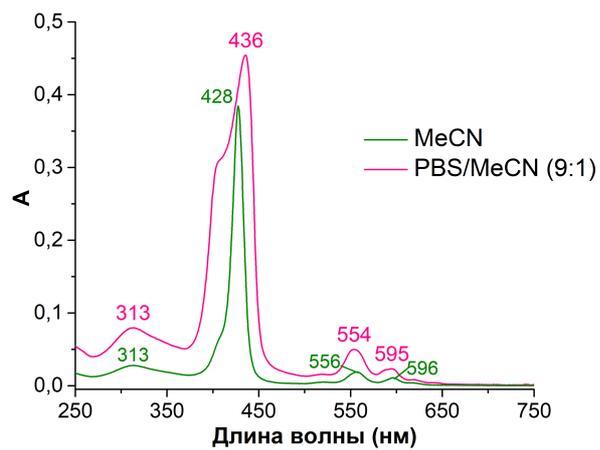


Рис 12. ЭСП комплекса **Zn-17b** в PBS.

3.2. Синтез конденсированных систем, содержащих порфириновый цикл и два имидазольных фрагмента

Супрамолекулярные системы на основе порфиринов широко изучаются. Они являются моделями для исследования фотоиндуцированного переноса энергии и электронов в природных объектах. На основе синтетических порфиринов получают супрамолекулярные системы, структурная организация которых создает предпосылки для селективного связывания молекул-гостей. Введение хиральных фрагментов в такие молекулярные архитектуры открывает возможности для стереоселективного распознавания изомеров.

Порфириновые олигомеры, а также конъюгаты порфиринов используются в нелинейной оптике, в качестве оптических переключателей и широкополосных оптических ограничителей, как компоненты органических проводящих материалов, сенсibilизированных красителями солнечных батарей, для создания молекулярных проводников и других молекулярных устройств.

Развитие этих областей связано с синтезом сложных молекулярных систем на основе порфиринов и их аналогов. В качестве платформы для синтеза таких систем обычно используются полифункционализованные порфирины. Эффективность модельных систем, материалов и устройств напрямую связана со строением порфириновых производных, использованных в их синтезе. Это требует разработки новых синтетических подходов для получения полифункционализованных порфиринов заданного строения. Однако методы синтеза таких соединений довольно ограничены и большинство из них заключается в так называемой постсинтетической модификации легко доступных *мезо*-замещенных порфиринов. Один из способов такой модификации заключается в получении конденсированных систем, содержащих порфирин и несколько функционализированных гетероциклических фрагментов.

На предыдущем этапе работы нами была получена серия функционализированных имидазо[4,5-*b*]порфиринов из тетраарилпорфиринов путем синтеза 2,3-диоксохлоринов и конденсации с ароматическими альдегидами. Представлялось интересным изучить возможности применения этого синтетического подхода в синтезе бис(имидазо)порфиринов, содержащих реакционноспособные заместители в положениях 2 обоих аннелированных имидазольных циклов.

Введение второго конденсированного гетероцикла может быть проведено по двум положениям порфиринового макроцикла, а именно в пиррольное кольцо, смежное с конденсированным бициклическим фрагментом с образованием бис(имидазо)порфирина линейного строения, либо в противоположащее, приводящее к ангулярному бис(имидазо)порфиру (Рис. 13).

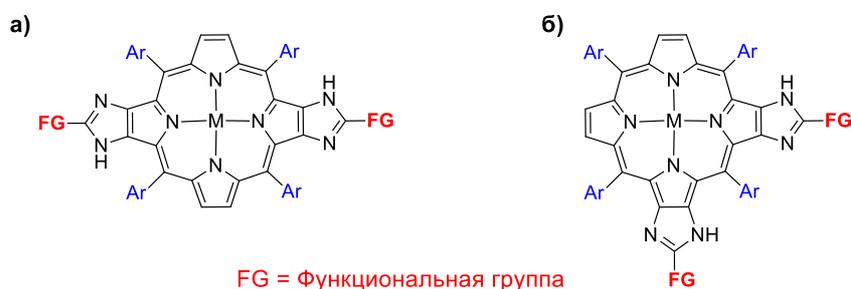


Рис. 13. Дифункционализованные бис(имидазо)порфирины а) линейного и б) ангулярного строения.

Последовательное введение функционализированных имидазольных циклов в тетраарилпорфирин с образованием линейной конденсированной системы ранее описано не было, хотя в литературе имеются примеры бис(имидазо)порфиринов линейного и ангулярного строения,

содержащих разные функциональные группы в имидазольных циклах. Например, линейный бис(имидазо)порфирин был получен из 2,3,12,13-тетраоксобактериохлорина путем двух последовательных конденсаций с различными альдегидами (Глава 1, Схема 73).⁹⁷ Однако, в случае 2,3,7,8-тетраоксоизобактериохлорина попытка последовательной конденсации с двумя различными альдегидами оказалась неудачной, поскольку уже на первой стадии при использовании формилферроцена происходило аннелирование двух имидазольных циклов (Глава 1, Схема 75).⁹⁹

Единственным примером получения ангулярных бис(имидазо)порфиринов, содержащих различные терминальные группы, является синтез соединения **260** (Глава 1, Схема 76), включающий последовательное введение двух имидазольных циклов в нитрозамещенный 2,3-диоксохлорин. Этот четырехстадийный метод, включает реакции конденсации, восстановления, окисления и повторной конденсации (Глава 1, Схема 76).⁹⁹ Следует отметить, что суммарный выход продукта низок и не превышает 5%. Кроме того, данный метод имеет серьезный недостаток, связанный со сложностью получения исходного соединения *adj*-**2H-19h**, содержащего нитрогруппу в пиррольном кольце, смежном по отношению к окисленному пиррольному циклу (Схема 126). Для получения этого соединения из 2,3-диоксохлорина **2H-3h**^{11,73} требуется проведение пятистадийного синтеза (Схема 126).¹⁹¹

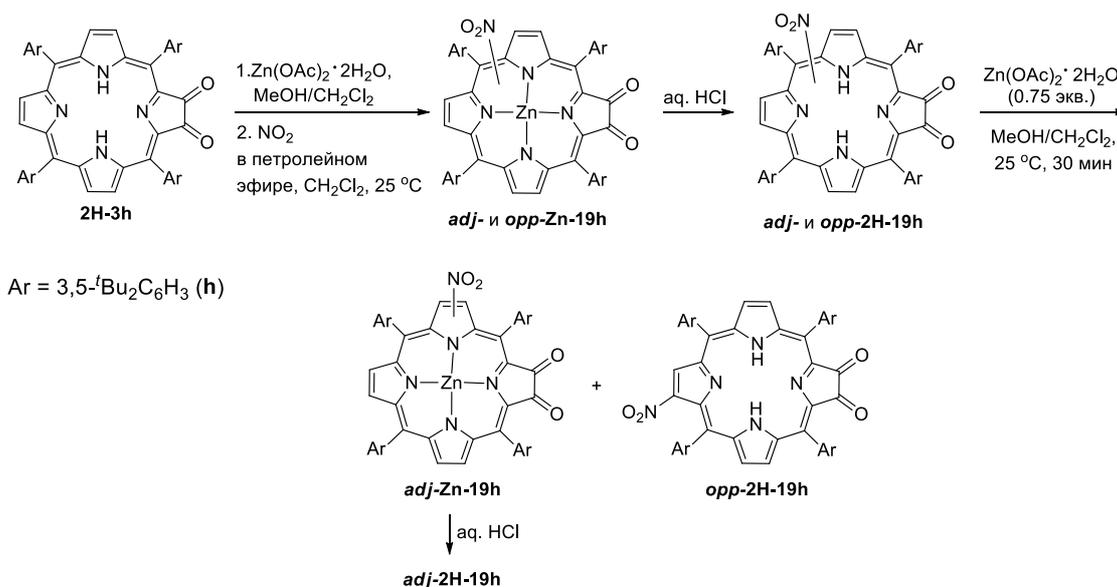


Схема 126. Получение смеси региоизомеров *adj*-**2H-19**, использующейся в синтезе бис(имидазо)порфирина ангулярного строения **260** (Глава 1, Схема 76).¹⁹¹

Основная сложность этого метода состоит в разделении изомерных продуктов нитрования комплекса **Zn-3h** (*adj*-**Zn-19h** и *opp*-**Zn-19h**). Для этого сначала получают смесь изомеров свободного основания **2H-19h**. Последующая обработка порфирина **2H-19h** ацетатом цинка (0.75 экв.) в течение 30 мин позволяет получить комплексы цинка *adj*-**Zn-19h** и непрореагировавший *opp*-**2H-19h** (Схема 126). Комплексы цинка и свободное основание далее разделяют хроматографически, после чего обрабатывают комплексы водным раствором соляной кислоты и выделяют *adj*-**2H-19h**.

Эти данные свидетельствуют о том, что получение дизамещенных бис(имидазо)порфиринов на сегодняшний день является непростой задачей и требуется разработка менее трудоемких синтетических подходов.

В данной части работы была изучена возможность постсинтетической модификации имидазопорфиринов в синтезе конденсированных систем, содержащих порфирин и два функционализированных имидазольных фрагмента. В качестве модельного соединения был выбран 5,10,15,20-тетракис(*n*-толил)-2-(4-бромфенил)-1*H*-имидазо[4,5-*b*]порфирин (**2H-7a**), который, в случае успешного введения второго имидазольного цикла, далее мог быть использован для получения различных функционализированных бис(имидазо)порфиринов.

Обработка соединения **2H-7a** нитратом меди(II) в присутствии уксусного ангидрида в смеси $\text{CHCl}_3/\text{AcOH}$ привела к образованию следовых количеств ожидаемых нитропроизводных, и потребовалась оптимизация условий реакции нитрования. Известно, что нитрование имидазопорфиринов может быть проведено после получения их комплексов никеля(II) при использовании безводного нитрата лития.^{7,83} Мы получили комплекс никеля **Ni-7a** кипячением свободного основания **2H-7a** с избытком (5 экв.) ацетата никеля(II) в ДМФА (Схема 127).¹⁶² Нитрование комплекса **Ni-7a** нитрующей смесью $\text{LiNO}_3/\text{Ac}_2\text{O}$ при комнатной температуре в $\text{CHCl}_3/\text{AcOH}$ прошло успешно уже за 7 ч (Схема 127).

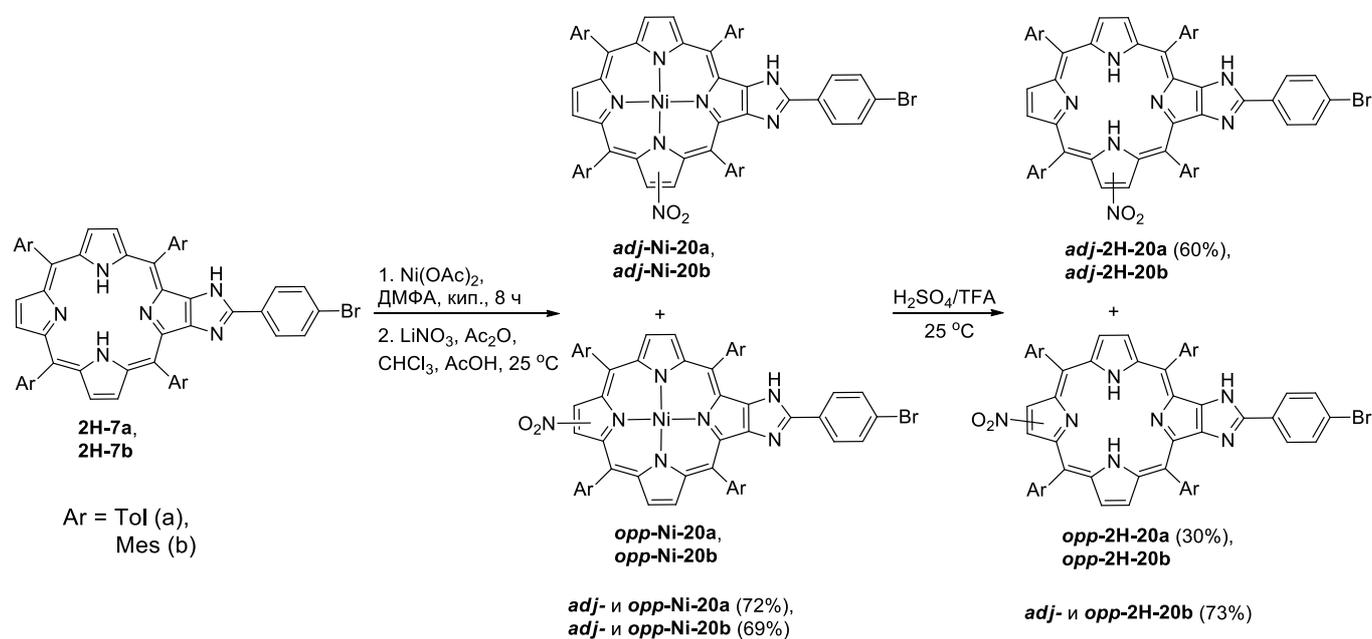


Схема 127. Синтез нитропорфиринов **2H-20**.

В MALDI-TOF масс-спектре реакционной смеси наблюдался один пик, соответствующий мононитропроизводному порфирина **Ni-7a**. Однако по данным ЯМР ^1H спектроскопии в результате реакции образовалась сложная смесь продуктов, разделить которую хроматографически не удалось. В ЯМР ^1H спектре полученной смеси изомеров присутствовало шесть характеристических синглетов, смещенных в слабое поле (8.91-9.06 м.д.) относительно обычного положения β -пиррольных протонов (Рис. 14а). Эти сигналы были отнесены к β -пиррольным протонам, находящимся в α -положении по отношению к нитрогруппе. На основании этих данных мы предположили, что медленный в шкале времени ЯМР обмен имидазольного NH-протона в **Ni-7a** обуславливает неэквивалентность всех пиррольных положений порфиринового макроцикла и приводит к образованию шести изомерных нитропроизводных **Ni-20a**, четыре из которых содержат нитрогруппу в пиррольных кольцах, смежных с конденсированным бициклическим фрагментом (**adj-Ni-20a**), а два других изомера содержат эту группу в противоположном пиррольном кольце (**opp-Ni-20a**). Интегральные интенсивности синглетов в ЯМР ^1H спектре

позволили установить молярное отношение изомеров, равное 0.5 : 1.0 : 0.6 : 0.4 : 0.6 : 0.6. Суммарный выход продуктов в реакции нитрования составил 90%.

Полученная смесь региоизомеров была использована для получения свободного основания **2H-20a** обработкой комплекса **Ni-20a** смесью кислот H_2SO_4/TFA (Схема 9). При выделении продуктов реакции методом колоночной хроматографии на силикагеле удалось разделить изомеры **adj-2H-20a** ($R_f = 0.1$, гексан/ CH_2Cl_2 1:2) и изомеры **opp-2H-20a** ($R_f = 0.3$, гексан/ CH_2Cl_2 1:2). В ЯМР 1H спектре смеси изомеров **adj-2H-20a** наблюдаются четыре синглета, смещенных в слабое поле, которые соответствуют соседним с нитро-группой β -пиррольным протонам. В ЯМР 1H спектре смеси изомеров **opp-2H-20a** таких синглетов только два (Рис. 14б и 14в). Химические сдвиги сигналов этих протонов практически совпадают (δ_H 9.016 и 9.018 м.д.), так как соответствующие им протоны удалены от имидазольного цикла, и их окружение различается незначительно. Однако и в этом случае полное отнесение сигналов провести не удалось из-за сложности полученных спектров (Рис. 14).

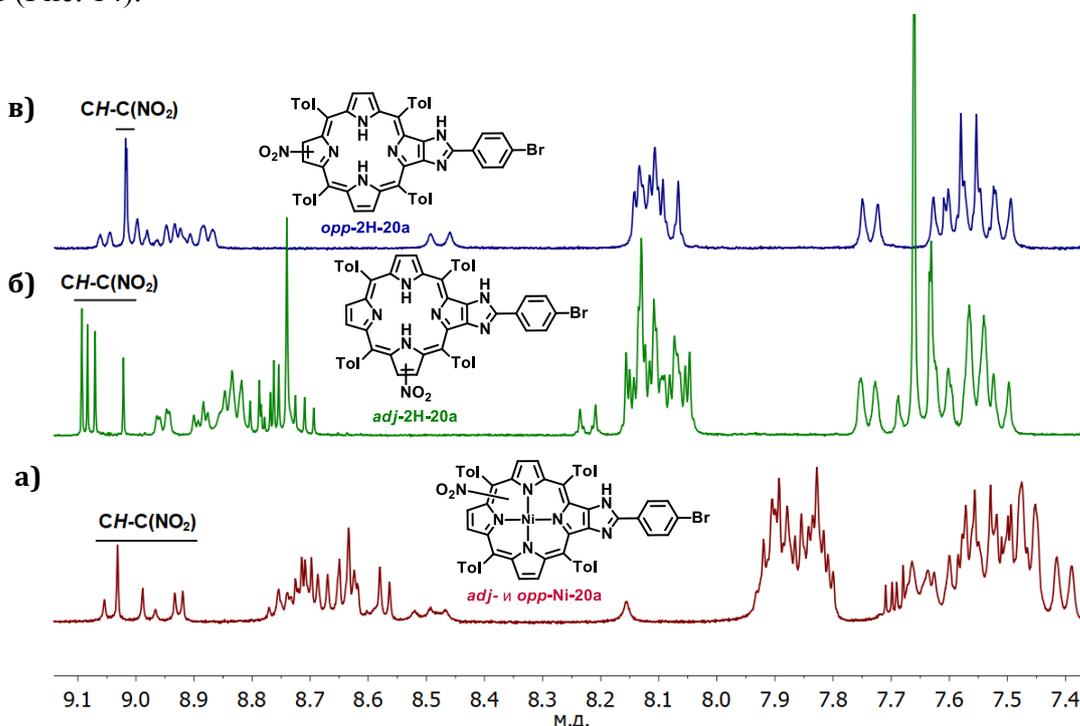
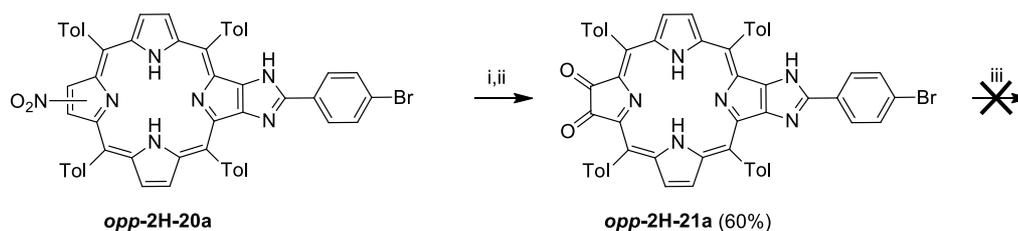


Рис. 14. ЯМР 1H спектры смесей региоизомеров а) **adj** и **opp-Ni-20a**, б) **adj-2H-20a** и в) **opp-2H-20a** в $CDCl_3$.

Восстановление нитропорфиринов **opp-2H-20a** и последующее окисление образовавшихся аминопроизводных, выделение и идентификация которых не проводились из-за их неустойчивости на воздухе, позволили получить диоксохлорин **opp-2H-21a** с выходом 60% на две стадии и полностью его охарактеризовать спектральными методами (Схема 10). Аналогичная последовательность реакций была применена к смеси изомеров **adj-2H-20a**, однако целевой диоксохлорин в реакционной смеси обнаружен не был. Это, вероятно, связано с его низкой стабильностью и легким окислением в условиях реакции, которое наблюдалось и ранее для аналогичных соединений.¹⁹²

Полученный имидазодиоксохлорин **opp-2H-21a** был введен в реакцию конденсации с ароматическим альдегидом в оптимальных условиях, найденных ранее. Для упрощения идентификации продуктов вторую реакцию конденсации проводили с использованием 4-

бромбензальдегида. Однако в ходе конденсации образовалось нерастворимое в органических растворителях соединение, что не позволило установить его строение (Схема 128).



Условия реакций: (i) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, HCl , CH_2Cl_2 , 25°C ; (ii) O_2 , $h\nu$, H_2O , SiO_2 , CH_2Cl_2 , 25°C ;
(iii) 4-бромбензальдегид, NH_4OAc , TFA, CHCl_3 , кип., 5 ч

Схема 128. Попытка получения бис(имидазо)порфирина из нитропорфиринов **opp-2H-20a**.

Чтобы преодолеть эту экспериментальную трудность, в качестве исходного соединения для введения второго имидазольного фрагмента был выбран тетраметилзамещенный имидазопорфирин **2H-7b**, обладающий более высокой растворимостью в органических средах. Нитрование комплекса **Ni-7b** было проведено в аналогичных условиях, и в результате реакции была получена смесь шести изомеров нитропроизводных **Ni-20b** с суммарным выходом 89% (Схема 127). Однако в этом случае региоизомеры *adj*- и *opp*-**Ni-20b** удалось разделить методом колоночной хроматографии только частично. Как и в случае соединений **2H-20a**, в ЯМР ^1H спектре изомеров *adj*-**Ni-20b** наблюдалось четыре синглета в слабом поле (δ_{H} 8.71, 8.72, 8.75 и 8.86 м.д.), а в ЯМР ^1H спектре изомеров *opp*-**Ni-20b** – только два (δ_{H} 8.82 и 8.86 м.д.), соответствующие протонам, расположенным в соседних с NO_2 -группой β -пиррольных положениях (Рис. 15). На следующем этапе синтеза нитропорфиринов **Ni-20b** был использован в виде смеси шести региоизомеров. Обработка *adj*- и *opp*-**Ni-20b** смесью кислот $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{TFA}$ позволила получить смесь изомеров свободного основания **2H-20b**, которые разделить хроматографически тоже не удалось (Схема 127). ЯМР ^1H спектр смеси изомеров *adj*- и *opp*-**2H-20b** был достаточно сложным, однако среди перекрывающихся сигналов удалось идентифицировать шесть синглетов (δ_{H} 8.84, 8.85, 8.88, 8.9, 8.96 и 9.00 м.д.), соответствующих α -протонам по отношению к NO_2 -группе.

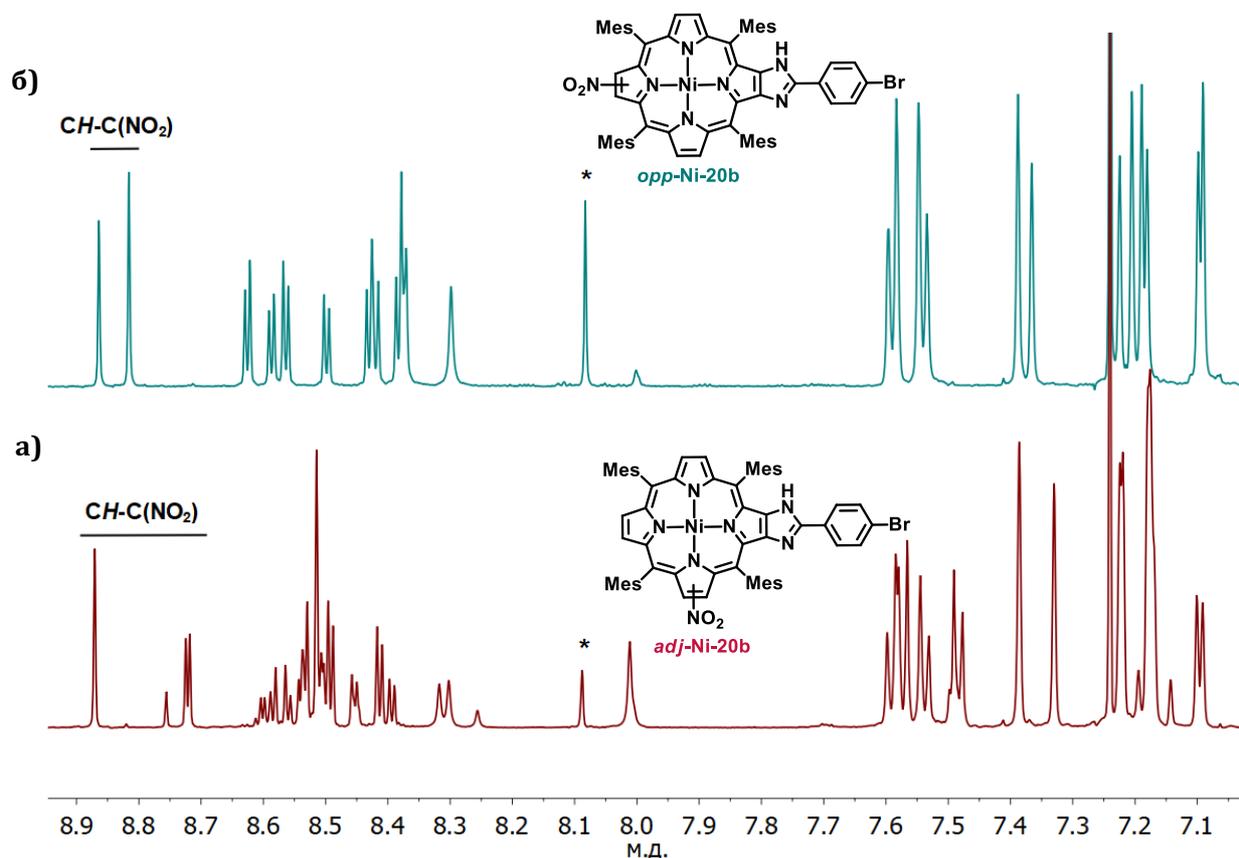


Рис. 15. ЯМР ^1H спектры смесей нитроизомеров а) *adj-Ni-20b* и б) *opp-Ni-20b* в CDCl_3 . Звездочкой отмечены примесные сигналы растворителя.

В результате на следующем этапе, включающем последовательные восстановление и окисление, также была использована смесь изомеров *adj*- и *opp*-**2H-20b**. В качестве продуктов реакции была выделена смесь диоксохлоринов ангулярного и линейного строения *adj*- и *opp*-**2H-21b** (Схема 129).

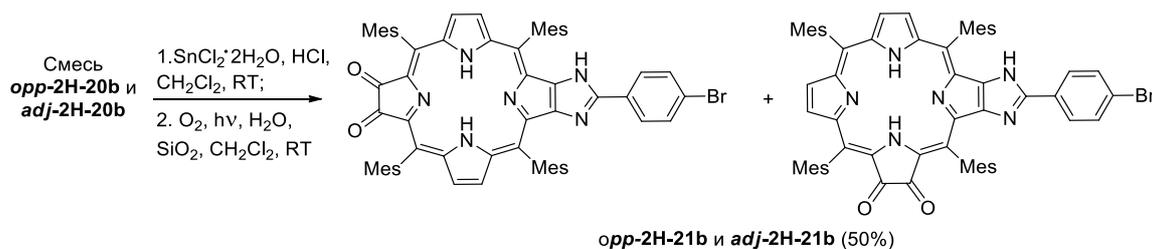


Схема 129. Синтез имидазодиоксохлоринов *opp*- и *adj*-**2H-21b**.

Отметим, что в ЯМР ^1H спектре смеси этих региоизомеров в области сильных полей наблюдаются три синглета (δ_{H} -2.10, -1.90, -1.47 м.д.) с относительной интегральной интенсивностью 1:1:1, соответствующих NH протонам тетрапиррольного макроцикла. Такой набор сигналов может соответствовать смеси изомеров *adj*- и *opp*-**2H-21b** в соотношении 2:1 в случае отсутствия обмена NH-протонов между атомами азота порфиринового цикла. Аналогичное поведение, ранее наблюдалось в случае моно- β -замещенных порфиринов при низкой температуре (-80 °C).¹⁹³ В нашем случае обмена NH-протонов не происходит даже при комнатной температуре. Это может быть вызвано существенным различием в основности атомов азота макроцикла. Окисленное пиррольное кольцо, вероятно, менее основно и, как следствие, его атом азота менее

предпочтителен для локализации протонов по сравнению с атомами азота незамещенных или конденсированных с имидазолом пиррольных циклов.

Для подтверждения этого предположения был проведен квантово-химический расчет относительной энергии таутомеров имидазодиоксохлоринов линейного и ангулярного строения, различающихся положением NH-протонов макроцикла. Этот расчет был проведен с использованием программы Spartan'14 методом DFTB3LYP/6-31G*. В качестве модельного соединения был выбран тетрафенилзамещенный имидазодиоксохлорин **2H-22i**.

Было показано, что различия в энергиях таутомеров, как в линейном, так и в ангулярном имидазодиоксохлоринах **2H-22i**, отличающихся положением внутрициклических NH-протонов, велики и составляют 36 и 24 КДж/моль, соответственно (Рис. 16). Эти данные указывают на большую стабильность таутомеров, в которых протоны локализованы на незамещенных и/или конденсированных с имидазолом пиррольных кольцах, по сравнению с таутомерами, в которых NH-протоны локализованы на окисленном пиррольном кольце макроцикла. Этот расчет подтверждает выше сделанное предположение о причинах отсутствия обмена положения NH-протонов макроцикла в соединениях **2H-21b**.

Следует отметить, что расчет относительных энергий NH-таутомеров тетрафенилзамещенного имидазопорфирина **2H-23i** показал, что различие в энергиях двух возможных таутомеров этого соединения незначительно. Это находится в соответствии с наблюдаемой делокализацией внутренних NH-протонов в ЯМР ^1H спектрах полученных нами имидазопорфиринов **2H-(7-13)**. NH-Протоны этих соединений дают один синглет в области сильных полей.

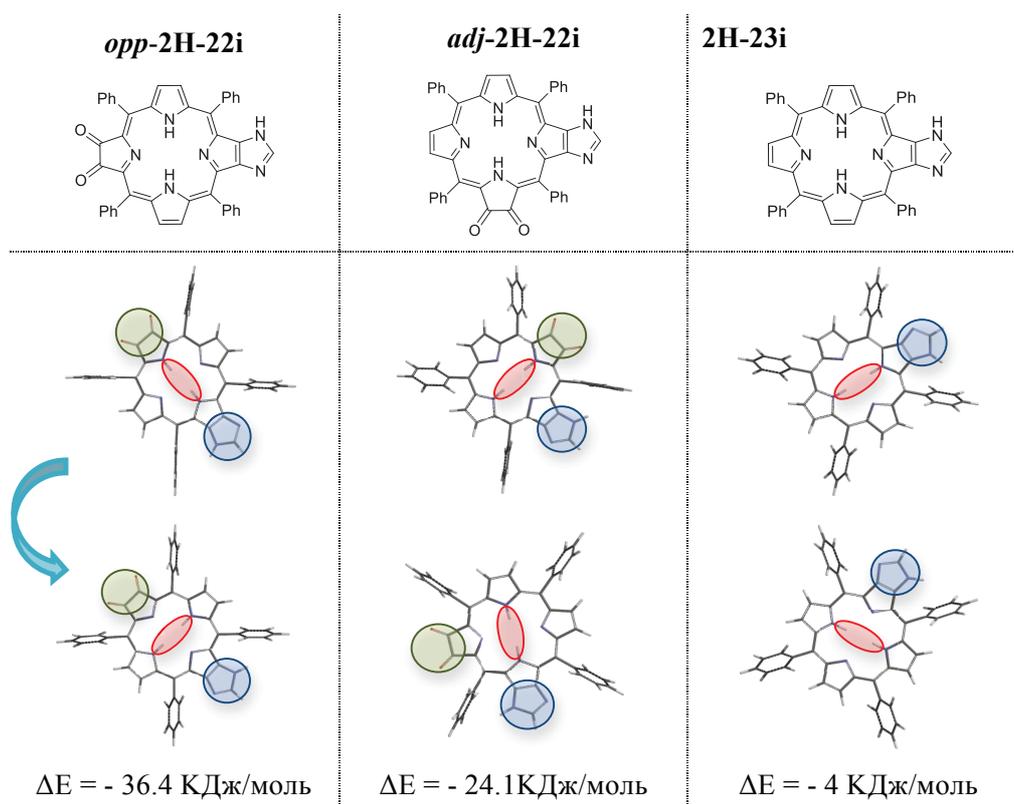


Рис. 16. Относительные энергии таутомеров *opp-2H-21*, *adj-2H-21* и **2H-22**, отличающихся положением NH-протонов макроцикла. Расчет выполнен с использованием программы Spartan'14 методом DFTB3LYP/6-31G*. Окисленный пиррольный цикл выделен зеленым, конденсированный бициклический фрагмент – синим, NH-протоны – красным.

Конденсация смеси диоксохлоринов *adj*-и *opp-2H-21b*с 4-бромбензальдегидом привела к образованию смеси изомерных бис(имидазо)порфиринов *adj*-и *opp-2H-24b*, которые были

разделены методом колоночной хроматографии на силикагеле (Схема 130). Полученные соединения были охарактеризованы физико-химическими методами: ЯМР, ЭСП, ИК-спектроскопии, HR ESI масс-спектрометрии.

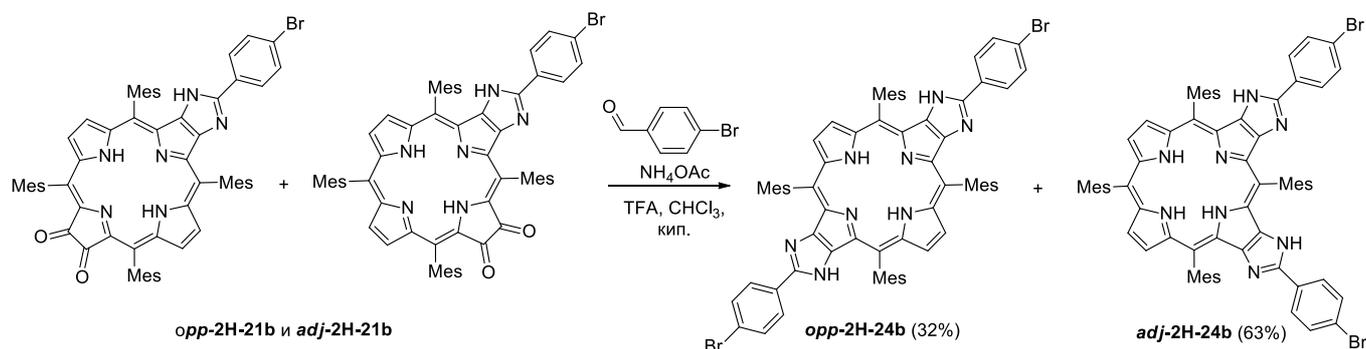


Схема 130. Синтез бис(имидазо)порфиринов линейного **opp-2H-24b** и ангулярного **adj-2H-24b** строения.

Наличие многочисленных сигналов β -пиррольных протонов порфиринового макроцикла в ЯМР ^1H спектрах полученных бис(имидазо)порфиринов **adj-2H-24b** и **opp-2H-24b** можно объяснить медленным обменом NH-имидазольных протонов, что обуславливает существование для каждого изомера нескольких таутомерных форм, отличающихся взаимным положением NH-имидазольных протонов. Так, региоизомер **opp-2H-24b** существует в виде двух таутомеров А и В (Рис. 17а), а изомер **adj-2H-24b** – в виде трех таутомеров А', В' и С' (Рис. 17б).

В случае изомера **opp-2H-24b** таутомер А имеет симметрию C_{2v} , и в β -пиррольной области ЯМР ^1H спектра этого таутомера следует ожидать 2 синглета протонов идентичных пиррольных колец. Таутомер В принадлежит к группе симметрии D_{2h} , имеющей центр инверсии, и в его ЯМР ^1H спектре для β -пиррольных протонов должны наблюдаться 2 дублета с одинаковой интегральной интенсивностью, соответствующие парам протонов противоположащих пиррольных циклов. Ожидаемый набор сигналов в β -пиррольной области ЯМР ^1H спектра смеси таутомеров А и В должен представлять собой суперпозицию сигналов обоих таутомеров, и это наблюдается в ЯМР ^1H спектре изомера **opp-2H-24b** (Рис. 18а). Согласно интегральным интенсивностям этих сигналов молярное соотношение таутомеров составляет 1:1.

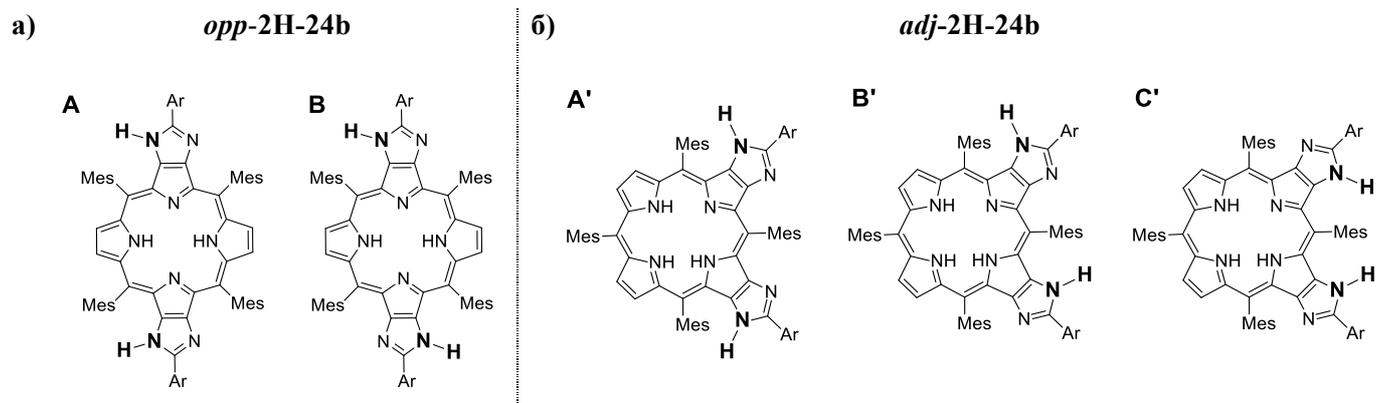


Рис. 17. Таутомерные формы изомерных бис(имидазо)порфиринов а) **opp-2H-24b** и б) **adj-2H-24b**; $\text{Ar} = 4\text{-BrC}_6\text{H}_4$.

Ожидаемый набор сигналов β -пиррольных протонов изомера **adj-2H-24b** сложнее. Два таутомера А' и С' имеют плоскость симметрии, и набор сигналов пиррольных протонов каждого из

них должен состоять из двух дублетов. В таутомере В' все β -пиррольные протоны неэквивалентны, что должно приводить к наличию в ЯМР ^1H спектре 4 дублетов. К сожалению, β -пиррольные протоны в этой серии таутомеров перекрываются. Однако, сделав предположение о наиболее вероятном соотношении таутомеров 1:1:1, наблюдаемый в ЯМР ^1H спектре изомера **adj-2H-24b** набор сигналов может быть отнесен к суперпозиции наборов сигналов β -пиррольных протонов трех таутомерных форм, как показано на Рис.18б.

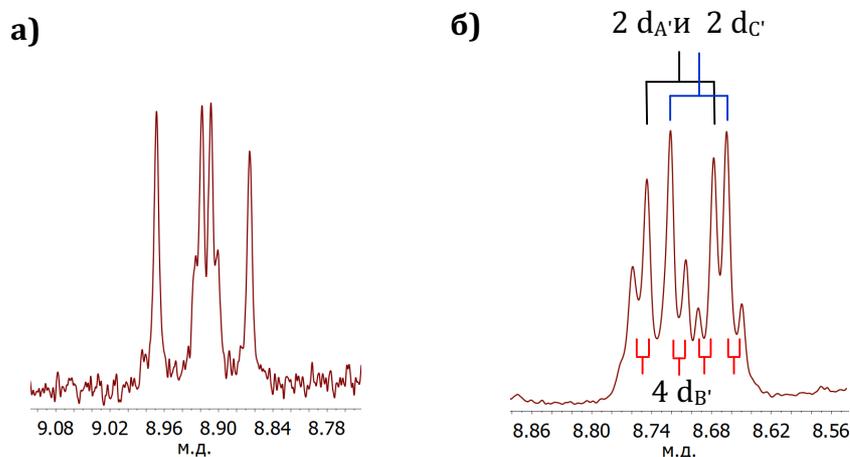


Рис. 18. ЯМР ^1H спектры а) **opp-2H-24b** и б) **adj-2H-24b** в CDCl_3 (область β -пиррольных протонов).

Таким образом, показано, что, в молекулу имидазо[4,5-*b*]порфиринов можно последовательно ввести конденсированный функционализированный имидазольный фрагмент и получить бис(имидазо)порфирины линейного и ангулярного строения. Однако данный метод трудоемок и имеет ряд препаративных ограничений, связанных с разделением изомерных продуктов реакции на различных этапах синтеза и растворимостью целевых соединений. Кроме того многоступенчатость такого синтетического подхода затрудняет получение препаративных количеств бис(имидазо)порфиринов. Наличие таутомеров в бис(имидазо)порфиринах линейного и ангулярного строения является еще одним препятствием их использования в прикладных областях. В связи с этим дальнейшие исследования мы сфокусировали на изучении доступных имидазо[4,5-*b*]порфиринов.

3.3. Особенности самосборки 5,10,15,20-тетраметил-2-(4-пиридил)-1*H*-имидазо[4,5-*b*]порфирина цинка **Zn-11b**

Изучение супрамолекулярной самосборки металлопорфиринов является важной задачей, так как позволяет более глубоко понять механизмы образования и функционирования порфиринасодержащих природных систем. В последние годы большое внимание к этой области связано еще и с интересом к созданию и изучению металл-органических каркасных систем (МОК). Для осуществления процесса самосборки металлопорфирин должен содержать донорную группу на периферии тетрапиррольного макроцикла и катион металла, способный к дополнительной аксиальной координации.

Самосборка пиридинзамещенных порфиринов цинка широко изучалась. Известно, что в зависимости от количества пиридиновых циклов (от 1 до 4), их расположения на периферии макроцикла, природы *мезо*-заместителей в изучаемом порфирине и экспериментальных условий (растворитель, температура) возможно образование супрамолекулярных ассоциатов различного строения: циклических дискретных супрамолекулярных комплексов (димеров, тетрамеров, гексамеров) и супрамолекулярных ассоциатов координационных полимеров различной размерности (1D, 2D и 3D).^{194,195} Расстояние между металлоцентром и донорным атомом азота, а также относительное пространственное расположение этих фрагментов также влияет на строение образующихся ассоциатов.¹⁹⁵⁻¹⁹⁷

Самоассоциация металлопорфиринов с участием 4-пиридилного заместителя описана только на примере порфиринов, содержащих этот фрагмент в *мезо*-положении тетрапиррольного макроцикла, в то время как данные о самосборке порфиринов, содержащих 4-пиридилный заместитель в β -положении макроцикла отсутствуют. Описан единственный пример образования супрамолекулярных ассоциатов с участием 2-пиридилных фрагментов, введенных непосредственно в β -положение макроцикла.¹⁹⁸ В этом случае особенности строения комплексов обуславливают образование координационных димеров, находящихся в равновесии с мономерным комплексом при комнатной температуре. Такие ассоциированные частицы преобладают в растворе при -35 - -40 °С, однако их не удалось охарактеризовать методом РСА. В этой связи представлялось интересным изучить самосборку синтезированного нами комплекса цинка 4-пиридилзамещенного имидазопорфирина **Zn-11b**, полученного по стандартной методике¹⁹⁰ из свободного основания **2H-11b**.

Варьируя параметры кристаллизации (природу растворителей, их соотношение, концентрацию комплекса), нам удалось подобрать условия, в которых были получены монокристаллы этого комплекса. Медленное упаривание раствора комплекса **Zn-11b** концентрации $3.5 \cdot 10^{-3}$ М в смеси толуол/этилацетат (2:1) в течение 2-х недель привело к образованию темно-фиолетовых монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа (РСА).

Согласно данным РСА полученные кристаллы состоят из зигзагообразных цепочек 1D координационного полимера, образованных за счет связывания катиона цинка одной молекулы порфирина с атомом азота пиридилного заместителя соседней молекулы (Рис. 19). Двугранный угол между плоскостями соседних тетрапиррольных макроциклов в цепочке составляет 48.7°. В кристаллической ячейке также присутствуют две молекулы толуола, расположенные между соседними полимерными цепочками и связывающие их за счет слабых С-Н... π контактов.

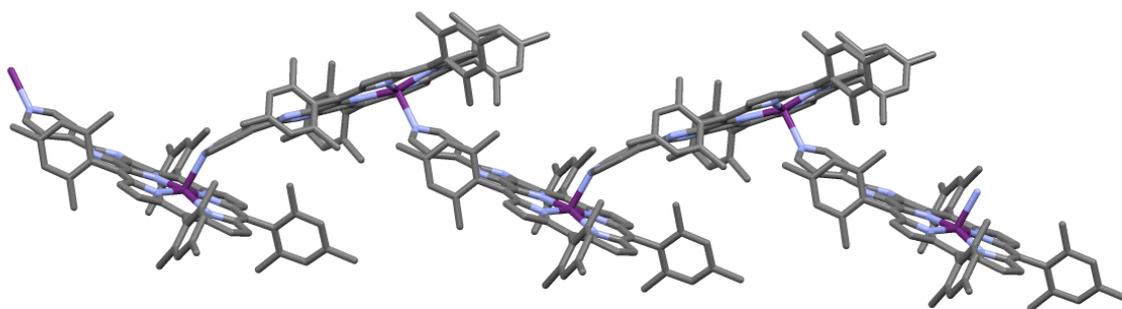


Рис. 19. Фрагмент кристаллической упаковки $([Zn-11b] \times 2Tol)_n$ по данным РСА.

В комплексе **Zn-11b** атом цинка находится в квадратно-пирамидальном окружении четырех атомов азота порфиринового макроцикла (Рис. 20). Расстояние Zn–N варьируется в пределах 2.048(3)–2.078(3) Å, что сравнимо с аналогичными величинами для 5-пиридил-10,15,20-трифенилпорфирината цинка (в этом соединении расстояния Zn–N лежат в интервале 2.053(6)–2.070(6) Å).¹⁹⁹ Атом цинка выходит из плоскости порфирина в сторону пиридильной группы на 0.286(1) Å. Это значение также сопоставимо с известным для 5-пиридил-10,15,20-трифенилпорфирината цинка (0.2849 Å).¹⁹⁹ Расстояние между атомом цинка одной молекулы и атомом азота пиридильного заместителя соседнего порфирина (Zn–N7) составляет 2.183(3) Å, что значительно меньше, чем в случае 5-пиридил-10,15,20-трифенилпорфирината цинка (2.234 Å).¹⁹⁹

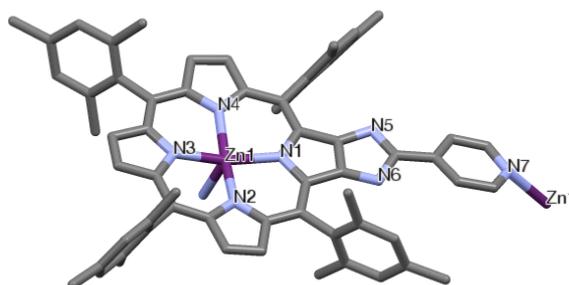


Рис. 20. Структура комплекса **Zn-11b** по данным РСА, атомы водорода не показаны.

Порфириновое кольцо практически плоское, максимальное отклонение атомов углерода C_β от плоскости N_4 варьируется в пределах от $-0.053(5)$ Å до $0.243(5)$ Å, при этом максимальное отклонение наблюдается для атомов углерода, входящих в имидазольный фрагмент. Отклонение атомов азота имидазольного фрагмента от плоскости N_4 порфиринового цикла составляет $0.426(6)$ Å и $-0.425(6)$ Å для N_5 , N_6 , соответственно. Пиридильный заместитель развернут по отношению к плоскости N_4 порфирина на 13.13° , угол между плоскостями пиридильного и имидазольного фрагментов составляет 17.79° . Кольца мезитильных заместителей повернуты относительно плоскости порфирина N_4 на углы $73.66(7)^\circ$ – $87.08(7)^\circ$.

Структурной особенностью комплекса **Zn-11b** является отклонение пиридильного фрагмента от аксиальной координации. Обычно аксиально координированная к атому цинка молекула пиридина располагается ортогонально к плоскости порфирина и угол между атомом углерода $para-C_{py}$, N_{py} , и атомом Zn близок к 180° .^{200,201} Однако в нашем случае этот угол составляет только 147.95° . Можно предположить, что это отклонение связано с особенностями кристаллической упаковки, вызванными наличием объемных мезитильных заместителей в *мезо*-положениях порфиринового кольца. В литературе имеется несколько примеров аналогичного отклонения положения пиридинового лиганда от ортогонального положения по отношению к плоскости

соседнего порфиринового макроцикла. Например, в случае супрамолекулярного комплекса 5,10,15,20-терафенилпорфирината цинка, тетракис(4-пиридил)порфирина и фуллера C_{60} , изображенного на Рис. 21, угол $para$ - C_{py}, N_{py} и Zn составляет 148.19° .²⁰²⁻²⁰⁴

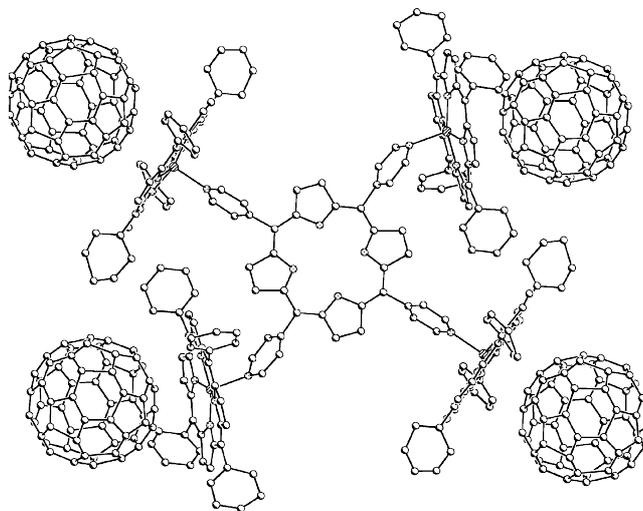


Рис. 21. Строение супрамолекулярного комплекса, образованного 5,10,15,20-терафенилпорфиринатом цинка, тетракис(4-пиридил)порфирином и фуллереном C_{60} с искажением аксиальной симметрии металлоцентра 148.19° .

Особенности супрамолекулярной сборки комплекса **Zn-11b** в толуоле и хлороформе изучали спектральными методами. Так, в ЯМР 1H спектре этого комплекса в $CDCl_3$ при комнатной температуре все сигналы резонанса протонов существенно уширены (Рис. 22). Это может указывать на существование в растворе лабильных ассоциатов этого комплекса. Аналогичное уширение сигналов резонанса протонов в ЯМР 1H спектре при комнатной температуре наблюдалось и в случае 2-(2-пиридил)-5,10,15,20-тетраakis(*n*-гептил)порфирината цинка.¹⁹⁸ Авторы этой работы добивались разрушения ассоциатов при добавлении 4-(*N,N*-диметиламино)пиридина.

Нами был проведен аналогичный эксперимент. Добавление к раствору **Zn-11b** в $CDCl_3$ 1 об.% пиридина- d_5 приводит к появлению в спектре узких сигналов β -ароматических протонов порфиринового цикла, в то время как остальные сигналы остаются уширенными. И только добавление 10 об.% пиридина- d_5 в этот раствор позволяет наблюдать сигналы резонанса всех протонов молекулы **Zn-11b** (Рис. 22). Интересно, что сигналы протонов пиридинового фрагмента в этом спектре смещены в область сильных полей, так как за счет координации атомом цинка они попадают в область экранирования ароматической системой соседнего порфирина. Отметим также, что даже в этих условиях сигналы *орто*-протонов пиридинского фрагмента остаются уширенными, так как являются наиболее чувствительными к процессу ассоциации из-за близкого расположения к соседней порфириновой ароматической системе.

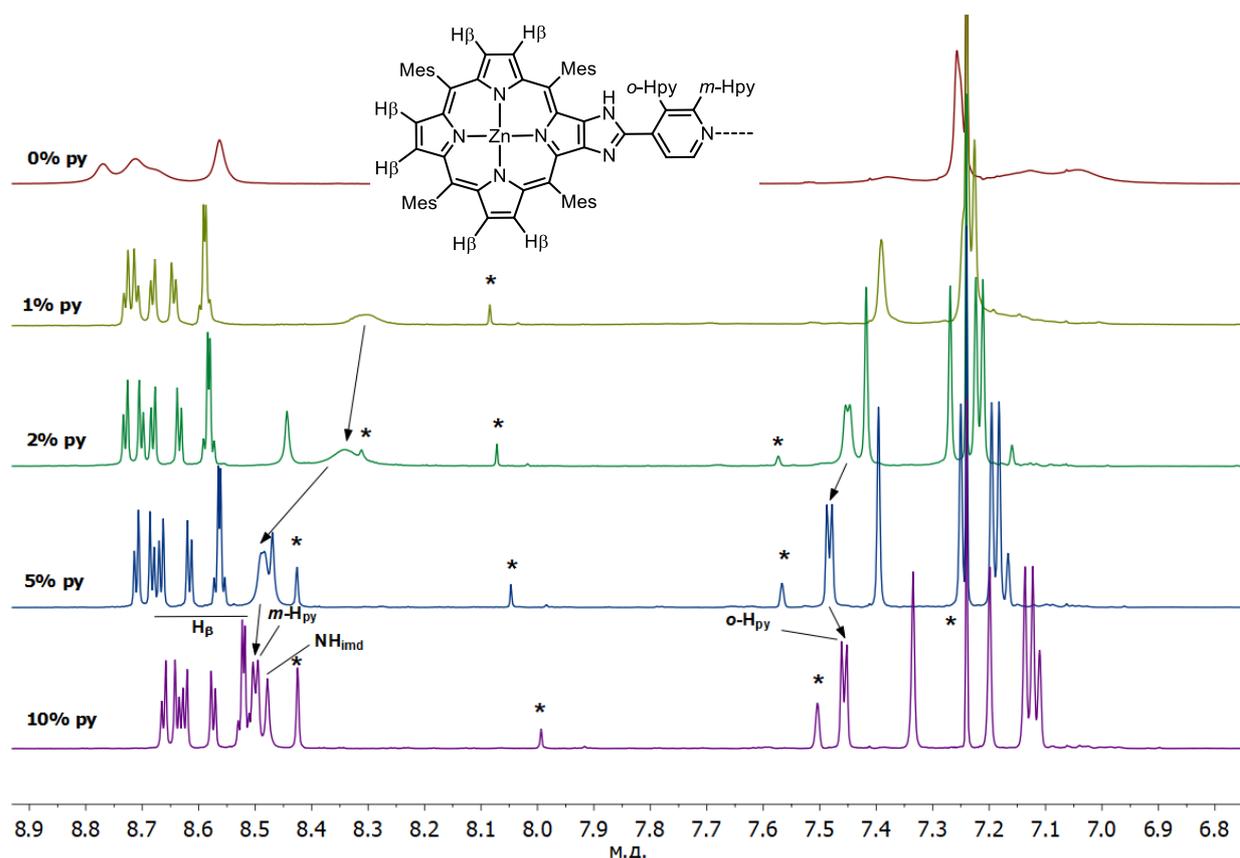


Рис. 22. Спектры ЯМР ^1H раствора комплекса **Zn-11b** в CDCl_3 и его титрование пиридином- d_5 (область ароматических протонов, $T = 298\text{K}$), звездочкой отмечены сигналы остаточных протонов растворителей.

Таким образом, можно предположить, что введение конкурирующего лиганда в раствор **Zn-11b** в CDCl_3 смещает равновесие в сторону образования мономерного комплекса с аксиально координированной молекулой пиридина- d_5 (Схема 131).

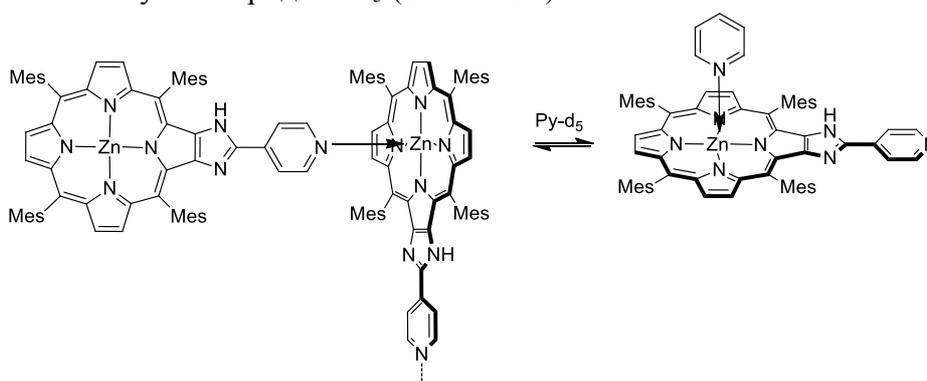


Схема. 131. Схематическое изображение лигандного обмена, протекающего в растворе комплекса **Zn-11b** в CDCl_3 при добавлении пиридина- d_5 .

Температурную и концентрационные зависимости поведения комплекса в растворах изучали методом ЭСП. Постепенное нагревание раствора комплекса **Zn-11b** в толуоле приводит к гипсохромному смещению Q-полос комплекса (Рис. 23а), в то время как нагревание раствора этого комплекса в смеси толуол/пиридин (99:1) не приводит к существенным изменениям характера спектра при нагревании. Поэтому изменение ЭСП соединения **Zn-11b** в толуоле также может быть объяснено образованием мономерного комплекса при нагревании раствора.

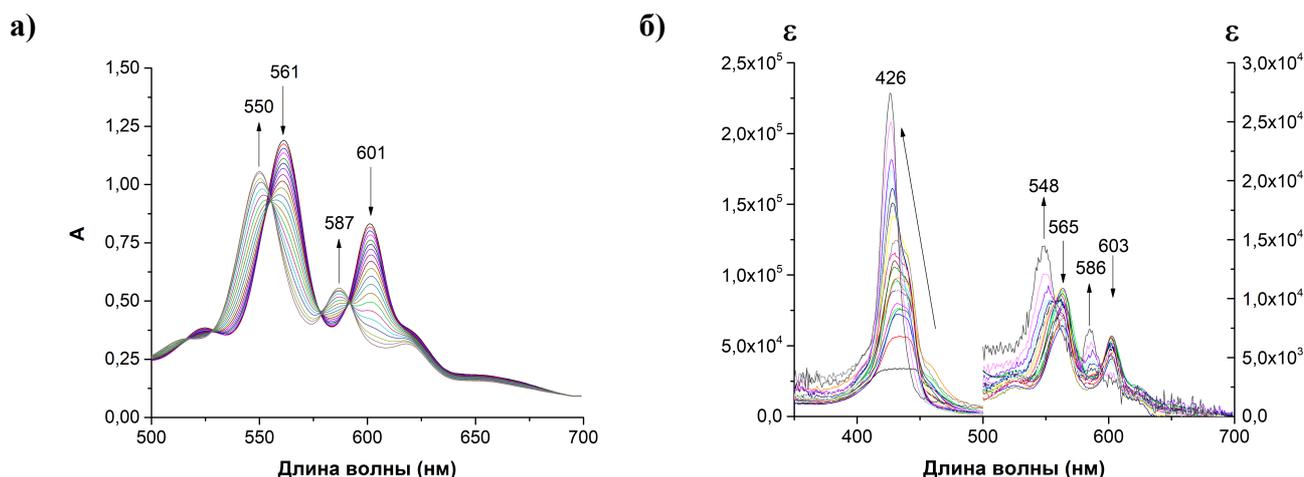


Рис. 23. Изменения ЭСП растворов **Zn-11b** а) в толуоле при изменении температуры в интервале 1-95 °С; б) в хлороформе при разбавлении.

Аналогичные изменения ЭСП наблюдаются при разбавлении раствора **Zn-11b** в хлороформе в диапазоне концентраций от 10^{-3} М до 10^{-7} М. При этом также происходит гипсохромное смещение всех полос поглощения и существенное уменьшение полуширины полосы Сорэ (Рис. 23б). При этом в ЭСП этого комплекса отсутствуют изобестические точки, что свидетельствует о наличии в растворе более двух поглощающих свет частиц.

На основе серии ЭСП **Zn-11b** в хлороформе в диапазоне концентраций 10^{-3} М - 10^{-7} М была предпринята попытка определения степени ассоциации и соответствующей константы устойчивости. Расчет проводился с помощью программы ChemEqui 7.23 на основе экспериментальных данных по полосам, соответствующим максимумам поглощения мономера и ассоциата 426 нм, 548 нм, 565 нм, 586 нм и 603 нм. Для аппроксимации экспериментальных значений использовались модели ступенчатой ассоциации мономера в частицы, содержащие до 5 молекул порфирина цинка. Было обнаружено, что кривые титрования могут быть аппроксимированы в рамках модели мономер-димер, в то время как введение в модель ассоциатов более высокого порядка не позволяет аппроксимировать кривые титрования. Тем не менее, следует отметить высокие значения R-фактора Гамильтона (20-40%), указывающие на низкую достоверность аппроксимации, а также расхождение величин $\log \beta$, определенных по изменению различных полос поглощения. Наблюдаемые особенности, вероятнее всего, объясняются существованием в растворе сложного равновесия, включающего ассоциированные частицы различного строения и обладающие схожими ЭСП, что не позволяет с достаточной точностью определить их константы устойчивости. Это хорошо согласуется с отсутствием изобестических точек в серии ЭСП при разбавлении.

Метод конкурентного титрования также применяют для изучения самоассоциации молекул хромофоров в растворе. Поэтому мы провели титрование раствора порфирина **Zn-11b** в толуоле трифенилфосфиноксидом (Ph_3PO) (Рис. 24). В целом изменения в электронных спектрах поглощения в процессе титрования были аналогичны тем, что наблюдались при нагревании и разбавлении растворов этого комплекса. Меньший гипсохромный сдвиг Q-полос по сравнению с изменением положения Q-полос при разбавлении и нагревании, связан с аксиальной координацией Ph_3PO , приводящей к образованию комплекса **Zn-11b** × $[\text{Ph}_3\text{PO}]$.

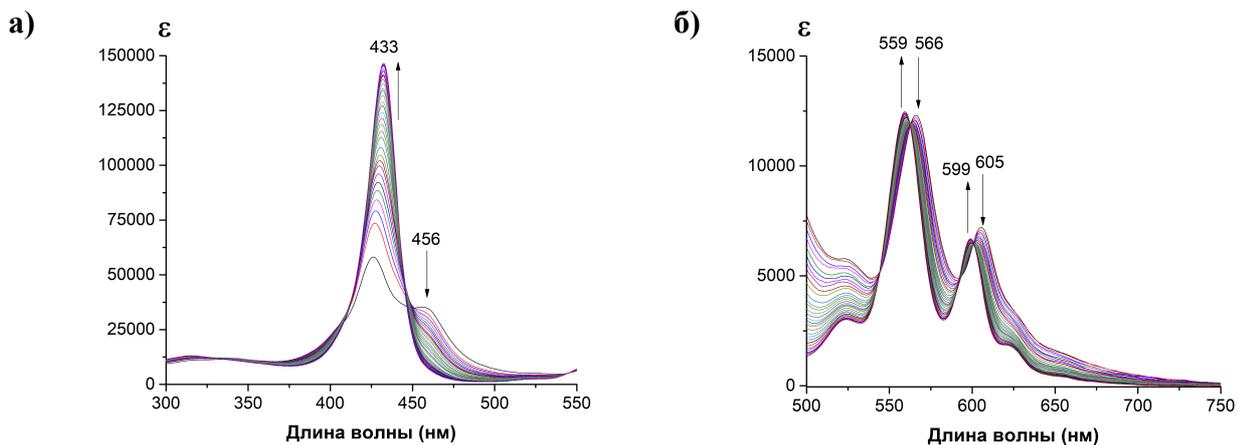


Рис. 24. Изменение ЭСП **Zn-11b** в толуоле при добавлении Ph_3PO ; а) область полосы Сорэ, б) область Q-полос.

Необходимо отметить, что комплекс **Zn-11b** оказался фотонестабильным. Анализ изменений ЭСП раствора этого комплекса в хлороформе при выдерживании на дневном свете в течение 30 ч показал, что в этих условиях наблюдается постепенная деградация порфирина. Это может быть связано с генерацией в растворе этого комплекса активных форм кислорода (синглетный кислород, супероксид анион-радикал) (Рис. 25).

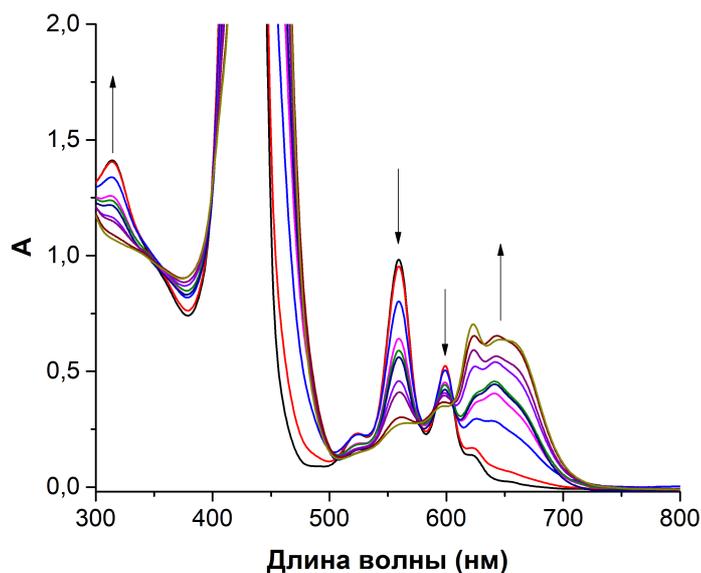


Рис. 25. Изменение ЭСП раствора **Zn-11b** в хлороформе в течении 30 ч выдерживания на дневном свете.

Мы предполагаем, что генерируемый в этих условиях синглетный кислород вызывает разрушение конденсированной системы, происходящее с раскрытием конденсированных имидазольного и пиррольного колец имидазопорфирина, которое ранее было описано в литературе (Схема 132).²⁰⁵ Авторы этой работы полагают, что в дихлорметане при облучении имидазопорфирин **A** генерирует синглетный кислород. Этот окислитель далее взаимодействует с порфирином с образованием эндопероксида **B**, раскрытие имидазольного и пиррольного колец которого приводит к секохлорину **C** (Схема 14).

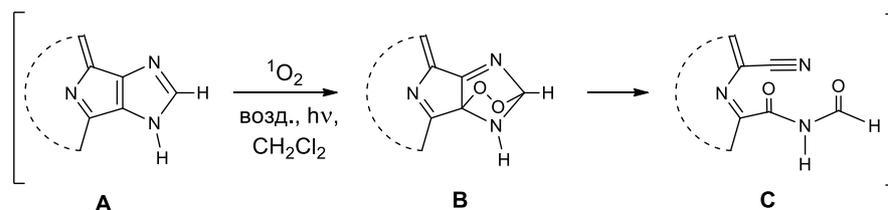


Схема 132. Механизм раскрытия конденсированных имидазольного и пиррольного колец имидазопорфирина при облучении на воздухе.

В ходе реакции наблюдается характеристичное изменение спектра поглощения имидазопорфирина: батохромный сдвиг полосы S_{0-1} и перераспределение Q-полос с появлением интенсивной полосы в области 660-690 нм с молярным коэффициентом поглощения порядка $6000-7500 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Похожее изменение спектра поглощения порфирина **Zn-11b** наблюдаются и при облучении дневным светом его раствора в хлороформе. Мы предположили, что это явление также связано с генерацией синглетного кислорода. В связи с этим нами были проведены исследования способности к генерации синглетного кислорода (Φ_{Δ}) серии имидазопорфиринов **M-11b** (**M** = **2H**, **Zn**, **InCl**) в ДМСО и определены квантовые выходы генерации синглетного кислорода для этих соединений. Величины Φ_{Δ} были определены с применением химической ловушки 1,3-дифенилизобензофурана при облучении лазером ($\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ нм}$), в качестве стандарта использован мезо-тетрафенилпорфирин (**TPP**). В исследованной серии соединений значения квантовых выходов Φ_{Δ} составили 12%, 32% и 35% для **2H-11b**, **Zn-11b** и **In-11b**, соответственно. Это позволяет предположить, что порфирилаты **Zn-11b** и **In-11b** могут использоваться как фотосенсибилизаторы в фотохимических реакциях и биохимии.

3.4. Использование имидазопорфиринов в катализе

Каталитические свойства синтетических порфиринов широко изучаются в различных реакциях органического синтеза. Интерес этим катализаторам связан с исследованием многочисленных биологических процессов, катализируемых гем-энзимами, такими как цитохром P450 (катализаторы реакций оксигенирования), пероксидазы (медиаторы реакций окисления), галопероксидазы (катализаторы окислительного галогенирования) и каталазы (катализаторы диспропорционирования перекиси водорода).²⁰⁶ В природных процессах селективность к различным субстратам и активность каталитической системы регулируются не природой металла и тетрапиррольного лиганда, а путем изменения аксиального лиганда и белкового окружения простетической группы. Изучая синтетические порфирины, удалось сильно упростить природные системы. Было показано, что эффективность порфиринового катализатора можно варьировать, изменяя природу заместителей в порфириновом макроцикле и центрального атома металла. Этот подход оказался чрезвычайно плодотворным, и, используя его, удалось не только воспроизвести практически все типы каталитических реакций, наблюдающихся в биосистемах, но и найти катализаторы для других процессов.²⁰⁷⁻²¹⁰

Так, широко изучено использование металлокомплексов порфиринов в реакциях окисления сульфидов до сульфоксидов и сульфонов, спиртов до карбонильных соединений, окисления кетонов по Байеру-Виллигеру.²¹¹⁻²¹⁴ Для этих реакций, как правило, используются комплексы порфиринов с Co(II) и Co(III), Mn(II) и Mn(III), Fe(II) и Fe(III), Ru(II) и Ru(III). В реакциях циклоприсоединения эпоксидов и диоксида углерода с образованием циклических карбонатов, циклоприсоединения производных циклопропана и карбонильных соединений с образованием замещенных тетрагидрофуранов помимо вышеупомянутых комплексов применяют металлопорфирины, содержащие ионы металлов Al(III), Zn(II), Mg(II).^{215,216} В качестве примеров реакций образования связи C–C могут быть названы реакции циклопропанирования, катализируемые порфиринами Co(II), Rh(III), Sn(IV), Ru(II),^{217,218} а также немногочисленные примеры окислительного сочетания терминальных алкинов с использованием комплексов порфиринов с Cu(II).²¹⁹

Среди катализаторов реакций окисления одним из наиболее широко используемых являются комплексы порфиринов с марганцем(III).²²⁰ Недавние исследования показали, что комплексы индия(III) могут выступать в роли фотокатализаторов при окислении сульфидов до сульфоксидов.²²¹

Каталитические свойства имидазопорфиринов на сегодняшний день практически не изучены. Родственные конденсированные системы, содержащие порфириновый цикл и фрагмент *N*-гетероциклического карбена (NHC), использовались в роли лигандов в реакциях, катализируемых комплексами переходных металлов.^{87,88} Однако в этом случае порфириновый комплекс выступал не как каталитический центр, а как функциональный фрагмент для модификации электронной структуры NHC, координированного к внешнему иону металла (каталитическому центру).

Нам показалось интересным начать работы в этой области, так как имидазопорфирины сочетают возможность структурной модификации *мезо*-арильных заместителей с наличием имидазольного фрагмента, который проявляет свойства основания Льюиса и может быть функционализирован по положению 2. Эти структурные особенности могут быть использованы для управления хемоселективностью и скоростью каталитических реакций, а также для прививки катализатора на подложки различных типов.

Создание универсальных и регенерируемых каталитических систем, которое представляет одну из важнейших задач современного катализа, особенно важно в случае порфириновых катализаторов. Это связано с трудоемкостью получения металлопорфиринов, плохой растворимостью порфириновых комплексов в органических и водных средах, а также с их невысокой стабильностью в условиях проведения каталитических реакций. Следует отметить, что уменьшение активности порфиринового катализатора в ходе реакции часто происходит из-за образования димерных оксокомплексов.^{206,222,223} Следовательно, иммобилизация катализатора на жесткую неорганическую подложку должна повышать стабильность каталитической системы и, как следствие, ее эффективность в изучаемой реакции.

Выполненное в данной работе исследование каталитических свойств имидазопорфиринов состоит из нескольких взаимосвязанных частей:

- 1) изучение каталитических свойств имидазопорфиринов в растворах;
- 2) разработка подходов к гетерогенным катализаторам на их основе;
- 3) проведение каталитических тестов с гибридными материалами.

Для удобства сопоставления результатов каталитических реакций в гомогенных и гетерогенных условиях синтез органо-неорганических материалов будет рассмотрен до описания каталитических тестов.

3.4.1. Разработка подходов к гетерогенным катализаторам путем прививки имидазо[4,5-*b*]порфиринов на поверхность оксидных материалов

3.4.1.1. Концепция гетерогенных катализаторов на основе оксидных материалов

Гомогенные реакции удобны для расширения круга субстратов в той или иной каталитической реакции, управления скоростью и селективностью органических реакций. Однако очистка продуктов реакции от металлокомплексов, как правило, сложна. Это значительно ограничивает их применение в тонком синтезе в промышленности. Для решения этой проблемы и регенерации дорогостоящего катализатора металлокомплексы иммобилизуют на различные подложки. Выбор подложки и контроль ее пористости крайне важны при разработке гетерогенных катализаторов. Пористые материалы позволяют обеспечить высокое удельное содержание каталитических центров в гибридном материале и снизить влияние процессов диффузного переноса масс на скорость каталитических реакций.

Неорганические полимерные оксидные материалы имеют ряд важных преимуществ. Они нерастворимы в воде и большинстве органических растворителей, не набухают и проявляют высокую термическую, механическую и химическую стабильность. Кроме того, жесткая структура этих подложек позволяет достичь пространственного разделения каталитических центров на поверхности материала. Недавние исследования гибридных органо-неорганических материалов на основании фосфонатов показали, что оксиды металлов или полимерные фосфонатные сетки могут быть использованы для гетерогенизации комплексов переходных металлов.²²⁴⁻²²⁷ Среди них оксиды титана и циркония наиболее интересны, потому что получаемые молекулярные материалы дешевы и обладают высокой химической и термической стабильностью, основанной на прочности связей $M-O(P)$ ($M = Ti, Zr$) и $P-C$.²²⁸

Эти работы стимулируют поиск новых методов синтеза пористых материалов этой серии. Работая в этом направлении, недавно сотрудники нашей лаборатории предложили метод получения мезопористого гидратированного оксида титана с удельной поверхностью более 600 м²/г из алкоксидов титана золь-гель процессом без использования структурирующих агентов. Полученные по этой методике порошки дешевы и обладают развитой поверхностью, которая

может быть легко модифицирована органическими и комплексными соединениями, содержащими карбоксильную или фосфонатную группу (Схема. 133)

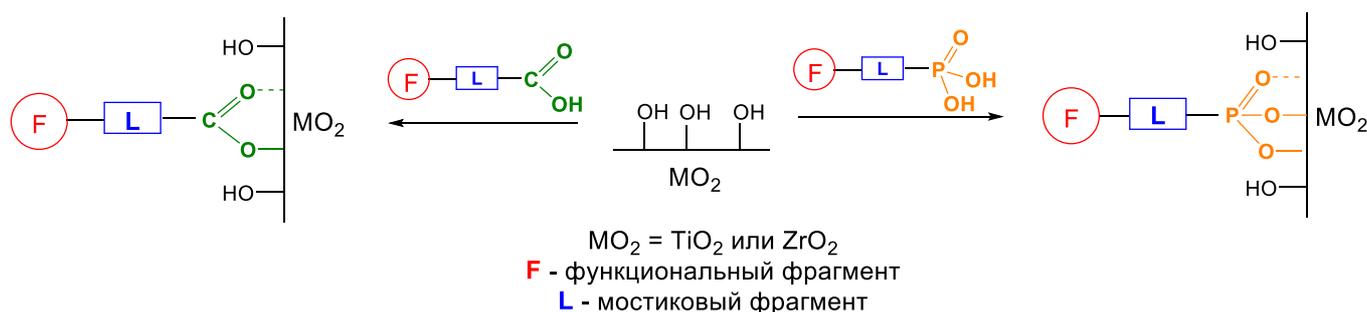


Схема. 133. Схематическое представление процесса модификации поверхности мезопористых гидратированных оксидов титана и циркония

В данной работе мы продолжили исследования в этой области и кратко изучили возможность получения мезопористого оксида циркония по золь-гель процессу в органических растворителях. Наш интерес к этой неорганической подложке вызван высокой термической и химической устойчивостью гибридных материалов, полученных иммобилизацией фосфонатов на поверхность оксида циркония.^{229,230}

Примеры гетерогенных катализаторов, полученных иммобилизацией металлокомплексов в пространственную сетку оксидов титана и циркония, или привитых на поверхность этих оксидов на сегодняшний день немногочисленны.^{231–234} Недавно был разработан универсальный и регенерируемый катализатор для проведения реакций кросс-сочетания и присоединения по кратным связям. Этот материал был получен иммобилизацией фенантролинов, содержащих фосфонатную якорную группу на поверхность вышеописанного оксида титана.²³⁵

Было интересно исследовать возможность применения этого подхода для получения гетерогенных катализаторов на основе порфиринов.

Иммобилизация металлопорфиринов сложна, так как требуется введение в молекулу порфирина подходящей якорной группы. При прививке катализаторов этой серии на твердые подложки часто наблюдается потеря их каталитической активности, которая сильно зависит от природы заместителей на периферии тетрапиррольного макроцикла. Так, например, наличие реакционноспособных С–Н связей в мезо-положениях макроцикла значительно снижает эффективность катализатора из-за его быстрой деструкции. Кроме того, часто в реакциях окисления наиболее активными являются катализаторы, содержащие в мезо-положениях тетрапиррольного макроцикла четыре объемных или электроноакцепторных заместителя.²³⁶ Это связано как с ускорением каталитических реакций, так и с уменьшением деструкции катализатора, происходящей в результате образования каталитически неактивных димерных оксокомплексов.

При иммобилизации гомогенных порфириновых катализаторов часто приходится нарушать оптимальную структуру, вводя якорную группу в одно из четырех мезо-положений макроцикла. Ранее было описано несколько методов, позволяющих избежать это неблагоприятное изменение структуры катализатора. Один из них заключается в функционализации мезо-арильных заместителей, например, во введении якорной группы в 2,6-дихлорарильный заместитель, которое при этом требует и сложного синтеза порфирина (Схема 134).²³⁷ Согласно второму подходу порфириновый модулятор получают, используя 2-амино-5,10,15,20-тетраарилпорфирины (Схема 135),¹⁶⁶ работа с которыми затруднена из-за их склонности к окислению и низкой реакционной способности в реакциях нуклеофильного замещения, как было показано выше (Раздел 3.1.).

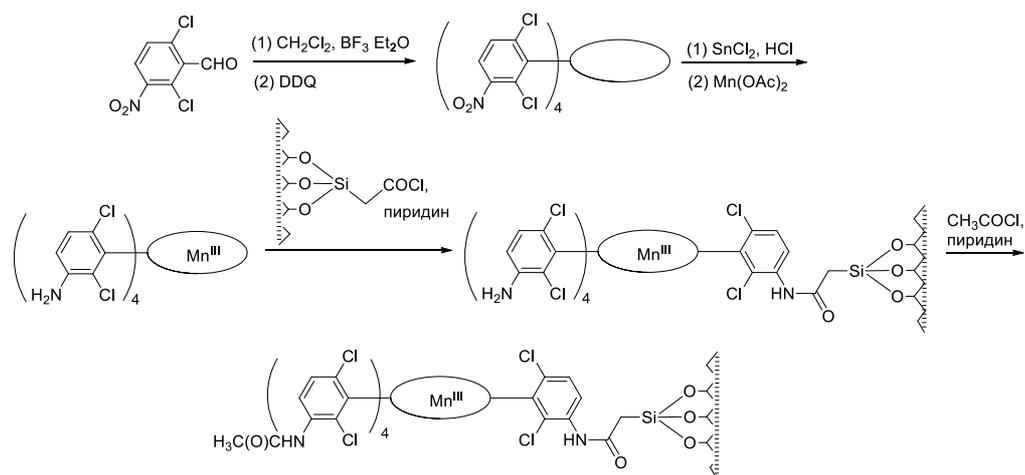


Схема 134. Иммунизация порфирина на поверхность модифицированного оксида кремния путем введения якорной группы в мезо-арильный заместитель макроцикла.

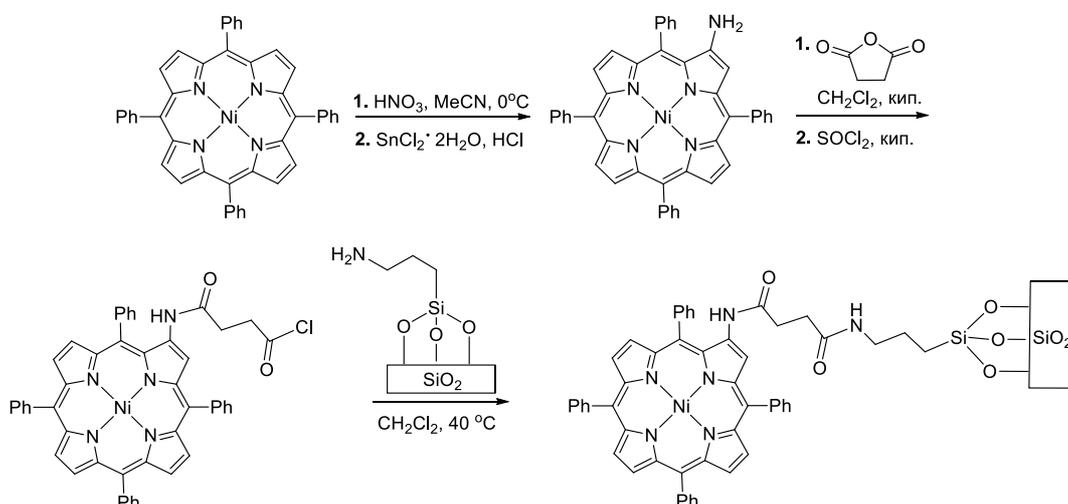


Схема. 135. Иммунизация порфирина на поверхность модифицированного оксида кремния через β -положение тетрапиррольного макроцикла.

Использование имидазопорфиринов позволяет решить сложную синтетическую задачу сохранения четырех арильных заместителей, так как якорный фрагмент может быть введен в положение 2 имидазольного цикла. Кроме, того, использование мостикового фрагмента стержневого типа может упростить контроль влияния подложки на ход каталитических реакций.

Так, используя этот подход, можно осуществлять систематическое изменение расстояния между подложкой и каталитическим центром за счет удлинения мостикового фрагмента методами металлокомплексного катализа, как было показано нами на примере введения второго феноленового фрагмента в молекулу порфирина **Ni-7b** по реакции Сузуки-Мияуры (Схема 123). Интересно также, что при иммобилизации имидазопорфиринов можно использовать как карбоксильную, так и фосфонатную якорные группы, так как оба типа соединений были нами получены в этой работе (Схема 122).

В качестве модельных металлопорфиринов в данной работе были выбраны комплексы марганца(III) и индия(III) имидазопорфиринов **2H-9b** и **2H-10b**, содержащих четыре объемных мезитильных заместителя в мезо-положениях тетрапиррольного макроцикла (Рис. 26). Материалы с привитыми на поверхность комплексами марганца(III) могут проявлять каталитическую активность в разнообразных реакциях окисления и интересны своей потенциальной

универсальностью, а комплексы индия(III) стали использоваться в катализе лишь недавно, и их каталитические свойства изучены только в нескольких реакциях фотоокисления. Представляло интерес подробно изучить возможность использования этой новой серии катализаторов и сравнить каталитические свойства этих комплексов и свободных оснований. В связи с этим ряд модельных соединений был дополнен свободным основанием **2H-10b**.

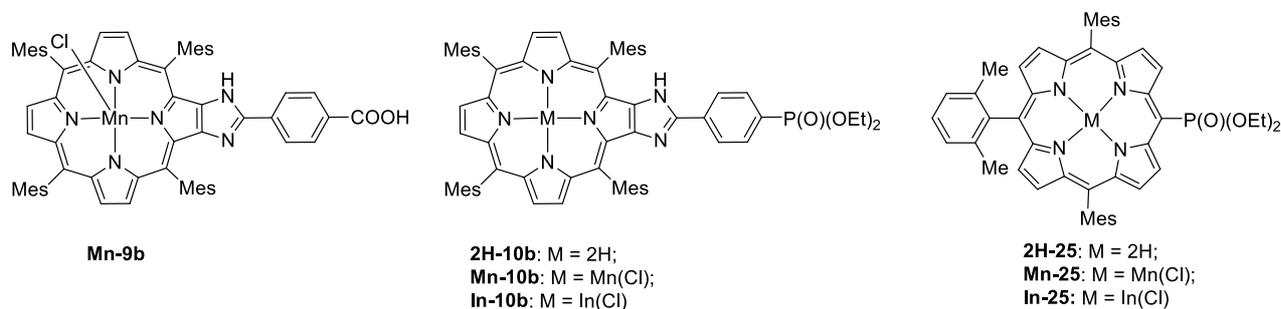


Рис. 26. Молекулярные предшественники для получения гибридных материалов для катализа.

Следует отметить, что наряду с вышеперечисленными преимуществами иммобилизация катализаторов этой серии имеет и серьезный недостаток. Многостадийность синтеза имидазопорфиринов делает получение катализаторов на их основе дорогостоящим и длительным процессом. В связи с этим мы кратко изучили и альтернативный подход к иммобилизации металлопорфиринов на оксиды титана и циркония путем прививки на их поверхность более доступных 10-диэтоксифосфорил-5,15-диарилпорфиринов, в которых якорная фосфонатная группа связана непосредственно с тетрапиррольным макроциклом. Принципиальная возможность получения гибридных материалов этого типа была показана в нашей лаборатории недавно,²³⁸ и задачей данной работы было применить этот подход для иммобилизации порфиринов, содержащих объемные мезо-заместители в порфириновом макроцикле. Мы предполагали получить не описанное в литературе соединение **2H-25** (Рис. 26) и его металлокомплексы с марганцем(III) и индием(III). Сопоставление каталитических свойств материалов, полученных на основе имидазопорфиринов и этой серии соединений, интересно и для выяснения влияния имидазольного мостикового фрагмента на активность катализатора.

Таким образом, в ходе синтеза гибридных материалов для катализа требовалось получить 1) мезопористый гидратированный оксид циркония; 2) комплексы марганца(III) и индия(III) имидазопорфиринов **2H-9b** и **2H-10b**; 3) порфирин **2H-25** и его комплексы с этими металлами и 4) осуществить прививку этих порфиринов на оксидные подложки.

3.4.1.2. Синтез мезопористого гидратированного оксида циркония

Мезопористый гидратированный оксид циркония был получен по золь-гель процессу без применения структурирующих агентов. К продажному раствору тетра(*n*-бутоксилата) циркония(IV) в *трет*-бутаноле (2.15 М) добавляли ТГФ до получения 1.4 М раствора реагента, к которому добавляли смесь воды (4.37 экв) и ТГФ. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение суток и затем осадок выделяли центрифугированием, промывали и высушивали при пониженном давлении при 80 °С в течение 15 ч. По данным элементного анализа полученный порошок оксида циркония имел эмпирическую формулу $ZrO_2 \cdot 0.95(H_2O) \cdot 0.07(C_4H_9OH)$. Пористость порошков ZrO_2 , полученных таким способом, была изучена методом адсорбции-десорбции азота. Удельная поверхность составляла 230-280 м²/г, а общий объем пор был равен 0.3-0.4 см³/г. При этом мезопоры значительно различались по размеру

и имели диаметр 20-100 Å. По данным РЭМ полученный порошок состоит из агломерированных сферических наночастиц диаметром менее 30 нм (Рис. 27).

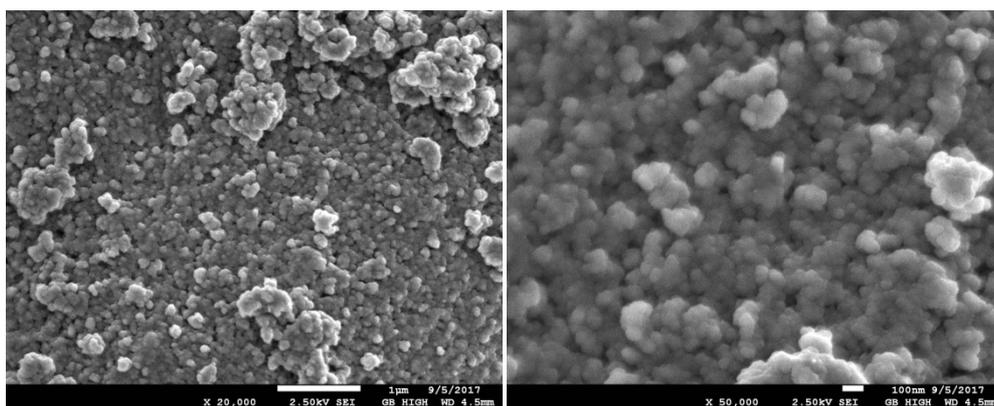


Рис. 27. Микрофотографии поверхности ZrO_2 , сделанные методом РЭМ.

3.4.1.3. Получение порфиринов и их металлокомплексов для синтеза гетерогенных катализаторов

Синтез свободных оснований порфиринов **2H-9b** и **2H-10b** был описан ранее (Схема 122). Комплексы марганца(III) и индия(III) этих порфиринов были получены по методикам, ранее описанным для синтеза аналогичных комплексов 5,10,15,20-тетраарилпорфиринов (Схема 136).¹⁶²⁻¹⁶⁴

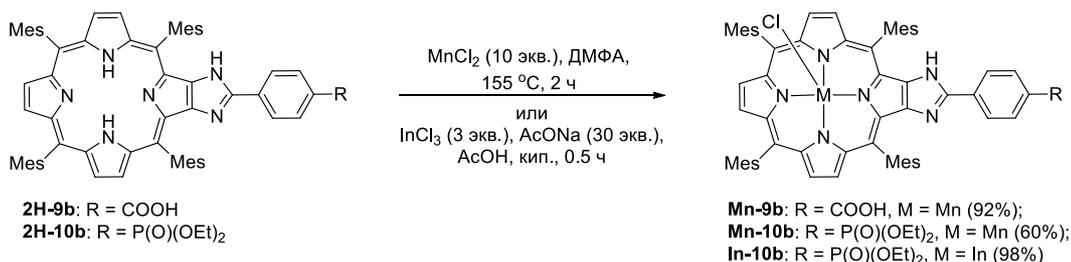


Схема 136. Синтез металлокомплексов **Mn-9b**, **Mn-10b** и **In-10b**.

Синтез свободного основания **2H-25** предполагалось осуществить путем постсинтетической модификации порфирина **2H-26**, как показано на Схеме 137. Для этого по разработанной ранее в нашей лаборатории методике²³⁸ был получен неописанный в литературе порфирин **Zn-26** и проведено его бромированием NBS, в результате которого порфирин **Zn-27** был выделен с выходом 87%.

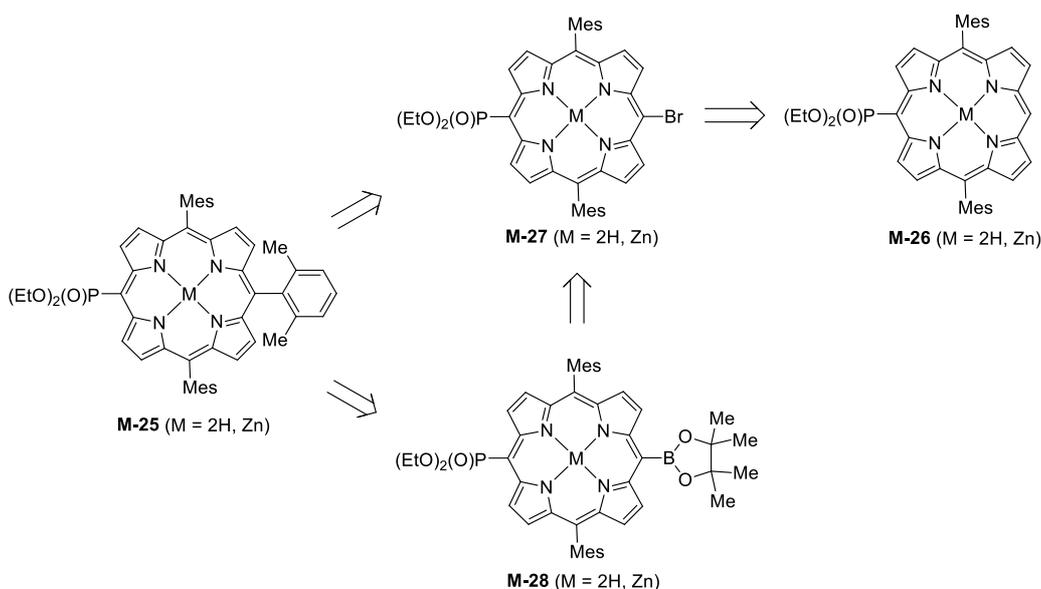
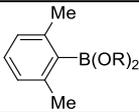
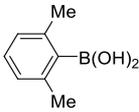
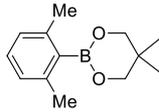


Схема 137. Ретросинтетический анализ соединения **Zn-25**.

Реакция этого бромида с 2,6-диметилфенилборной кислотой или ее неопентилгликолевым эфиром в присутствии палладиевых катализаторов по методикам, описанным в литературе^{149,155,239} для арилбромидов, содержащих объемные заместители, протекала неселективно и приводила к образованию смеси целевого продукта **Zn-25** и порфирина **Zn-26**, разделить которые методом колоночной хроматографии не удалось (Таблица 7).

Таблица 7. Синтез порфирина **Zn-25** из соединения **Zn-27** по реакции Сузуки-Мияуры.

	Растворитель	Т (°C)	Время (ч)	Выход (%)	
				Zn-25	Zn-26
	Толуол/ДМФА (1:1, об./об.)	90	4	43	17
	ДМФА	100	6	54	18

В связи с этим была предпринята попытка синтезировать порфирин **2H-25** из борзамещенного порфирина **Zn-28**, который был получен борилированием порфирина **Zn-27** по описанной в литературе методике с выходом 80% (Схема 138). Однако кипячение порфирина **Zn-28** с 2-бром-1,3-диметилбензолом в присутствии Pd(OAc)₂ и Cs₂CO₃ привело к образованию смеси порфиринов **Zn-25** и **Zn-26**, причем в этих условиях выход целевого продукта значительно снизился.

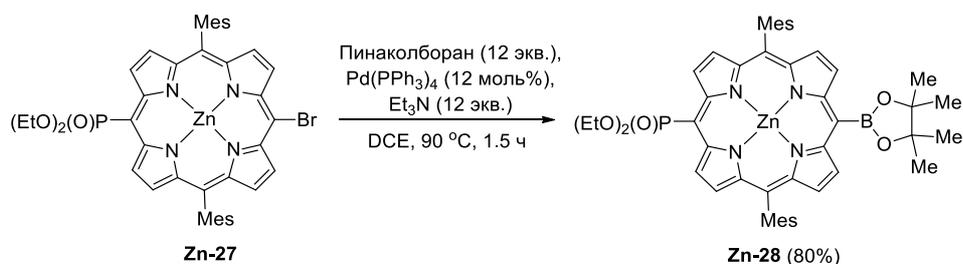


Схема 138. Синтез борзамещенного порфирина **Zn-28**.

Из литературы известно, что стерически затрудненные арилгалогениды склонны вступать в побочную реакцию гидродебромирования в условиях реакции Сузуки-Мияуры.^{240,241} Наши данные показывают, что эта побочная реакция является серьезным препятствием и для получения порфиринов, содержащих стерически затрудненные арильные заместители. Причем в этой серии соединений целевые и побочные продукты разделить хроматографически не удастся. Напротив, взаимодействие порфирина **Zn-27** с *n*-толилборной кислотой протекает с количественным выходом (Схема 139).

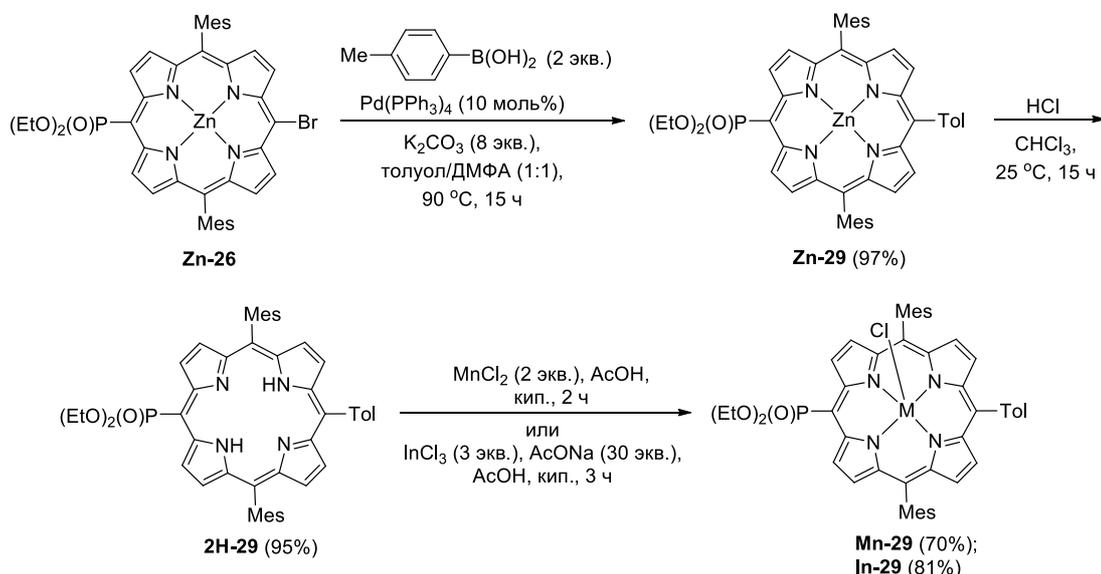


Схема 139. Синтез триарилзамещенного мезо-диэтоксифосфорилпорфирина **2H-29** и его комплексов марганца(III) **Mn-29** и индия(III) **In-29**.

В связи с этим соединение **2H-25**, которое первоначально предполагалось использовать для получения гибридных материалов, было заменено на порфирин **2H-29**. Его комплексы **Mn-29** и **In-29** были получены по стандартным методикам с высокими выходами (Схема 139).

3.4.1.4. Имобилизация порфиринов на мезопористые оксидные подложки

На первом этапе в качестве оксидной подложки для иммобилизации порфиринов **Mn-9b**, **2H-10b**, **Mn-10b**, **In-10b**, **Mn-29** и **In-29** был использован мезопористый гидратированный оксид титана (удельная поверхность 705 м²/г, диаметр пор 20-120 Å, объем пор 1.25 см³/г).

Прививка имидазопорфирина с карбоксильной якорной группой **Mn-9b** проводилась путем перемешивания раствора этого соединения с гидратированным оксидом титана в дихлорметане в течение 2 сут (Схема 140). Полученный порошок далее центрифугировали, промывали и высушивали при пониженном давлении при 80 °C в течение 15 ч.

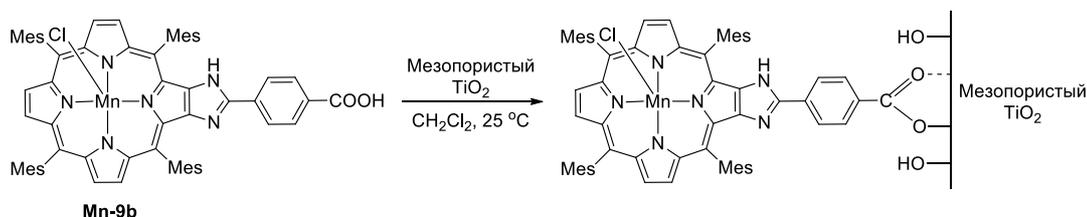


Схема 140. Получение гибридных материалов на основе имидазопорфирина **Mn-9b** с карбоксильной якорной группой.

Гибридные материалы на основе имидазопорфиринов с фосфонатной якорной группой **2H-10b**, **Mn-10b** и **In-10b** получали двухстадийным синтезом. На первом этапе проводили активацию диэтоксифосфорильного заместителя с помощью TMSBr в дихлорметане (Схема 141). После завершения реакции, которую контролировали методом MALDITOF масс-спектрометрии, реакционную смесь упаривали при пониженном давлении. Полученные силиловые эфиры **2H-30b**, **Mn-30b** и **In-30b** вводили в следующую стадию без дополнительной очистки, поскольку они легко гидролизуются в присутствии следов влаги с образованием плохо растворимых фосфоновых кислот. Для проверки чистоты силиловых эфиров в отдельном эксперименте порфирин **Mn-30b** был обработан метанолом (Схема 141). После упаривания растворителя остаток был проанализирован методами MALDI-TOF и HR ESI масс-спектрометрии, ЭСП, ИК, КР-спектроскопии. Согласно этим данным кислота **Mn-31b** была получена с выходом, близким к количественному.

На второй стадии полученные силиловые эфиры **2H-30b**, **Mn-30b** и **In-30b** перемешивали с мезопористыми гидратированными TiO_2 в дихлорметане при комнатной температуре в течение 2 сут и гибридные материалы выделяли аналогично описанному выше (Схема 141).

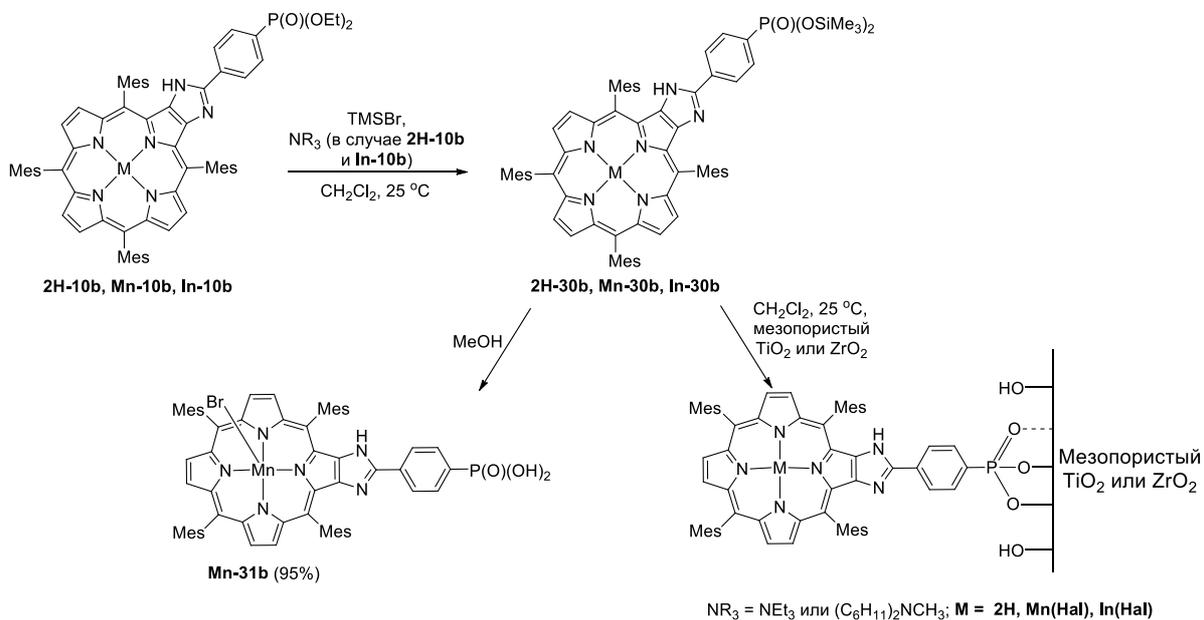


Схема 141. Получение гибридных материалов на основе мезопористых оксидов металлов и имидазопорфиринов с фосфонатной якорной группой и синтез фосфоновой кислоты **Mn-31b**.

При обработке TMSBr комплекса **In-10b** наблюдалось не только образование силилового эфира **In-30b**, но и свободного основания **2H-30b**. Мы предположили, что этот побочный процесс вызван наличием следов NBr в TMSBr и провели эту реакцию в присутствии органического основания. Использование стократных избытков триэтиламина или менее нуклеофильного

дициклогексилметиламина позволило полностью подавить образование имидазопорфирина **2H-30b**. При этом использование более летучего Et₃N было предпочтительнее, поскольку упрощало процедуру упаривания основания после завершения реакции.

Эти условия были использованы и для прививки комплекса **In-10b** на поверхность гидратированного оксида циркония.

Иммобилизация металлокомплексов мезо-порфирилфосфонатов **Mn-29** и **In-29** на поверхность мезопористых оксидов титана и циркония проводилась как описано выше для комплекса **In-10b** (Схема 142).

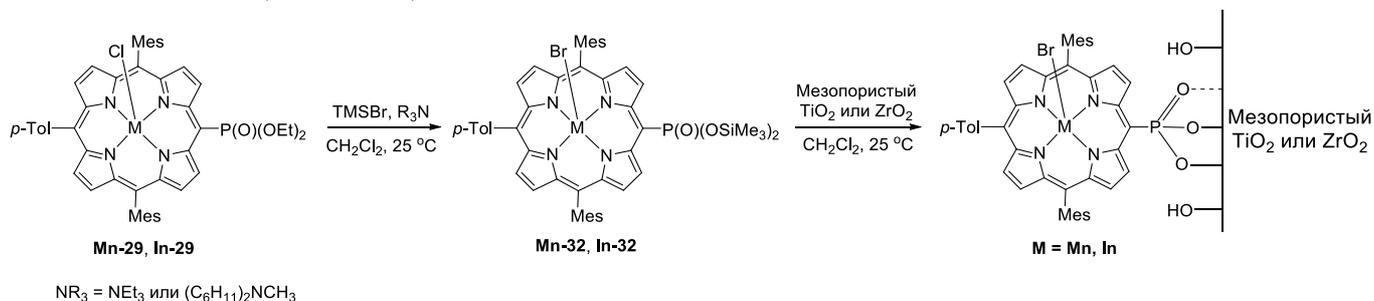


Схема 142. Получение гибридных материалов на основе мезопористых оксидов металлов и мезо-порфирилфосфонатов **Mn-29** и **In-29**.

Состав и структура полученных материалов были установлены методами элементного анализа, атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС), растровой (РЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии с системой ЭДС микроанализа, MAS ЯМР ³¹P, ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), методом адсорбции-десорбции азота, а также электронной спектроскопии диффузного отражения (СДО).

Эмпирическая формула материалов рассчитывалась по данным элементного анализа и ИСП-АЭС на шесть элементов С, Н, N, P, Mn или In, Ti или Zr, (см. Экспериментальную часть). Природа аксиального лиганда в материалах, полученных из комплексов **In-10b** и **In-29**, была однозначно установлена путем MALDI-TOF анализа силиловых эфиров, использованных для прививки. Пик молекулярного иона, наблюдавшийся в масс-спектрах, соответствовал ожидаемым комплексам, содержащим атом брома в аксиальном положении. Замена аксиального атома хлора на бром в порфиринах индия(III) и галлия(III) при обработке TMSBr описана ранее в литературе.²⁴² Эта реакция лигандного обмена наблюдается и для комплексов марганца(III). Этот вывод был сделан на основании ПЭМ-ЭДС анализа материала **MnImP-TiO₂-1**. На Рис. 28 приведены данные картирования с получением полных спектральных данных ЭДС этого образца.

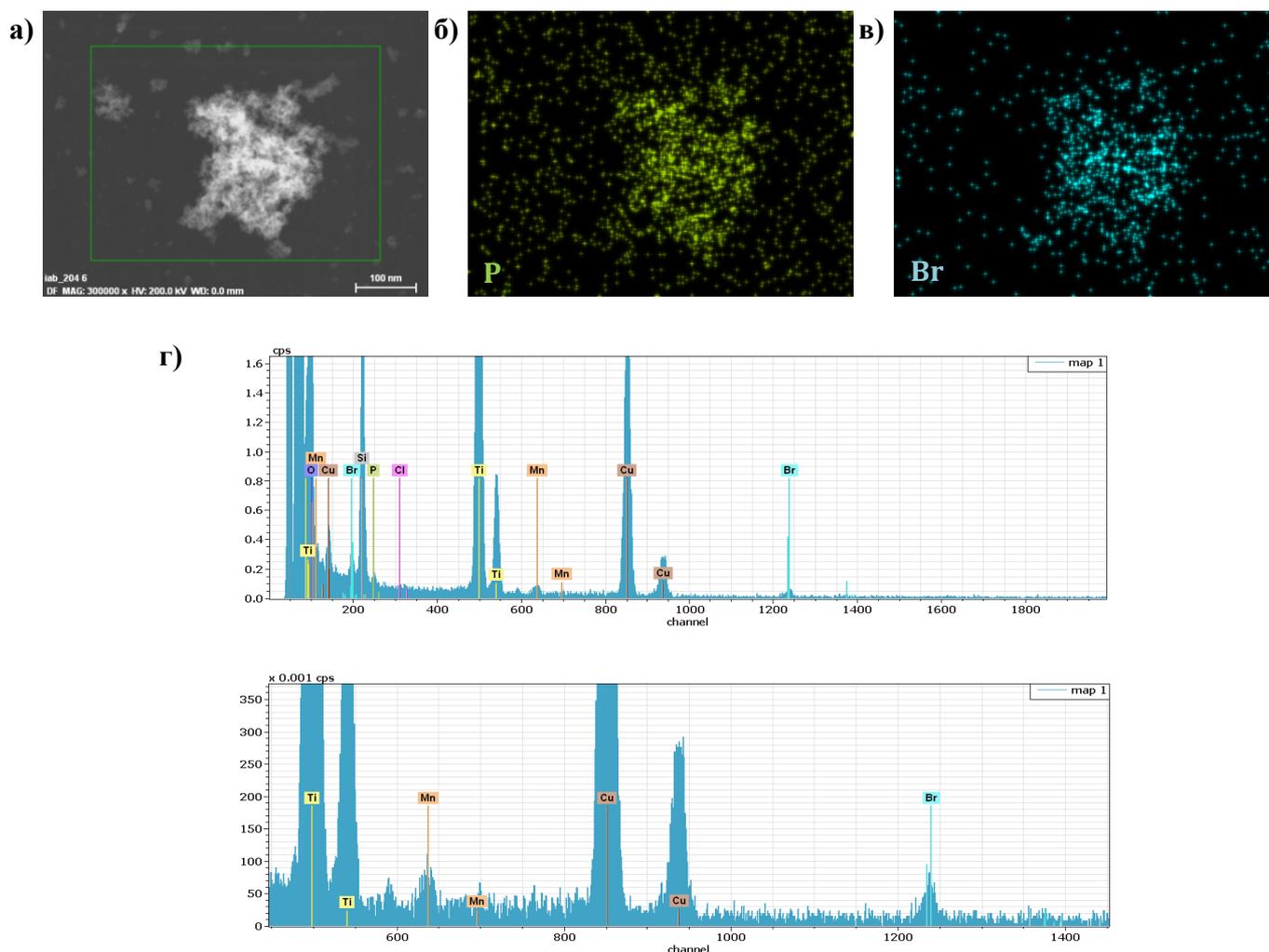


Рис. 28. а) ПЭМ микрофотография материала $MnImP-TiO_2-1$; ЭДС картирование б) фосфора и в) брома, г) спектр ПЭМ-ЭДС материала $MnImP-TiO_2-1$.

Наиболее важные данные по элементному анализу и составу полученных гибридных материалов приведены в Таблице 4. Как следует из этих данных, при использовании большого избытка оксидной подложки (100 экв. и более) степень прививки порфирина была высокой (более 75%), но не количественной (Таблица, № 1, 3, 4, 6 и 8). Эти данные плохо согласовывались с визуальными наблюдениями, согласно которым фильтраты, полученные при центрифугировании реакционной смеси и промывке материала, были окрашены слабо. Органические фазы, полученные в синтезе материала $MnImP-TiO_2-1$, были отделены и упарены при пониженном давлении и проанализированы методом ЭСП. Количественная оценка содержания порфиринового соединения в сухом остатке была проведена с использованием порфирина **Mn-31b** в качестве стандарта. Этот эксперимент показал, что количество порфирина, оставшегося неиммобилизованным, не превышает 2% от взятого в реакцию.

Причины наблюдаемых потерь органического предшественника при иммобилизации порфирина сегодня остаются необъясненными. Возможно, это связано с тем, что использованные порфирины легко образуют сольваты, что не учитывалось в расчетах при проведении иммобилизации.

В случае комплексов **Mn-29** и **In-29**, содержащих диэтоксифосфорильную группу в мезо-положении тетрапиррольного макроцикла, частичные потери комплексов при иммобилизации могут быть вызваны и побочной реакцией разрыва C–P связи в условиях прививки комплексов.

Этот вывод был сделан на основе анализа фильтратов, полученных после выделения материала из реакционной смеси. В MALDI-TOF спектрах этих растворов наблюдались пики, соответствующие комплексам 5,10-димезитил-15-(*n*-толил)порфирина. Эта побочная реакция наблюдалась и ранее при иммобилизации комплексов этой серии.²³⁸

Степень прививки имидазопорфиринов практически не изменялась при увеличении количества порфирина до соотношения порфирин : неорганическая подложка 1:30 (Таблица 8, № 7). Однако дальнейшее увеличение количества комплекса приводило к снижению степени иммобилизации порфирина (Таблица 8, № 2 и 5). При этом в обоих случаях были получены порошки, в которых соотношение органического и неорганического компонентов было около 1:30, что, по-видимому, является максимально возможным для материалов этого типа.

В случае комплексов **Mn-29** и **In-29** снижение степени прививки наблюдалось уже при использовании порфирина и неорганической подложки в соотношении 1:30, в результате чего были получены порошки, содержащие металлокомплекс и оксид в соотношении 1:50 (Таблица 8, № 10 и 12). Это может быть объяснено большей стерической нагруженностью молекул этих порфиринов, в которых якорная группа непосредственно связана с *мезо*-положением порфирина.

Результаты термогравиметрического анализа полученных гибридных материалов подтверждают данные элементного анализа. Например, нагревание образца **MnImP-TiO₂-1** до 265 °С приводило к потере преимущественно гидратированной воды и спирта, а дальнейшее повышение температуры до 500 °С приводило к потере массы за счет термического разложения привитого порфирина. Далее масса образца оставалась постоянной вплоть до 1000 °С. Суммарная потеря массы образца при этом составила 27%. Это значение находится в соответствии с вычисленным на основе элементного анализа (24%).

Таблица 8. Экспериментальные условия получения и элементный состав материалов.

№	TMSBr (экв.) / NR ₃ (экв.)	Порфирин (П)	НП ^а	Материал ^б	П :НП ^в	Элементный анализ ^г				П :НПв материале ^е	Степень прививки П (%)
						P _{теор} (%)	P _{эксп} (%)	M _{теор} ^д (%)	M _{эксп} (%)		
1	-	Mn-9b	TiO ₂	MnImC-TiO₂-1	1 : 100	-	-	0.51	0.43	1 : 100	100
2	-	Mn-9b	TiO ₂	MnImC-TiO₂-2	1 : 15	-	-	2.16	1.12	1 : 30	52
3	100/ Et ₃ N (100)	2H-10b	TiO ₂	2HImP-TiO₂-1	1 : 100	0.28	0.24	-	-	1 : 121	77
4	30/-	Mn-10b	TiO ₂	MnImP-TiO₂-1	1 : 100	0.29	0.23	0.51	0.33	1 : 113	88
5	120/-	Mn-10b	TiO ₂	MnImP-TiO₂-2	1 : 15	1.09	0.80	1.94	1.26	1 : 28	54
6	100/ (C ₆ H ₁₁) ₂ NCH ₃ (100)	In-10b	TiO ₂	InImP-TiO₂-1	1 : 100	0.28	0.23	1.03	0.76	1 : 120	78
7	100/ Et ₃ N (100)	In-10b	TiO ₂	InImP-TiO₂-2	1 : 30	0.74	0.66	2.74	2.09	1 : 39	72
8	100/ Et ₃ N (100)	In-10b	ZrO ₂	InImP-ZrO₂-1	1 : 100	0.18	0.15	0.68	0.59	1 : 122	89
9	50/ (C ₆ H ₁₁) ₂ NCH ₃ (50)	Mn-29	TiO ₂	MnDMTP-TiO₂-1	1 : 130	0.22	0.15	0.40	0.27	1 : 200	61
10	100/ Et ₃ N (100)	Mn-29	TiO ₂	MnDMTP-TiO₂-2	1 : 30	0.80	0.49	1.42	0.93	1 : 54	52
11	100/ Et ₃ N (100)	In-29	TiO ₂	InDMTP-TiO₂-1	1 : 100	0.28	0.24	1.05	0.83	1 : 119	79
12	100/ Et ₃ N (100)	In-29	TiO ₂	InDMTP-TiO₂-2	1 : 30	0.79	0.57	2.92	2.02	1 : 47	60
13	100/ Et ₃ N (100)	In-29	ZrO ₂	InDMTP-ZrO₂-1	1 : 100	0.19	0.16	0.71	0.59	1 : 140	75

^аНеорганическая подложка(НП). ^бАналогичныматериалы, различающиеся содержанием порфирина имеют обозначение **1** для порошков с низким содержанием порфирина и **2** – с более высоким. ^вМолярное соотношение порфирин : неорганическая подложка, взятое для получения материала. ^гПо данным ИСП-АЭС. ^дM = In(III) или Mn(III). ^еСоотношение порфирин : неорганическая подложка в материале, вычисленное из данных элементного анализа.

Пористость всех полученных материалов была оценена методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Полученные результаты представлены в Таблице 9. Во всех образцах модифицированного TiO_2 с низким содержанием органического соединения (**MnImP-TiO₂-1**, **MnImC-TiO₂-1**, **InImP-TiO₂-1** и **2HImP-TiO₂-1**) наблюдалось уменьшение удельной поверхности (10-30%) и объема пор (5-15%) по сравнению со значениями для исходного оксида титана. Получение материалов с более высоким содержанием порфирина (**MnImP-TiO₂-2**, **MnImC-TiO₂-2** и **InImP-TiO₂-2**) сопровождалось уменьшением значений удельной поверхности и объема пор примерно в 2 раза. Это свидетельствует о прививке порфириновых молекул на поверхность мезопор. При использовании в качестве неорганической матрицы оксида циркония (материалы **InImP-ZrO₂-1** и **InDMTP-ZrO₂-1**), обладающего меньшей пористостью по сравнению с оксидом титана, в материалах с низким содержанием органического соединения величины удельной поверхности и объема пор до и после иммобилизации порфирина менялись незначительно. Это может быть связано с тем, что поры менее доступны и большая часть комплекса привита на внешнюю поверхность неорганической матрицы.

Таблица 9. Характеристики поверхности порошков гибридных материалов и неорганических подложек.

№	Материал	$S_{\text{уд}}^{\text{a}}$ (м ² /г)	$V_{\text{пор}}^{\text{б}}$ (см ³ /г)	$d_{\text{пор}}^{\text{в}}$ (Å)
1	TiO₂	705	1.25	20-120
2	ZrO₂	236	0.34	20-100
3	MnImC-TiO₂-1	429	0.83	20-150
4	MnImC-TiO₂-2	312	0.55	20-120
5	2HImP-TiO₂-1	582	1.08	20-140
6	MnImP-TiO₂-1	575	0.88	20-100
7	MnImP-TiO₂-2	291	0.44	20-80
8	InImP-TiO₂-1	581	1.10	20-120
9	InImP-TiO₂-2	421	0.68	20-120
10	InImP-ZrO₂-1	233	0.33	20-90
11	MnDMTP-TiO₂-1	578	1.07	20-120
12	InDMTP-TiO₂-1	502	0.61	20-100
13	InDMTP-ZrO₂-1	212	0.34	20-80

^aУдельная площадь поверхности порошков, вычисленная с использованием уравнения БЭТ, учитывающая адсорбционную ветвь изотермы. ^бЗначение адсорбционного объема пор при $P/P_0=0.990$. ^вДиаметр пор, учитывающий адсорбционную ветвь изотермы и вычисленный с использованием метода Баррета-Джойнера-Халенды.

Наличие порфиринового макроцикла в гибридных материалах было доказано по результатам анализов порошков методами ДО, ИК- и КР-спектроскопии. Для этого сравнивали аналогичные спектры материалов и их молекулярных предшественников. Спектры ДО металлопорфиринов оказались малоинформативными из-за значительного уширения полос поглощения, которое, вероятно, связано с агрегацией порфириновых молекул. В связи с этим спектры ДО полученных материалов мы сравнивали с электронными спектрами поглощения порфиринов в растворах в хлороформе и метаноле. В ДО спектрах материалов наблюдаются все характеристические полосы поглощения исходных комплексов, причем их максимумы незначительно смещены (0-10 нм) по сравнению с положением максимумов полос поглощения металлокомплексов (Рис. 29 и 30).

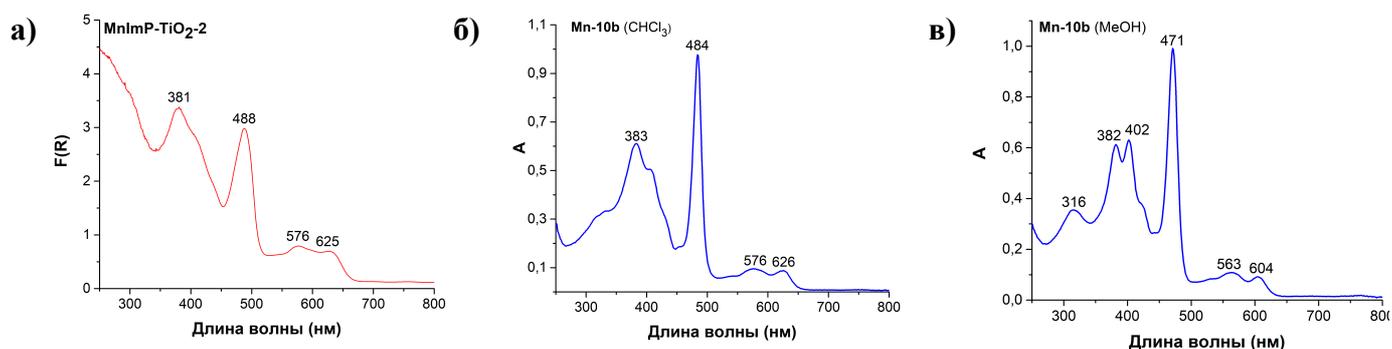


Рис. 29. а) Спектр диффузного отражения материала **MnImP-TiO₂-2**; электронные спектры поглощения порфирина **Mn-10b** в хлороформе и в) в метаноле.

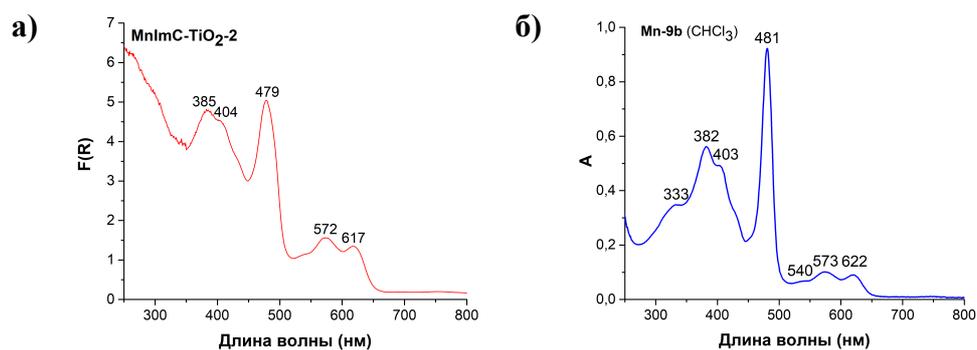


Рис. 30. а) Спектр диффузного отражения материала **MnImC-TiO₂-2**; б) электронный спектр поглощения порфирина **Mn-9b** в хлороформе.

В ИК-спектрах гибридных материалов, содержащих имидазопорфирины, наблюдаются малоинтенсивные полосы даже в случае образцов с высоким содержанием порфирина (серия материалов, обозначенная цифрой **2**). Профиль спектров материалов и их молекулярных предшественников во всех случаях был аналогичен, что свидетельствует о сохранении тетрапиррольного макроцикла в материале. Так, в ИК спектре гибридного материала **MnImP-TiO₂-2** присутствуют малоинтенсивные полосы колебаний порфиринового скелета (720-850, 1000-1200 cm^{-1}) и ароматических колец (1350-1610 cm^{-1}). В то же время в этом спектре не наблюдаются полосы колебаний связей $\text{P}=\text{O}$ (1248, 1227 cm^{-1}), которые легко различимы в ИК спектре эфира **Mn-10b**, и связи $\text{P}-\text{O}-\text{H}$ (916 cm^{-1}), характерной для фосфоновой кислоты **Mn-31b** (Рис. 31). Это свидетельствует в пользу тридентатного типа связывания фосфонатной группы имидазопорфиринов с неорганической подложкой.

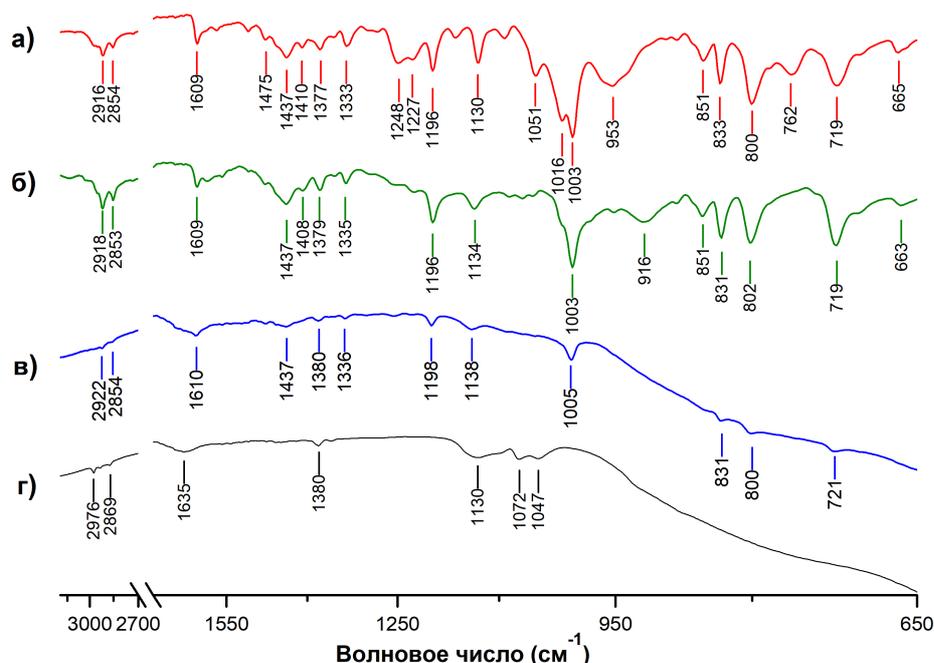


Рис. 31. ИК спектры а) *Mn-10b*, б) *Mn-31b*, в) *MnImP-TiO₂-2* и г) *TiO₂·0.85H₂O·0.2C₃H₇OH*.

В ИК спектре материала на основе карбоксильной кислоты **Mn-9b** отсутствует характеристичная полоса поглощения карбонильной группы при 1719 см^{-1} , что подтверждает ее участие в связывании порфирина с неорганической подложкой (Рис. 32). При этом полосы колебаний порфиринового макроцикла легко идентифицируются, и их относительная интенсивность соответствует содержанию порфирина в гибридных материалах.

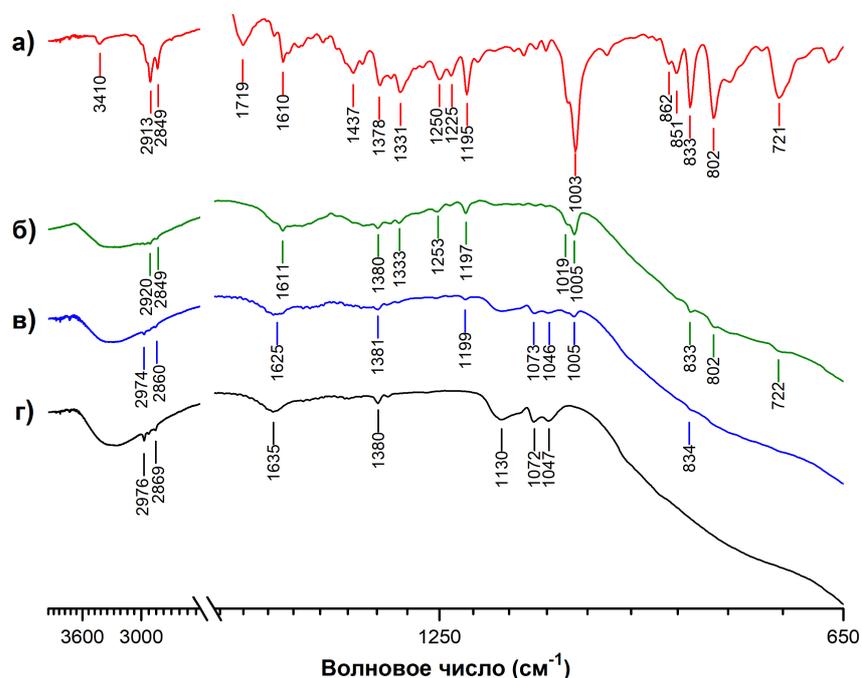


Рис. 32. ИК спектры а) *Mn-9b*, б) *MnImC-TiO₂-1*, в) *MnImC-TiO₂-2* и г) *TiO₂·0.85H₂O·0.2C₃H₇OH*.

Спектры комбинационного рассеяния удается зарегистрировать не всегда, так как исходные порфирины и материалы обладают эмиссионными свойствами. Однако в случае успеха и они могут быть использованы для подтверждения присутствия порфиринового фрагмента в гибридных

материалах. Следует отметить, что в спектрах КР молекулярных предшественников фосфонатная и карбоксильная группы дают полосы колебаний низкой интенсивности. Напротив, полосы колебаний порфиринового макроцикла и ароматических заместителей достаточно интенсивны. Так, например, в КР спектре **Mn-10b** наблюдаются полосы валентных колебаний пиррольных циклов ($1018, 1332, 1352 \text{ см}^{-1}$), ароматических колец ($1196, 1229, 1562 \text{ см}^{-1}$) и деформационных колебаний связей $C_{\beta}-H$ ($830-870, 1075 \text{ см}^{-1}$) (Рис. 33). При этом полосы, характеризующиеся наибольшей интенсивностью, могут быть идентифицированы даже в материале с невысоким содержанием этого комплекса **MnImP-TiO₂-1** (Рис. 33).

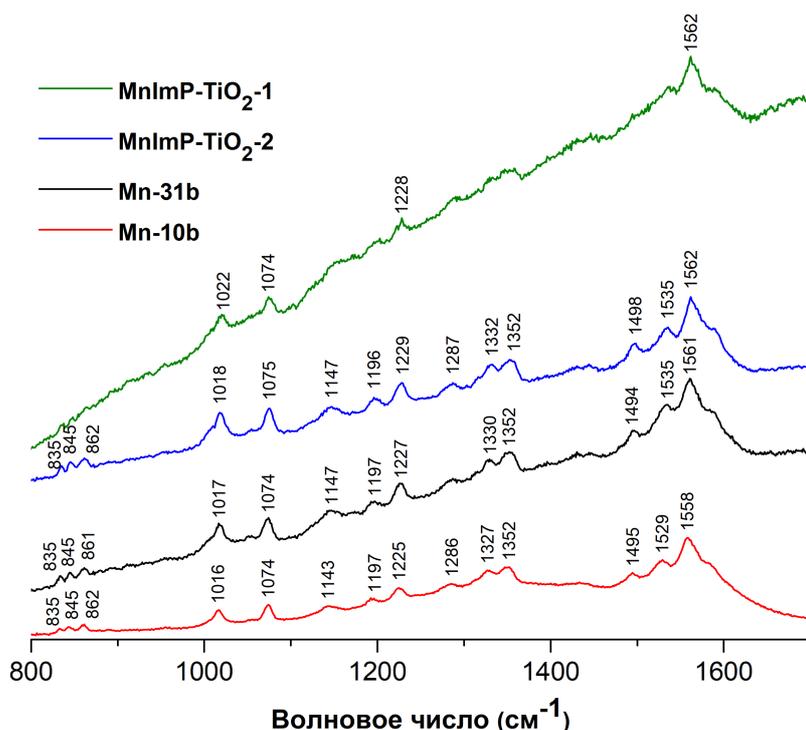


Рис. 33. Спектры комбинационного рассеяния материалов **MnImP-TiO₂-1** и **MnImP-TiO₂-2**, фосфоната **Mn-10b** и фосфоновой кислоты **Mn-31b**.

Тип связывания фосфонатной группы с оксидной подложкой был установлен на основании анализа порошка материала **InImP-TiO₂-2** методом MAS ЯМР ³¹P спектроскопии (Рис. 34). В спектре наблюдался один широкий и несколько несимметричный сигнал с максимумом около 11 м.д. Анализ формы этого сигнала показал, что в его состав входит три синглета, имеющих химические сдвиги $\delta = 9.6 \text{ м.д.}, 11.4 \text{ м.д. и } 18.8 \text{ м.д.}$, причем интенсивность одного сигнала значительно превосходит два других (соотношение сигналов 2%, 92% и 6%, соответственно). Отнесение сигналов было сделано путем сравнения величин их химических сдвигов с положением сигналов в спектре описанного в литературе для материала, полученного прививкой фенилфосфоновой кислоты на анатаз.^{243,244} Наиболее интенсивный сигнал был отнесен к резонансу фосфонатной группы, связанной с поверхностью тридентатно, а сигналы при 9.6 м.д. и 18.8 м.д. – к резонансам фосфонатной группы, связанной через два и один атом кислорода, соответственно.

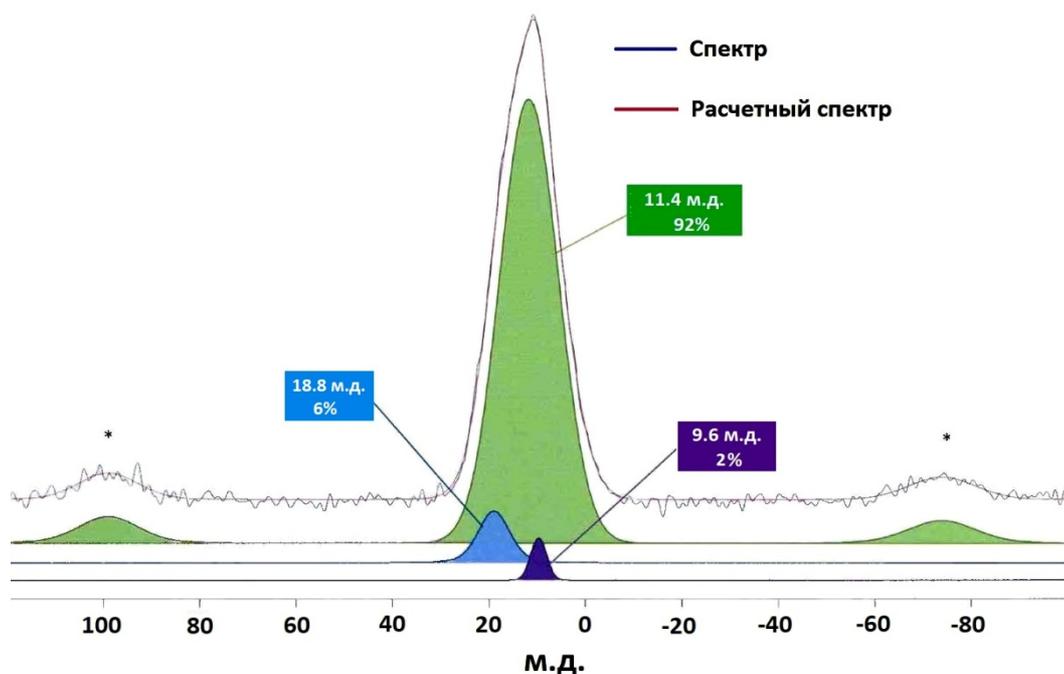


Рис. 34. MAS ЯМР³¹P материала **InImP-TiO₂-2**.

Стабильность материалов в органических растворителях и водной среде изучали на примере образцов **MnImP-TiO₂-1** и **MnImC-TiO₂-1**, отличающихся природой якорной группы. Порошки выдерживали в органических растворителях (CH₂Cl₂, CHCl₃, MeOH, EtOH, MeCN, толуол, ДМФА) в течение 1 месяца. После чего материал центрифугировали и высушивали при 80 °С в течение 15 ч. Степень вымывания порфирина с поверхности материала в раствор определяли методом ИСП-АЭС, сравнивая содержание марганца и фосфора в образцах до и после вымачивания. Устойчивость материалов на основе фосфоната **MnImP-TiO₂-1** в различных растворителях оказалась значительно выше по сравнению с образцом **MnImC-TiO₂-1**, полученным с использованием карбоксифенилзамещенного имидазопорфирина марганца(III). В случае первого материала потери комплекса анализа во всех исследованных растворителях были ниже предела обнаружения использованного метода. Во втором случае значительное вымывание порфирина с поверхности материала было обнаружено в ацетонитриле (9%) и спиртах (порядка 60%). В MALDI-TOF спектрах фильтратов наблюдался молекулярный пик, соответствующий исходной кислоте **Mn-9b**. Стоит отметить, что заметная окраска спиртовых растворов появляется практически сразу после прибавления спиртов к порошку образца **MnImC-TiO₂-1**, и применение материала **MnImC-TiO₂-1** в качестве катализатора в жидкофазных реакциях в значительной степени ограничено типом используемого в реакции растворителя.

Более устойчивый к воздействию органических растворителей материал **MnImP-TiO₂-1** был исследован на стабильность в водной среде. Небольшие порции материала выдерживали в водной среде при различных значениях рН в течение часа, после чего смесь центрифугировали и отделяли осадок от раствора. Поскольку фосфоновые кислоты и их соли, образующиеся в результате деструкции материала, плохо растворимы в воде, то полученный осадок промывали метанолом. О вымывании порфирина с поверхности TiO₂ судили по окрашиванию водного и спиртового растворов. Было показано, что при значениях рН=3.5-9 порфирин не вымывается в раствор (Рис. 35). Однако при рН=12 происходит значительное вымывание порфирина с подложки, что видно по окрашиванию водного фильтрата (Рис. 35). Еще большее окрашивание фильтрата наблюдается

при промывании этого материала метанолом. В то же время было показано, что в хлороформе в присутствии 10 экв. триэтиламина при комнатной температуре и кипячении вымывание порфирина с подложки не наблюдается (Рис. 35). Добавление более полярного растворителя, ДМФА, к этой суспензии и ее перемешивание при 25°C в течение 3 ч не оказывает влияния на стабильность порфирина в присутствии органического основания.

Следовательно, использование материала **MnImP-TiO₂-1** в органических реакциях, проводимых в водных средах при высоких значениях рН невозможно, но этот катализатор может быть использован в присутствии органических оснований.

На основании полученных результатов дальнейшие исследования каталитических свойств гетерогенизированных имидазопорфиринов мы проводили с использованием гибридных материалов, полученных модификацией поверхности мезопористых оксидов металлов порфиринами с фосфонатной якорной группой.

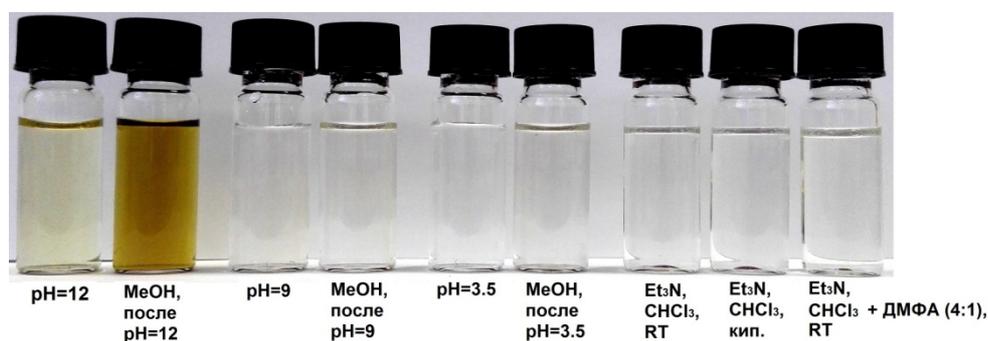


Рис. 35. Фильтраты, полученные после выдерживания материала **MnImP-TiO₂-1** в водной среде при различных значениях рН и в органических растворителях в присутствии Et₃N.

3.4.2. Окисление сульфидов до сульфоксидов и сульфонов, катализируемое имидазопорфиринами

3.4.2.1. Фотоокисление сульфидов в присутствии имидазопорфиринов и материалов на их основе

Изучение каталитических свойств имидазопорфиринов мы начали с реакции окисления сульфидов, которая широко исследуется и особенно интересна как препаративный метод селективного получения сульфоксидов. Это связано с тем, что сульфоксиды находят широкое применение в качестве промежуточных продуктов синтеза органических соединений,^{245–247} и их биологическая активность используется при разработке лекарственных препаратов.^{248,249} Кроме того, эта реакция изучается в связи с необходимостью уничтожения накопленных запасов иприта, который долгие годы производился как химическое оружие. Описано много катализаторов, позволяющих провести селективное окисление сульфидов, используя перекись водорода и *трет*-бутилгидропероксид,^{250,251} однако каталитические системы, позволяющие проводить эту реакцию молекулярным кислородом при комнатной температуре довольно немногочисленны.^{252,253}

Использование этого дешевого окислителя перспективно для создания экологически чистых производств, но связано с рядом серьезных трудностей, таких как низкая селективность реакций, сложность контроля реакционной способности, и требует разработки методов активации этой молекулы. В присутствии порфириновых катализаторов его использование возможно либо в фотокаталитических процессах, либо при переключении способа активации и проведении реакций по свободнорадикальному механизму в присутствии активаторов, например, альдегидов.

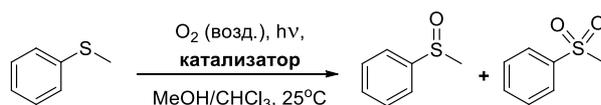
Фотокаталитические реакции наиболее интересны, так как в них не требуется использование химических активаторов и упрощается выделение продуктов реакции. Проведение этих реакций на гетерогенных катализаторах открывает путь к дополнительной оптимизации процесса за счет упрощения отделения катализатора от продуктов и его повторного использования.

Из литературы известно, что порфирины и их комплексы с Zn(II), Ru(II), Sn(IV), Pt(II), Pd(II) и In(III) являются эффективными фотокатализаторами различных реакций окисления.^{221,254–263} В недавних работах было показано, что гетерогенные катализаторы на основе порфиринов могут проявлять в этих реакциях активность, сопоставимую с таковой растворимых порфиринов и их металлокомплексов.²⁶⁴

Нашей первой задачей было изучить возможность использования имидазопорфиринов и материалов на их основе в реакции окисления сульфидов. Мы начали с реакции в гомогенных условиях, взяв тиаоанизол как модельное соединение.

При перемешивании раствора этого сульфида и 0.1 моль% комплекса **In-10b** в смеси MeOH/CHCl₃ (2:1) на воздухе и облучении светодиодной лампой синего света (3 Вт) метилфенилсульфоксид был получен за 5 ч с выходом 92% (Таблица 10, № 1). В аналогичном эксперименте, проведенном без добавления комплекса **In-10b**, окисление тиаоанизола не наблюдалось. Эксперименты по оптимизации условий реакции каталитического фотоокисления тиаоанизола показали, что в смеси MeOH/CHCl₃ (2:1) метилфенилсульфоксид может быть получен даже в присутствии 5·10⁻⁴ моль% (5 ppm) катализатора. В этих условиях реакция по-прежнему протекала селективно и в момент 97% конверсии тиаоанизола содержание метилфенилсульфоксида в продуктах реакции составляло 97% (Таблица 10, № 2). Величины TON (turnover number – «число оборотов» катализатора) и TOF (turnover frequencies – «частота оборотов» катализатора в единицу времени) составили 194 000 и 8083 ч⁻¹, соответственно.

Таблица 10. Фотоокисление тиоанизола в гомогенных условиях с использованием порфиринов и их металлокомплексов с In(III).^a



№	Катализатор	Катализатор, обозначение (моль %)	Время (ч)	Конверсия ^б (%)	Селективность ^б (%)	
					Сульфоксид	Сульфон
1		In-10b (0.1)	5	100	92	8
2		In-10b (5·10 ⁻⁴)	24	97	97	3
3		InTPP (5·10 ⁻⁴)	24	20	99	1
			96	98	98	2
4		InTMP (5·10 ⁻⁴)	24	20	98	2
			96	91	98	2
5		In-29 (5·10 ⁻⁴)	24	32	99	1
			96	100	98	2
6		2H-10b (5·10 ⁻⁴)	24	61	98	2
			48	99	98	2
7		TPP (5·10 ⁻⁴)	24	23	100	0
			96	98	98	2
8		TMP (5·10 ⁻⁴)	24	31	100	0
			96	100	97	3

^aУсловия реакции: 0.5 ммоль тиоанизола, 5·10⁻⁴ моль% катализатора, MeOH/CHCl₃ (2:1, 1.2 мл), 25°C, облучение (светодиодная лампа синего света, 3 Вт). ^бКонверсию и селективность реакции определяли методом ЯМР ¹H спектроскопии с использованием мезитилена в качестве внутреннего стандарта.

Из сопоставления этих данных с литературными мы сделали вывод о том, что комплекс **In-10b** является одним из наиболее активных металлопорфиринов в этой реакции. Так, окисление тиоанизола кислородом с использованием 5,10,15,20-тетракис(пентафторфенил)порфирината палладия(II) протекает заметно медленнее.²⁶⁰ При проведении этой реакции в ацетонитриле при облучении ксеноновой лампы (300 Вт) с использованием светофильтра λ > 400 нм в присутствии

0.05 моль% этого катализатора для достижения полной конверсии тиоанизола требуется 5.5 ч (TON = 1880, TOF = 345 ч⁻¹).

Вывод о высокой активности комплекса **In-10b** реакции окисления тиоанизола был подтвержден экспериментально. Мы провели окисление этого сульфида в идентичных условиях в присутствии различных металлопорфиринов (Таблица 10). Для проведения этого исследования были выбраны комплексы индия(III) коммерчески доступных тетрафенилпорфирина (**TPP**) и тетраметилпорфирина (**TMP**), различающихся стерическими характеристиками *мезо*-арильных заместителей в тетрапиррольном макроцикле. Эта серия была дополнена порфирином индия(III) **In-29**, в котором один из арильных заместителей заменен на электрооакцепторную диэтоксифосфорильную группу. Реакцию окисления тиоанизола проводили, как описано выше. Как следует из данных, приведенных в Таблице 10, все три комплекса были менее активны, чем имидазопорфирин индия(III) **In-10b**. Так, после 24 ч перемешивания реакционных смесей в присутствии **InTPP** и **InTMP** конверсия тиоанизола составляла 20% (Таблица 10, № 3 и 4). Она была немного выше для комплекса порфирина, содержащего фосфонатный заместитель, **In-29** (32%) (Таблица 10, № 5). В соответствии с этим и практически полная конверсия тиоанизола в этих экспериментах была достигнута лишь за 96 ч.

Далее мы сопоставили каталитическую активность свободных оснований порфиринов **TPP**, **TMP** и имидазопорфирина **2H-10b**. В этой серии катализаторов наблюдались те же закономерности, что и в серии комплексов индия(III). Конверсии тиоанизола за 24 ч в присутствии **TPP** и **TMP** были сопоставимы (23% и 31%, соответственно) и вдвое меньше по сравнению со степенью окисления этого соединения в присутствии порфирина **2H-10b** (61%), содержащего аннелированное имидазольное кольцо (Таблица 10, № 6-8). При этом для полного завершения реакции в случае **TPP** и **TMP** потребовалось в 2 раза больше времени, чем при использовании **2H-10b**.

Интересно также сопоставить результаты реакций, проведенных с использованием свободного основания и комплекса индия(III) для каждого из изученных порфиринов. В случае *мезо*-тетраарилпорфиринов **TPP** и **TMP** для окисления тиоанизола удобнее использовать свободные основания, так как их комплекс индия(III) не позволяют ускорить каталитическую реакцию. Напротив, комплекс **In-10b** более активен, чем свободное основание имидазопорфирина **2H-10b**. Полная конверсия тиоанизола в его присутствии достигается в момент, когда реакция, катализируемая свободным основанием, проходит на 61%.

Высокая фотокаталитическая активность комплекса **In-10b** может быть связана со способностью порфиринов индия генерировать синглетный кислород, что хорошо известно и используется при разработке препаратов для фототерапии раковых заболеваний.^{265,266}

Как было показано выше (Раздел 3.3), имидазопорфирины и их комплексы с индием(III) также способны генерировать синглетный кислород в растворах в ДМСО, и квантовый выход этого процесса составляет 12% и 35%, соответственно. Известно также, что сульфиды окисляются до сульфоксидов синглетным кислородом (Схема 143а).²⁶⁷

Однако для окончательного заключения о причинах высокой каталитической активности комплекса **In-10b** требуется проведение дополнительных экспериментов, так как реакция окисления сульфидов может протекать и по другому механизму, включающем перенос электрона (Схема 143б).²⁶⁷ Эти эксперименты проводятся сейчас в нашей лаборатории.

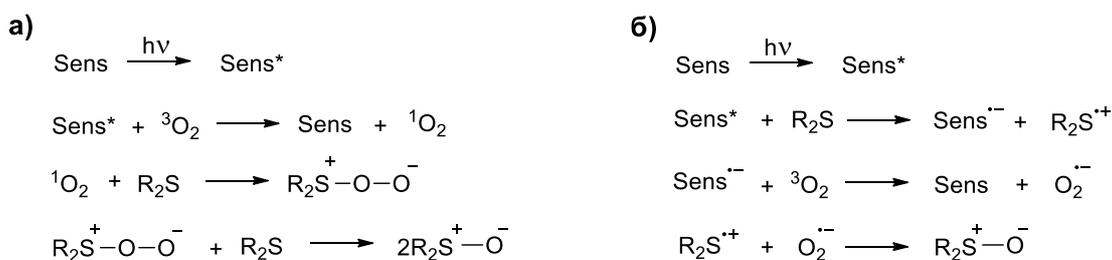


Схема 143. Возможные механизмы фотокатализируемого окисления сульфидов молекулярным кислородом в присутствии сенсбилизатора (Sens).

Далее было изучено окисление различных сульфидов в этих условиях (Таблица 11). Введение сильного электронодонорного метоксильного заместителя в бензольное кольцо тиоанизола приводило к снижению скорости окисления, однако полной конверсии исходного соединения удавалось достичь за 48 ч, и целевой сульфоксид был получен с выходом 91% (Таблица 11, № 2). Интересно, что при введении акцепторных заместителей в бензольное кольцо, таких как галоген или нитрогруппа, также наблюдалось снижение реакционной способности сульфидов. Так, для завершения реакции окисления 4-хлортиоанизола, также как и для 4-метокситиоанизола, в присутствии $5 \cdot 10^{-4}$ моль% комплекса **In-10b** требовалось 48 ч (Таблица 11, № 3). Увеличив количество катализатора в 10 раз, удалось получить продукт вдвое быстрее с аналогичным выходом (97%) (Таблица 11, № 4). В то же время 4-нитротиоанизол окислялся очень медленно, и полная конверсия исходного соединения была достигнута только после увеличения количества катализатора до $5 \cdot 10^{-2}$ моль% (Таблица 11, № 7). Заметим, что согласно литературным данным при проведении реакции в ацетонитриле с использованием такого же количества тетраakis(пентафторфенил)порфирина палладия(II) и освещении ксеноновой лампой высокой мощности (300 Вт) окисление этого сульфида практически не наблюдается.²⁶⁰

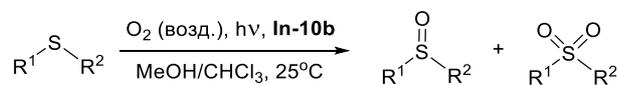
Изученная нами реакция оказалась чувствительна и к введению *орто*-заместителя в фенильную группу тиоанизола. Об этом можно судить из сопоставления результатов окисления 4-хлортиоанизола и 2-бромтиоанизола в присутствии $5 \cdot 10^{-4}$ моль% **In-10b** (Таблица 11, № 3 и 5). В этих условиях конверсия сульфидов за 48 ч составила 94% и 55%, соответственно. Однако для обоих сульфидов удается достичь полной конверсии за 24 ч при использовании большей загрузки катализатора ($5 \cdot 10^{-3}$ моль%) (Таблица 11, № 4 и 6). Замена метила на фенильную группу у атома серы приводит к драматическому снижению скорости реакции, и конверсия сульфида составляет всего 24% после 24 ч реакции даже при увеличении количества катализатора до 0.1 моль% (Таблица 11, № 8).

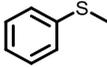
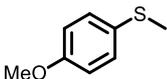
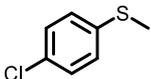
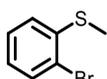
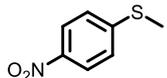
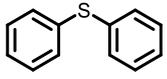
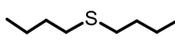
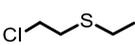
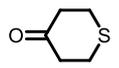
Напротив, диалкилсульфиды окисляются так же легко, как и тиоанизол (Таблица 11, № 9 и 10). В случае 2-хлорэтилэтилсульфида, который часто рассматривается для моделирования окисления иприта,²⁵⁴ реакция протекает немного медленнее и заканчивается за 48 ч, но протекает по-прежнему с высокой селективностью (Таблица 11, № 10). И, наконец, циклические сульфиды могут быть окислены при использовании столь же низких загрузок катализатора с высокой селективностью (Таблица 11, № 11 и 13). Отметим, что наиболее реакционноспособным из всех изученных соединений оказался 1,4-оксатиан. Реакция окисления этого сульфида в присутствии $5 \cdot 10^{-4}$ моль% катализатора протекает за 1 ч (TOF = 200 000 ч⁻¹) и может быть проведена даже в присутствии $5 \cdot 10^{-5}$ моль% катализатора (TON = 2 000 000, TOF = 83 333 ч⁻¹) (Таблица 11, № 12).

Важно также подчеркнуть, что независимо от природы сульфида, количества **In-10b** и времени проведения реакции образование сульфоксидов происходило с высоким выходом, и селективность

реакции была выше, чем наблюдаемая при использовании тетраakis(пентафторфенил)порфирина палладия(II).²⁶⁰

Таблица 11. Фотоокисление сульфидов в гомогенных условиях, катализируемое комплексом **In-10b**.^a



№	Сульфид	In-9b (моль%)	Время (ч)	Конверсия ^b (%)	Селективность ^b (%)	
					Сульфоксид	Сульфон
1		5·10 ⁻⁴	24	97	97	3
2		5·10 ⁻⁴	24	66	95	5
			48	100	91	9
3		5·10 ⁻⁴	24	57	96	4
			48	94	97	3
4		5·10 ⁻³	24	100	97	3
5		5·10 ⁻⁴	24	23	100	0
			48	55	100	0
6		5·10 ⁻³	24	100	100	0
7		5·10 ⁻²	24	93	100	0
8		0.1	24	24	93	7
9		5·10 ⁻⁴	24	100	98	2
10		5·10 ⁻⁴	48	100	91	9
11		5·10 ⁻⁴	24	83	100	0
12		5·10 ⁻⁵	24	100	98	2
13		5·10 ⁻⁴	1	100	100	0

^aУсловия реакции: 0.5 ммоль сульфида, **In-10b**, MeOH/CHCl₃ (2:1, 1.2 мл), 25°C, облучение (светодиодная лампа синего света, 3 Вт). ^bКонверсию и селективность реакции определяли методом ЯМР ¹H спектроскопии с использованием мезитилена в качестве внутреннего стандарта.

Показав эффективность имидазопорфирина индия **In-10b** в гомогенных условиях, мы исследовали возможность упрощения способа его выделения из реакционной смеси и регенерирования. Для этого были изучены каталитические свойства гибридных материалов, полученных иммобилизацией этого комплекса на мезопористые оксиды титана и циркония, получение которых было описано в предыдущем разделе.

Исследование мы начали с материала **InImP-TiO₂-1**, в котором **In-10b** привит на поверхность гидратированного оксида титана. В качестве модельного соединения снова был выбран тиоанизол, и реакцию окисления проводили в условиях, аналогичных использованному для гомогенного окисления. При этом, поскольку ставилась задача регенерирования катализатора, то было взято

0.09 моль% катализатора (в расчете на иммобилизованный порфирин), чтобы упростить выделение катализатора из реакционной смеси. При проведении реакции в метаноле метилфенилсульфоксид был получен с высокой селективностью за 5 ч (96%). Полученный результат свидетельствует о том, что активность комплекса **In-10b** при иммобилизации на TiO_2 сохраняется. При уменьшении количества катализатора до 0.013 моль% конверсия исходного сульфида также была полной, но реакция шла 12 ч. Эти данные свидетельствуют о том, что активность гетерогенного катализатора **InImP-TiO₂-1** превосходит описанную в литературе для МОК UNLPF-10, в состав которого входят металлокластеры $[\text{In}(\text{COO})_4]^-$ и тетраakis[3,5-бис(4-карбокситолил)фенил]порфирилат индия(III).²²¹

Однако при анализе продуктов реакции методом ЭСП было обнаружено, что в ходе реакции происходит смывание катализатора с поверхности оксида титана в раствор, что не наблюдалось ранее в случае использования вышеупомянутого МОК.²²¹ В электронном спектре поглощения фильтрата, полученного после отделения из реакционной смеси гетерогенного катализатора **InImP-TiO₂-1**, наблюдались характеристические полосы поглощения порфиринового фрагмента, а именно, полоса Сорэ с максимумом при 432 нм, интенсивность которой заметно превышала интенсивности нескольких полос в области 510-650 нм (характеристичная область Q-полос порфирина).

Сравнение этого спектра со спектром поглощения комплекса **In-10b** показало, что в нем наблюдаются все характеристические полосы поглощения этого соединения. На основании этих данных мы предположили, что в раствор вымывается кислота **In-31b** (Схема 144).

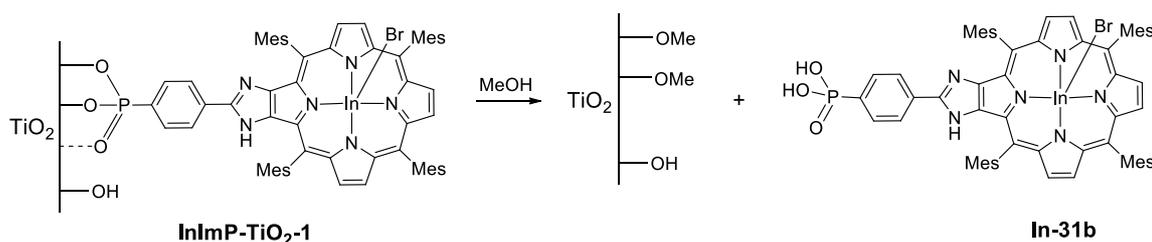


Схема 144. Схематическое представление механизма вымывания порфирина с поверхности оксида титана.

Отметим, что материал **InImP-TiO₂-1** устойчив в метаноле и вымывания комплекса не происходит даже при выдерживании его суспензии в метаноле в течение 1 месяца, как было показано в Разделе 3.4.1.4 на примере материала **MnImP-TiO₂-1**. Этот процесс происходит гораздо быстрее при облучении суспензии, что было подтверждено в независимом эксперименте.

Как видно из данных, приведенных на Рис. 36, в видимой области электронного спектра поглощения изучаемой реакционной смеси наблюдаются и две полосы поглощения с максимумами при 615 нм и 637 нм, которые отсутствуют в спектре **In-10b**. Мы предположили, что наличие этих полос вызвано частичным разложением катализатора в ходе реакции фотоокисления, так как аналогичные полосы наблюдались при фоторазложении комплекса **Zn-11b** при выдерживании его раствора в хлороформе на свету.

Отметим, что интенсивность этих полос была невелика, но для выяснения степени деградации порфирина необходимо специальное исследование.

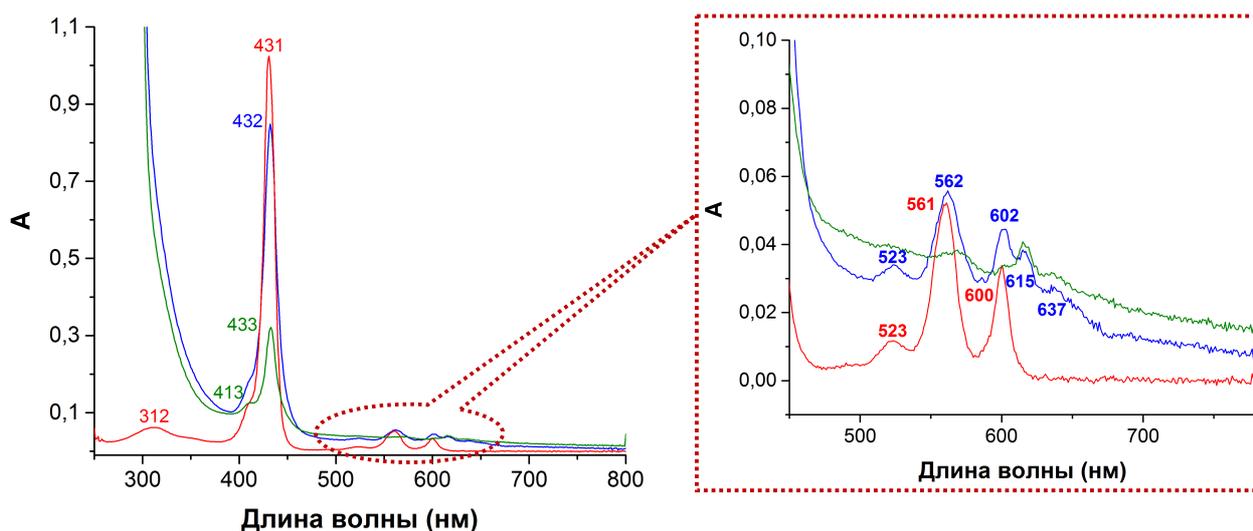


Рис. 36. ЭСП **In-10b** (красный), раствора реакционной смеси после завершения реакции окисления тианизолола и отделения гетерогенного катализатора **InImP-TiO₂-1** (синий) и раствора той же реакционной смеси после обработки свежей порцией **TiO₂** (зеленый) в **CHCl₃**.

Используя порфирин **In-10b**, мы приблизительно оценили степень смывания катализатора в раствор. Для количественной оценки использовалась полоса Сорэ, так как вклад продуктов разложения в интенсивность этой полосы незначителен из-за высокой интенсивности этой полосы поглощения порфиринов. Определение степени смывания проводили с использованием калибровочной кривой, построенной для соединения **In-10b**. Степень смывания составила порядка 1% от количества привитого комплекса, введенного в реакцию.

Для того чтобы регенерировать смывый катализатор из раствора, после отделения катализатора центрифугированием и фильтрованием мы добавили в полученный раствор изучаемой реакционной смеси свежую порцию немодифицированного оксида титана и перемешивали суспензию в течение 24 ч при комнатной температуре в темноте. Мы ожидали, что порфиринилфосфоновая кислота **In-31b** будет привита на поверхность оксида титана, так как фосфоновые кислоты, как и их силиловые эфиры, могут быть использованы для модификации поверхности оксида титана.²²⁵ Анализ фильтрата, полученного после фильтрования реакционной смеси, методом ЭСП показал, что практически вся порфиринилфосфоновая кислота **In-31b** была привита на неорганическую подложку, причем интенсивности полос примесных соединений не увеличились.

Отметим, что количество гетерогенного катализатора, взятого в реакцию составляет всего 0.09 моль%, поэтому логично ожидать, что количество окрашенных примесей невелико. Однако для очистки продуктов от этих примесей требуется колоночная хроматография или кристаллизация.

Интересно, что деградация привитого порфирина в условиях реакции не происходит, что видно из спектра ДО материала **InImP-TiO₂-1**, выделенного из реакционной смеси после проведения реакции (Рис. 37).

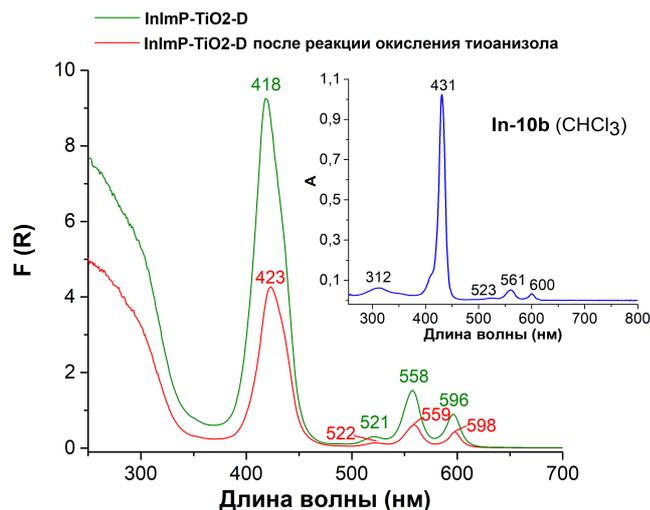


Рис. 37. Спектр ДО материала **InImP-TiO₂-1** до и после реакции окисления тиаоанизола при облучении синим светом. На вставке ЭСП комплекса **In-10b** в CHCl_3 .

В следующем эксперименте мы оценили степень гетерогенного и гомогенного процессов в фотоокислении тиаоанизола на материале **InImP-TiO₂-1**, проведя «горячий тест». В этом эксперименте суспензия катализатора **InImP-TiO₂-1** и тиаоанизола в метаноле перемешивалась при облучении в течение 1 ч, а затем половина реакционной смеси была отобрана и отфильтрована от порошка материала, и две реакции, гетерогенная и гомогенная, продолжены параллельно. Контроль скорости окисления проводили методом ЯМР ¹H спектроскопии с использованием мезитилена в качестве внутреннего стандарта. Полученные результаты приведены на Рис. 38. Как и следовало ожидать из данных по каталитической активности имидазопорфиринов в гомогенных условиях, реакция фотоокисления протекает и на поверхности оксида титана, и в растворе. При использовании 0.013 моль% катализатора **InImP-TiO₂-1** продукт окисления преимущественно образуется с участием гетерогенного катализатора. Так, в момент полной конверсии тиаоанизола в гетерогенных условиях в гомогенной реакции его конверсия составляет только 48% (Рис 38а). Напротив, при увеличении количества гетерогенного катализатора до 0.13 моль% доля продукта, образующегося в гомогенных условиях, возрастает, и при полной конверсии тиаоанизола в гетерогенных условиях в фильтрате наблюдается уже 76% конверсии этого сульфида (Рис 38б).

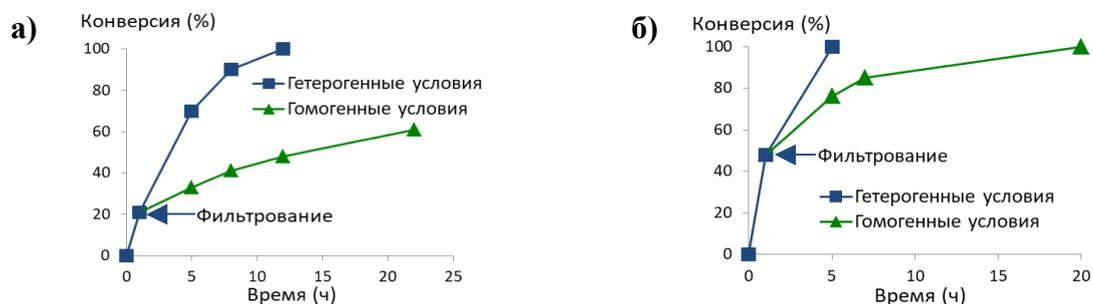


Рис. 38. Результаты "горячих тестов" фотоокисления тиаоанизола в MeOH при использовании синего света (светодиодная лампа синего света, 3 Вт) в присутствии а) 0.013 моль%, б) 0.13 моль% **InImP-TiO₂-1** (в расчете на иммобилизованный комплекс).

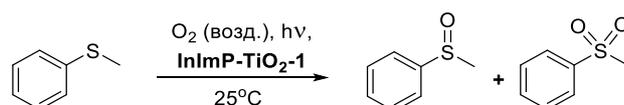
С целью уменьшения потерь привитого катализатора было исследовано фотоокисление тиаоанизола в различных растворителях (Таблица 12). Наибольшая скорость окисления

наблюдалась в спиртах (4-5 ч) (Таблица 12, № 1 и 3). В хлороформе реакция проходила медленнее (Таблица 12, № 5). В дихлорметане и ацетонитриле (Таблица 12, № 7 и 8) полная конверсия не достигалась и за 24 ч, и селективность образования сульфоксида уменьшалась. Значительное падение скорости и селективности реакции наблюдалось в толуоле и тетрахлорметане (Таблица 12, № 9 и 10).

Заметим, что наблюдаемое влияние природы растворителя на скорость реакции позволяет предположить, что она протекает с участием синглетного кислорода, который имеет большее время жизни в спиртах и хлороформе по сравнению с другими изученными растворителями.

Исследование реакционных смесей методом ЭСП показало, что смывание порфирина происходит во всех изученных растворителях.

Таблица 12. Фотоокисление тиоанизола в присутствии *InImP-TiO₂-1*.^a



№	Растворитель	Светодиод	Время (ч)	Конверсия ^б (%)	Селективность ^б (%)	
					Сульфоксид	Сульфон
1	MeOH	синий	5	100	96	4
2		красный	16	100	96	4
3	EtOH	синий	4	94	94	4
4	<i>i</i> -PrOH	красный	20	100	97	3
5	CHCl ₃	синий	24	100	94	6
6		красный	24	22	97	3
7	CH ₂ Cl ₂	синий	24	90	94	6
8	MeCN	синий	24	85	89	11
9	Толуол	синий	24	45	91	9
10	CCl ₄	синий	24	42	86	14

^aУсловия реакции: 0.5 ммоль тиоанизола, 0.09 моль% *InImP-TiO₂-1*, MeOH/CHCl₃ (2:1, 1.2 мл), 25°C, облучение (светодиодная лампа синего или красного света, 3 Вт). ^бКонверсию и селективность определяли методом ЯМР ¹H спектроскопии с использованием мезитилена в качестве внутреннего стандарта.

При замене диода синего света на диод красного света аналогичной мощности наблюдалось значительное уменьшение скорости окисления во всех растворителях (Таблица 12, № 2, 4 и 6), но спирты по-прежнему оставались наиболее подходящими растворителями.

Тесты на гетерогенность процесса (Рис 39), проведенные при окислении тиоанизола в метаноле при облучении красным светом показали, что в этих условиях, уменьшая количество катализатора, можно провести гетерогенное окисление, хотя реакция протекает медленно, и для полной конверсии сульфида требуется 24 ч (Рис 39б). Отметим, что после завершения реакции реакционная смесь слабо окрашена, что свидетельствует о медленном вымывании и деградации привитого комплекса и в этих условиях.

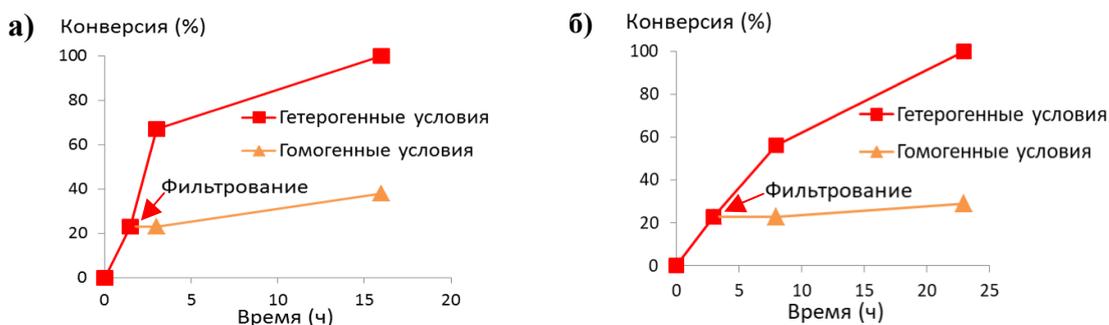


Рис. 39. Результаты "горячих тестов" фотоокисления тиаоанизола в MeOH при использовании светодиода красного света (3 Вт) в присутствии а) 0.09 моль% и б) 0.045 моль% **InImP-TiO₂-1**.

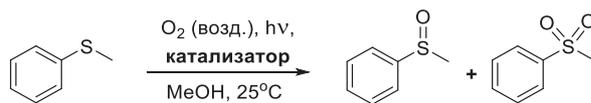
В следующей серии экспериментов мы сопоставили каталитическую активность различных гибридных материалов, полученных в данной работе. При замене материала **InImP-TiO₂-1** на основе комплекса индия(III) на материал **2HImP-TiO₂-1**, полученный из свободного основания порфирина **2H-10b**, реакция протекала медленнее, но селективность окисления тиаоанизола была сопоставима (Таблица 13, № 2).

Неорганическая подложка влияла как на скорость, так и на селективность реакции. Окисление тиаоанизола с использованием комплекса **In-10b** привитого на мезопористый ZrO₂, протекало медленнее и приводило к образованию значительных количеств побочного сульфона (Таблица 13, № 3). Эти результаты свидетельствуют о том, что хемосорбция сульфида и сульфоксида на неорганическую подложку оказывает влияние на результаты окисления. Использование красного света в этой реакции привело к падению скорости окисления, и селективность сульфоксида была низкой (Таблица 13, № 4).

Материал **InDMTP-TiO₂-1**, полученный на основе мезо-порфирилфосфоната **In-29**, не содержащего имидазольный мостиковый фрагмент, тоже катализировал реакцию (Таблица 13, № 5). Интересно, что активность этого катализатора была сопоставима с таковой для привитого имидазопорфирина индия(III) **In-10b** (Таблица 13, № 1 и 5). В этих условиях содержание сульфоксида в продуктах составляло 96%, как и в случае реакции, проведенной с материалом **InImP-TiO₂-1**. Отметим, что, как описано выше, в гомогенных условиях комплекс **In-29** значительно уступал активности комплекса **In-10b** (Таблица № 10).

К сожалению, во всех случаях степень смывания катализатора в раствор, была сопоставима с той, что наблюдалась при использовании материала **InImP-TiO₂-1**.

Таблица 13. Фотоокисление тиоанизола с использованием различных гетерогенных катализаторов.^a



№	Катализатор (мол%)	Светодиод	Время (ч)	Конверсия ^б	Селективность ^б	
					Сульфоксид	Сульфон
1	InImP-TiO ₂ -1	Синий	5	100	96	4
2	2HImP-TiO ₂ -1	Синий	5	70	98	2
3	InImP-ZrO ₂ -1	Синий	7	76	91	9
4		Красный	20	92	86	14
5	InDMTP-TiO ₂ -1	Синий	5	98	96	4

^aУсловия реакции: 0.5 ммоль тиоанизола, 0.09 моль% катализатора, MeOH (1.2 мл), 25°C, облучение (светодиодная лампа, 3 Вт). ^бКонверсию и селективность определяли методом ЯМР ¹H спектроскопии с использованием мезитилена в качестве внутреннего стандарта.

Учитывая небольшие потери и возможность извлечения смывого катализатора из реакционной смеси путем иммобилизации на поверхность TiO₂, мы изучили возможность рециклизации гибридного материала **InImP-TiO₂-1**. Реакцию окисления тиоанизола проводили в метаноле при облучении синим светом. Катализатор удалось использовать в 6 циклах без потери его активности и селективности реакции (Рис. 40).

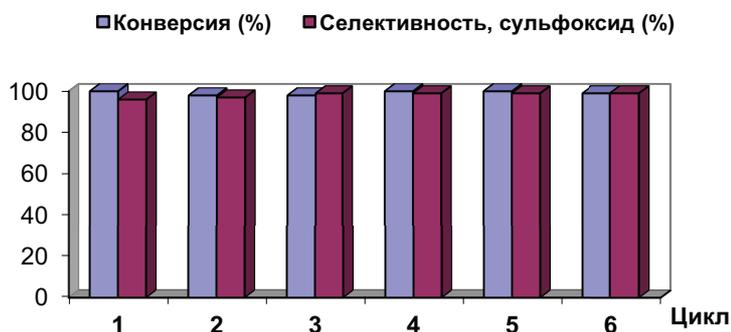


Рис. 40. Рециклизация катализатора **InImP-TiO₂-1** в реакции фотоокисления тиоанизола.^a

^aУсловия реакции: 1.5 ммоль тиоанизола, 0.13 моль% **InImP-TiO₂-1** (в расчете на иммобилизованный комплекс), MeOH (3.6 мл), 25°C, облучение (светодиодная лампа синего света, 3 Вт), 5 ч. Конверсию и селективность реакции определяли методом ЯМР ¹H спектроскопии с использованием мезитилена в качестве внутреннего стандарта.

Таким образом, нами показано, что имидазопорфирины и их комплексы с индием(III) катализируют селективное фотоокисление сульфидов до сульфоксидов кислородом воздуха. Реакция протекает уже при комнатной температуре при низких нагрузках катализатора (10⁻²-10⁻⁵ моль%) и использовании светодиодных ламп низкой мощности. Высокие значения TON и TOF (максимальные значения 2 000 000 и 83 333 ч⁻¹, соответственно), полученные для комплекса **In-10b** в реакции окисления сульфидов, позволяют заключить, что он является одним из наиболее активных катализаторов, описанных в литературе на сегодняшний день.

Показана возможность рециклизации гетерогенного катализатора **InImP-TiO₂-1**, полученного на основе комплекса **In-10b**, в 6 циклах без потери его активности и селективности реакции. Однако в изученных условиях реакция протекает как на поверхности катализатора, так и в

растворе из-за частичного вымывания комплекса (~1%) с поверхности неорганической подложки. Кроме того, не удастся избежать и незначительной деструкции порфирина индия(III), смытого в раствор. Дальнейшая оптимизация этого процесса может быть проведена путем изменения способа иммобилизации имидазопорфиринов на подложку.

3.4.2.2. Каталитическое окисление сульфидов до сульфоксидов молекулярным кислородом в присутствии изобутиральдегида (ИВА)

В предыдущем разделе было показано, что разработка регенерируемых фотокатализаторов является трудной задачей, так как при облучении катализатора светодиодными лампами ускоряется вымывание порфирина с подложки в раствор. К сожалению, использование фосфонатной якорной группы и неорганических оксидных материалов, известных прочным связыванием с этой якорной группой, не позволяют получить стабильные гетерогенные фотокатализаторы и решить проблему отделения катализатора от продуктов реакции без применения хроматографического разделения или кристаллизации. В силу этого мы использовали возможность гетерогенного окисления сульфидов при активации молекулярного кислорода с помощью химических активаторов.

В литературе описаны примеры окисления сульфидов до сульфоксидов системой O_2 /альдегид в присутствии различных металлопорфиринов (порфиринов Mn(III), Co(II), Fe(II) и Fe(III), Ru(II)) как в гомогенных, так и в гетерогенных условиях.²⁶⁸⁻²⁷⁰ Механизм реакции достаточно сложен и в случае комплексов марганца(III) подробно не изучен. Авторы работы²⁷⁰ предполагают, что окисление сульфидов происходит с участием оксо-комплекса высоковалентного марганца через образование ацил-радикала из альдегида (Схема 145).

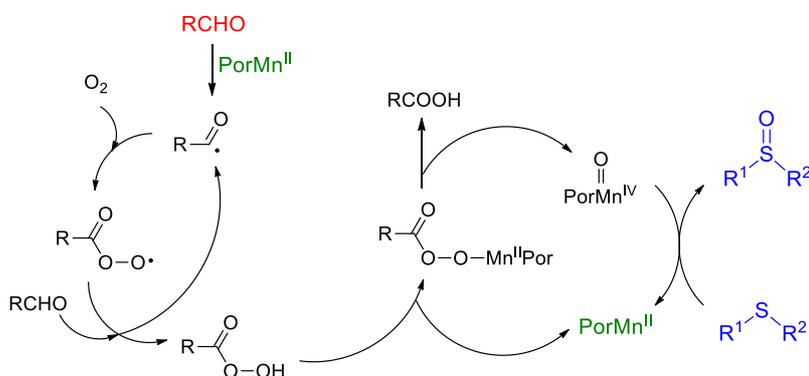


Схема 145. Возможный механизм окисления сульфидов молекулярным кислородом в присутствии альдегидов.

Нашей задачей было изучить возможность использования гибридных материалов **MnImP-TiO₂-1** и **MnDMTP-TiO₂-1** (Рис. 41), полученных на основе комплексов марганца(III) имидазопорфирина **Mn-10b** и мезо-триарилзамещенного порфирина, содержащего фосфонатную якорную группу в мезо-положении тетрапиррольного макроцикла, **Mn-29**, соответственно, в реакции окисления сульфидов молекулярным кислородом в присутствии изобутиральдегида (ИВА).

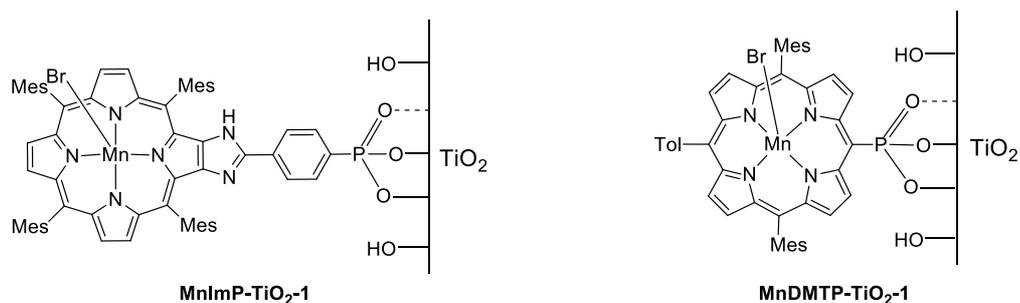


Рис. 41. Гибридные материалы **MnImP-TiO₂-1** и **MnDMTP-TiO₂-1**, используемые в реакции окисления сульфидов системой O₂/альдегид.

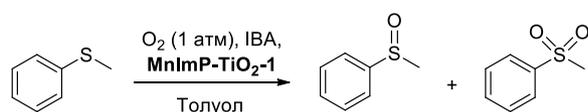
В качестве модельного соединения был выбран тиоанизол, и в предварительных экспериментах было показано, что он не окисляется кислородом (1 атм) в присутствии ИВА в толуоле, а также что мезопористый оксид титана, использованный для получения гибридных материалов, не катализирует эту реакцию. Затем было изучено окисление тиоанизола в присутствии материала **MnImP-TiO₂-1**. Полученные результаты приведены в Таблице 14.

При проведении окисления с 3 экв. ИВА при 80 °С за 1.5 ч прореагировало 76% тиоанизола и окисления сульфоксида до сульфона практически не наблюдалось (Таблица 14, № 1). Однако за следующие 2 ч конверсия увеличилась всего на 10%, а селективность окисления упала из-за образования побочного метилфенилсульфона (12%). При уменьшении температуры проведения реакции до 50 °С за 1.5 ч прореагировало всего 52% тиоанизола, но реакция практически завершилась за 8 ч (конверсия 94%) (Таблица 14, № 2). В этих условиях сульфоксид был получен с высокой селективностью (95%).

Увеличение количества ИВА в 2 раза существенно увеличивало скорость реакции, и при 80 °С она заканчивалась уже за 30 мин, но протекала неселективно (Таблица 14, № 3). В следующей серии экспериментов температура проведения реакции последовательно уменьшалась до 20 °С (Таблица 14, № 4-6). Оказалось, что скорость окисления сульфоксида до сульфона сильно зависит от степени конверсии исходного тиоанизола. Высокая селективность образования сульфоксида сохраняется до его практически полной конверсии, однако после завершения этой реакции сульфоксид быстро окисляется до сульфона. Это связано, по-видимому, с предпочтительной координацией сульфида, а не сульфоксида в каталитически активном комплексе марганца. Отметим, что в этих условиях селективное образование сульфоксида контролировать трудно, так как реакция протекает слишком быстро даже при комнатной температуре.

В связи с этим далее нами была проведена оптимизация количества ИВА и найдены условия, в которых реакцию удается завершить достаточно быстро уже при комнатной температуре, не потеряв контроля над ее селективностью. Уменьшив загрузку альдегида до 5 экв., нам удалось получить целевой метилфенилсульфоксид с выходом 98% за 3 ч (Таблица 14, № 7). Стоит отметить, что дальнейшее уменьшение количества альдегида всего на 0.5 экв. привело к значительному снижению скорости реакции, и за 3 ч конверсия составила всего 44% (Таблица 14, № 9). Попытка снизить загрузку катализатора в 10 раз закончилась неудачей (Таблица 14, № 8).

Таблица 14. Оптимизация условий реакции окисления тиоанизола молекулярным кислородом в присутствии ИВА, катализируемой **MnImP-TiO₂-1**.^a



№	IBA (экв.)	Температура (°C)	Время (ч)	Конверсия ^б (%)	Селективность ^б (%)	
					Сульфоксид	Сульфон
1	3	80	1.5	76	96	4
			3.5	86	86	14
2	3	50	1.5	52	100	0
			8	94	95	5
3	6	80	0.5	100	58	42
4	6	40	1.5	100	93	7
5	6	30	2.5	92	99	1
			3	100	53	47
			2	85	100	0
6	6	20	2.5	100	82	12
			3	100	22	78
7	5	20	3	100	98	2
8 ^В	5	20	9	0	-	-
9	4.5	20	3	44	100	0
			4	56	100	0

^аУсловия реакции: 2.5 ммоль тиоанизола, кислород (1 атм), IBA, 0.09 моль% **MnImP-TiO₂-1** (в расчете на иммобилизованный комплекс), толуол (10 мл). Реакции при повышенной температуре проводили с использованием термостата. ^бКонверсию и селективность реакции определяли методом ГХ-МС с использованием нафталина в качестве внутреннего стандарта. ^В0.009 моль% **MnImP-TiO₂-1** (в расчете на иммобилизованный комплекс).

Интересные данные были получены при сравнении окисления тиоанизола в гомогенных и гетерогенных условиях. При замене гетерогенного катализатора на металлокомплексы **Mn-10bi** **MnTMP** (0.1 моль%) конверсия тиоанизола не наблюдалась даже при увеличении времени проведения реакции до 24 ч, несмотря на хорошую растворимость этих металлокомплексов. Увеличение количества **Mn-10bv** 5 раз (0.5 моль%) позволило окислить тиоанизол за это же время только на 15%. На основании этих данных мы сделали вывод о том, что каталитическая эффективность имидазопорфирината марганца(III) **Mn-10b** в этой реакции увеличивается при его иммобилизации, и разработанный катализатор более активен, чем коммерчески доступный порфирин **MnTMP**.

Анализ продуктов реакции после отделения гетерогенного катализатора методом ИСП-АЭС показал, что содержание марганца в продуктах реакции не превышало 5 ppm. Это свидетельствует о том, что вымывание порфирина с поверхности катализатора в условиях реакции не происходит.

Для подтверждения гетерогенного характера реакции окисления был проведен «горячий тест». При проведении реакции окисления тиоанизола с использованием 0.09 моль% **MnImP-TiO₂-1** и 5 экв. IBA в толуоле половина реакционной смеси была отфильтрована от катализатора и две реакции, гомогенная и гетерогенная, были продолжены параллельно. Как видно из данных, представленных на Рис. 42, полная конверсия тиоанизола была достигнута в обеих реакциях, хотя в гомогенных условиях для этого потребовалось больше времени.

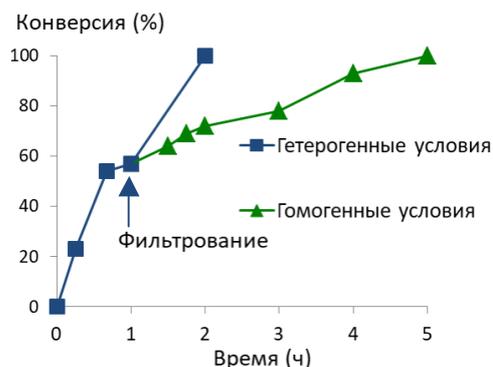


Рис. 42. Результат "горячего теста" окисления тиоанизола в толуоле в атмосфере кислорода при комнатной температуре в присутствии 5 экв. ИВА и 0.09 моль% $MnImP-TiO_2-1$.

Этот неожиданный результат довольно просто объяснить, так как в ходе реакции ИВА окисляется до изомасляной перекислоты (Схема 145).²⁷⁰ Из литературы известно, что сульфиды окисляются до сульфоксидов и сульфонов перекислотами в отсутствие катализаторов.²⁷¹ Эта реакция и протекает в нашем случае в гомогенных условиях после отфильтровывания катализатора.

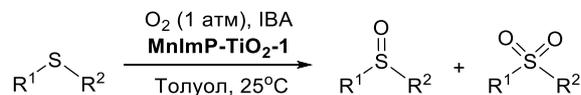
Высокие загрузки катализатора, необходимые для проведения гомогенных реакций, отсутствие окрашивания реакционной смеси и отсутствие марганца в продуктах реакции позволяют заключить, что в данных условиях вымывание катализатора в раствор в ходе реакции не происходит, и катализатор может быть полностью выделен из реакционной смеси фильтрованием.

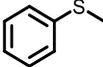
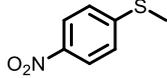
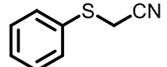
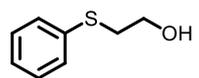
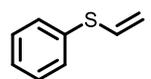
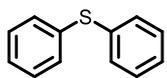
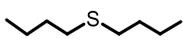
Далее были определены условия для проведения селективного окисления различных сульфидов. Оказалось, что реакционная способность сульфидов заметно различается, и подбор экспериментальных условий для их селективного окисления удобно проводить, варьируя количество ИВА, взятого в реакцию. Применяя этот подход, нам удалось найти условия для получения широкой серии сульфоксидов с высокими выходами (Таблица 15).

Введение заместителей в фенильное кольцо тиоанизола, даже таких электроноакцепторных как нитрогруппа, незначительно влияет на реакционную способность сульфида и селективность его окисления. Так, реакцию окисления 4-нитротиоанизола удается провести с 5 экв. ИВА, но за более длительное время (Таблица 15, № 2). Алкильная цепь тиоанизола также может быть модифицирована различными функциональными группами, причем в этом случае скорость окисления сильно зависит от природы заместителя (Таблица 15, № 3-5). Для окисления (фенилтио)ацетонитрила за 3 ч потребовалось лишь 3 экв. ИВА (Таблица 15, № 3). Напротив, 2-(фенилтио)этанол оказался наименее реакционноспособным во всей серии изученных соединений, и для достижения полной конверсии этого сульфида потребовалась 10 экв. ИВА (Таблица 15, № 4). Это является, по-видимому, следствием неблагоприятной координации гидроксильной группы ионом марганца. Следует отметить, что в этих условиях удалось провести и окисление винилфенилсульфида селективно по атому серы, причем побочных продуктов эпексидирования двойной связи обнаружено не было (Таблица 15, № 5). Однако соотношение сульфоксид/сульфон в этом случае было немного ниже, чем при окислении тиоанизола, и составляло 89:11. Интересно, что замена метильного заместителя у атома серы на фенильный приводит к увеличению скорости реакции и полная конверсия сульфида наблюдается за 6 ч уже при использовании 3.25 экв. ИВА (Таблица 8, № 6). Диалкилсульфиды окисляются так же хорошо, как тиоанизол (Таблица 15, № 7). Однако, реакционная способность 1,4-оксатиана в этих условиях значительно ниже, и для его окисления требуется 9 экв. ИВА (Таблица 15, № 8).

Важно подчеркнуть, что выход целевых продуктов, определенный методом спектроскопии ЯМР ^1H , во всех изученных реакциях превышал 89% и часто достигал 97-98%. Нам удалось добиться более высокой селективности окисления по сравнению с описанной в литературе аналогичной реакцией, проводимой с использованием монтмориллонита, модифицированного порфирином марганца(III).²⁷⁰

Таблица 15. Каталитическое окисление сульфидов системой O_2/IBA .^a

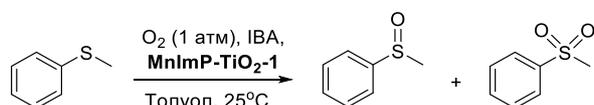


№	Сульфид	IBA (экв.)	Время (ч)	Конверсия ^b (%)	Селективность ^b (%)	
					Сульфоксид	Сульфон
1		5	3	100	98	2
2		5	7	97	97	3
3		3	3	99	94	6
4 ^B		10	4	98	97	3
5 ^B		7	4	90	89	11
6		3.25	6	100	92	8
7		6	4	94	98	2
8 ^B		9	2.5	92	92	8

^aУсловия реакции: 1.0 ммоль сульфида, кислород (1 атм), IBA, 0.09 моль% **MnImP-TiO₂-1** (в расчете на иммобилизованный комплекс), толуол (4 мл), 25°C. ^bКонверсию и селективность реакции определяли методом ГХ-МС с использованием нафталина в качестве внутреннего стандарта. ^BКонверсию и селективность реакции определяли методом ЯМР ^1H спектроскопии с использованием тетрадекана в качестве внутреннего стандарта.

Далее нами была исследована возможность регенерации катализатора и его повторного использования в реакции окисления тиоанизола. Катализатор был рециклизован в 7 последовательных циклах, при этом снижение активности катализатора и селективности реакции не происходило (Таблица 16). Анализ продуктов реакции методом ИСП-АЭС показал, что содержание Mn в них не превышает 5 ppm. Однако следует отметить, что время достижения полной конверсии было различным в разных экспериментах (3-6 ч). Эти изменения носят несистематический характер и могут быть объяснены большим влиянием скорости перемешивания и других экспериментальных условий на скорость этой гетерогенной реакции, в которой участвуют радикальные интермедиаты.

Таблица 16. Рециклизация катализатора **MnImP-TiO₂-1** в реакции окисления тиоанизола.^a



№ цикла	Время (ч)	Конверсия ^б (%)	Селективность ^б (%)		Содержание Mn в продуктах реакции ^в (ppm)
			Сульфоксид	Сульфон	
1	3	100	98	2	<5
2	4	95	99	1	<5
3	4.5	92	99	1	<5
4	5.5	97	99	1	<5
5	3	98	99	1	<5
6	3.5	98	98	2	<5
7	4.5	100	96	4	<5

^аУсловия реакции: 2.5 ммоль тиоанизола, кислород (1 атм), ИВА (5 экв.), 0.09 моль% **MnImP-TiO₂-1** (в расчете на иммобилизованный комплекс), толуол (10 мл), 25°C. ^бКонверсию и селективность реакции определяли методом ГХ-МС с использованием нафталина в качестве внутреннего стандарта. ^вОпределено методом ИСП-АЭС.

Важно также отметить, что в ходе реакции не наблюдается деструкция привитого порфирина марганца. Это было показано исследованием материала **MnImP-TiO₂-1**, выделенного из реакционной смеси после проведения реакции окисления тиоанизола, методом СДО (Рис. 43). Сравнивая спектров ДО материала **MnImP-TiO₂-1** до и после проведения реакции, можно заключить, что профиль обоих спектров одинаков, и смещение максимумов полос не превышает 10 нм. Эти небольшие различия могут быть связаны с адсорбированием органических молекул на поверхности материала или заменой аксиального лиганда в привитом комплексе марганца(III) в условиях проведения реакции.

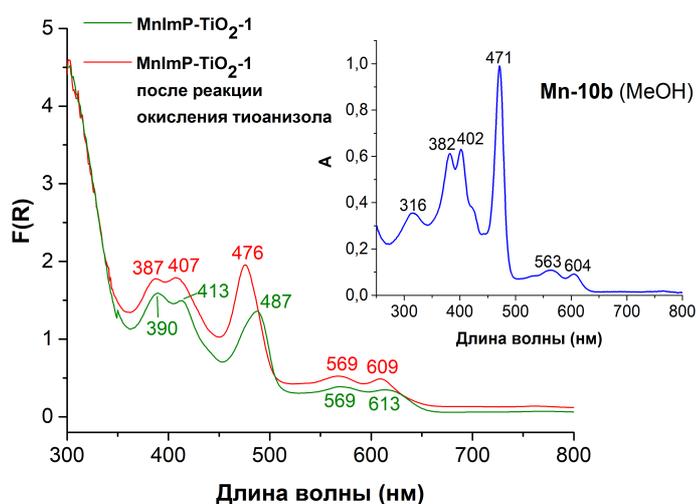


Рис. 43. Спектр ДО материала **MnImP-TiO₂-1** до и после реакции окисления тиоанизола. На вставке ЭСП молекулярного предшественника **Mn-10b** в метаноле.

Было интересно найти условия, в которых окисление сульфоксида до сульфона протекает медленнее, что может упростить контроль скорости и селективности этой реакции. В связи с этим в заключении мы сопоставили каталитическую активность гибридных материалов **MnImP-TiO₂-1** и **MnDMTP-TiO₂-1**, отличающихся природой мостикового фрагмента между порфириновым макроциклом и якорной группой (Рис. 41), в реакции окисления тиоанизола. Однако оба катализатора дали сопоставимые результаты. При использовании 0.09 моль% катализатора **MnDMTP-TiO₂-1** в аналогичных условиях (кислород (1 атм), 5 экв. ИВА, толуол, 25 °C) полная конверсия тиоанизола была достигнута за 3 ч, при этом сульфоксид был получен с выходом 89%.

Таким образом, было показано, что материал **MnImP-TiO₂-1** является эффективным и регенерируемым катализатором для проведения селективного окисления сульфидов до сульфоксидов системой O₂/ИВА.

3.4.3. Эпоксидирование алкенов, катализируемое имидазопорфирином марганца(III), иммобилизованным на поверхность оксида титана

Как было показано выше, создание гетерогенных катализаторов на основе порфиринов сложно как с точки зрения синтеза молекулярных предшественников, так и с точки зрения дизайна материалов, в которых должны оптимально сочетаться химическая и термическая стабильность, высокая концентрация каталитических центров, и в которых явление массового переноса не ограничивает скорость органических реакций. В связи с этим для создания экономически выгодных промышленных процессов особенно интересны привитые катализаторы, которые могут использоваться в различных реакциях.

Привитые металлопорфирины потенциально интересны с этой точки зрения, так как хорошо известно, что в гомогенных условиях такие металлокомплексы могут катализировать различные реакции. Так, комплексы марганца(III) могут использоваться в реакциях оксигенирования, эпоксидирования, окислительного галогенирования и т.д.

В заключительной части работы была поставлена задача установить, возможно ли использование гибридного материала **MnImP-TiO₂-1**, полученного на основе имидазопорфирина марганца(III) **Mn-10b**, не только в реакции окисления сульфидов, но и в других окислительных реакциях.

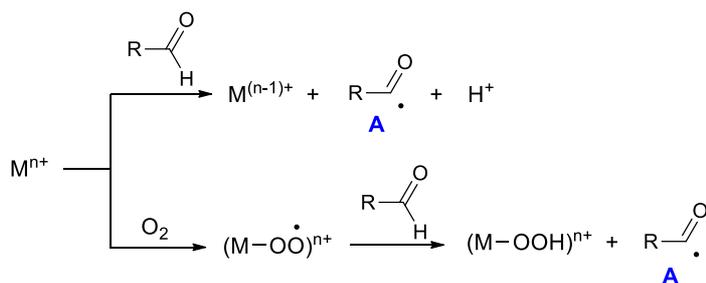
Реакции окисления углеводородов, получаемых в больших количествах из природных источников сырья, являются одними из основных способов производства промежуточных соединений, используемых для получения разнообразных продуктов тонкого органического синтеза, находящих применение в таких областях, как производство лекарственных препаратов, создание новых полимерных материалов, производство химикатов для сельского хозяйства и других. Эти соединения исчисляются десятками, и их потребление составляет от 10³ до 10⁷ тонн в год.²⁷²

Среди таких реакций окисления одной из наиболее важных является реакция эпоксидирования алкенов. Например, эпоксид этилена используется для производства этиленгликолей и их алкиловых эфиров, а также неионогенных поверхностно-активных веществ (этоксилатов), эпоксид пропилена в основном применяется для синтеза простых полиэфиров, используемых для производства жестких и мягких полиуретанов, а также для получения моно- и дипропиленгликолей, пропиленоксидных каучуков, пропиленкарбонатов и др.

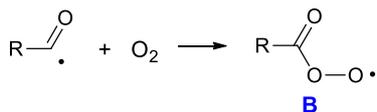
В связи с этим не удивительно, что примеров использования молекулярного кислорода в реакциях эпоксидирования алкенов, катализируемых металлокомплексами порфиринов в присутствии различных химических добавок, в литературе описано очень много.²⁷³⁻²⁸⁴ В качестве таковых могут быть использованы различные доноры электронов, например, водород в присутствии Pt или порошок металлического цинка. Часто в качестве активаторов используются альдегиды.^{273,276,278,280} Реакция эпоксидирования алкенов молекулярным кислородом в присутствии комплексов переходных металлов и альдегида протекает с участием радикальных интермедиатов.^{275,285,286} Механизм реакции сложен и детально не исследован. На Схеме 146 перечислены основные реакции, которые могут происходить в этих условиях: образование ацил-радикала (Iэтап), образование радикала перкислоты (IIэтап) и его реакция с алкеном (IIIэтап).²⁷⁵

Заметим, что механизмы окисления сульфидов и алкенов похожи и включают этап переноса кислорода в оксо-комплексе высоковалентного марганца.

I этап



II этап



III этап

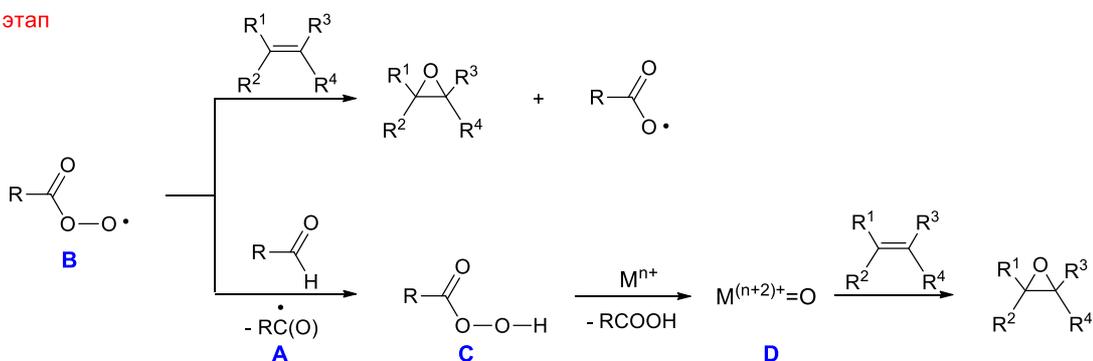


Схема 146. Механизм реакции эпексидирования алкенов молекулярным кислородом, катализируемой комплексами переходных металлов в присутствии альдегидов.

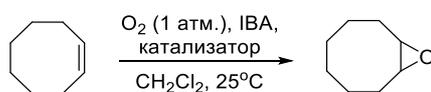
Описанные в литературе исследования показывают, что выходы эпексидов сильно зависят от природы альдегида и важные результаты были получены при использовании ИВА. Так, эпексидирование алкенов различного строения может быть проведено при продувании кислородав раствор алкена в CH_2Cl_2 , содержащий ИВА (5 экв.) и **MnTPP** (10^{-7} моль%, 0.001 ppm).²⁷⁸ В этой реакции ТОНи ТОФ катализатора составляют $7.2 \cdot 10^8$ и $1.2 \cdot 10^6$ мин⁻¹, соответственно. Реакция окисления алкенов этой окислительной системой может быть проведена и в присутствии МОК на основе порфиринов марганца.²⁸⁰ При этом активности этого катализатора и его молекулярного предшественника, тетракис(4-карбоксифенил)порфирина марганца(III), использующегося в гомогенных условиях, оказываются сравнимыми.

Мы выбрали эту простую реакцию для расширения круга реакций, катализируемых материалом **MnImP-TiO₂-1**, содержащим привитый комплекс 5,10,15,20-тетраметилимидазо[4,5-*b*]порфирина марганца(III) (Рис. 41).

Окисление циклооктена проводили при давлении кислорода 1 атм в CH_2Cl_2 . В предварительных экспериментах реакцию провели без катализатора и при добавлении неорганической подложки, использовавшейся для получения материала **MnImP-TiO₂-1**. Оказалось, что эпексидирование циклооктена с использованием ИВА (5 экв.) протекает и в отсутствие катализатора, однако конверсия составляет всего 32% за 8 ч (Таблица 17, № 1). В присутствии оксида титана реакция проходит на 75% за это же время (Таблица 17, № 2). В связи с этим при исследовании каталитических свойств материала **MnImP-TiO₂-1** окисление циклооктена проводили, взяв

материал в том же весовом количестве (0.019 моль% привитого порфирина по отношению к циклооктену) (Таблица 17, № 3). В начальный период реакция протекала быстрее, чем окисление, катализируемое TiO_2 , и окисление 76% циклооктена происходило за 2.5 ч. Однако затем реакция замедлялась, и полной конверсии удалось достичь только через 8 ч после ее начала (Таблица 17, № 3). Интересно, что при увеличении загрузки альдегида до 7 экв. или количества катализатора в 10 раз (0.19 моль%) скорость реакции практически не изменялась (Таблица 17, № 4, 5). В экспериментах по рециклизации катализатора его загрузка была увеличена до 0.19 моль%, чтобы упростить выделение мелкодисперсного катализатора. После окончания реакции катализатор выделяли из реакционной смеси центрифугированием, промывали три раза дихлорметаном и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Было показано, что он может быть рециклизован в 5 циклах без потери активности (Таблица 17, № 5-9).

Таблица 17. Эпоксидирование циклооктена.^a

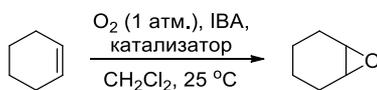


№	Катализатор (моль%)	ИВА (экв.)	Время (ч)	Конверсия ^б (%)	Эпоксид, селективность ^б (%)	Содержание Mn в продуктах реакции ^в (ppm)	
1	-	5	8	32	100	-	
2	TiO_2^{Γ}	5	8	75	100	-	
3	MnImP-TiO₂-1 (0.019)	5	2.5	76	100	<1	
			8	99			
4	MnImP-TiO₂-1 (0.019)	7	2.5	67	100	<1	
5	MnImP-TiO₂-1 (0.19)	5	1 цикл	2.5	78	100	<1
6			2 цикл	2.5	90	100	<1
7			3 цикл	2.5	87	100	<1
8			4 цикл	2.5	91	100	<1
9			5 цикл	2.5	87	100	<1

^aУсловия реакций: 6.0 ммоль циклооктена, кислород (1 атм), ИВА, дихлорметан (15 мл), 25°C. ^бКонверсию и селективность реакции определяют методом ГХ-МС с использованием нафталина в качестве внутреннего стандарта. ^вОпределено методом ИСП-АЭС. ^ГГидратированный мезопористый диоксид титана ($\text{TiO}_2 \cdot 0.85\text{H}_2\text{O} \cdot 0.2\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$; $S_{\text{уд}} = 705 \text{ м}^2/\text{г}$).

Окисление циклогексена системой $\text{O}_2/\text{ИВА}$ протекало аналогично. Без катализатора реакция шла медленно и ускорялась при добавлении в реакционную смесь гидратированного оксида титана, и за 2.5 ч конверсия циклогексена составила 24% (Таблица 18, № 1 и 2). За это же время в присутствии катализатора **MnImP-TiO₂-1** наблюдалась полная конверсия субстрата (Таблица 18, 3).

Таблица 18. Каталитическое эпоксидирование циклогексена.^a



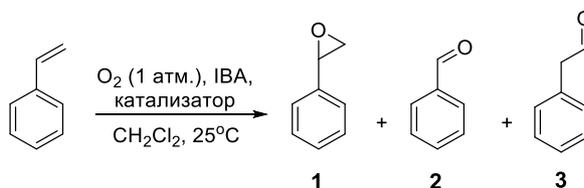
№	Катализатор	Конверсия ^б	Эпоксид,
---	-------------	------------------------	----------

		(%)	селективность ^б (%)
1	-	4	100
2	TiO ₂ ^б	24	100
3	MnImP-TiO₂-1 ^г (0.019 моль%)	100	100

^аУсловия реакций: 6.0 ммоль циклогексена, кислород (1 атм), ИВА (5 экв.), дихлорметан (15 мл), 25°C, 2.5 ч. ^бКонверсию и селективность реакции определяли методом ГХ-МС с использованием нафталина в качестве внутреннего стандарта. ^бГидратированный мезопористый диоксид титана (TiO₂·0.85H₂O·0.2C₃H₇OH; S_{уд}= 705 м²/г). ^гВесовое количество оксида титана в эксп. № 2 и 3 было одинаковым.

Стирол был менее активен, и его окисление было медленным даже в присутствии гидратированного оксида титана (конверсия 15% за 18 ч) (Таблица 19, № 1). При этом реакция приводила к образованию смеси трех продуктов, в которой преобладал не целевой эпоксид **1**, а бензальдегид **2**. Гибридный материал, содержащий такое же количество оксида титана и 0.16 моль% привитого порфирина марганца(III), ускорял реакцию. В этих условиях полная конверсия стирола наблюдалась за 18 ч, однако бензальдегид по-прежнему был основным продуктом реакции.

Таблица 19. Каталитическое эпоксидирование стирола.^а

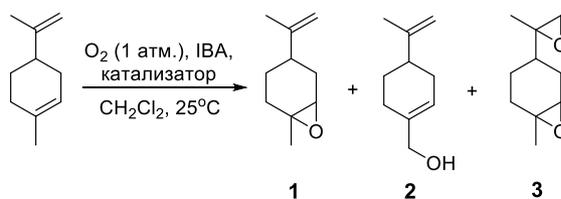


№	Катализатор	Время (ч)	Конверсия ^б (%)	Продукты реакции, селективность ^б (%)
1	TiO ₂ ^б	18	15	1 (17), 2 (73), 3 (10)
2	1 цикл MnImP-TiO₂-1	18	100	1 (21), 2 (73), 3 (6)
3	2 цикл (0.16 моль%)	18	96	1 (49), 2 (46), 3 (4)

^аУсловия реакций: 2.0 ммоль стирола, кислород (1 атм), ИВА (5 экв.), дихлорметан (5 мл), 25°C. ^бКонверсию и селективность реакции определяли методом ГХ-МС с использованием нафталина в качестве внутреннего стандарта. ^гГидратированный мезопористый диоксид титана (TiO₂·0.85H₂O·0.2C₃H₇OH; S_{уд}= 705 м²/г).

Окисление (R)-(+)-лимонена медленно протекало и без катализатора (Таблица 20, № 1). Однако оксид титана ингибировал эту реакцию (Таблица 20, № 2). В присутствии гибридного материала **MnImP-TiO₂-1** окисление ускорялось, однако полная конверсия не была достигнута даже за 22 ч (Таблица 20, № 3). Следует отметить, что в этих условиях в начальный период реакции образуется только целевой продукт **1**, однако по мере протекания реакции ее селективность падает из-за окисления соединения **1** до бисэпоксида **2**.

Таблица 20. Каталитическое окисление (R)-(+)-лимонена.^а



№	Катализатор	Время (ч)	Конверсия ^б (%)	Продукты реакции, селективность ^б (%)
1	-	22	45	1 (89), 2 (11)
2	TiO ₂ ^в	22	2	1 (100)
3	MnImP-TiO₂-1 (0.019 моль%)	6	32	1 (100)
		22	87	1 (84), 2 (6), 3 (10)

^аУсловия реакций: 2.4 ммоль (R)-(+)-лимонена, кислород (1 атм), ИВА (5 экв.), дихлорметан (6 мл), 25°C.
^бКонверсию и селективность реакции определяли методом ГХ-МС с использованием нафталина в качестве внутреннего стандарта. ^вГидратированный мезопористый диоксид титана (TiO₂·0.85H₂O·0.2C₃H₇OH; S_{уд} = 705 м²/г).

Таким образом, полученный нами гибридный материал **MnImP-TiO₂-1** является катализатором эпексидирования алкенов, причем в ряде случаев окисление катализируется как привитым порфириновым катализатором, так и неорганической подложкой. Полная конверсия олефинов может быть достигнута при использовании менее 0.2 моль% катализатора, и в условиях проведения реакции не происходит его вымывания в раствор. Катализатор может быть регенерирован и использован многократно. Однако практическая значимость катализатора **MnImP-TiO₂-1** в реакции эпексидирования двойной связи ограничена побочными реакциями, протекающими при его использовании. Это требует тщательной оптимизации условий окисления для каждого из изученных олефинов.

Выводы

1. Найдены оптимальные условия синтеза 5,10,15,20-тетраарилимидазо[4,5-*b*]порфиринов, содержащих реакционноспособные арильные заместители в положении 2 имидазольного кольца. Получен широкий набор имидазо[4,5-*b*]порфиринов, содержащих галоген, карбоксильную или фосфонатную группы, краун-эфирный, пиридиновый или терпиридиновый фрагменты. Показано, что условия синтеза этих соединений позволяют достаточно широко варьировать природу мезо-арильных заместителей в тетрапиррольном макроцикле.

2. Показаны примеры постсинтетической модификации функционализированных имидазо[4,5-*b*]порфиринов и предложен синтетический подход к бис(имидазо)порфиринам линейного и углового строения.

3. Продемонстрирована возможность супрамолекулярной самосборки металлокомплексов имидазопорфиринов в твёрдом виде и в растворах. Установлено, что в кристаллическом виде 5,10,15,20-тетраметил-2-(4-пиридил)-1*H*-имидазо[4,5-*b*]порфиринат цинка(II) образует координационные полимеры за счет координации атома азота пиридинового цикла одной молекулы имидазопорфирина к центральному атому цинка соседней молекулы. В растворах этого комплекса в хлороформе и толуоле супрамолекулярная ассоциация сохраняется.

4. Разработаны методики иммобилизации имидазо[4,5-*b*]порфиринов на гидратированные оксиды титана и циркония и получен широкий набор мезопористых гибридных материалов для применения в катализе.

5. Показано, что 5,10,15,20-тетраарилимидазо[4,5-*b*]порфирины и их комплексы индия(III) являются более активными катализаторами селективного фотоокисления сульфидов до сульфоксидов кислородом воздуха, чем мезо-тетраарилзамещенные порфирины, не содержащие имидазольного цикла. Эффективность катализатора сохраняется и после его иммобилизации на мезопористый оксид титана.

6. Разработана регенерируемая каталитическая система, содержащая привитый имидазо[4,5-*b*]порфиринат марганца(III), для селективного окисления сульфидов до сульфоксидов в атмосфере кислорода в присутствии изобутиральдегида.

Список литературы

- (1) Zhu, M.; Zhang, H.; Schmidt, E.; Jayawickramarajah, J. Covalent and Non-Covalent Porphyrin-DNA Conjugates. In *Handbook of Porphyrin Science*; 2016; pp 51–81.
- (2) Berg, K.; Selbo, K. Photochemical Internalization – A Technology for Intracellular Drug Delivery : The Bleomycin Case. *Photodyn. Med. From Bench to Clin.* **2016**, 181–196.
- (3) Tkachenko, N. V.; Efimov, A.; Lemmetyinen, H. Porphyrin-Based Donor–Acceptor Dyads — Engineering the Linker and Tuning the Photoinduced Electron Transfer. In *Handbook of Porphyrin Science*; 2016; pp 121–171.
- (4) Mazur, U.; Hips, K. W.; Eskelsen, J. R.; Adinehnia, M. Functional Porphyrin Nanostructures for Molecular Electronics: Structural, Mechanical, and Electronic Properties of Self-Assembled Ionic Metal-Free Porphyrins. In *Handbook of Porphyrin Science*; 2016; pp 69–103.
- (5) Simões, M. M. Q.; Pires, S. M. G.; Neves, M. G. P. M. S.; Cavaleiro, J. A. S. Oxidative Transformations of Organic Compounds Mediated by Metalloporphyrins as Catalysts. In *Handbook of Porphyrin Science*; 2016; pp 197–306.
- (6) Johnson, J. A.; Zhang, J. Porphyrinic Metal-Organic Frameworks as Single-Site Heterogeneous Catalysts. In *Handbook of Porphyrin Science*; 2016; pp 129–196.
- (7) Richeter, S.; Hadj-Aïssa, A.; Taffin, C.; van der Lee, A.; Leclercq, D. Synthesis and Structural Characterisation of the First N-Heterocyclic Carbene Ligand Fused to a Porphyrin. *Chem. Commun.* **2007**, No. 21, 2148–2150.
- (8) Lefebvre, J.-F. F.; Leclercq, D.; Gisselbrecht, J.-P. P.; Richeter, S. Synthesis, Characterization, and Electronic Properties of Metalloporphyrins Annulated to Exocyclic Imidazole and Imidazolium Rings. *European J. Org. Chem.* **2010**, 2010 (10), 1912–1920.
- (9) Crossley, M. J.; King, L. G.; Newsom, I. A.; Sheehan, C. S. Investigation of a “reverse” Approach to Extended Porphyrin Systems. Synthesis of a 2,3-Diaminoporphyrin and Its Reactions with α -Diones. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1996**, No. 22, 2675–2684.
- (10) Baldwin, J. E.; DeBernardis, J. F. Efficient Peripheral Functionalization of Capped Porphyrins. *J. Org. Chem.* **1977**, 42 (24), 3986–3987.
- (11) Crossley, M. J.; King, L. G. Novel Heterocyclic Systems from Selective Oxidation at the β -Pyrrolic Position of Porphyrins. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, No. 14, 920–922.
- (12) Promarak, V.; Burn, P. L. A New Synthetic Approach to Porphyrin- α -Diones and a -2,3,12,13-Tetraone: Building Blocks for Laterally Conjugated Porphyrin Arrays. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2001**, No. 1, 14–20.
- (13) Crossley, M. J.; Thordarson, P. Assignment of Stereochemistry of Facially Protected Bis-Porphyrins by Use of a “Molecular Ruler.” *Angew. Chemie Int. Ed.* **2002**, 41 (10), 1709–1712.
- (14) Thordarson, P.; Marquis, A.; Crossley, M. J. The Synthesis and Studies towards the Self-Replication of Bis(capped Porphyrins). *Org. Biomol. Chem.* **2003**, 1, 1216–1225.
- (15) Eu, S.; Hayashi, S.; Umeyama, T.; Matano, Y.; Araki, Y.; Imahori, H. Quinoxaline-Fused Porphyrins for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112 (11), 4396–4405.
- (16) Crossley, M. J.; Govenlock, L. J.; Prashar, J. K. Synthesis of Porphyrin-2,3,12,13- and -2,3,7,8-

Tetraones: Building Blocks for the Synthesis of Extended Porphyrin Arrays. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.***1995**, 39 (23), 2379.

- (17) Crossley, M.; Burn, P.; Langford, S. A New Method for the Synthesis of Porphyrin- α -Diones That Is Applicable to the Synthesis of Trans-Annular Extended Porphyrin Systems. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.***1991**, 2 (21), 1567–1568.
- (18) Beavington, R.; Rees, P. A.; Burn, P. L. A Study on the Oxidation of 2-Hydroxyporphyrins to Porphyrin- α -Diones. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1***1998**, No. 17, 2847–2852.
- (19) Beavington, R.; Burn, P. L. Bis-Porphyrin Arrays. Part 1. The Synthesis of Meso-Halophenyl Porphyrin- α -Diones. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1***1999**, No. 5, 583–592.
- (20) Zhang, W.; Wicks, M. N.; Burn, P. L. Regiospecific β -Functionalization of Free-Base Porphyrins by Pseudohalogen. *Org. Biomol. Chem.***2008**, 6 (5), 879.
- (21) Wicks, M. N.; Burn, P. L. A Short Route to Chlorin- α -Diones. *J. Porphyr. Phthalocyanines***2005**, 9, 444–450.
- (22) Starnes, S. D.; Arungundram, S.; Saunders, C. H. Anion Sensors Based on B, β '-disubstituted Porphyrin Derivatives. *Tetrahedron Lett.***2002**, 43, 7785–7788.
- (23) Daniell, H. W.; Williams, S. C.; Jenkins, H. A.; Brückner, C. Oxidation of Meso-Tetraphenyl-2,3-Dihydroxychlorin: Simplified Synthesis of B, β '-Dioxochlorins. *Tetrahedron Lett.***2003**, 44 (21), 4045–4049.
- (24) Wojaczyński, J.; Latos-Grażyński, L.; Głowiak, T. Characterization of High-Spin and Low-Spin Iron(III) Quinoxalinotetraphenylporphyrin. *Inorg. Chem.***1997**, 36 (27), 6299–6306.
- (25) Crossley, M. J.; Burn, P. L.; Chew, S. S.; Cuttance, F. B.; Newsom, I. A. Regiospecific Introduction of Four Substituents to Porphyrin Systems at Antipodal Pyrrolic Positions. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.***1991**, No. 21, 1564.
- (26) Spence, J. D.; Rios, A. C.; Frost, M. A.; McCutcheon, C. M.; Cox, C. D.; Chavez, S.; Fernandez, R.; Gherman, B. F. Syntheses, Thermal Reactivities, and Computational Studies of Aryl-Fused Quinoxalenediynes: Effect of Extended Benzannulation on Bergman Cyclization Energetics. *J. Org. Chem.***2012**, 77 (22), 10329–10339.
- (27) Kadish, K. M.; E, W.; Santic, P. J.; Ou, Z.; Shao, J.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S.; Govenlock, L. J.; McDonald, J. A.; Try, A. C.; Cai, Z.-L.; Reimers, J. R.; Crossley, M. J. Quinoxalino[2,3-B]porphyrins Behave as π -Expanded Porphyrins upon One-Electron Reduction: Broad Control of the Degree of Delocalization through Substitution at the Macrocyclic Periphery. *J. Phys. Chem. B***2007**, 111 (30), 8762–8774.
- (28) Wang, L.; Qiao, Z.; Gao, C.; Liu, J.; Zhang, Z.-G.; Li, X.; Li, Y.; Wang, H. End-Capping Effect of Quinoxalino[2,3-B]porphyrin on Donor–Acceptor Copolymer and Improved Performance of Polymer Solar Cells. *Macromolecules***2016**, 49 (10), 3723–3732.
- (29) Shi, S.; Wang, X.; Sun, Y.; Chen, S.; Li, X.; Li, Y.; Wang, H. Porphyrin-Containing D- π -A Conjugated Polymer with Absorption over the Entire Spectrum of Visible Light and Its Applications in Solar Cells. *J. Mater. Chem.***2012**, 22 (22), 11006.
- (30) Crossley, M. J.; Try, A. C.; Walton, R. Synthesis of Accurate Distance Models of the Primary Donor - Primary Acceptor Pair of Bacterial Photosynthetic Reaction Centres. *Tetrahedron Lett.***1996**, 37 (37), 6807–6810.

- (31) Crossley, M. J.; Santic, P. J.; Hutchison, J. A.; Ghiggino, K. P. Chemical Models for Aspects of the Photosynthetic Reaction Centre: Synthesis and Photophysical Properties of Tris- and Tetrakis-Porphyrins That Resemble the Arrangement of Chromophores in the Natural System. *Org. Biomol. Chem.***2005**, *3* (5), 852.
- (32) Imahori, H.; Iijima, H.; Hayashi, H.; Toude, Y.; Umeyama, T.; Matano, Y.; Ito, S. Bisquinoxaline-Fused Porphyrins for Dye-Sensitized Solar Cells. *ChemSusChem***2011**, *4* (6), 797–805.
- (33) Starnes, S. D.; Rudkevich, D. M.; Rebek, J. A Cavitand–Porphyrin Hybrid. *Org. Lett.***2000**, *2* (14), 1995–1998.
- (34) Starnes, S. D.; Rudkevich, D. M.; Rebek, J. Cavitand–Porphyrins. *J. Am. Chem. Soc.***2001**, *123* (20), 4659–4669.
- (35) Reek, J. N. H.; Rowan, A. E.; Crossley, M. J.; Nolte, R. J. M. Synthesis and Photophysical Properties of Porphyrin-Functionalized Molecular Clips. *J. Org. Chem.***1999**, *64* (18), 6653–6663.
- (36) Duggan, S. A.; Fallon, G.; Langford, S. J.; Lau, V. L.; Satchell, J. F.; Paddon-Row, M. N. Crown-Linked Porphyrin Systems. *J. Org. Chem.***2001**, *66* (12), 4419–4426.
- (37) Crossley, M. J.; Johnston, L. a. Laterally-Extended Porphyrin Systems Incorporating a Switchable Unit. *Chem. Commun.***2002**, *2002* (10), 1122–1123.
- (38) Head, N. J.; Thomas, J.; Shephard, M. J.; Paddon-Row, M. N.; Bell, T. D. M.; Cabral, N. M.; Ghiggino, K. P. Synthesis and Photophysical Studies of a Porphyrin-Viologen Dyad Covalently Linked by a Flexible Seven-Atom Chain. *J. Photochem. Photobiol. a-Chemistry***2000**, *133* (1–2), 105–114.
- (39) Kira, A.; Matsubara, Y.; Iijima, H.; Umeyama, T.; Matano, Y.; Ito, S.; Niemi, M.; Tkachenko, N. V.; Lemmetyinen, H.; Imahori, H. Effects of π -Elongation and the Fused Position of Quinoxaline-Fused Porphyrins as Sensitizers in Dye-Sensitized Solar Cells on Optical, Electrochemical, and Photovoltaic Properties. *J. Phys. Chem. C***2010**, *114* (25), 11293–11304.
- (40) Sessler, J. L.; Brown, C. T.; O'Connor, D.; Springs, S. L.; Wang, R.; Sathiosatham, M.; Hirose, T. A Rigid Chlorin-Naphthalene Diimide Conjugate. A Possible New Noncovalent Electron Transfer Model System. *J. Org. Chem.***1998**, *63* (21), 7370–7374.
- (41) Vannelli, T. A.; Karpishin, T. B. Neocuproine-Extended Porphyrin Coordination Complexes. *Inorg. Chem.***1999**, *38* (10), 2246–2247.
- (42) Vannelli, T. A.; Karpishin, T. B. Neocuproine-Extended Porphyrin Coordination Complexes. 2. Spectroscopic Properties of the Metalloporphyrin Derivatives and Investigations into the HOMO Ordering. *Inorg. Chem.***2000**, *39* (2), 340–347.
- (43) Lin, R.-S.; Li, M.-R.; Liu, Y.-H.; Peng, S.-M.; Liu, S.-T. Bimetallic Complexes of Porphyrinphenanthroline: Preparation and Catalytic Activities. *Inorganica Chim. Acta***2010**, *363* (13), 3523–3529.
- (44) Matlachowski, C.; Schwalbe, M. Synthesis and Characterization of Mono- and Dinuclear Phenanthroline-Extended Tetramesitylporphyrin Complexes as Well as UV-Vis and EPR Studies on Their One-Electron Reduced Species. *Dalton Trans.***2013**, *42* (10), 3490–3503.
- (45) Crossley, M. J.; Prashar, J. K. Thiophene-Appended Porphyrin Systems. *Tetrahedron Lett.***1997**, *38* (38), 6751–6754.

- (46) Ghiggino, K. P.; Hutchison, J. a.; Islan, D.-M. S.; Araki, Y.; Ito, O.; Langford, S. J.; Lau, V.-L.; Takezaki, M. Metal Ion Dependent Fluorescence Quenching in a Crown Ether Bridged Porphyrin-Fullerene Dyad. *Photochem. Photobiol. Sci.***2006**, 5 (12), 1150–1153.
- (47) Reek, J.; Rowan, A.; Gelder, R.; Beurskens, P.; Crossley, M.; Feyter, S.; Schryver, F.; Nolte, R. Novel Cleft-Containing Porphyrins as Models for Studying Electron Transfer Processes. *Angew. Chemie Int. Ed. English***1997**, 36 (4), 361–363.
- (48) Reek, J. N. H.; Elemans, J. a. a. W.; Nolte, R. J. M. Synthesis, Conformational Analysis, and Binding Properties of Molecular Clips with Two Different Side Walls. *J. Org. Chem.***1997**, 62 (7), 2234–2243.
- (49) Banerji, N.; Bhosale, S. V.; Petkova, I.; Langford, S. J.; Vauthey, E. Ultrafast Excited-State Dynamics of Strongly Coupled Porphyrin/core-Substituted-Naphthalenediimide Dyads. *Phys. Chem. Chem. Phys.***2011**, 13 (3), 1019–1029.
- (50) Jia, H.; Schmid, B.; Liu, S. X.; Jaggi, M.; Monbaron, P.; Bhosale, S. V.; Rivadehi, S.; Langford, S. J.; Sanguinet, L.; Levillain, E.; El-Khouly, M. E.; Morita, Y.; Fukuzumi, S.; Decurtins, S. Tetrathiafulvalene-Fused Porphyrins via Quinoxaline Linkers: Symmetric and Asymmetric Donor-Acceptor Systems. *ChemPhysChem***2012**, 13 (14), 3370–3382.
- (51) Wan, Z.; Jia, C.; Zhang, J.; Yao, X.; Shi, Y. Highly Conjugated Donor–acceptor Dyad Based on Tetrathiafulvalene Covalently Attached to Porphyrin Unit. *Dye. Pigment.***2012**, 93 (1–3), 1456–1462.
- (52) Antolovich, M.; Oliver, A. M.; Paddon-Row, M. N. The Synthesis of Bichromophoric Rigid Norbornylogous Systems Containing the Porphyrin Group as One of the Chromophores. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 Phys. Org. Chem.***1989**, No. 7, 783–789.
- (53) Jolliffe, K. A.; Langford, S. J.; Oliver, A. M.; Shephard, M. J.; Paddon-Row, M. N. A New Class of Giant Tetrads for Studying Aspects of Long-Range Intramolecular Electron Transfer Processes: Synthesis and Computational Studies. *Chem. Eur. J.***1999**, 5 (9), 2518–2530.
- (54) Ranasinghe, M. G.; Oliver, A. M.; Rothenfluh, D. F.; Salek, A.; Paddon-Row, M. N. A Synthetic Strategy for the Construction of a Novel Series of Buckminsterfullerene (C60) Ball-and-Chain Molecules Containing the Porphyrin Chromophore. *Tetrahedron Lett.***1996**, 37 (27), 4797–4800.
- (55) Sendt, K.; Johnston, L. A.; Hough, W. A.; Crossley, M. J.; Hush, N. S.; Reimers, J. R. Switchable Electronic Coupling in Model Oligoporphyrin Molecular Wires Examined through the Measurement and Assignment of Electronic Absorption Spectra. *J. Am. Chem. Soc.***2002**, 124 (31), 9299–9309.
- (56) Crossley, M. J.; Burn, P. L.; Langford, S. J.; Prashar, J. K. Porphyrins with Appended Phenanthroline Units: A Means by Which Porphyrin π -Systems Can Be Connected to an External Redox Centre. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.***1995**, 4 (18), 1921–1923.
- (57) Frey, J.; Dobbs, W.; Heitz, V.; Sauvage, J. P. A 1,10-Phenanthroline-Containing Ring Connected to a Porphyrin by a Rigid Aromatic Spacer and Its Copper-Complexed Pseudorotaxane. *Eur. J. Inorg. Chem.***2007**, 3 (17), 2416–2419.
- (58) Gulyas, P. T.; Langford, S. J.; Lokan, N. R.; Ranasinghe, M. G.; Paddon-Row, M. N. Convenient Synthetic Route to Rigid Donor–{Bridge}–Acceptor Systems Involving Porphyrin and Phenanthroline Annulation of Norbornylogous Bridges via 2,3-Norbornanediones. *J. Org. Chem.***1997**, 62 (10), 3038–3039.

- (59) Warrener, R. N.; Johnston, M. R.; Gunter, M. J. Preparation of New Porphyrin Blocks and Their Application to the Synthesis of Spacer and Cavity Ribbon Structures. *Synlett***1998**, 1998 (6), 593–595.
- (60) Warrener, R. N.; Schultz, A. C.; Johnston, M. R.; Gunter, M. J. New Porphyrin 4 π -Cycloaddition Reagents and Their Use in the Preparation of Porphyrin-(Rigid Spacer)- 1,10-Phenanthrolines in Which Geometric “Tuning” of the Chromophores Is a Feature. *J. Org. Chem.***1999**, 64 (12), 4218–4219.
- (61) Johnston, M. R.; Gunter, M. J.; Warrener, R. N. A Building BLOCK Approach to Bis-Porphyrin Cavity Systems with Convergent and Divergent Wall Orientations. *Tetrahedron***2002**, 58 (17), 3445–3451.
- (62) Warrener, R. N.; Sun, H.; Johnston, M. R. Position-Addressable Nano-Scaffolds. II. The Introduction of One, Two, or Three Addressable Succinimide Linkage Points onto the Under-Surface of “Southern” Cavity Bis-Porphyrins. *Aust. J. Chem.***2003**, 56 (4), 269.
- (63) Singh, D. K.; Nath, M. Ambient Temperature Synthesis of B, β '-Fused nickel(II) pyrrolo[1,2-A]pyrazinoporphyrins via a DBSA-Catalyzed Pictet–Spengler Approach. *Org. Biomol. Chem.***2015**, 13 (13), 1836–1845.
- (64) E, W.; Kadish, K. M.; Santic, P. J.; Khoury, T.; Govenlock, L. J.; Ou, Z.; Shao, J.; Ohkubo, K.; Reimers, J. R.; Fukuzumi, S.; Crossley, M. J. Control of the Orbital Delocalization and Implications for Molecular Rectification in the Radical Anions of Porphyrins with Coplanar 90 Degrees and 180 Degrees Beta,beta'-fused Extensions. *J. Phys. Chem. A***2008**, 112 (3), 556–570.
- (65) Collin, J. P.; Durola, F.; Frey, J.; Heitz, V.; Reviriego, F.; Sauvage, J. P.; Trolez, Y.; Rissanen, K. Templated Synthesis of Cyclic [4]rotaxanes Consisting of Two Stiff Rods Threaded through Two Bis-Macrocycles with a Large and Rigid Central Plate as Spacer. *J. Am. Chem. Soc.***2010**, 132 (19), 6840–6850.
- (66) Khoury, T.; Crossley, M. J. A Strategy for the Stepwise Ring Annulation of All Four Pyrrolic Rings of a Porphyrin. *Chem. Commun.***2007**, No. 46, 4851.
- (67) Khoury, T.; Crossley, M. J. Expansion of the Porphyrin Pi-System: Stepwise Annelation of Porphyrin Beta,beta'-Pyrrolic Faces Leading to Trisquinoxalinoporphyrin. *New J. Chem.***2009**, 33 (5), 1076–1086.
- (68) Sharma, S.; Nath, M. Synthesis and Spectroscopic Properties of Meso-Substituted Quinoxalinoporphyrins. *New J. Chem.***2011**, 35 (8), 1630.
- (69) Mandoj, F.; Nardis, S.; Pudi, R.; Lvova, L.; Fronczek, F. R.; Smith, K. M.; Prodi, L.; Genovese, D.; Paolesse, R. β -Pyrazino-Fused Tetrarylporphyrins. *Dyes Pigm.***2013**, 99 (1), 136–143.
- (70) Akita, M.; Hiroto, S.; Shinokubo, H. Oxidative Annulation of β -Aminoporphyrins into Pyrazine-Fused Diporphyrins. *Angew. Chemie Int. Ed.***2012**, 51 (12), 2894–2897.
- (71) Bruhn, T.; Witterauf, F.; Götz, D. C. G.; Grimmer, C. T.; Würtemberger, M.; Radius, U.; Bringmann, G. C,C- and N,C-Coupled Dimers of 2-Aminotetraphenylporphyrins: Regiocontrolled Synthesis, Spectroscopic Properties, and Quantum-Chemical Calculations. *Chem. - A Eur. J.***2014**, 20 (14), 3998–4006.
- (72) Ito, S.; Hiroto, S.; Lee, S.; Son, M.; Hisaki, I.; Yoshida, T.; Kim, D.; Kobayashi, N.; Shinokubo, H. Synthesis of Highly Twisted and Fully π -Conjugated Porphyrinic Oligomers. *J. Am. Chem.*

*Soc.***2015**, *137* (1), 142–145.

- (73) Crossley, M. J.; Burn, P. L. Rigid, Laterally-Bridged Bis-Porphyrin Systems Maxwell. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.***1987**, 39.
- (74) Beavington, R.; Burn, P. L. Bis-Porphyrin Arrays. Part 2. The Synthesis of Asymmetrically Substituted Bis-Porphyrins. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **12000**, No. November 1999, 605–609.
- (75) Beavington, R.; Burn, P. L. Bis-Porphyrin Arrays. Part 3. The Synthesis of Model Bis-Porphyrin Dimers and an Electrochemical Study. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **12000**, No. 8, 1231–1240.
- (76) Crossley, M. J.; Burn, P. L. An Approach to Porphyrin-Based Molecular Wires: Synthesis of a Bis(porphyrin)tetraone and Its Conversion to a Linearly Conjugated Tetrakisporphyrin System. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.***1991**, 8 (21), 1569.
- (77) Reimers, J. R.; Lü, T. X.; Crossley, M. J.; Hush, N. S. Molecular Electronic Properties of Fused Rigid Porphyrin-Oligomer Molecular Wires. *Chem. Phys. Lett.***1996**, *256* (4), 353–359.
- (78) Sintic, P. J.; E, W.; Ou, Z.; Shao, J.; McDonald, J. A.; Cai, Z. L.; Kadish, K. M.; Crossley, M. J.; Reimers, J. R. Control of the Site and Potential of Reduction and Oxidation Processes in Pi-Expanded Quinoxalino porphyrins. *Phys Chem Chem Phys***2008**, *10* (4), 515–527.
- (79) Crossley, M. J.; Sintic, P. J.; Walton, R.; Reimers, J. R. Synthesis and Physical Properties of Biquinoxalinylyl Bridged Bis-Porphyrins: Models for Aspects of Photosynthetic Reaction Centres. *Org. Biomol. Chem.***2003**, *1* (15), 2777–2787.
- (80) Norrehed, S.; Polavarapu, P.; Yang, W.; Gogoll, A.; Grennberg, H. Conformational Restriction of Flexible Molecules in Solution by a Semirigid Bis-Porphyrin Molecular Tweezer. *Tetrahedron***2013**, *69* (34), 7131–7138.
- (81) Atkinson, E. J.; Oliver, A. M.; Paddon-Row, M. N. Synthesis of Totally Rigid Covalently-Linked Bis-Porphyrin Systems for Studying Long-Range Electron-Transfer and Energy- Transfer Processes. *Tetrahedron Lett.***1993**, *34* (38), 6147–6150.
- (82) Benzimidazole. *Org. Synth.***1939**, *19* (September), 12.
- (83) Lo, M.; Lefebvre, J.-F.; Leclercq, D.; van der Lee, A.; Richeter, S. Stepwise Fusion of Porphyrin B, β '-pyrrolic Positions to Imidazole Rings. *Org. Lett.***2011**, *13* (12), 3110–3113.
- (84) Rubio-Magnieto, J.; Di Meo, F.; Lo, M.; Delcourt, C.; Clément, S.; Norman, P.; Richeter, S.; Linares, M.; Surin, M. Binding Modes of a Core-Extended Metalloporphyrin to Human Telomeric DNA G-Quadruplexes. *Org. Biomol. Chem.***2015**, *13* (8), 2453–2463.
- (85) Abdelhameed, M.; Karsenti, P. L.; Langlois, A.; Lefebvre, J. F.; Richeter, S.; Ruppert, R.; Harvey, P. D. Unexpected Drastic Decrease in the Excited-State Electronic Communication between Porphyrin Chromophores Covalently Linked by a palladium(II) Bridge. *Chem. - A Eur. J.***2014**, *20* (40), 12988–13001.
- (86) Longevial, J. F.; Langlois, A.; Buisson, A.; Devillers, C. H.; Clément, S.; Van Der Lee, A.; Harvey, P. D.; Richeter, S. Synthesis, Characterization, and Electronic Properties of Porphyrins Conjugated with N-Heterocyclic Carbene (NHC)-Gold(I) Complexes. *Organometallics***2016**, *35* (5), 663–672.
- (87) Lefebvre, J. F.; Lo, M.; Gisselbrecht, J. P.; Coulembier, O.; Clément, S.; Richeter, S. Porphyrins Fused to N-Heterocyclic Carbenes (NHCs): Modulation of the Electronic and Catalytic Properties

of NHCs by the Central Metal of the Porphyrin. *Chem. - A Eur. J.***2013**, *19* (46), 15652–15660.

- (88) Lefebvre, J.-F.; Longevial, J.-F.; Molvinger, K.; Clément, S.; Richeter, S. Porphyrins Fused to N-Heterocyclic Carbene Palladium Complexes as Tunable Precatalysts in Mizoroki–Heck Reactions: How the Porphyrin Can Modulate the Apparent Catalytic Activity? *Comptes Rendus Chim.***2016**, *19* (1–2), 94–102.
- (89) Lefebvre, J.-F.; Lo, M.; Leclercq, D.; Richeter, S. N-Heterocyclic Carbene (NHC) Ligands Annulated to Free-Base Porphyrins: Modulation of the Electronic Properties of the NHC upon Protonation or Metallation of the Porphyrin. *Chem. Commun. (Camb)***2011**, *47* (10), 2976–2978.
- (90) Crossley, M.; McDonald, J. Fused Porphyrin-Imidazole Systems: New Building Blocks for Synthesis of Porphyrin Arrays. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1999**, 2429–2431.
- (91) Radziszewski, B. Ueber Die Constitution Des Lophins Und Verwandter Verbindungen. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft***1882**, *15* (2), 1493–1496.
- (92) Reaction, R. Radziszewski Reaction. *Compr. Org. Name React. Reagents***2010**, 2293–2297.
- (93) Kashiwagi, Y.; Ohkubo, K.; McDonald, J. A.; Blake, I. M.; Crossley, M. J.; Araki, Y.; Ito, O.; Imahori, H.; Fukuzumi, S. Long-Lived Charge-Separated State Produced by Photoinduced Electron Transfer in a Zinc Imidazoporphyrin-C(60) Dyad. *Org. Lett.***2003**, *5* (15), 2719–2721.
- (94) Yu, M.; Wang, S.; Feng, K.; Khoury, T.; Crossley, M. J.; Yang, F.; Zhang, J.; Tung, C.; Wu, L. Photoinduced Electron Transfer and Charge-Recombination in 2-Ureido-4[1 H]-Pyrimidinone Quadruple Hydrogen-Bonded Porphyrin–Fullerene Assemblies. *J. Phys. Chem. C***2011**, *115* (47), 23634–23641.
- (95) Gaynor, S. P.; Gunter, M. J.; Johnston, M. R.; Warrenner, R. N. Probing the Dimensions of Semi-Rigid Inner Functionalised U-Shaped Bis-Porphyrin Cavities. *Org. Biomol. Chem.***2006**, *4* (11), 2253–2266.
- (96) Crossley, M. J.; Thordarson, P.; Wu, R. A.-S. Efficient Formation of Lipophilic dihydroxotin(IV) Porphyrins and Bis-Porphyrins. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2001**, *39* (18), 2294–2302.
- (97) Curiel, D.; Ohkubo, K.; Reimers, J. R.; Fukuzumi, S.; Crossley, M. J. Photoinduced Electron Transfer in a B, β '-Pyrrolic Fused Ferrocene–(zinc Porphyrin)–fullerene. *Phys. Chem. Chem. Phys.***2007**, *9* (38), 5260.
- (98) Hayashi, H.; Touchy, A. S.; Kinjo, Y.; Kurotobi, K.; Toude, Y.; Ito, S.; Saarenpää, H.; Tkachenko, N. V.; Lemmetyinen, H.; Imahori, H. Triarylamine-Substituted Imidazole- and Quinoxaline-Fused Push-Pull Porphyrins for Dye-Sensitized Solar Cells. *ChemSusChem***2013**, *6* (3), 508–517.
- (99) Lee, S.-H.; Larsen, A. G.; Ohkubo, K.; Cai, Z.-L.; Reimers, J. R.; Fukuzumi, S.; Crossley, M. J. Long-Lived Long-Distance Photochemically Induced Spin-Polarized Charge Separation in B, β '-Pyrrolic Fused Ferrocene-Porphyrin-Fullerene Systems. *Chem. Sci.***2012**, *3* (1), 257–269.
- (100) Brown, R. F. C.; Perlmutter, P.; Tope, H. K. The Synthesis and Attempted Ring Closure of Ethyl 3-(Aminomethyl)-7,8,12,13,17,18-Hexaethylporphyrin-2-Carboxylate. *Aust. J. Chem.***1995**, *48* (8), 1447–1452.
- (101) Jaquinod, L.; Gros, C.; Olmstead, M. M.; Antolovich, M.; Smith, K. M. First Syntheses of Fused Pyrroloporphyrins. *Chem. Commun.***1996**, No. 12, 1475–1476.
- (102) Gros, C. P.; Jaquinod, L.; Khoury, R. G.; Olmstead, M. M.; Smith, K. M. Approaches to Beta-

Fused Porphyrinoporphyryns: Pyrrolo- and Dipyrromethanoporphyryns. *J. Porphyr. Phthalocyanines***1997**, 1 (2), 201–212.

- (103) Krattinger, B.; Nurco, D. J.; Smith, K. M. Novel Synthesis and New Chemistry of Naphthochlorins. *Chem. Commun.***1998**, No. 7, 757–758.
- (104) Silva, A. M. G.; Faustino, M. A. F.; Tomé, A. C.; Neves, M. G. P. M. S.; Silva, A. M. S.; Cavaleiro, J. A. S. A Novel Approach to the Synthesis of Mono- and Dipyrroloporphyryns. *J. Chem. Soc. Perkin* **12001**, No. 21, 2752–2753.
- (105) Tan, K.; Jaquinod, L.; Paolesse, R.; Nardis, S.; Di Natale, C.; Di Carlo, A.; Prodi, L.; Montalti, M.; Zaccheroni, N.; Smith, K. M. Synthesis and Characterization of β -Fused Porphyrin-BODIPY® Dyads. *Tetrahedron***2004**, 60 (5), 1099–1106.
- (106) Knapp, S.; Vasudevan, J.; Emge, T. J.; Arison, B. H.; Potenza, J. A.; Schugar, H. J. A Tethered Porphyrin Dimer with π Overlap of a Single Pyrrole Ring. *Angew. Chemie - Int. Ed.***1998**, 37 (17), 2368–2370.
- (107) Vicente, M. G. H.; Jaquinod, L.; Khoury, R. G.; Madrona, A. Y.; Smith, K. M. Synthesis and Chemistry of New Benzoporphyrins. *Tetrahedron Lett.***1999**, 40 (50), 8763–8766.
- (108) Liu, W.; Fronczek, F. R.; Vicente, M. G. H.; Smith, K. M. Diels–Alder Reactions of pyrrolo[3,4-B]porphyryns. *Tetrahedron Lett.***2005**, 46 (43), 7321–7324.
- (109) Carvalho, C. M. B.; Santos, S. M.; Neves, M. G. P. M. S.; Tomé, A. C.; Silva, A. M. S.; Rocha, J.; Cavaleiro, J. A. S. Meso-Tetraphenylbenzoporphyrin-22,23-Dicarboxylic Anhydride: A Platform to Benzoporphyrin Derivatives. *J. Org. Chem.***2013**, 78 (13), 6622–6631.
- (110) Carvalho, C. M. B.; Neves, M. G. P. M. S.; Tomé, A. C.; Paz, F. a A.; Silva, A. M. S.; Cavaleiro, J. A. S. 1,3-Dioxopyrrolo[3,4- B]Porphyrins: Synthesis and Chemistry. *Org. Lett.***2011**, 13 (1), 130–133.
- (111) Alonso, C. M. A.; Neves, M. G. P. M. S.; Tomé, A. C.; Silva, A. M. S.; Cavaleiro, J. A. S. Reaction of (2-Amino-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)nickel(II) with Quinones. *Tetrahedron***2005**, 61 (50), 11866–11872.
- (112) Alonso, C. M. A.; Neves, M. G. P. M. S.; Silva, A. M. S.; Cavaleiro, J. S.; Hombrecher, H. K. Reaction of β -Amino-Meso-Tetraphenylporphyrin with α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds: An Approach to Fused Pyridinoporphyryns. *Tetrahedron Lett.***1997**, 38 (15), 2757–2758.
- (113) Alonso, C. M. A.; Serra, V. I. V.; Neves, M. G. P. M. S.; Tomé, A. C.; Silva, A. M. S.; Paz, F. A. A.; Cavaleiro, J. A. S. An Easy Synthetic Approach to Pyridoporphyryns by Domino Reactions. *Org. Lett.***2007**, 9 (12), 2305–2308.
- (114) Alonso, C. M. .; Neves, M. G. P. M. .; Tomé, A. C.; Silva, A. M. .; Cavaleiro, J. A. . Hetero-Diels–Alder Reactions of β -Imino-Meso-Tetraphenylporphyrin Derivatives: A New Approach to pyrido[2,3-B]porphyryns. *Tetrahedron Lett.***2001**, 42 (47), 8307–8309.
- (115) Alonso, C. M. A.; Neves, M. G. P. M. S.; Tomé, A. C.; Silva, A. M. S.; Cavaleiro, J. A. S. With α , β -Unsaturated Acyl Chlorides : Synthesis of 2-Pyridone-Fused Porphyrin Derivatives. *J.Mex.Chem.Soc.***2006**, 50 (3), 100–105.
- (116) Silva, A.; Castro, B.; Rangel, M.; Silva, A.; Brandão, P.; Felix, V.; Cavaleiro, J. Microwave-Enhanced Synthesis of Novel Pyridinone-Fused Porphyrins. *Synlett***2009**, 2009 (6), 1009–1013.

- (117) Chaudhry, I. A.; Clezy, P. S. Chemistry of Pyrrolic Compounds. LI Porphyrins with Electron-Withdrawing Groups in the Same Pyrrolic Ring: Preparation of a Pyridazinoporphyrin. *Aust. J. Chem.***1982**, 35 (6), 1185–1201.
- (118) Prelog, V.; Wieland, P. Über Die Spaltung Der Tröger 'Schen Base in Optische Antipoden, Ein Beitrag Zur Stereochemie Des Dreiwertigen Stickstoffs. *Helv. Chim. Acta***1944**, 27 (1), 1127–1134.
- (119) Crossley, M. J.; Hambley, T. W.; Mackay, L. G.; Try, A. C.; Walton, R. Porphyrin Analogues of Tröger's Base: Large Chiral Cavities with a Bimetallic Binding Site. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.***1995**, No. 10, 1077–1079.
- (120) Brotherhood, P. R.; Wu, R. a-S.; Turner, P.; Crossley, M. J. Cavity Effect Amplification in the Recognition of Dicarboxylic Acids by Initial Ditopic H-Bond Formation Followed by Kinetic Trapping. *Chem. Commun. (Camb)***2007**, No. 3, 225–227.
- (121) Crossley, M. J.; Mackay, L. G.; Try, A. C. Enantioselective Recognition of Histidine and Lysine Esters by Porphyrin Chiral Clefts and Detection of Amino Acid Conformations in the Bound State. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.***1995**, No. 18, 1925.
- (122) Allen, P. R.; Reek, J. N. H.; Try, A. C.; Crossley, M. J. Resolution of a Porphyrin Analogue of Troger's Base by Making Use of Ligand Binding Affinity Differences of the Enantiomers. *Tetrahedron Asymmetry***1997**, 8 (8), 1161–1164.
- (123) Tatar, A.; Dolenský, B.; Dvořáková, H.; Král, V. Selective Formation of Either Tröger's Base or Spiro Tröger's Base Derivatives from [2-aminoporphyrinato(2-)]Nickel by Choice of Reaction Conditions. *Tetrahedron Lett.***2012**, 53 (45), 6015–6017.
- (124) Brotherhood, P. R.; Luck, I. J.; Blake, I. M.; Jensen, P.; Turner, P.; Crossley, M. J. Regioselective Reactivity of an Asymmetric Tetravalent Di[dihydroxotin(IV)] Bis-Porphyrin Host Driven by Hydrogen-Bond Templatation. *Chem. - A Eur. J.***2008**, 14 (35), 10967–10977.
- (125) Reek, J. N. H.; Crossley, M. J.; Reek, J. N. H.; Schenning, A. P. H. J.; Bosman, A. W.; Meijer, E. W. Templated Assembly of a Molecular Capsule. *Chem. Commun.***1998**, No. 1, 11–12.
- (126) Yang, L. L.; Li, X. F.; Hu, X. L.; Yu, X. Y. Simple and Efficient Synthesis of Pyrazole-Fused Porphyrins. *Tetrahedron Lett.***2016**, 57 (11), 1265–1267.
- (127) Lacerda, P. S. S.; Silva, A. M. G.; Tomé, A. C.; Neves, M. G. P. M. S.; Silva, A. M. S.; Cavaleiro, J. A. S.; Llamas-Saiz, A. L. [1,2,3]Triazolo[4,5-B]porphyrins: New Building Blocks for Porphyrinic Materials. *Angew. Chemie Int. Ed.***2006**, 45 (33), 5487–5491.
- (128) Yang, L. L.; Hu, X. L.; Tang, Z.-Q.; Li, X.-F. Synthesis of Tetrahydrothiophene and Thiophene Fused Porphyrin. *Chem. Lett.***2015**, 44 (2), 1515–1517.
- (129) Ono, N.; Hironaga, H.; Ono, K.; Kaneko, S.; Murashima, T.; Ueda, T.; Tsukamura, C.; Ogawa, T. A New Synthesis of Pyrroles and Porphyrins Fused with Aromatic Rings. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1***1996**, No. 5, 417.
- (130) Kräutler, B.; Sheehan, C. S.; Rieder, A. A Symmetrical Tetrasulfolenoporphyrin as Reactive Building Block. *Helv. Chim. Acta***2000**, 83 (3), 583–591.
- (131) Banala, S.; Wurst, K.; Krautler, B. Symmetrical Tetra-B"-Sulfoleno-Meso-Aryl-Porphyrins - Synthesis, Spectroscopy and Structural Characterization. *J. Porphyr. Phthalocyanines***2014**, 18 (1–2), 115–122.

- (132) Becher, J.; Brimert, T.; Jeppesen, J. O.; Pedersen, J. Z.; Zubarev, R.; Bjørnholm, T.; Reitzel, N.; Jensen, T. R.; Kjaer, K.; Levillain, E. Tetrathiafulvaleno-Annulated Porphyrins. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2001**, *40* (13), 2497–2500.
- (133) Nielsen, K. A.; Levillain, E.; Lynch, V. M.; Sessler, J. L.; Jeppesen, J. O. Tetrathiafulvalene Porphyrins. *Chem. - A Eur. J.* **2009**, *15* (2), 506–516.
- (134) Jana, A.; Gobeze, H. B.; Ishida, M.; Mori, T.; Ariga, K.; Hill, J. P.; D'Souza, F. Breaking Aggregation in a Tetrathiafulvalene-Fused Zinc Porphyrin by Metal-Ligand Coordination to Form a Donor-Acceptor Hybrid for Ultrafast Charge Separation and Charge Stabilization. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (1), 359–367.
- (135) Jana, A.; Ishida, M.; Kwak, K.; Sung, Y. M.; Kim, D. S.; Lynch, V. M.; Lee, D.; Kim, D.; Sessler, J. L. Comparative Electrochemical and Photophysical Studies of Tetrathiafulvalene-Annulated Porphyrins and Their Zn II Complexes: The Effect of Metalation and Structural Variation. *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19* (1), 338–349.
- (136) Lee, S. H.; Smith, K. M. Sulfolenoporphyrins: Synthons for Refunctionalization of Porphyrins. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46* (12), 2009–2013.
- (137) Li, H.; Jeppesen, J. O.; Levillain, E.; Becher, J. A Mono-TTF-Annulated Porphyrin as a Fluorescence Switch. *Chem. Commun. (Camb)*. **2003**, No. 7, 846–847.
- (138) Gunter, M. J.; Tang, H. Porphodimethylidenes from Porphyrin-Fused 3-Sulfolenes-Versatile Porphyrin Dienes for Cycloadditions. *Chem. Commun.* **1999**, No. 9, 803–804.
- (139) Gunter, M. J.; Tang, H.; Warren, R. N. Establishing a Library of Porphyrin Building Blocks for Superstructured Assemblies: Porphyrin Dienes and Dienophiles for Cycloaddition Reactions. *J. Porphyr. Phthalocyanines* **2002**, *6* (11), 673–684.
- (140) Rieder, A.; Krautler, B. Loading a Porphyrin with Fullerene Units. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (37), 9050–9051.
- (141) Banala, S.; Huber, R. G.; Müller, T.; Fichtel, M.; Liedl, K. R.; Kräutler, B. Porphyrin-LEGO®: Synthesis of a Hexafullereno-Diporphyrin Using Porphyrins Programmed for [4+2]-Cycloaddition. *Chem. Commun. (Camb)*. **2012**, *48* (36), 4359–4361.
- (142) Wagner, R. W.; Lawrence, D. S.; Lindsey, J. S. An Improved Synthesis of Tetramesitylporphyrin. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28* (27), 3069–3070.
- (143) Nielsen, C. B.; Krebs, F. C. Aspects of Investigating Scrambling in the Synthesis of Porphyrins: Different Analytical Methods. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46* (35), 5935–5939.
- (144) Lindsey, J. S.; Schreiman, I. C.; Hsu, H. C.; Kearney, P. C.; Marguerettaz, A. M. Rothmund and Adler-Longo Reactions Revisited: Synthesis of Tetraphenylporphyrins under Equilibrium Conditions. *J. Org. Chem.* **1987**, *52* (5), 827–836.
- (145) Kumar, R.; Yadav, P.; Kumar, A.; Sankar, M. Facile Synthesis and Electrochemical Studies of Diethoxyphosphorylphenyl-Substituted Porphyrin and Its Metal Complexes. *Chem. Lett.* **2015**, *44* (7), 914–916.
- (146) Boen, N. K.; Hillmyer, M. A. Selective and Mild Oxyfunctionalization of Model Polyolefins. *Macromolecules* **2003**, *36* (19), 7027–7034.
- (147) Geier, G. R.; Lindsey, J. S. Effects of Aldehyde or Dipyrromethane Substituents on the Reaction

- (148) Thies, S.; Bornholdt, C.; Köhler, F.; Sönnichsen, F. D.; Näther, C.; Tuczec, F.; Herges, R. Coordination-Induced Spin Crossover (CISCO) through Axial Bonding of Substituted Pyridines to Nickel–Porphyrins: S-Donor versus P-Acceptor Effects. *Chem. - A Eur. J.***2010**, 16 (33), 10074–10083.
- (149) Yu, L.; Muthukumar, K.; Sazanovich, I. V.; Kirmaier, C.; Hindin, E.; Diers, J. R.; Boyle, P. D.; Bocian, D. F.; Holten, D.; Lindsey, J. S. Excited-State Energy-Transfer Dynamics in Self-Assembled Triads Composed of Two Porphyrins and an Intervening Bis(dipyrrinato)metal Complex. *Inorg. Chem.***2003**, 42 (21), 6629–6647.
- (150) Patel, M. N.; Gandhi, D. S.; Parmar, P. A. Effect of Substituent of Terpyridines on the DNA-Interaction of Polypyridyl ruthenium(II) Complexes. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.***2011**, 84 (1), 243–248.
- (151) Collin, J. P.; Harriman, A.; Heitz, V.; Odobel, F.; Sauvage, J. P. Photoinduced Electron-Transfer and Energy-Transfer Processes Occurring within Porphyrin-Metal-Bisterpyridyl Conjugates. *J. Am. Chem. Soc.***1994**, 116 (13), 5679–5690.
- (152) Wada, F.; Hirayama, H.; Namiki, H.; Kikukawa, K.; Matsuda, T. New Applications of Crown Ethers. II. Synthesis of 4'-formylbenzocrown Ethers. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1980, pp 1473–1474.
- (153) Romieu, A.; Brossard, D.; Hamon, M.; Outaabout, H.; Portal, C.; Renard, P.-Y. Postsynthetic Derivatization of Fluorophores with α -Sulfo- β -Alanine Dipeptide Linker. Application to the Preparation of Water-Soluble Cyanine and Rhodamine Dyes. *Bioconjug. Chem.***2008**, 19 (1), 279–289.
- (154) Park, K. C.; Yoshino, K.; Tomiyasu, H. A High-Yield Synthesis of 4-Borono-DL-Phenylalanine. *Synthesis (Stuttg.)***1999**, 2041–2044.
- (155) Shi, B.; Boyle, R. W. Synthesis of Unsymmetrically Substituted Meso-Phenylporphyrins by Suzuki Cross Coupling Reactions. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1***2002**, No. 11, 1397–1400.
- (156) Hirao, T.; Masunaga, T.; Ohshiro, Y.; Agawa, T. A Novel Synthesis of Dialkyl Arenephosphonates. *Synthesis (Stuttg.)***1981**, 1981 (1), 56–57.
- (157) Morisue, M.; Haruta, N.; Kalita, D.; Kobuke, Y. Efficient Charge Injection from the S₂ Photoexcited State of Special-Pair Mimic Porphyrin Assemblies Anchored on a Titanium-Modified ITO Anode. *Chem. - A Eur. J.***2006**, 12 (31), 8123–8135.
- (158) Giraudeau, A.; Callot, H. J.; Jordan, J.; Ezhar, I.; Gross, M. Substituent Effects in the Electroreduction of Porphyrins and Metalloporphyrins. *J. Am. Chem. Soc.***1979**, 101 (14), 3857–3862.
- (159) Wyřębek, P.; Ostrowski, S. Synthesis of Some β -Nitro- Meso-Tetraphenylporphyrin Derivatives. *J. Porphyr. Phthalocyanines***2007**, 11 (11), 822–828.
- (160) Kooriyaden, F. R.; Sujatha, S.; Varghese, B.; Arunkumar, C. Synthesis of Electron-Deficient Fluorinated Porphyrins through Scrambling: Characterization and Quantitative Crystal Structure Analysis. *J. Fluor. Chem.***2015**, 170, 10–16.
- (161) Yang, S.; Sun, B.; Ou, Z.; Meng, D.; Lu, G.; Fang, Y.; Kadish, K. M. β -Nitro-Substituted Free-Base, iron(III) and manganese(III) Tetraarylporphyrins: Synthesis, Electrochemistry and Effect of the NO₂ Substituent on Spectra and Redox Potentials in Non-Aqueous Media. *J. Porphyr.*

- (162) Adler, A. D.; Longo, F. R.; Kampas, F.; Kim, J. On the Preparation of Metalloporphyrins. *J. Inorg. Nucl. Chem.***1970**, 32 (7), 2443–2445.
- (163) Bhatti, M.; Bhatti, W.; Mast, E. Preparation of Indium (III) Tetraphenylporphine Complexes. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.***1972**, 8 (2), 133–137.
- (164) Enakieva, Y. Y.; Volostnykh, M. V.; Nefedov, S. E.; Kirakosyan, G. A.; Gorbunova, Y. G.; Tsivadze, A. Y.; Bessmertnykh-Lemeune, A. G.; Stern, C.; Guilard, R. Gallium(III) and Indium(III) Complexes with Meso-Monophosphorylated Porphyrins: Synthesis and Structure. A First Example of Dimers Formed by the Self-Assembly of Meso-Porphyrinylphosphonic Acid Monoester. *Inorg. Chem.***2017**, 56 (5), 3055–3070.
- (165) Ji, Z.; Wu, Y. Photoinduced Electron Transfer Dynamics of Cyclometalated Ruthenium (II)-Naphthalenediimide Dyad at NiO Photocathode. *J. Phys. Chem. C***2013**, 117 (36), 18315–18324.
- (166) Espinosa, M.; Pacheco, S.; Rodriguez, R. Synthesis and Characterization of NH₂-Porphyrins Covalently Immobilized on Modified-SBA-15. *J. Non. Cryst. Solids***2007**, 353 (26), 2573–2581.
- (167) Arrechea, S.; Molina-Ontoria, A.; Aljarilla, A.; De La Cruz, P.; Langa, F.; Echegoyen, L. New Acceptor- π -Porphyrin- π -Acceptor Systems for Solution-Processed Small Molecule Organic Solar Cells. *Dye. Pigment.***2015**, 121, 109–117.
- (168) Brückner, C.; Rettig, S. J.; Dolphin, D. Formation of a Meso-Tetraphenylsecochlorin and a Homoporphyrin with a Twist. *J. Org. Chem.***1998**, 63 (7), 2094–2098.
- (169) Macalpine, J. K.; Boch, R.; Dolphin, D. Evaluation of Tetraphenyl-2,3-Dihydroxychlorins as Potential Photosensitizers. *J. Porphyr. Phthalocyanines***2002**, 6 (2), 146–155.
- (170) Baldwin, J. E.; Crossley, M. J.; DeBernardis, J. Efficient Peripheral Functionalization of Porphyrins. *Tetrahedron***1982**, 38 (5), 685–692.
- (171) Catalano, M. M.; Crossley, M. J.; Harding, M. M.; King, L. G. Control of Reactivity at the Porphyrin Periphery by Metal Ion Co-Ordination: A General Method for Specific Nitration at the β -Pyrrolic Position of 5,10,15,20-Tetra-Arylporphyrins. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.***1984**, No. 22, 1535–1536.
- (172) Shine, H. J.; Padilla, A. G.; Wu, S.-M. Ion Radicals. 45. Reactions of Zinc Tetraphenylporphyrin Cation Radical Perchlorate with Nucleophiles. *J. Org. Chem.***1979**, 44 (23), 4069–4075.
- (173) Kolodina, E. A.; Syrбу, S. A.; Semeikin, A. S.; Koifman, O. I. Phenyl-Substituted Porphyrins: III. Relative Reactivity in the Nitration Reaction. *Russ. J. Org. Chem.***2010**, 46 (1), 138–143.
- (174) Ostrowski, S.; Szerszeń, D.; Ryszczuk, M. Electrophilic Nitration of Meso-Tetraarylporphyrin Complexes at the β -Pyrrolic Position. *Synthesis (Stuttg.)***2005**, 2005 (5), 819–823.
- (175) Ostrowski, S.; Grzyb, S. Direct β -Amination Reaction in Porphyrin Systems—a Simple Route to Compounds Containing Two Nitrogen Substituents at Both β -Positions of the Same Pyrrole Unit. *Tetrahedron Lett.***2012**, 53 (47), 6355–6357.
- (176) Vicente, M. G. H.; Neves, M. G. P. M. S.; Cavaleiro, J. A. S.; Hombrecher, H. K.; Koll, D. Electrochemical and Spectroscopic Properties of Cu(II) [β -Nitro Meso-Tetra(pentafluorophenyl)porphyrins]. *Tetrahedron Lett.***1996**, 37 (2), 261–262.

- (177) Sen, A.; Krishnan, V. Synthesis, Spectral and Electrochemical Properties of Donor/acceptor Substituted Fluoroarylporphyrins. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37 (30), 5421–5424.
- (178) Huang, Q.; Pan, Z.; Wang, P.; Chen, Z.; Zhang, X.; Xu, H. Zinc(II) and copper(II) Complexes of Beta-Substituted Hydroxylporphyrins as Tumor Photosensitizers. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, 16 (11), 3030–3033.
- (179) He, H.; Dubey, M.; Zhong, Y.; Shrestha, M.; Sykes, A. G. 2-(1-Acetyl-2-Oxopropyl)-5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin and Its Transition-Metal Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3731–3738.
- (180) Bajju, G. D.; Singh, N. Synthesis and Characterization of New Meso-Substituted and β -Substituted Unsymmetrical Metalloporphyrins. *Chem. Sci. Trans.* **2014**, 3 (1), 314–322.
- (181) Köpke, T.; Pink, M.; Zaleski, J. M. Elucidation of the Extraordinary 4-Membered Pyrrole Ring-Contracted Azeteporphyrinoid as an Intermediate in Chlorin Oxidation. *Chem. Commun.* **2006**, 1 (47), 4940–4942.
- (182) Mccarthy, J. R.; Jenkins, H. A.; Bru, C. Free Base Porpholactone from Meso-Tetraaryl-2,3-Dihydroxy-Chlorin. *Org. Lett.* **2003**, 5, 19–22.
- (183) Lang, P.; Matlachowski, C.; Schwalbe, M. The Importance of Temperature Control for the Synthesis of Fluorinated Phenanthroline-Extended Porphyrins and the Evaluation of Their Photocatalytic CO₂ Reduction Ability. *ChemistrySelect* **2017**, 2 (17), 4767–4773.
- (184) Niu, S. L.; Ulrich, G.; Ziessel, R.; Kiss, A.; Renard, P. Y.; Romieu, A. Water-Soluble BODIPY Derivatives. *Org. Lett.* **2009**, 11 (10), 2049–2052.
- (185) Conway, S. J.; Gardiner, J.; Grove, S. J. a; Johns, M. K.; Lim, Z.-Y.; Painter, G. F.; Robinson, D. E. J. E.; Schieber, C.; Thuring, J. W.; Wong, L. S.-M.; Yin, M.-X.; Burgess, A. W.; Catimel, B.; Hawkins, P. T.; Ktistakis, N. T.; Stephens, L. R.; Holmes, A. B. Synthesis and Biological Evaluation of Phosphatidylinositol Phosphate Affinity Probes. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, 8 (1), 66–76.
- (186) Traore, T.; Clave, G.; Delacour, L.; Kotera, N.; Renard, P.-Y.; Romieu, A.; Berthault, P.; Boutin, C.; Tassali, N.; Rousseau, B. The First Metal-Free Water-Soluble Cryptophane-111. *Chem. Commun.* **2011**, 47 (34), 9702–9704.
- (187) Romieu, A.; Bruckdorfer, T.; Clavé, G.; Grandclaude, V.; Massif, C.; Renard, P.-Y. N-Fmoc- α -Sulfo- β -Alanine: A Versatile Building Block for the Water Solubilisation of Chromophores and Fluorophores by Solid-Phase Strategy. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, 9 (15), 5337.
- (188) Niu, S. L.; Massif, C.; Ulrich, G.; Renard, P. Y.; Romieu, A.; Ziessel, R. Water-Soluble Red-Emitting Distyryl-Borondipyrromethene (BODIPY) Dyes for Biolabeling. *Chem. - A Eur. J.* **2012**, 18 (23), 7229–7242.
- (189) Massif, C.; Dautrey, S.; Haefele, A.; Ziessel, R.; Renard, P.-Y.; Romieu, A. New Insights into the Water-Solubilisation of Fluorophores by Post-Synthetic “click” and Sonogashira Reactions. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, 10 (22), 4330–4336.
- (190) El-Khouly, M. E.; Ryu, J. B.; Kay, K. Y.; Ito, O.; Fukuzumi, S. Long-Lived Charge Separation in a Dyad of Closely-Linked Subphthalocyanine-Zinc Porphyrin Bearing Multiple Triphenylamines. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113 (34), 15444–15453.
- (191) Crossley, M. J.; Sheehan, C. S.; Khoury, T.; Reimers, J. R.; Santic, P. J. Construction of Building Blocks for Extended Porphyrin Arrays by Nitration of Porphyrin-2,3-Diones and quinoxalino[2,3-

- B]porphyrins. *New J. Chem.***2008**, 32 (2), 340–352.
- (192) Khoury, T.; Crossley, M. J. Expansion of the Porphyrin π -System: Stepwise Annulation of Porphyrin B, β' -Pyrrolic Faces Leading to Trisquinoxalinoporphyrin. *New J. Chem.***2009**, 33 (5), 1076.
- (193) Crossley, M. J.; Harding, M. M.; Sternhell, S. Tautomerism in 2-Substituted 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrins. *J. Am. Chem. Soc.***1986**, 108 (13), 3608–3613.
- (194) Beletskaya, I.; Tyurin, V. S.; Tsivadze, A. Y.; Guillard, R.; Stern, C. Supramolecular Chemistry of Metalloporphyrins. *Chem. Rev.***2009**, 109 (5), 1659–1713.
- (195) Bulach, V.; Hosseini, M. W. Porphyrin-Based Tectons in Molecular Tectonics. In *Handbook of Porphyrin Science*; 2011; pp 299–390.
- (196) Sguerra, F.; Bulach, V.; Hosseini, M. W. Molecular Tectonics: Zinc Coordination Networks Based on Centric and Acentric Porphyrins Bearing Pyridyl Units. *Dalt. Trans.***2012**, 3549–3558.
- (197) Marets, N.; Bulach, V.; Hosseini, M. W. Molecular Tectonics: Chiral 1- and 2-D Zinc Coordination Networks Based on Chiral Porphyrins Bearing Pyridyl and Ethynylpyridyl Appended Units. *New J. Chem.***2013**, 37 (11), 3549.
- (198) Stibrany, R. T.; Vasudevan, J.; Knapp, S.; Potenza, J. A.; Emge, T.; Schugar, H. J. Two Modes of Self-Coordinating Edge-over-Edge Zn(II) Porphyrin Dimerization: A Structural and Spectroscopic Comparison. *J. Am. Chem. Soc.***1996**, 118 (16), 3980–3981.
- (199) Fleischer, E. B.; Shachter, a M. Coordination Oligomers and a Coordination Polymer of Zinc Tetraarylporphyrins. *Inorg. Chem.***1991**, 30 (19), 3763–3769.
- (200) Tsuda, A.; Nakamura, T.; Sakamoto, S.; Yamaguchi, K.; Osuka, A. A Self-Assembled Porphyrin Box from Meso - Meso-Linked bis[5-P-Pyridyl-15-(3,5-Di-Octyloxyphenyl)porphyrinato zinc(II)]. *Angew. Chemie - Int. Ed.***2002**, 41 (15), 2817–2821.
- (201) Ozarowski, A.; Lee, H. M.; Balch, A. L. Crystal Environments Probed by EPR Spectroscopy. Variations in the EPR Spectra of CoII(octaethylporphyrin) Doped in Crystalline Diamagnetic Hosts and a Reassessment of the Electronic Structure of Four-Coordinate cobalt(II). *J. Am. Chem. Soc.***2003**, 125 (41), 12606–12614.
- (202) Konarev, D. V; Litvinov, A. L.; Neretin, I. S.; Drichko, N. V; Slovokhotov, Y. L.; Lyubovskaya, R. N.; Howard, J. A. K.; Yufit, D. S. Formation of Coordination Porphyrin Pentamers in New Supramolecular Complex of Fullerene: $\{(ZnTPP)_4 \cdot 4-TPyP\} \cdot (C_{60})_2 \cdot (C_6H_5CN)_3$. *Cryst. Growth Des.***2004**, 4 (4), 643–646.
- (203) Diskin-Posner, Y.; Patra, G. K.; Goldberg, I. Supramolecular Assembly of Metalloporphyrins in Crystals by Axial Coordination through Amine Ligands. *Dalt. Trans.***2001**, 2 (19), 2775–2782.
- (204) R.W. Seidel, R. Goddard, K. Focker, I. M. O. Supramolecular Isomerism of Self-Complementary Zinc-5,10,15,20-tetra(4-Pyridyl)porphyrin in the Presence of Dimethylformamide. *CrystEngComm***2010**, 12, 387–394.
- (205) Lo, M.; Lefebvre, J.-F.; Marcotte, N.; Tonnele, C.; Beljonne, D.; Lazzaroni, R.; Clement, S.; Richeter, S. Synthesis of Stable Free Base Secochlorins and Their Corresponding Metal Complexes from Meso-Tetraarylporphyrin Derivatives. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)***2012**, 48 (28), 3460–3462.

- (206) Meunier, B. Metalloporphyrins as Versatile Catalysts for Oxidation Reactions and Oxidative DNA Cleavage. *Chem. Rev.***1992**, *92* (6), 1411–1456.
- (207) Che, C.-M.; Lo, V. K.-Y.; Zhou, C.-Y.; Huang, J.-S. Selective Functionalisation of Saturated C–H Bonds with Metalloporphyrin Catalysts. *Chem. Soc. Rev.***2011**, *40* (4), 1950.
- (208) Liu, W.; Groves, J. T. Manganese Catalyzed C–H Halogenation. *Acc. Chem. Res.***2015**, *48* (6), 1727–1735.
- (209) Liu, W.; Huang, X.; Cheng, M.-J.; Nielsen, R. J.; Goddard, W. A.; Groves, J. T. Oxidative Aliphatic C-H Fluorination with Fluoride Ion Catalyzed by a Manganese Porphyrin. *Science* (80-).**2012**, *337* (6100), 1322–1325.
- (210) Costas, M. Selective C-H Oxidation Catalyzed by Metalloporphyrins. *Coord. Chem. Rev.***2011**, *255* (23–24), 2912–2932.
- (211) Ferrand, Y.; Daviaud, R.; Le Maux, P.; Simonneaux, G. Catalytic Asymmetric Oxidation of Sulfide and Styrene Derivatives Using Macroporous Resins Containing Chiral Metalloporphyrins (Fe, Ru). *Tetrahedron Asymmetry***2006**, *17* (6), 952–960.
- (212) Srour, H.; Jalkh, J.; Le Maux, P.; Chevance, S.; Kobeissi, M.; Simonneaux, G. Asymmetric Oxidation of Sulfides by Hydrogen Peroxide Catalyzed by Chiral Manganese Porphyrins in Water/methanol Solution. *J. Mol. Catal. A Chem.***2013**, *370*, 75–79.
- (213) Ji, H. B.; Yuan, Q. L.; Zhou, X. T.; Pei, L. X.; Wang, L. F. Highly Efficient Selective Oxidation of Alcohols to Carbonyl Compounds Catalyzed by Ruthenium (III) Meso-Tetraphenylporphyrin Chloride in the Presence of Molecular Oxygen. *Bioorganic Med. Chem. Lett.***2007**, *17* (22), 6364–6368.
- (214) Chen, S.-Y.; Zhou, X.-T.; Ji, H.-B. Insight into the Cocatalyst Effect of 4A Molecular Sieve on Sn(II) Porphyrin-Catalyzed B–V Oxidation of Cyclohexanone. *Catal. Today***2016**, *264*, 191–197.
- (215) Shiba, T.; Kuroda, D.; Kurahashi, T.; Matsubara, S. Cobalt Porphyrin Catalyzed [3+2] Cycloaddition of Cyclopropanes and Carbonyl Compounds. *Synlett***2014**, *25* (14), 2005–2008.
- (216) Jiang, X.; Gou, F.; Chen, F.; Jing, H. Cycloaddition of Epoxides and CO₂ Catalyzed by Bisimidazole-Functionalized Porphyrin cobalt(III) Complexes. *Green Chem.***2016**, *18* (12), 3567–3576.
- (217) Reddy, A. R.; Hao, F.; Wu, K.; Zhou, C. Y.; Che, C. M. Cobalt(II) Porphyrin-Catalyzed Intramolecular Cyclopropanation of N-Alkyl Indoles/Pyrroles with Alkylcarbene: Efficient Synthesis of Polycyclic N-Heterocycles. *Angew. Chemie - Int. Ed.***2016**, *55* (5), 1810–1815.
- (218) Intrieri, D.; Caselli, A.; Gallo, E. Cyclopropanation Reactions Mediated by Group 9 Metal Porphyrin Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.***2011**, No. 33, 5071–5081.
- (219) Sheng, W. B.; Chen, T. Q.; Zhang, M. Z.; Tian, M.; Jiang, G. F.; Guo, C. C. Copper Porphyrin-Catalyzed Aerobic Oxidative Coupling of Terminal Alkynes with High TON. *Tetrahedron Lett.***2016**, *57* (15), 1641–1643.
- (220) Simões, M. M. Q.; Neves, C. M. B.; Pires, S. M. G.; Neves, M. G. P. M. S.; Cavaleiro, J. A. S. Mimicking P450 Processes and the Use of Metalloporphyrins. *Pure Appl. Chem.***2013**, *85* (8), 1671–1681.
- (221) Johnson, J. A.; Zhang, X.; Reeson, T. C.; Chen, Y.-S.; Zhang, J. Facile Control of the Charge

- Density and Photocatalytic Activity of an Anionic Indium Porphyrin Framework via in Situ Metalation. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (45), 15881–15884.
- (222) Nakagaki, S.; Ferreira, G.; Ucoski, G.; Dias de Freitas Castro, K. Chemical Reactions Catalyzed by Metalloporphyrin-Based Metal-Organic Frameworks. *Molecules* **2013**, *18* (6), 7279–7308.
- (223) Dolphin, D.; Traylor, T. G.; Xie, L. Y. Polyhaloporphyrins: Unusual Ligands for Metals and Metal-Catalyzed Oxidations. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30* (6), 251–259.
- (224) Queffelec, C.; Petit, M.; Janvier, P.; Knight, D. A.; Bujoli, B. Surface Modification Using Phosphonic Acids and Esters. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (7), 3777–3807.
- (225) Guerrero, G.; Alauzun, J. G.; Granier, M.; Laurencin, D.; Mutin, P. H. Phosphonate Coupling Molecules for the Control of Surface/interface Properties and the Synthesis of Nanomaterials. *Dalt. Trans.* **2013**, *42* (35), 12569.
- (226) Zhu, Y.-P.; Ren, T.; Yuan, Z.-Y. Insights into Mesoporous Metal Phosphonate Hybrid Materials for Catalysis. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5* (9), 4258–4279.
- (227) Bhanja, P.; Bhaumik, A. Organic-Inorganic Hybrid Metal Phosphonates as Recyclable Heterogeneous Catalysts. *ChemCatChem* **2016**, *8* (9), 1607–1616.
- (228) Vioux, A.; Bideau, J.; Mutin, P. H.; Leclercq, D. Hybrid Organic-Inorganic Materials Based on Organophosphorus Derivatives. In *Top Curr Chem*; 2004; pp 145–174.
- (229) Mutin, P. H.; Guerrero, G.; Vioux, A. Hybrid Materials from Organophosphorus Coupling Molecules. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15* (35–36), 3761–3768.
- (230) Li, J.; Khanchaitit, P.; Han, K.; Wang, Q. New Route toward High-Energy-Density Nanocomposites Based on Chain-End Functionalized Ferroelectric Polymers. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (18), 5350–5357.
- (231) 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.
- (232) 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.
- (233) Schull, T. L.; Henley, L.; Deschamps, J. R.; Butcher, R. J.; Maher, D. P.; Klug, C. A.; Swider-Lyons, K.; Dressick, W. J.; Bujoli, B.; Greenwood, A. E.; Congiardo, L. K. B.; Knight, D. A. Organometallic Supramolecular Mixed-Valence cobalt(I)/cobalt(II) Aquo Complexes Stabilized with the Water-Soluble Phosphine Ligand P-TPPTP (P-Triphenylphosphine Triphosphonic Acid). *Organometallics* **2007**, *26* (9), 2272–2276.
- (234) 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.
- (235) Mitrofanov, A.; Brandès, S.; Herbst, F.; Rigolet, S.; Bessmertnykh-Lemeune, A.; Beletskaya, I. Immobilization of Copper Complexes with (1,10-Phenanthroline)phosphonates on Titania Supports for Sustainable Catalysis. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (24), 12216–12235.
- (236) Barona-Castaño, J. C.; Carmona-Vargas, C. C.; Brocksom, T. J.; De Oliveira, K. T.; Graça, M.;

- Neves, P. M. S.; Amparo, M.; Faustino, F. Porphyrins as Catalysts in Scalable Organic Reactions. *Molecules***2016**, *21* (3).
- (237) Martinez-Lorente, M. A.; Battioni, P.; Kleemiss, W.; Bartoli, J. F.; Mansuy, D. Manganese Porphyrins Covalently Bound to Silica and Montmorillonite K10 as Efficient Catalysts for Alkene and Alkane Oxidation by Hydrogen Peroxide. *J. Mol. Catal. A Chem.***1996**, *113* (1–2), 343–353.
- (238) Волостных М. В. Порфиринилфосфонаты: От Синтеза К Материалам. *Диссертация***2017**.
- (239) Nakamura, Y.; Jang, S. Y.; Tanaka, T.; Aratani, N.; Lim, J. M.; Kim, K. S.; Kim, D.; Osuka, A. Two-Dimensionally Extended Porphyrin Tapes: Synthesis and Shape-Dependent Two-Photon Absorption Properties. *Chem. - A Eur. J.***2008**, *14* (27), 8279–8289.
- (240) Watanabe, T.; Miyaura, N.; Suzuki, A. Synthesis of Sterically Hindered Biaryls via the Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Arylboronic Acids or Their Esters with Haloarenes. *Synlett***1992**, *1992* (3), 207–210.
- (241) Miyaura, N.; Suzuki, A. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds. *Chem. Rev.***1995**, *95* (7), 2457–2483.
- (242) Kamm, J. M.; Iverson, C. P.; Lau, W. Y.; Hopkins, M. D. Axial Ligand Effects on the Structures of Self-Assembled Gallium-Porphyrin Monolayers on Highly Oriented Pyrolytic Graphite. *Langmuir***2016**, *32* (2), 487–495.
- (243) Guerrero, G.; Mutin, P. H.; Vioux, A. Anchoring of Phosphonate and Phosphinate Coupling Molecules on Titania Particles. *Chem. Mater.***2001**, *13* (11), 4367–4373.
- (244) Geldof, D.; Tassi, M.; Carleer, R.; Adriaensens, P.; Roevens, A.; Meynen, V.; Blockhuys, F. Binding Modes of Phosphonic Acid Derivatives Adsorbed on TiO₂ Surfaces: Assignments of Experimental IR and NMR Spectra Based on DFT/PBC Calculations. *Surf. Sci.***2017**, *655* (July 2016), 31–38.
- (245) Fernández, I.; Khiar, N. Recent Developments in the Synthesis and Utilization of Chiral Sulfoxides. *Chem. Rev.***2003**, *103* (9), 3651–3705.
- (246) Pellissier, H. Use of Chiral Sulfoxides in Asymmetric Synthesis. *Tetrahedron***2006**, *62* (24), 5559–5601.
- (247) Carmen Carreño, M.; Hernández-Torres, G.; Ribagorda, M.; Urbano, A.; Andersen, K. K. Enantiopure Sulfoxides: Recent Applications in Asymmetric Synthesis. *Chem. Commun.***2009**, *86* (41), 6129.
- (248) Carreno, M. C. Applications of Sulfoxides to Asymmetric Synthesis of Biologically Active Compounds. *Chem. Rev.***1995**, *95* (6), 1717–1760.
- (249) Legros, J.; Dehli, J. R.; Bolm, C. Applications of Catalytic Asymmetric Sulfide Oxidations to the Syntheses of Biologically Active Sulfoxides. *Adv. Synth. Catal.***2005**, *347* (1), 19–31.
- (250) Hirade, J.; Ninomiya, A. Studies on the Mechanism of the Toxic Action of Organic Halogen Compounds. *J. Biochem.***1950**, *37* (1), 19–34.
- (251) Wagner, G. W.; Yang, Y.-C. Rapid Nucleophilic/oxidative Decontamination of Chemical Warfare Agents. *Ind. Eng. Chem. Res.***2002**, *41* (8), 1925–1928.
- (252) Kowalski, P.; Mitka, K.; Ossowska, K.; Kolarska, Z. Oxidation of Sulfides to Sulfoxides. Part 1:

Oxidation Using Halogen Derivatives. *Tetrahedron***2005**, *61* (8), 1933–1953.

- (253) Kaczorowska, K.; Kolarska, Z.; Mitka, K.; Kowalski, P. Oxidation of Sulfides to Sulfoxides. Part 2: Oxidation by Hydrogen Peroxide. *Tetrahedron***2005**, *61* (35), 8315–8327.
- (254) Liu, Y.; Howarth, A. J.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Selective Photooxidation of a Mustard-Gas Simulant Catalyzed by a Porphyrinic Metal-Organic Framework. *Angew. Chemie - Int. Ed.***2015**, *54* (31), 9001–9005.
- (255) 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.
- (256) Kim, W.; Park, J.; Jo, H. J.; Kim, H. J.; Choi, W. Visible Light Photocatalysts Based on Homogeneous and Heterogenized Tin Porphyrins. *J. Phys. Chem. C***2008**, *112* (2), 491–499.
- (257) Toyao, T.; Ueno, N.; Miyahara, K.; Matsui, Y.; Kim, T.-H.; Horiuchi, Y.; Ikeda, H.; Matsuoka, M. Visible-Light, Photoredox Catalyzed, Oxidative Hydroxylation of Arylboronic Acids Using a Metal-Organic Framework Containing Tetrakis(carboxyphenyl)porphyrin Groups. *Chem. Commun. (Camb)***2015**, *51* (89), 16103–16106.
- (258) Ribeiro, S.; Serra, A. C.; António, A. M. D. Efficient Solar Photooxygenation with Supported Porphyrins as Catalysts. *ChemCatChem***2013**, *5* (1), 134–137.
- (259) Maldotti, A.; Andreotti, L.; Molinari, A.; Borisov, S.; Vasil, V. Photoinitiated Catalysis in Nafion Membranes Containing Palladium (II) Meso-Tetrakis(N-methyl-4-Pyridyl)porphyrin and Iron(III) Meso-Tetrakis-(2,6-Dichlorophenyl)porphyrin for O₂-Mediated Oxidations of Alkenes. *Chem. - A Eur. J.***2001**, No. 16, 3564–3571.
- (260) To, W.-P.; Liu, Y.; Lau, T.-C.; Che, C.-M. A Robust Palladium(II)-Porphyrin Complex as Catalyst for Visible Light Induced Oxidative C–H Functionalization. *Chem. - A Eur. J.***2013**, *19* (18), 5654–5664.
- (261) Funyu, S.; Kinai, M.; Masui, D.; Takagi, S.; Shimada, T.; Tachibana, H.; Inoue, H. Key Reaction Intermediates of the Photochemical Oxygenation of Alkene Sensitized by Ru(II)-Porphyrin with Water by Visible Light. *Photochem. Photobiol. Sci.***2010**, *9* (7), 931–936.
- (262) Jiang, G.; Chen, J.; Huang, J. S.; Che, C. M. Highly Efficient Oxidation of Amines to Imines by Singlet Oxygen and Its Application in Ugi-Type Reactions. *Org. Lett.***2009**, *11* (20), 4568–4571.
- (263) Johnson, J. A.; Luo, J.; Zhang, X.; Chen, Y.-S.; Morton, M. D.; Echeverría, E.; Torres, F. E.; Zhang, J. Porphyrin-Metalation-Mediated Tuning of Photoredox Catalytic Properties in Metal-Organic Frameworks. *ACS Catal.***2015**, *5* (9), 5283–5291.
- (264) Zhao, M.; Ou, S.; Wu, C. De. Porous Metal-Organic Frameworks for Heterogeneous Biomimetic Catalysis. *Acc. Chem. Res.***2014**, *47* (4), 1199–1207.
- (265) Dolmans, D. E. J. G. J.; Kadambi, A.; Hill, J. S.; Waters, C. A.; Robinson, B. C.; Walker, J. P.; Fukumura, D.; Jain, R. K. Vascular Accumulation of a Novel Photosensitizer, MV6401, Causes Selective Thrombosis in Tumor Vessels after Photodynamic Therapy. *Cancer Res.***2002**, *62* (7), 2151–2156.
- (266) Chen, Y.; Zheng, X.; Dobhal, M. P.; Gryshuk, A.; Morgan, J.; Dougherty, T. J.; Oseroff, A.; Pandey, R. K. Methyl Pyropheophorbide- a Analogues: Potential Fluorescent Probes for the Peripheral-Type Benzodiazepine Receptor. Effect of Central Metal in Photosensitizing Efficacy. *J.*

*Med. Chem.***2005**, 48 (11), 3692–3695.

- (267) Dad'ová, J.; Svobodová, E.; Sikorski, M.; König, B.; Cibulka, R. Photooxidation of Sulfides to Sulfoxides Mediated by Tetra-O-Acetylriboflavin and Visible Light. *ChemCatChem***2012**, 4 (5), 620–623.
- (268) Zhou, X. T.; Ji, H. B.; Cheng, Z.; Xu, J. C.; Pei, L. X.; Wang, L. F. Selective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides Catalyzed by Ruthenium (III) Meso-Tetraphenylporphyrin Chloride in the Presence of Molecular Oxygen. *Bioorganic Med. Chem. Lett.***2007**, 17 (16), 4650–4653.
- (269) Chen, L.; Yang, Y.; Jiang, D. CMPs as Scaffolds for Constructing Porous Catalytic Frameworks: A Built-in Heterogeneous Catalyst with High Activity and Selectivity Based on Nanoporous Metalloporphyrin Polymers. *J. Am. Chem. Soc.***2010**, 132 (26), 9138–9143.
- (270) Zhou, X. T.; Ji, H. B. Highly Efficient Selective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides by Montmorillonite-Immobilized Metalloporphyrins in the Presence of Molecular Oxygen. *Catal. Commun.***2014**, 53, 29–32.
- (271) Overberger, C. G.; Cummins, R. W. Mechanism of the Oxidation of P,p'-Dichlorobenzyl Sulfide by Peroxybenzoic and Para Substituted Peroxybenzoic Acids. *J. Am. Chem. Soc.***1953**, 75 (17), 4250–4254.
- (272) Teles, J. H.; Hermans, I.; Franz, G.; Sheldon, R. A. Oxidation. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2015; pp 1–103.
- (273) Haber, J.; Mlodnicka, T.; Poltowicz, J. Metal-Dependent Reactivity of Some Metalloporphyrins in Oxidation with Dioxygen. *J. Mol. Catal.***1989**, 54 (3), 451–461.
- (274) Gosling, P. A.; Nolte, R. J. M. A manganese(III) porphyrin/rhodium(III) Bipyridine/formate Catalyst System for the Reductive Activation of Molecular Oxygen. *J. Mol. Catal. A Chem.***1996**, 113 (1–2), 257–267.
- (275) Nam, W.; Kim, H. J.; Kim, S. H.; Ho, R. Y. N.; Valentine, J. S. Metal Complex-Catalyzed Epoxidation of Olefins by Dioxygen with Co-Oxidation of Aldehydes. A Mechanistic Study. *Inorg. Chem.***1996**, 35 (4), 1045–1049.
- (276) Mandal, A. K.; Iqbal, J. A Versatile Aerobic Oxidation of Organic Compounds Catalyzed by Cobalt (II) Porphyrins. *Tetrahedron***1997**, 53 (22), 7641–7648.
- (277) Tsuda, Y.; Takahashi, K.; Yamaguchi, T.; Matsui, S.; Komura, T.; Nishiguchi, I. Dioxygen-Activated Reductive Epoxidation of Cyclohexene Using Mn(III) Porphyrin as Catalyst and Hexylviologen as Electron Mediator. *J. Mol. Catal. A Chem.***1999**, 138 (2–3), 145–153.
- (278) 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.
- (279) Zhou, X.-T.; Tang, Q.-H.; Ji, H.-B. Remarkable Enhancement of Aerobic Epoxidation Reactivity for Olefins Catalyzed by μ -Oxo-bisiron(III) Porphyrins under Ambient Conditions. *Tetrahedron Lett.***2009**, 50 (47), 6601–6605.
- (280) 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.

- (281) Tabushi, I.; Yazaki, A. P-450-Type Dioxygen Activation Using Hydrogen/colloidal Platinum as an Effective Electron Donor. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103* (24), 7371–7373.
- (282) Tabushi, I.; Morimitsu, K. Stereospecific, Regioselective, and Catalytic Monoepoxidation of Polyolefins by the Use of a P-450 Model, Dihydrogen-Dioxygen-TPP.Mn-Colloidal Platinum. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106* (22), 6871–6872.
- (283) Karasevich, E. I.; Khenkin, A. M.; Shilov, A. E. A Chemical Model of Cytochrome P-450: Mono-Oxygenase-like Activation of Dioxygen. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, No. 10, 731.
- (284) Suzuki, Y.; Koseki, Y.; Takahashi, K.; Matsui, S.; Komura, T. Electrocatalytic Epoxidation of Cyclohexene by Manganese(III) Porphyrin Using Electron Mediator. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1994, pp 847–853.
- (285) Wentzel, B. B.; Gosling, P. A.; Feiters, M. C.; Nolte, R. J. M. Mechanistic Studies on the Epoxidation of Alkenes with Molecular Oxygen and Aldehydes Catalysed by Transition Metal - Diketonate Complexes. *J. Chem. Soc., Dalt. Trans* **1998**, 2241–2246.
- (286) Zhou, X.; Ji, H. Biomimetic Kinetics and Mechanism of Cyclohexene Epoxidation Catalyzed by Metalloporphyrins. *Chem. Eng. J.* **2010**, *156* (2), 411–417.

Annexes

On the synthesis of functionalized porphyrins and porphyrin conjugates *via* β -aminoporphyrins

Inna A. Abdulaeva,^{a,b} Kirill P. Birin,^{b,*} Julien Michalak,^a Anthony Romieu,^{a,c} Christine Stern,^a Alla Bessmertnykh-Lemeune,^a Roger Guilard,^{a,*} Yulia G. Gorbunova^{b,d} and Aslan Yu. Tsivadze^{b,d}

Received (in Montpellier, France)
17th November 2015,
Accepted 3rd February 2016

DOI: 10.1039/c5nj03247d

www.rsc.org/njc

The synthesis of functionalized porphyrins and conjugates from *meso*-tetraarylporphyrins through the acylation and the oxidation of β -aminoporphyrins was investigated. 2,3-Dioxochlorins were prepared by the oxidation of a variety of β -aminoporphyrins and subsequently used in a condensation reaction with functionalized aromatic aldehydes and ammonium acetate to form β -functionalized porphyrins bearing a fused imidazole ring. Under optimized experimental conditions both reactions tolerate various functional groups and afford the products in an appropriate overall yield. The mildness and usefulness of this methodology is illustrated by several examples including the synthesis of porphyrins bearing receptor groups and water-soluble conjugates.

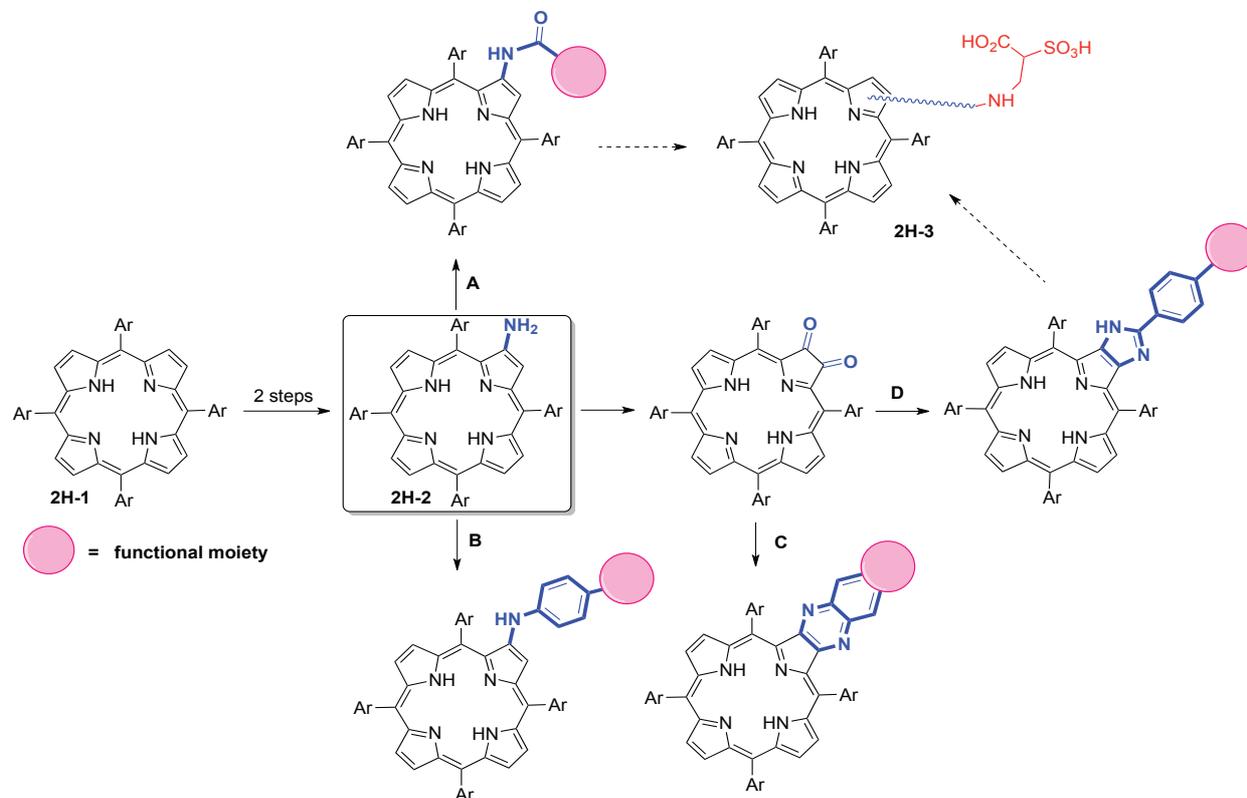
Introduction

Porphyrin chemistry, inspired by natural processes, has evolved into a vast field of knowledge unlocking the applications of tetrapyrrolic compounds in solar energy transformation, cancer photodynamic therapy, catalysis, development of novel functional materials and so forth.^{1–10} However, there is still a key difference between natural and synthetic porphyrins. Indeed, the majority of naturally occurring porphyrins does not contain *meso*-substituents and the utilization of *meso*-substituted porphyrins as “natural” mimics and the optimal structure of the tetrapyrrolic molecules studied nowadays is questionable. This irrational modelling originates from the difficulties of the synthesis of β -substituted porphyrins due to the complexity of preparing 3,4-disubstituted pyrrole starting materials. Therefore, the development of synthetic routes leading to β -functionalized porphyrins has become a priority in porphyrin synthesis.^{11–14} Furthermore, functionalization of the outer periphery of the porphyrin macrocycle was recognized in the last decades as a versatile synthetic approach to β -substituted derivatives.^{15–18} Among synthetic porphyrins designed for applications, there is a broad series of modular systems comprising of a tetrapyrrolic macrocycle, a suitable linker and a functional moiety. These compounds are useful for the development of drugs, supported catalytic systems, chemosensors, biomarkers, hydrophilic porphyrins soluble under physiological conditions, as well as conjugates of porphyrins with other molecules exhibiting dual functions required in biomedicine and

photovoltaic devices. We have studied the preparation of these modular systems from available *meso*-tetraarylporphyrins **2H-1** focusing our studies on the mild procedures tolerated by different functional groups (Scheme 1). In this regard, mono β -aminoporphyrins **2H-2** seem to be attractive intermediate compounds because of their ready availability from *meso*-tetraarylporphyrins **2H-1** by using nitration,^{19–30} followed by the reduction of the nitro group.^{21,31–36}

Scheme 1 briefly summarizes different synthetic approaches to modular porphyrins from β -aminoporphyrins **2H-2**. Commonly used acylation reaction (Scheme 1, Path A) does not tolerate many functional groups at the *meso*-aryl substituents because acyl halides are highly reactive towards nucleophilic substitution.^{37–41} In addition, a flexible character of the alkylamide spacer could be somewhat inconvenient in part because of undesirable intramolecular interactions of the functional groups with the central metal ion of the porphyrin complex.

Recently, the Buchwald-Hartwig amination reaction was investigated as an alternative route to β -substituted porphyrin conjugates (Scheme 1, Path B).^{42–44} The reported systems were prepared by using of the catalytic reactions of nickel (II) β -aminoporphyrinates with aromatic halides. It is noteworthy that highly acidic conditions (H₂SO₄) are needed for the demetallation of these conjugates that may result in their decomposition.

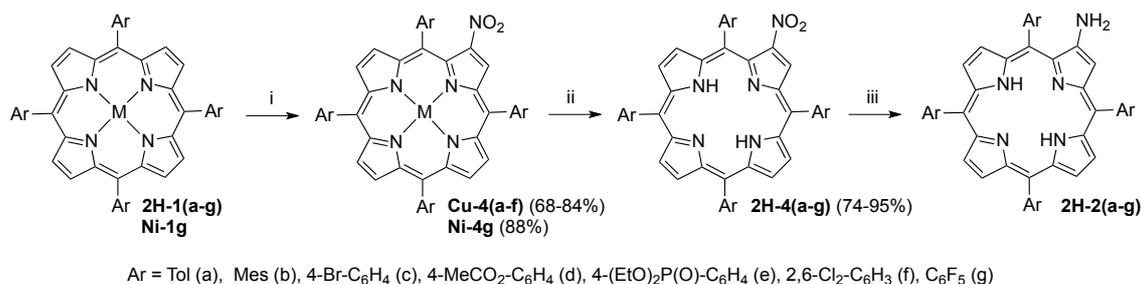


Scheme 1. Conventional strategies for the β -functionalization of *meso*-tetraarylporphyrins **2H-1** through β -aminoporphyrins **2H-2** (solid arrays) and synthetic approaches to water-soluble porphyrin conjugates **2H-3** (dotted arrays).

According to the third approach (Scheme 1, Path C), the oxidation of β -aminoporphyrins **2H-2** to 2,3-dioxochlorins followed by their condensation with *o*-phenylenediamines yields a rigid quinoxaline linker between a porphyrin and a functional moiety.^{21,31-36} The structural features of the functional subunit defined by the substitution pattern of the starting *o*-phenylenediamines are a serious drawback for the design of modular systems. Furthermore, physico-chemical properties of these π -extended porphyrin systems significantly differ from those of their tetrapyrrolic precursors, thereby limiting their utility for the preparation of functional molecular systems.

Another attractive approach was reported in late 90th by Crossley's group and is still scarcely studied.⁴⁵ According to this strategy, a fused imidazole moiety serves as a linker in modular molecules (Scheme 1, Path D). These conjugates are prepared by condensation of benzaldehydes, ammonium

acetate (AMAC) and 2,3-dioxochlorins obtained by photo-oxidation of β -aminoporphyrins **2H-2** followed by hydrolysis of the resultant keto-imino chlorin. These reactions proceed under mild conditions and tolerate functional groups attached to the benzaldehyde. The rigid character of the imidazole spacer prevents the intramolecular interactions between the porphyrinic macrocycle and the functional moiety that is attractive for the preparation of supported catalytic systems, chemosensors or metal-organic framework materials. Surprisingly, this strategy was only used for the elaboration of several hydrophobic porphyrin conjugates for photophysical studies.⁴⁶⁻⁵² Accordingly, only behavior of 2,3-dioxo-5,10,15,20-tetraarylchlorins with mesityl and 3,5-di-*tert*-butylphenyl substituents in the condensation reaction were studied and the scope of this synthetic pathway remains unclear by now.



Scheme 2. Synthesis of β -aminoporphyrins **2H-2a-g**. General conditions and reagents: i. Cu(NO₃)₂, acetic or succinic anhydride (see ESI, Table 1); ii. **Cu-4a,c,d,e**: H₂SO₄, CH₂Cl₂, r.t.; **Cu-4b,f** and **Ni-4g**: H₂SO₄/TFA, r.t. or reflux; iii. SnCl₂·2H₂O, HCl, CH₂Cl₂, r.t.

In the context of our ongoing projects in sensing, imaging and material chemistry, we are investigating viable synthetic pathways to functionalized porphyrins and porphyrin conjugates from *meso*-tetraarylporphyrins **2H-1** bearing different substituents at the *meso*-positions via β -functionalization strategy. Herein, the results on the synthesis of β -aminoporphyrins **2H-2** and their conjugation with functional moieties by using alkylamide and imidazole spacers (Scheme 1, Path A and D) are reported. In particular, we have explored the oxidation of a wide range of β -aminoporphyrins **2H-2** to 2,3-dioxochlorins and the condensation of these diones with aromatic aldehydes in the presence of AMAC. We also illustrate the usefulness of this methodology for the preparation of water-soluble porphyrin conjugates **2H-3**.

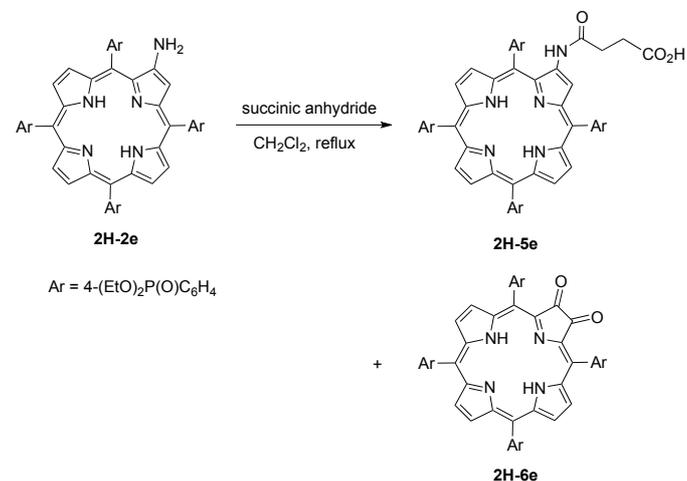
Results and discussion

β -aminoporphyrins and their transformations.

The nitration reaction was chosen as an entry point for the functionalization of the periphery of *meso*-tetraarylporphyrins (Scheme 2). This reaction has been extensively studied and experimental procedures for selective mono- β -nitration were developed for a wide variety of porphyrins bearing *meso*-aryl substituents at the macrocycle periphery.^{19–29} Among different synthetic procedures developed for the nitration of *meso*-tetraarylporphyrins, the treatment of free base porphyrins with copper (II) nitrate in the presence of acetic anhydride seems to be the most convenient and general procedure.¹⁹ In fact, the reactivity of each porphyrin in **2H-1** series under these conditions was somewhat different but after optimization of the reagent amount, the temperature and the reaction time, all β -nitroporphyrins **Cu-4a-f** were obtained in good to high yields (Scheme 2, 68–84%) (see ESI, Table S1). Pentafluorophenyl substituted porphyrin **2H-1g** was less reactive under the studied conditions and yields only copper (II) porphyrinate **Cu-1g** in quantitative yield. Therefore, nitration of this compound was carried out by using the reaction of nickel (II) derivative **Ni-1g** with copper (II) nitrate in the presence of succinic anhydride.

The demetallation of copper 2-nitroporphyrinates under acidic conditions was also widely studied.²¹ Accordingly, demetallation of complexes **Cu-4a,c,d,e** by concentrated sulfuric acid smoothly proceeds in CH₂Cl₂ solution at room

temperature whereas H₂SO₄/TFA mixture is needed for the decomplexation of porphyrinates **Cu-4b,f** and **Ni-4g** bearing *ortho*-substituted aryl groups at the macrocycle ring. All the obtained 2-nitroporphyrins **2H-4a-g** were then reduced with a mixture of tin(II) chloride dihydrate and concentrated HCl in CH₂Cl₂ to give the crude 2-aminoporphyrins **2H-2a-g** (Scheme 2).³² It should be also noted that the stability of the free-base β -aminoporphyrins **2H-2a-g** is highly dependent on the *meso*-aryl substituents. Compounds **2H-2e,g** bearing electron-withdrawing diethoxyphosphoryl or fluorine groups are more stable and can be isolated in a pure form by column chromatography over silica while other 2-aminoporphyrins **2H-2a-d,f** should be used in the next step without purification and directly after preparation due to their sensitivity to photo-oxidation^{53,54} and heating^{55,56}. This instability is a key factor limiting their utility for further elaboration of functionalized porphyrins and corresponding conjugates.

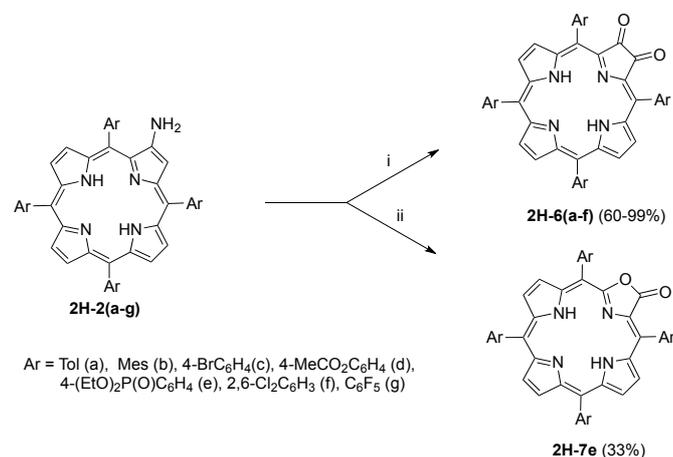


Scheme 3. Acylation of 2-aminoporphyrin **2H-2e**.

Going further, both acylation and alkylation of β -aminoporphyrins **2H-2** were explored. β -Aminoporphyrin **2H-2e** bearing electron-withdrawing diethoxyphosphoryl substituents slowly reacted with succinic anhydride affording target product **2H-5e** in 74% yield with 2,3-dioxochlorin **2H-6e** (16%) formed through the competing oxidation reaction (Scheme 3). However, the aminolysis of (2-pyridyl)methylbromide and ethyl bromoacetate by amine

2H-2e in the presence of different bases (K_2CO_3 , K_2HPO_4 , DIEA) led to inseparable mixtures of starting compound, alkylamines and oxidation products.

In this regard, the photo-oxidation of β -aminoporphyrins to 2,3-dioxochlorins followed by Debus-Radziszewski condensation⁴⁵ is of particular interest for the preparation of porphyrin conjugates (Scheme 1, Path D). Unfortunately, experimental conditions for both reactions were only briefly described in the first report⁴⁵ and in later publications.^{49,51}



Scheme 4. Photooxidation of β -aminoporphyrins **2H-2a-g**. Reagents and conditions: i. **2H-6a-d,f**: O₂, hv, H₂O, SiO₂, CH₂Cl₂, r.t., 2 h; **2H-2e**: i. a) DMP, CH₂Cl₂, r.t., 1 h; b) aq. HCl, r.t. ii. **2H-2e**: a) O₂, hv, H₂O, SiO₂, CH₂Cl₂, r.t., 2 h; b) stirring, r.t., 12 h.

Our studies demonstrate that the outcome of the photo-oxidation of β -aminoporphyrins **2H-2** by air in the presence of hydrated silica in CH₂Cl₂ is strongly influenced by the nature of the substituents at the periphery of the porphyrin macrocycle (Scheme 4). After 2 h of irradiation by visible light, 2,3-dioxochlorins were obtained in good yields from β -aminoporphyrins bearing *p*-tolyl- (**2H-2a**), mesityl- (**2H-2b**), *p*-bromophenyl- (**2H-2c**), *p*-methylcarboxyphenyl- (**2H-2d**) and 2,6-dichlorophenyl (**2H-2f**) substituents. Surprisingly, the photo-oxidation of *p*-diethoxyphosphoryl substituted amine **2H-2e** was more complicated and gave a mixture of inseparable products. We believe that a low yield of the porphyrin- α -dione **2H-6e**, detected in the reaction mixture by MALDI-TOF mass analysis, is due to a competition between the oxidation of the 2-aminoporphyrin **2H-2e** and the porphyrin- α -dione **2H-6e**.^{45,57} Indeed, when stirring of the reaction mixture was prolonged for 8 h after switching the light off, another product was detected in the reaction mixture using MALDI-TOF mass spectroscopy (*m/z* 1177). This compound was obtained in 35% yield by column chromatography on alumina and identified as the 2-oxa-3-oxochlorin **2H-7e** by using NMR, IR spectroscopy and ESI mass spectrometry (see ESI). It is noteworthy that 2-oxa-3-oxochlorins were never obtained in the photo-oxidation of 2-aminoporphyrins by air but were already prepared reacting these amines with *m*-chloroperbenzoic acid⁴⁵ or by the porphyrin- α -dione oxidation with benzeneselenic anhydride.⁵⁸ These

porpholactones have also been obtained by oxidation of *meso*-tetraaryl-2,3-dihydroxy-chlorins with MnO₄⁻.⁵⁹

In agreement with these results, the photo-oxidation by air of electron deficient 2-aminoporphyrin **2H-2g** bearing *meso*-pentafluorophenyl substituents resulted in a complicated mixture of products which were not identified.

Thus, our data show that strong electron-withdrawing groups attached to the porphyrin ring facilitate the oxidative degradation of porphyrin- α -diones. In contrast, photo-oxidation of sterically hindered amines **2H-2b,f** having two *o*-alkyl or *o*-chloro substituents yielded the target porphyrin- α -diones **2H-6b,f** in good yields indicating that steric factors are less important for the reaction course.

To overcome the limitations observed in the photo-oxidation of 2-aminoporphyrins **2H-2e,g**, we explored different synthetic approaches to porphyrin- α -diones by using **2H-6e** as a model compound. Firstly, we studied the oxidation of amine **2H-2e** by air in the presence of acetic acid (AcOH, 10 equiv) in CH₂Cl₂ at room temperature because as mentioned above porphyrin- α -dione **2H-6e** was obtained as a side product when reacting amine **2H-2e** with succinic anhydride (Scheme 3). According to MALDI-TOF mass analysis of the reaction mixture, amine **2H-2e** was fully stable under these conditions even after 48 h of stirring. Its selective oxidation to porphyrin- α -dione **2H-6e** was observed when anhydrous sodium acetate (10 equiv.) was added to the reaction mixture. However, the reaction was slow and did not go to completion even after 4 days of vigorous stirring. The better result was obtained when this compound was oxidized with the Dess–Martin periodinane (DMP)⁵⁸ following the two-step procedure reported by Promarak and Burn.⁵⁷ According to this protocol, the target product **2H-6e** was obtained in 99% yield through stirring of arylamine **2H-2e** with DMP (1.2 equiv.) in CH₂Cl₂ for 1 h in the dark followed by addition of diluted HCl to hydrolyse any imine intermediates that may have been formed during this oxidation. Porphyrin- α -dione **2H-6e** was purified by column chromatography over alumina using degassed air-free eluents.

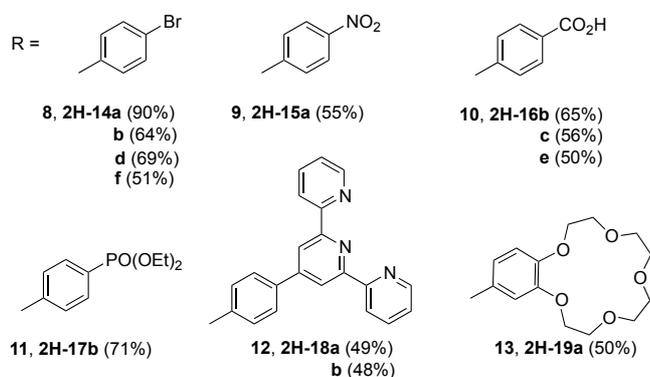
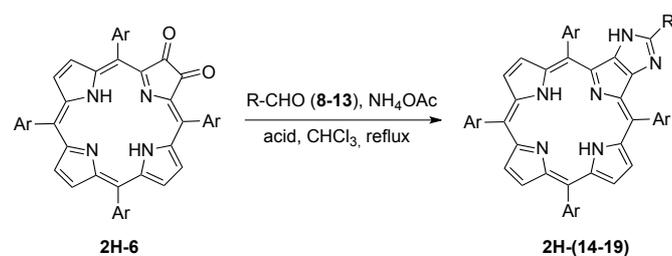
Condensation of porphyrin- α -diones with substituted aromatic aldehydes.

With porphyrin- α -diones in hands, we next investigated the Debus-Radziszewski condensation. In the preliminary experiments the reaction of porphyrin- α -dione **2H-6a** with aldehyde **8** was conducted according to literature procedures^{45,49,51} involving stoichiometric ratio of carbonyl compounds in the presence of an excess of AMAC (100 equiv) in CHCl₃/AcOH mixture (1:1, v/v) heated at reflux (Scheme 5). However, the product was obtained only in 25% yield (Table 1, entry 1). Therefore, the reaction was thoroughly investigated in order to obtain satisfying isolated product yields and reveal the influence of substituents on the reaction course. The results for the tolyl derivative **2H-6a** are summarized in Table 1.

Table 1. Synthesis of imidazoporphyrin **2H-14a** by the condensation of 2,3-dioxo-5,10,15,20-tetra(4-tolyl)chlorin (**2H-6a**) and 4-bromobenzaldehyde **8**.

Entry	8 (equiv)	Acid (CHCl ₃ /Acid ratio)	Time (h)	Yield (%)
1	1	AcOH (1:1)	6	25
2	2	AcOH (1:1)	6	25
3	2	AcOH (9:1)	6	60
4	5	AcOH (9:1)	6	86
5	20	AcOH (9:1)	6	90
6	5	TFA (99:1)	3.5	90
7	1	TFA (99:1)	3.5	0
8	2	TFA (99:1)	3.5	0

Reaction conditions: **2H-6a** (0.05 mmol), benzaldehyde **8** and AMAC (100 equiv) were refluxed in 10 mL of CHCl₃/acid mixture. TFA = trifluoroacetic acid.



Ar = Tol (a), Mes (b), 4-BrC₆H₄(c), 4MeCO₂C₆H₄ (d), 4-(EtO)₂P(O)C₆H₄ (e), 2,6-Cl₂C₆H₃ (f)

Scheme 5. Synthesis of fused porphyrin imidazole systems through Debus-Radziszewski condensation.

The increase of the aldehyde amount up to 2 equiv did not influence the product yield (entry 2). In contrast, the reaction outcome was dependent on the variation of CHCl₃/AcOH ratio. When 9:1 mixture of CHCl₃/AcOH was used, the product was obtained in 60% yield (entry 3). An over excess of aldehyde **8** appeared to be suited to maximize the formation of the imidazole under these conditions (entries 4 and 5). Moreover, it was possible to increase the reaction rate without deterioration of the product yield replacing AcOH by a stronger carboxylic acid, TFA (entry 6). However, a large over excess of aldehyde **8** was still needed for the successful condensation (entries 6–8).

On the basis of these outcomes, the reactions of 2,3-dioxo-5,10,15,20-tetraarylchlorins **2H-6a–f** with an excess of aromatic aldehydes **8–13** (5 equiv) and AMAC (100 equiv) were performed in CHCl₃/TFA mixture (99:1, v/v) at reflux (Scheme 5). The product yield was found to be dependent on the substituent pattern of both carbonyl reagents. For instance,

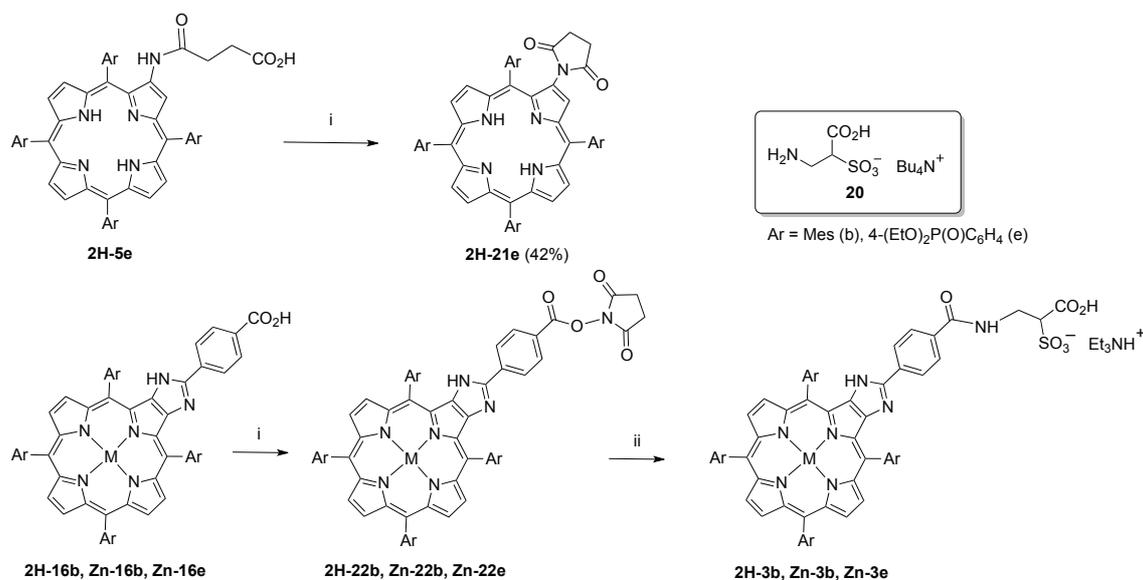
p-tolyl- and mesityl-substituted 2,3-dioxochlorins **2H-6a** and **2H-6b** reacted with aldehyde **8** and AMAC affording imidazoporphyrins **2H-14a** and **2H-14b** in 90% and 64% yields, respectively. This significant difference in the product yields demonstrates the strong influence of the porphyrin- α -dione structure on the reaction course. Nevertheless, under optimized conditions both porphyrin- α -diones **2H-6a** and **2H-6b** reacted smoothly with a series of aromatic aldehydes **8–13** always providing target products **2H-14–19** in good yields (48–90%). More interestingly, the condensation of 2,3-dioxochlorins **2H-6c–f** bearing functional groups at the periphery of the macrocycle proceeded without negatively impacting on the product yield.

According to these reactions, we prepared valuable compounds with reactive functional groups suitable for further modifications (**2H-14** and **2H-15**) and with anchoring groups (**2H-16** and **2H-17**) for the further design of hybrid materials. Meanwhile, this methodology is also suitable for the preparation of porphyrins bearing a receptor unit at the periphery of the tetrapyrrolic macrocycle (**2H-18** and **2H-19**). All compounds were unambiguously characterized by NMR, ESI-MS, IR and UV-vis spectra and all data were in agreement with the assigned structures (see ESI).

Synthesis of water-soluble conjugates of porphyrins.

Finally, these outcomes were used for the preparation of water-soluble conjugates of porphyrin using peculiar amino acid α -sulfo- β -alanine (β -Ala(SO₃H))^{60,61} as an effective hydrophilic substituent (Scheme 1, **2H-3**). Recently, this sulfonated building block has proven its potential for water solubilizing of a wide range of organic-based fluorophores and organic supramolecular compounds through good to high-yield reactions namely Schotten-Baumann amidification, copper-catalyzed azide-alkyne 1,3-dipolar cycloaddition (CuAAC, also named Huisgen–Sharpless–Meldal or "click" reaction) and palladium-catalyzed Sonogashira reaction.^{61–67} To apply this "post-synthetic" sulfonation methodology, an appropriate porphyrin carboxylic acid should be prepared and converted into the reactive *N*-hydroxysuccinimidyl (NHS) ester prior to aminolysis by β -Ala(SO₃H) (**20**).

When carboxylic acid **2H-5e** was reacted with peptide coupling uronium reagent *O*-(*N*-succinimidyl)-1,1,3,3-tetramethyluronium tetrafluoroborate (TSTU)⁶⁸ and DIEA in dry NMP, only imide **2H-21e** was obtained according to the intramolecular acylation reaction (Scheme 6). In contrast, carboxylic acids **2H-16b**, **Zn-16b** and **Zn-16e** bearing the porphyrin moiety covalently bonded through the imidazole linker were quantitatively converted into the corresponding NHS esters **2H-22b** and **Zn-22b,e** (Scheme 6). Thereafter, these crude NHS esters were reacted with tetrabutylammonium (TBA) salt of α -sulfo- β -alanine (**20**) under anhydrous



Scheme 6. Synthesis of water-soluble porphyrins **2H-3** and **Zn-3**. Reagents and conditions: i. TSTU, DIEA, NMP, r.t.; ii. **20**, DIEA, NMP, 4 °C to r.t.

conditions to give water-soluble porphyrins **2H-3b**, **Zn-3b** and **Zn-3e** (Scheme 6). This post-synthetic derivatization was performed in organic media both to minimize the premature hydrolysis and to suppress the precipitation of the involved active NHS ester of porphyrins, frequently encountered using standard Schotten–Baumann aqueous conditions.^{69–71} RP-HPLC purification using aqueous triethylammonium bicarbonate (TEAB) buffer and acetonitrile as eluents, followed by lyophilisation provided **2H-3b**, **Zn-3b** and **Zn-3e** in a pure form (isolated yields were about 50%).

Free base conjugate **2H-3b** and Zn complexes **Zn-3b,e** were soluble in water and related aqueous buffers in a concentration range (1.0 μM to 1.0 mM) suitable for bio-labeling applications. The photophysical properties of fluorophore **Zn-3b** were evaluated in acetonitrile and under simulated physiological conditions (PBS, *i.e.*, phosphate buffered saline, 100 mM phosphate + 150 mM NaCl, pH 7.5). Being excited at 427 nm, this fluorophore exhibits in acetonitrile a low red fluorescence emission (602 and 657 nm) with a 2.5% quantum yield. However, **Zn-3b** is non-emissive under physiological conditions that can be explained by the aggregation of porphyrin in aqueous media. Further optimization of the structural parameters of this long-wavelength fluorophore is needed for its use in physiological medium.

Conclusion

Synthetic approaches to functionalized porphyrins and porphyrin conjugates from *meso*-tetraarylporphyrins through the acylation and the oxidation of β -aminoporphyrins were investigated. A series of *meso*-tetraarylporphyrin conjugates bearing water-soluble moieties, anchoring groups and receptor subunits was prepared by use of two steps methodology consisting of their oxidation to 2,3-dioxochlorins followed by Debus-Radziszewski condensation of these diones with aromatic aldehydes in the presence of AMAC. The experimental parameters influencing the outcome of these reactions were briefly investigated and valuable procedures tolerating the variation of the substitution pattern of β -aminoporphyrins and aldehydes were developed. The reported results demonstrate mildness and usefulness of this methodology for the preparation of modular β -substituted *meso*-tetraarylporphyrins required in optics, sensing, biomedicine and material chemistry. In very successful on-going work in our laboratory, the *meso*-tetraarylporphyrins equipped with anchoring groups, **2H-16** and **2H-17**, are being used in the development of hybrid organic-inorganic catalysts for oxidation reactions. These studies will be reported soon.

Experimental

Materials and instruments

Unless otherwise noted, all chemicals and starting materials were obtained commercially from Acros® or Aldrich® and used without further purification. The starting free-base porphyrins, 5,10,15,20-tetratolylporphyrin (**2H-1a**),⁷² 5,10,15,20-tetramesitylporphyrin (**2H-1b**),⁷³ 5,10,15,20-tetrakis(4-bromophenyl)porphyrin (**2H-1c**),⁷⁴ 5,10,15,20-tetrakis(4-methylcarboxyphenyl)porphyrin (**2H-1d**),⁷⁵ 5,10,15,20-tetrakis(4-diethoxyphosphorylphenyl) porphyrin (**2H-1e**),⁷⁶ 5,10,15,20-tetrakis(2,6-dichlorophenyl)porphyrin (**2H-1f**),⁷⁷ and 5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin (**2H-1g**)⁷⁸ were prepared according to published procedures. [5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrinato]nickel (**Ni-1g**) was prepared according to the literature procedure.⁷⁹ 4'-(4-Formylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine was prepared from 4'-(4-methylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine⁸⁰ according to the literature procedure.⁸¹ 4'-Formylbenzo-15-crown-5 was prepared according to the literature procedure.⁸² Phosphate buffered saline (PBS, 100 mM phosphate + 150 mM NaCl, pH 7.5) and aqueous mobile-phases for HPLC were prepared using water purified with a PURELAB Ultra system from ELGA (purified to 18.2 M Ω cm). Peptide synthesis grade

DIEA was provided by Iris Biotech GmbH. Triethylammonium bicarbonate (TEAB, 1.0 M) buffer was prepared from distilled TEA and CO₂ gas. β-Ala(SO₃H) was prepared according to reported procedures.^{60,61}

All reactions were performed in air unless otherwise stated. The photooxidation was carried out using a Luzchem Ring Illuminator (Model RING-01, visible light ring, 22 W) or bulb lamp (200 W). Analytical thin-layer chromatography (TLC) was carried out using Merck silica gel 60 plates (precoated sheets, 0.2 mm thick, with fluorescence indicator F254). Column chromatography purification was carried out on silica gel (Silica 60, 63-200 μm, Aldrich) and neutral alumina (Aluminium oxide 90, 63-200 μm, Merck).

NMR spectra were acquired on Bruker Avance III 600 MHz, Bruker Avance III 500 MHz and Bruker Avance III Nanobay 300 MHz spectrometers and referenced to solvent residual protons. UV-visible spectra were obtained on a Varian Cary 50 spectrophotometer and THERMO Scientific Evolution 201 by using a rectangular quartz cell (Hellma, 100-QS, 45 × 12.5 × 12.5 mm, pathlength 10 mm, chamber volume: 3.5 mL). MALDI-TOF mass-spectra were obtained on a Bruker Ultraflex II LRF 2000 mass-spectrometer in positive ion mode unless otherwise stated with dithranol matrix. Low-resolution MS analyses were performed on a Bruker Amazon LS (ion trap) in positive mode unless otherwise stated. Accurate mass measurements (HRMS) were made on a THERMO LTQ Orbitrap XL. Solutions in CHCl₃/methanol (1:1) were used for the analysis. IR spectra were registered on FT-IR Nexus (Nicolet) and Bruker Vector 22 spectrophotometers. Micro-ATR accessory (Pike) was used in order to obtain IR spectra of polycrystalline solid complexes. All the spectrometers except THERMO Scientific Evolution 201, Nexus (Nicolet) and Bruker Avance III 600 MHz were available at the "Pôle Chimie Moléculaire", the technological platform for chemical analysis and molecular synthesis (<http://www.wpcm.fr>) which relies on the Institute of the Molecular Chemistry of University of Burgundy and Welience™, a Burgundy University private subsidiary.

RP-HPLC purifications were performed on a Thermo-Dionex Ultimate 3000 instrument equipped with a RS Variable Detector (four distinct wavelengths). Fluorescence spectroscopic studies (emission/excitation spectra) were performed with an HORIBA Jobin Yvon Fluorolog spectrophotometer (software FluorEssence) with a standard fluorometer cell (Labbox, LB Q, 10 mm). Emission spectra were recorded after excitation at the corresponding wavelength (shutter: Auto Open, excitation slit = 4 nm and emission slit = 4 nm). All fluorescence spectra were corrected.

Fluorescence quantum yield of **Zn-3b** was measured at 25 °C by a relative method using Ru(bpy)₃Cl₂ (Φ_F = 4.2% in water) as a standard.⁸³ The following equation was used to determine the relative fluorescence quantum yield:

$$\phi_F = \phi_F^S \frac{F * A^S * n^2}{F^S * A * n_s^2}$$

where A is the absorbance (in the range of 0.01-0.1 a.u.), F is the area under the emission curve, n is the refractive index of the solvents (at 25 °C) used in measurements, and the subscript s represents the standard. The following refractive index value is used: 1.333 for water and 1.341 for CH₃CN.

Several chromatographic systems were used for the purification steps: **System A**: semi-preparative RP-HPLC (SiliCycle SiliaChrom C₁₈ column, 10 μm, 20 × 250 mm) with CH₃CN and aqueous TEAB (50 mM, pH 7.5) as eluents [0% CH₃CN (5 min), followed by a gradient of 0% to 20% CH₃CN (10 min), then 20% to 100% CH₃CN (80 min)] at a flow rate of 20.0 mL/min. Quadruple UV-vis detection was achieved at 220, 260, 430 and 450 nm. **System B**: system A with the following gradient [20% CH₃CN (5 min), followed by a gradient of 20% to 60% CH₃CN (20 min), then 60% to 100% CH₃CN (40 min)]. Quadruple UV-vis detection was achieved at 220, 260, 423 and 450 nm. **System C**: system A with the following gradient [10% CH₃CN (5 min), followed by a gradient of 10% to 100% CH₃CN (45 min)]. Quadruple UV-vis detection was achieved at 220, 260, 427 and 450 nm.

Procedure for the synthesis of copper (II) and nickel (II) 2-nitrotetraarylporphyrinates (Cu-4a-f and Ni-4g).

Copper (II) and nickel (II) nitrotetraarylporphyrinates, **Cu-4a**, **Cu-4b**, **Cu-4c**, **Cu-4d**, **Cu-4e**, **Cu-4f** and **Ni-4g**, were prepared according to a modified literature protocol for similar compounds.¹⁹ Experimental conditions for the preparation of these compounds are summarized in Table S1 (see ESI). The detailed experimental procedures for the preparation of novel compounds are given below.

[2-Nitro-5,10,15,20-tetratolyloporphyrinato]copper(II) (Cu-4a)

5,10,15,20-Tetratolyloporphyrin (**2H-1a**) (335 mg, 0.5 mmol) was dissolved in CHCl₃ (500 mL). Glacial acetic acid (5 mL), acetic anhydride (31 mL), copper nitrate trihydrate (334 mg, 1.38 mmol) were added to the solution. The reaction mixture was stirred at r.t. for 16 h. The progress of the reaction was monitored by TLC. On completion of the nitration reaction, the mixture was cooled and 200 mL of water were added. Acetic acid was neutralized with aqueous sodium carbonate. The organic phase was washed with water twice (200 mL × 2), dried over sodium sulfate anhydrous. The solvent was removed under reduced pressure. The resulting crude solid was purified by silica gel column chromatography using a hexane/CH₂Cl₂ (7:3) mixture to afford **Cu-4a** (263 mg, 68%) as a purple solid.

HRMS (ESI): *m/z* calcd for (C₄₈H₃₅CuN₅O₂)⁺: 776.20813; found: 776.20905 [M]⁺. λ_{max}(CHCl₃)/nm (log ε) 422 (5.08), 551 (3.86), 593 (3.70). IR: ν_{max}/cm⁻¹ 2956 (m), 2922 (m), 2853 (m), 1722 (s), 1527 (m, NO₂), 1505 (m), 1456 (m), 1377 (m, NO₂), 1339 (m), 1329 (m), 1305 (w), 1266 (s), 1247 (s), 1180 (m), 1114 (s), 1101 (s), 1074 (m), 1019 (m), 998 (s), 967 (m), 923 (m), 873 (w), 845 (m), 822 (m), 796 (s), 751 (m), 729 (s), 688 (m).

[2-Nitro-5,10,15,20-tetramesitylporphyrinato]copper(II) (Cu-4b)

The compound **Cu-4b** was obtained from **2H-1b** in 90% (400 mg) yield as a purple solid. Spectral data are in agreement with those reported in the literature.⁸⁴

[2-Nitro-5,10,15,20-tetrakis(4-bromophenyl)porphyrinato]copper (II) (Cu-4c)

5,10,15,20-Tetrakis(4-bromophenyl)porphyrin (**2H-1c**) (437 mg, 0.47 mmol) was dissolved in CHCl₃ (305 mL). Glacial acetic acid (7 mL), acetic anhydride (42 mL), copper (II) nitrate trihydrate (796 mg, 3.29 mmol) were added to the solution. The reaction mixture was refluxed for 2 h. The progress of reaction was monitored by TLC. On the completion of nitration, the reaction mixture was cooled and 200 mL of water were added. Acetic acid was neutralized with aqueous solution of sodium carbonate. The organic phase was washed twice with water (200 mL × 2) and dried over anhydrous sodium sulfate. The solvent was removed under reduced pressure. The resulting crude solid was purified by silica gel column chromatography using a hexane/CH₂Cl₂ (3:2) mixture to afford **Cu-4c** (341 mg, 70%) as a purple solid.

HRMS (ESI+): *m/z* calcd for (C₄₄H₂₃Br₄CuN₅NaO₂)⁺: 1054.77735; found: 1054.77896 [M+Na]⁺. λ_{max}(CHCl₃)/nm (log ε) 425 (5.14), 549 (4.00), 590 (3.81). IR: ν_{max}/cm⁻¹ 2956 (m), 2923 (m), 2855 (m), 1720 (s), 1586 (m), 1522 (s, NO₂), 1482 (s), 1374 (m, NO₂), 1338 (s), 1267 (s), 1196 (w), 1162 (w), 1114 (m), 1100 (m), 1070 (s), 997 (s), 922 (m), 849 (m), 825 (m), 795 (s), 752 (s), 726 (s), 698 (m).

[2-Nitro-5,10,15,20-tetrakis(4-methylcarboxyphenyl)porphyrinato]copper(II) (Cu-4d)

5,10,15,20-Tetrakis(4-methylcarboxyphenyl)porphyrin (**2H-1d**) (169 mg, 0.2 mmol) was dissolved in CHCl₃ (130 mL). Glacial acetic acid (3 mL), succinic anhydride (1 g, 10 mmol), copper nitrate trihydrate (242 mg, 1.0 mmol) were added to the solution. The reaction mixture was stirred at r.t. for 10 h. The progress of the reaction was monitored by TLC. On the completion of the nitration reaction, the mixture was cooled and 100 mL of water were added. Acetic acid was neutralized with aqueous sodium carbonate. The organic phase was washed twice with water (50 mL × 2) and dried over anhydrous sodium sulfate. The solvent was removed under reduced pressure. The resulting crude solid was purified by silica gel column chromatography using a CH₂Cl₂/MeOH (99.9:0.1) mixture to afford **Cu-4d** (151 mg, 79%) as a purple solid.

HRMS (ESI+): *m/z* calcd for (C₅₂H₃₅CuN₅NaO₁₀)⁺: 975.15721; found: 975.15468 [M+Na]⁺. λ_{max}(CHCl₃)/nm (log ε) 428 (4.93), 550 (3.80), 592 (3.64). IR: ν_{max}/cm⁻¹ 2957 (m), 2925 (m), 2856 (m), 1718 (s, C=O), 1607 (m), 1523 (m, NO₂), 1462 (m), 1434 (m), 1406 (m), 1378 (m, NO₂), 1266 (s), 1248 (s), 1193 (w), 1174 (w), 1113 (s), 1100 (s), 1018 (m), 998 (m), 960 (w), 924 (w), 874 (m), 846 (w), 821 (m), 804 (m), 794 (m), 764 (m), 729 (s), 707 (m).

[2-Nitro-5,10,15,20-tetrakis(4-diethoxyphosphorylphenyl)porphyrinato]copper(II) (Cu-4e)

5,10,15,20-Tetrakis(4-diethoxyphosphorylphenyl)porphyrin (**2H-1e**) (301 mg, 0.26 mmol) was dissolved in acetic anhydride (70 mL) and copper nitrate trihydrate (252 mg, 1.04 mmol) was added to the solution. The reaction mixture was heated up to 120 °C and kept at this temperature for 5-10 min. The progress of the reaction was controlled by MALDI spectrometry because the starting compound and the product have the same R_f which restricts TLC control. On the completion of the nitration reaction, the acetic anhydride was distilled from the reaction mixture under reduced pressure. The residue was dissolved in CH₂Cl₂ and the solution was washed twice with water (100 mL × 2). The organic phase was dried over anhydrous sodium sulfate. The solvent was removed under reduced pressure. The resulting crude solid was purified by silica gel column chromatography using a CH₂Cl₂/MeOH (97:3) mixture to afford **Cu-4e** (270 mg, 82%) as a purple solid.

HRMS (ESI+): *m/z* calcd for (C₆₀H₆₃Br₄CuN₅NaO₁₄)⁺: 1287.25102; found: 1287.25576 [M+Na]⁺. λ_{max}(CHCl₃)/nm (log ε) 426 (5.26), 549 (4.09), 592 (3.97). IR: ν_{max}/cm⁻¹ 3430 (w), 2982 (w), 2906 (w), 1601 (m), 1520 (m, NO₂), 1442 (w), 1390 (m), 1337 (m, NO₂), 1239 (s, P=O), 1161 (m, P-O), 1129 (m), 1098 (w), 1047 (m), 1012 (s), 955 (s, P-O), 794 (s), 764 (s), 717 (s), 584 (s).

[2-Nitro-5,10,15,20-tetrakis(2,6-dichlorophenyl)porphyrinato]-copper (II) (Cu-4f)

5,10,15,20-Tetrakis(2,6-dichlorophenyl)porphyrin (**2H-1f**) (890 mg, 1.0 mmol) was dissolved in CHCl₃ (695 mL). Glacial acetic acid (15 mL), succinic anhydride (5 g, 50.0 mmol) and copper nitrate trihydrate (1.21 g, 5.0 mmol) were added to the solution. The reaction mixture was refluxed for 30 min. The reaction progress was monitored by TLC. The reaction mixture was cooled after completion of nitration and 200 mL of water were added. Acetic acid was neutralized with aqueous solution of sodium carbonate. The organic phase was washed twice with water (200 mL × 2) and dried over anhydrous sodium sulfate. The solvent was removed under reduced pressure. The resulting crude solid was purified by silica gel column chromatography using a hexane/CH₂Cl₂ (1:1) mixture to afford **Cu-4f** (748 mg, 75%) as a purple solid. Spectral data are in agreement with those reported in the literature.²⁷

[5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrinato]copper (II) (Cu-1g)

5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin (**2H-1g**) (98 mg, 0.1 mmol) was dissolved in CHCl₃ (65 mL). Glacial acetic acid (1.5 mL), succinic anhydride (500 mg, 5.0 mmol) and copper nitrate trihydrate (121 mg, 0.5 mmol) were added to the solution. The reaction mixture was refluxed for the night, washed with water (30 mL × 2) and dried over anhydrous sodium sulfate. The solvent was removed under reduced pressure. The resulting crude solid was purified by short silica gel column using a hexane/CH₂Cl₂ (1:1) mixture to afford **Cu-1g** with quantitative yield (107 mg).

Spectral data are in agreement with those reported in the literature.⁸⁵

[2-Nitro-5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrinato]-nickel(II) (Ni-4g)

The porphyrin **Ni-1g** (670 mg, 0.65 mmol) was dissolved in CHCl₃ (115 mL). Glacial acetic acid (6 mL), succinic anhydride (3.25 g, 32.5 mmol) and copper nitrate trihydrate (787 mg, 3.25 mmol) were added to the solution. The reaction mixture was refluxed for 24 h. The progress of the reaction was monitored by TLC. On the completion of the nitration reaction, the mixture was cooled and 100 mL of water were added. Acetic acid was neutralized with aqueous solution of sodium carbonate. The organic phase was washed with water (100 mL × 2) and dried over anhydrous sodium sulfate. The solvent was removed under reduced pressure. The resulting crude solid was purified by silica gel column chromatography using a hexane/CH₂Cl₂ (4:1) mixture to afford **Ni-4g** (615 mg, 88%) as a purple solid.

δ_{H} (600 MHz; CDCl₃; 25 °C) 8.66 (1 H_A, AB system, J = 5.1 Hz, 17-H _{θ}), 8.67–8.73 (4 H, m, 7,8,12,13-H _{θ}), 8.74 (1 H_B, AB system, J = 5.1 Hz, 18-H _{θ}), 9.05 (1 H, 3-H _{θ}) ppm. δ_{F} (282 MHz; CDCl₃; 25 °C) -161.32 – -161.08 (2 F, m), -160.73 – -160.49 (4 F, m), -160.30 – -160.08 (2 F, m), -150.39 (2 F, t, J = 21.3 Hz), -149.96 (1 F, t, J = 21.3 Hz), -149.76 (1 F, t, J = 21.3 Hz), -137.55 – -137.38 (2 F, m), -136.66 – -136.49 (4 F, m), -136.45 – -136.29 (2 F, m) ppm. HRMS (ESI⁺): m/z calcd for (C₄₄H₇F₂₀N₅NaNiO₂)⁺: 1097.95261; found: 1097.95551 [M+Na]⁺. λ_{max} (CHCl₃)/nm (log ϵ) 419 (4.92), 536 (3.77), 584 (3.83). IR: ν_{max} /cm⁻¹ 2930 (w), 2859 (w), 1557 (m), 1519 (s), 1516 (s, NO₂), 1489 (s), 1428 (s), 1337 (s, NO₂), 1300 (m), 1213 (m), 1192 (m), 1154 (m), 1083 (m), 1060 (s), 1012 (m), 983 (s), 964 (m), 954 (s), 943 (s), 925 (s), 878 (m), 817 (s), 802 (s), 773 (s), 760 (s), 714 (s), 706 (s), 667 (m).

General procedure for the preparation of the free-base 2-nitro-5,10,15,20-tetraarylporphyrins 2H-4a, 2H-4c-e.⁸⁶

[2-Nitro-5,10,15,20-tetraarylporphyrinato]copper(II) **Cu-4** (0.3 mmol) was dissolved in CH₂Cl₂ (110 mL). Concentrated H₂SO₄ (1.3 mL) was added dropwise to the vigorously stirred solution. The progress of reaction was monitored by TLC. On the completion of demetallation (10-30 min), the reaction mixture was washed twice with water (50 mL × 2), saturated solution of sodium carbonate (30 mL) and with water (50 mL) to neutralize sulfuric acid. The organic phase was separated and dried over anhydrous sodium sulfate. The solvent was evaporated under reduced pressure. The resulting crude solid was purified by silica gel column chromatography to afford the appropriate 2-nitro-5,10,15,20-tetraarylporphyrin **2H-4**.

2-Nitro-5,10,15,20-tetratolylporphyrin (2H-4a) was obtained in 74% (159 mg) yield as a purple solid. It has already been described. Spectral data are in agreement with those reported in the literature.⁸⁷

2-Nitro-5,10,15,20-tetramesitylporphyrin (2H-4b) was prepared according to the literature protocol⁸⁴ and was obtained in 80% (198 mg) yield as a purple solid. Spectral data are in agreement with those reported in the literature.⁸⁴

2-Nitro-5,10,15,20-tetrakis(4-bromophenyl)porphyrin (2H-4c) was obtained in 88% (257 mg) yield as a purple solid. δ_{H} (600 MHz; CDCl₃; 25 °C) -2.72 (2 H, br s, internal NH), 7.84 (2 H, d, J = 8.3 Hz, Br-Ph_{meta}), 7.91 (4 H, d, J = 8.3 Hz, Br-Ph_{meta}), 7.92 (2 H, d, J = 8.3 Hz, Br-Ph_{meta}), 8.02 (2 H, 2d, J = 8.3 Hz, Br-Ph_{ortho}), 8.03 (2 H, 2d, J = 8.3 Hz, Br-Ph_{ortho}), 8.05 (2 H, d, J = 8.3 Hz, Br-Ph_{ortho}), 8.06 (2 H, d, J = 8.3 Hz, Br-Ph_{ortho}), 8.68 and 8.70 (2 H, AB system, J_{AB} = 4.7 Hz, 12,13-H _{θ}), 8.87 (1 H, d, J = 4.9 Hz, 17-H _{θ}), 8.88 and 8.92 (2 H, AB system, J_{AB} = 4.9 Hz, 7,8-H _{θ}), 8.95 (1 H, d, J = 4.9 Hz, 18-H _{θ}), 9.01 (1 H, s, 3-H _{θ}) ppm. HRMS (ESI⁺): m/z calcd for (C₄₄H₂₆Br₄N₅O₂)⁺: 971.88145; found: 971.88277 [M+H]⁺. λ_{max} (CHCl₃)/nm (log ϵ) 430 (5.22), 528 (4.08), 562, (3.56), 604 (3.50), 666 (3.84). IR: ν_{max} /cm⁻¹ 3325 (w, NH), 2956 (m), 2923 (m), 2854 (m), 1721 (s), 1526 (m, NO₂), 1471 (m), 1344 (m, NO₂), 1266 (s), 1246 (s), 1177 (w), 1158 (m), 1116 (s), 1100 (s), 1070 (s), 1011 (s), 994 (m), 981 (m), 963 (m), 914 (m), 874 (m), 845 (m), 822 (m), 796 (s), 750 (m), 729 (s), 695 (m).

2-Nitro-5,10,15,20-tetrakis(4-methylcarboxyphenyl)porphyrin (2H-4d) was obtained in 95% (254 mg) yield as a purple solid. δ_{H} (600 MHz; CDCl₃; 25 °C) -2.67 (2 H, br s, internal NH), 4.06 (3 H, s, CH₃), 4.10 (6 H, s, CH₃), 4.11 (3 H, s, CH₃), 8.25 (2 H, d, J = 8.0 Hz, MeCO₂-Ph_{ortho}), 8.26 (2 H, d, J = 8.0 Hz, MeCO₂-Ph_{ortho}), 8.28 (2 H, d, J = 8.0 Hz, MeCO₂-Ph_{ortho}), 8.30 (2 H, d, J = 8.0 Hz, MeCO₂-Ph_{ortho}), 8.38 (2 H, d, J = 8.0 Hz, MeCO₂-Ph_{meta}), 8.44 (4 H, d, J = 8.0 Hz, MeCO₂-Ph_{meta}), 8.45 (2 H, d, J = 8.0 Hz, MeCO₂-Ph_{meta}), 8.66 and 8.67 (2 H, AB system, J_{AB} = 4.8 Hz, 12,13-H _{θ}), 8.85 (1 H, d, J = 5.0 Hz, 17-H _{θ}), 8.87 and 8.90 (2 H, AB system, J_{AB} = 4.9 Hz, 7,8-H _{θ}), 8.96 (1 H, d, J = 5.0 Hz, 18-H _{θ}), 9.00 (1 H, s, 3-H _{θ}) ppm. HRMS (ESI⁺): m/z calcd for (C₅₂H₃₇N₅NaO₁₀)⁺: 914.24326; found: 914.23963 [M+Na]⁺. λ_{max} (CHCl₃)/nm (log ϵ) 429 (4.94), 527 (3.75), 603 (3.20), 666 (3.52). IR: ν_{max} /cm⁻¹ 2957 (m), 2927 (m), 2858 (m), 1719 (s, C=O), 1606 (m), 1463 (m, NO₂), 1433 (m), 1406 (m), 1380 (m, NO₂), 1266 (s), 1248 (s), 1189 (m), 1174 (w), 1113 (s), 1100 (s), 1019 (m), 961 (m), 873 (m), 819 (w), 797 (m), 762 (m), 729 (s), 707 (m).

2-Nitro-5,10,15,20-tetrakis(4-diethoxyphosphorylphenyl)porphyrin (2H-4e) was obtained in 88% (318 mg) yield as a purple solid. δ_{H} (500 MHz; CDCl₃; 25 °C) -2.69 (2 H, br s, internal NH), 1.47 (6 H, t, J = 7.2 Hz, CH₃), 1.50 (12 H, t, J = 7.2 Hz, CH₃), 1.51 (6 H, t, J = 7.2 Hz, CH₃), 4.26–4.43 (16 H, m, CH₂), 8.14 (2 H, dd, J_{PH} = 13.2 Hz, J = 8.1 Hz, (EtO)₂OP-Ph_{meta}), 8.19–8.25 (6 H, m, (EtO)₂OP-Ph_{meta}), 8.28 (2 H, dd, J = 8.1 Hz, J_{PH} = 4.0 Hz, (EtO)₂OP-Ph_{ortho}), 8.29 (2 H, dd, J = 8.1 Hz, J_{PH} = 4.0 Hz, (EtO)₂OP-Ph_{ortho}), 8.30 (2 H, dd, J = 8.1 Hz, J_{PH} = 4.0 Hz, (EtO)₂OP-Ph_{ortho}), 8.32 (2 H, dd, J = 8.1 Hz, J_{PH} = 4.0 Hz, (EtO)₂OP-Ph_{ortho}), 8.66 and 8.67 (2 H, AB system, J = 5.0 Hz, 12,13-H _{θ}), 8.86 (1 H, d, J = 5.0 Hz, 17-H _{θ}), 8.87 and 8.89 (2 H, AB system, J = 5.0 Hz, 7,8-H _{θ}), 8.97 (1 H, s, 3-H _{θ}), 8.98 (1 H, d, J = 5.0 Hz, 18-H _{θ}) ppm. δ_{P} (202 MHz; CDCl₃; 25 °C) 18.03 (1 P), 18.29 (1 P), 18.36 (2 P) ppm. HRMS (ESI⁺): m/z calcd for (C₆₀H₆₆N₅O₁₄P₄)⁺: 1204.35512; found: 1204.35785 [M+H]⁺, m/z calcd for (C₆₀H₆₅N₅NaO₁₄P₄)⁺: 1226.33707; found: 1226.33805 [M+Na]⁺. λ_{max} (CHCl₃)/nm (log ϵ) 426 (5.34), 526 (4.14), 599 (3.65), 664 (3.79). IR: ν_{max} /cm⁻¹ 3430 (w), 2981 (m), 2915 (m), 2849 (m), 1735 (m), 1601 (m), 1561 (w), 1439 (w), 1390 (m), 1233 (s), 1161 (m), 1129 (m), 1094 (w), 1046 (m), 1010 (s), 962 (s), 793 (s), 759 (s), 717 (s), 698 (s), 578 (s), 543 (s).

2-Nitro-5,10,15,20-tetrakis(2,6-dichlorophenyl)porphyrin (2H-4f) was prepared according to the literature protocol.²⁷ This compound was obtained from **Cu-4f** (200 mg, 0.2 mmol) in 75% (141 mg) yield as a purple solid.

δ_{H} (600 MHz; CDCl_3 ; 25 °C) -2.48 (2 H, br s, internal NH), 7.67 (1 H, t, $J = 8.5$ Hz, $\text{Cl}_2\text{Ph}_{\text{para}}$), 7.70 (2 H, t, $J = 8.5$ Hz, $\text{Cl}_2\text{Ph}_{\text{para}}$), 7.705 (2 H, d, $J = 8.5$ Hz, $\text{Cl}_2\text{Ph}_{\text{meta}}$), 7.71 (1 H, t, $J = 8.5$ Hz, $\text{Cl}_2\text{Ph}_{\text{para}}$), 7.78 (6 H, d, $J = 8.5$ Hz, $\text{Cl}_2\text{Ph}_{\text{meta}}$), 8.53 and 8.54 (2 H, AB system, $J_{\text{AB}} = 4.6$ Hz, 12,13- H_θ), 8.70 (1 H_α , AB system, $J = 4.9$ Hz, 17- H_θ), 8.72 (2 H, 2d, $J = 4.9$ Hz, 7,8-H), 8.74 (1 H_β , AB system, $J = 4.9$ Hz, 18- H_θ), 8.90 (1 H, s, 3- H_θ) ppm. HRMS (ESI+): m/z calcd for $(\text{C}_{44}\text{H}_{22}\text{Cl}_8\text{N}_5\text{O}_2)^+$: 931.92762; found: 931.93118 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$ 424 (5.42), 523 (4.22), 558 (3.72), 601 (4.03), 656 (3.49). IR: $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3337 (w, NH), 2922 (m), 2852 (m), 1723 (m), 1557 (m), 1520 (m, NO_2), 1427 (s), 1359 (m, NO_2), 1337 (m), 1268 (m), 1220 (w), 1191 (m), 1152 (m), 1102(m), 1018 (w), 994 (m), 981 (m), 963 (m), 919 (w), 881 (m), 846 (m), 829 (m), 802 (s), 784 (s), 774 (s), 714 (s), 641 (m).

2-Nitro-5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin (2H-4g) was prepared by using the literature protocol for corresponding copper(II) complexes.²⁷ The free-base porphyrin **2H-4g** was obtained from **Ni-4g** (75 mg, 0.07 mmol) in 56% (40 mg) yield as a purple solid. Spectral data are in agreement with those reported in the literature.²⁷

General procedure for the preparation of free-base 2-amino-5,10,15,20-tetraarylporphyrins 2H-2a-g.⁵⁷

Tin(II) chloride dihydrate $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (340 mg, 1.5 mmol) and concentrated hydrochloric acid (3.2 mL) were added to a solution of **2H-4** (0.15 mmol) in dichloromethane (26 mL) under N_2 atmosphere in a light shielded flask. The reaction mixture was stirred for 24 h. The reaction was monitored by MALDI spectrometry and stopped when the starting compound was consumed (24-48 h). The reaction mixture was diluted with 20 mL of dichloromethane and aqueous solution of sodium carbonate (5%) was added to neutralize the reaction mixture. The organic phase was separated, washed twice with water (50 mL \times 2) and dried over anhydrous sodium sulfate. Solvent was removed under reduced pressure. **2H-2e** and **2H-2g** were isolated by column chromatography using degassed eluents. Other compounds were oxidized without additional purification.

2-Amino-5,10,15,20-tetrakis(4-diethoxyphosphorylphenyl)-porphyrin (2H-2e) was obtained from **2H-4e** (27 mg, 0.023 mmol) in 56% (15 mg) yield as a purple solid after purification by column chromatography on alumina using degassed CHCl_3 .

δ_{H} (300 MHz; CDCl_3 ; 25 °C) -2.85 (2 H, very br s, internal NH), 1.49 (24 H, t, $J = 7.1$ Hz, CH_3), 4.29–4.44 (16 H, m, CH_2), 7.68 (1 H, s, 3- H_θ), 8.12–8.31 (16 H, m, $(\text{EtO})_2\text{OP-Ph}$), 8.41 (1 H, d, $J = 4.9$ Hz, 18- H_θ), 8.63 (1 H, d, $J = 4.9$ Hz, 7- H_θ), 8.66 (1 H, d, $J = 4.9$ Hz, 17- H_θ), 8.72 (1 H, d, $J = 4.9$ Hz, 8- H_θ), 8.74 (2 H, AB system, 12,13- H_θ) ppm, NH_2 protons are not observed. δ_{P} (121 MHz; CDCl_3 ; 25 °C) 17.88 (1 P), 18.87 (1 P), 18.92 (1 P), 18.98 (1 P) ppm. HRMS (ESI+): m/z calcd for $(\text{C}_{60}\text{H}_{68}\text{N}_5\text{O}_{12}\text{P}_4)^+$: 1174.38094; found: 1174.38164 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$ (log ϵ) 403 (5.26), 524 (3.98), 593 (3.64), 652 (3.62) 672 (3.13). IR: $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3460 (w, NH), 3312 (w, NH), 2979 (m), 2905 (m), 1632 (w), 1599 (m), 1538 (m), 1453 (m), 1390 (m), 1238 (s, P=O), 1162 (m), 1128 (s, P-O), 1095 (w), 1047 (m), 1013 (s, P-O), 956 (s), 788 (s), 765 (s), 717 (s), 579 (s).

2-Amino-5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin (2H-2g) was obtained from **2H-4g** (39 mg, 0.038 mmol) in (20 mg, 53%) yield as a purple solid after purification by silica gel column chromatography using degassed hexane/ CH_2Cl_2 (7:3) mixture.

δ_{H} (300 MHz; CDCl_3 ; 25 °C) -2.78 (2 H, very br s, internal NH), 4.65 (2 H, br s, NH_2), 7.82 (1 H, s, 3- H_θ), 8.61 (1 H, d, $J = 4.8$ Hz, 18- H_θ), 8.74 (1 H, d, $J = 4.8$ Hz, 7- H_θ), 8.77–8.83 (2 H, m, 8,17- H_θ), 8.81 and 8.85 (2 H, AB system, $J_{\text{AB}} = 4.8$ Hz, 12,13- H_θ) ppm. δ_{F} (282 MHz; CDCl_3 ; 25 °C) -161.83 – -161.43 (6 F, m), -159.81 – -159.56 (2 F, m), -152.11 (1 F, t, $J = 20.8$ Hz), -151.64 (1 F, t, $J = 20.8$ Hz), -151.60 (1 F, t, $J = 20.8$ Hz), -149.92 (1 F, t, $J = 20.8$ Hz), -136.74 – -136.50 (6 F, m), -135.64 – -135.46 (2 F, m). HRMS (ESI+): m/z calcd for $(\text{C}_{44}\text{H}_1\text{F}_{20}\text{N}_5\text{Na})^+$: 1012.05873; found: 1012.05694 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. $\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$ (log ϵ) 401 (5.08), 517 (4.06), 590 (3.68), 645 (3.61), 673 (3.54). IR: $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3475 (w, NH), 3391 (w, NH), 3311 (w), 2923 (m), 2853 (m), 1729 (m), 1648 (m), 1612 (m), 1515 (s), 1496 (s), 1346 (m), 1319 (m), 1261 (w), 1215 (w), 1143 (m), 1082 (m), 1025 (m), 987 (s), 919 (s), 850 (w), 804 (m), 756 (s), 723 (m), 705 (m).

Procedure for the preparation of 2-($\text{COOH}(\text{CH}_2)_2\text{CONH}$)-5,10,15,20-tetrakis(4-diethoxyphosphorylphenyl)porphyrin (2H-5e).⁸⁸

Succinic anhydride (185 mg, 1.85 mmol) was added to a solution of **2H-2e** (43 mg, 0.037 mmol) in CH_2Cl_2 (15 mL) under N_2 atmosphere. The reaction mixture was stirred at reflux until complete conversion of the amine according to TLC (24 h). Then the reaction mixture was evaporated under reduced pressure. The residue was chromatographed on a silica gel eluting with a $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (9:1) mixture to afford **2H-5e** (35 mg, 74%) as a purple solid and **2H-6e** (7 mg, 16%) as a brown solid.

2H-5e δ_{H} (300 MHz; CDCl_3 ; 25 °C) -2.89 (2 H, br s, internal NH), 1.49 (24 H, t, $J = 6.9$ Hz, CH_3), 2.27–2.34 (2 H, m, CH_2), 2.65–2.73 (2 H, m, CH_2), 4.27–4.45 (16 H, m, (O-CH_2)), 7.62 (1 H, s, NH), 8.10-8.37 (16 H, m, $(\text{EtO})_2\text{OP-Ph}$), 8.57 (1 H, d, $J = 4.9$ Hz, H_θ), 8.70 (1 H, d, $J = 4.9$ Hz, H_θ), 8.73(2 H, s, H_θ), 8.75-8.82 (2 H, 2 d, $J = 5.0$ Hz, H_θ), 9.21 (1 H, s, 3- H_θ) ppm. δ_{P} (121 MHz; CDCl_3 ; 25 °C) 17.48 (1 P), 18.65 (2 P), 18.67 (1 P) ppm. HRMS (ESI+): m/z calcd for $(\text{C}_{64}\text{H}_{72}\text{N}_5\text{O}_{15}\text{P}_4)^+$: 1274.39699; found: 1274.39907 $[\text{M}+\text{H}]^+$; m/z calcd for $(\text{C}_{64}\text{H}_{71}\text{N}_5\text{NaO}_{15}\text{P}_4)^+$: 1296.37893; found: 1296.37956 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. $\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$ (log ϵ) 423 (5.43), 519 (4.32), 550 (3.86), 593 (3.83), 648 (3.40). IR: $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3422 (w, NH), 3323 (w, NH), 2979 (m), 2929 (m), 2905 (m), 1723 (s, C=O), 1704 (s, amide I), 1599 (s, amide II), 1509 (s), 1475 (m), 1442 (m), 1389 (s), 1367 (m), 1235 (s, P=O), 1161 (s, P-O), 1127 (s), 1097 (m), 1047 (s), 1012 (s), 955 (s, P-O), 789 (s), 764 (s), 718 (s), 579 (s).

General procedure for the preparation of 2,3-dioxo-5,10,15,20-tetraarylchlorins 2H-6a-d,f.⁴⁵

To the crude 2-aminotetraarylporphyrin **2H-2** silica gel (525 mg) and CH₂Cl₂ (75 mL) were added. The reaction mixture was stirred under irradiation (lamp bulb or Luzchem Ring Illuminator) in the open flask for 2 h. The progress of reaction was monitored by TLC. On the completion of oxidation an additional portion (1.5 g) of silica gel was added and the reaction mixture was evaporated under reduced pressure. The residue was loaded on a top of a silica gel column. The product was eluted with hexane/CH₂Cl₂ (3:2) (**2H-6a**, **2H-6b**, **2H-6c**, **2H-6f**) or CH₂Cl₂/methanol (99.8:0.2) mixtures (**2H-6d**). The yield of **2H-6** was calculated using to the amount of **2H-4** introduced in the reduction (total yield for two steps).

2,3-Dioxo-5,10,15,20-tetratolychlorin (2H-6a) was obtained as a brown solid in 60% (64 mg) yield from the crude **2H-2a** prepared from **2H-4a** (109 mg, 0.15 mmol).

δ_{H} (300 MHz; CDCl₃; 25 °C) -2.01 (2 H, br s, internal NH), 2.65 (6 H, s, CH₃), 2.67 (6 H, s, CH₃), 7.48 (4 H, d, $J = 8.0$ Hz, Tol_{meta}), 7.52 (4 H, d, $J = 8.0$ Hz, Tol_{meta}), 7.76 (4 H, d, $J = 8.0$ Hz, Tol_{ortho}), 7.99 (4 H, d, $J = 8.0$ Hz, Tol_{ortho}), 8.56 (2 H, s, 12,13-H), 8.60 (2 H, dd, $J = 5.0$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 8,17-H_β), 8.74 (2 H, dd, $J = 5.0$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 7,18-H_β) ppm. HRMS (ESI+): m/z calcd for (C₄₈H₃₇N₄O₂)⁺: 701.29110; found: 701.29076 [M+H]⁺. λ_{max} (CHCl₃)/nm (log ϵ) 407 (5.11), 477 (4.17), very broad band stretching from 575 nm to 800 nm centered at about 670 nm. IR: ν_{max} /cm⁻¹ 3361 (w, NH), 2956 (m), 2921 (m), 2854 (m), 1725 (vs, C=O), 1505 (m), 1456 (m), 1407 (w), 1378 (m), 1346 (m), 1266 (s), 1248 (m), 1222 (m), 1181 (m), 1109 (m), 1101 (m), 1089 (s), 1065 (m), 1042 (m), 1020 (m), 994 (m), 980 (m), 966 (m), 836 (m), 821 (w), 793(s), 724 (s), 688 (s).

2,3-Dioxo-5,10,15,20-tetramesitylchlorin (2H-6b) was obtained as a brown solid in 80% (300 mg) yield from the crude **2H-2b** prepared from **2H-4b** (380 mg, 0.46 mmol).

δ_{H} (300 MHz; CDCl₃; 25 °C) -1.79 (2 H, br s, internal NH), 1.77 (12 H, s, CH_{3ortho}), 1.85 (12 H, s, CH_{3ortho}), 2.57 (6 H, s, CH_{3para}), 2.58 (6 H, s, CH_{3para}), 7.21 (4 H, br s, Mes), 7.23 (4 H, br s, Mes), 8.36 (2 H, s, 12,13-H_β), 8.44 (2 H, dd, $J = 4.9$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, 8,17-H_β), 8.54 (2 H, dd, $J = 4.9$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, 7,18-H_β) ppm. HRMS (ESI+): m/z calcd for (C₅₆H₅₂N₄NaO₂)⁺: 835.39825; found: 835.40188 [M+Na]⁺. λ_{max} (CHCl₃)/nm (log ϵ) 406 (5.21), 479 (4.17), very broad band stretching from 575 nm to 800 nm centered at about 670 nm. IR: ν_{max} /cm⁻¹ 3354 (w, NH), 2913 (m), 2852 (m), 1724 (s, C=O), 1615 (m), 1535 (m), 1455 (m), 1407 (w), 1373 (w), 1339 (m), 1287 (w), 1267 (m), 1249 (w), 1215 (m), 1187 (s), 1060 (m), 1035 (m), 1019 (m), 993 (m), 981 (m), 969 (m), 947 (m), 850 (m), 828 (m), 803 (s), 756 (s), 719 (s), 689 (s), 667 (m).

2,3-Dioxo-5,10,15,20-tetrakis(4-bromophenyl)chlorin (2H-6c) was obtained as a brown solid in 64% (160 mg) yield from the crude **2H-2c** prepared from **2H-4c** (254 mg, 0.29 mmol).

δ_{H} (300 MHz; CDCl₃; 25 °C) -2.14 (2 H, br s, internal NH), 7.74 and 7.82 (8 H, AB system, $J = 8.4$ Hz, Br-Ph), 7.88 and 7.97 (8 H, AB system, $J = 8.4$ Hz, Br-Ph), 8.54 (2 H, s, 12,13-H_β), 8.60 (2 H, dd, $J = 5.1$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 8,17-H_β), 8.74 (2 H, dd, $J = 5.1$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 7,18-H_β) ppm. HRMS (ESI+): m/z calcd for (C₄₄H₂₅Br₄N₄O₂)⁺: 956.87055; found: 956.87435 [M+H]⁺. λ_{max} (CHCl₃)/nm (log ϵ) 406 (5.09), 471 (4.12), 566 (3.58), 602 (3.55), 655 (3.61). IR: ν_{max} /cm⁻¹ 3354 (w, NH), 2956 (m), 2924 (m), 2857 (m), 1721 (s, C=O), 1585 (w), 1486 (m), 1464 (m), 1408 (w), 1392 (m), 1346 (m), 1266 (s), 1248 (s), 1116 (m), 1100 (s), 1071 (m), 1044 (m), 1013 (s), 995 (m), 978 (m), 964 (m), 875 (m), 838 (m), 799 (s), 729 (s), 713 (m), 692 (m), 685 (m), 676 (m).

2,3-Dioxo-5,10,15,20-tetrakis(4-methylcarboxyphenyl)-chlorin (2H-6d) was obtained as a brown solid in 70% (61 mg) yield from the crude **2H-2d** prepared from **2H-4d** (89 mg, 0.1 mmol).

δ_{H} (300 MHz; CDCl₃; 25 °C) -2.11 (2 H, br s, internal NH), 4.06 (6 H, s, CH₃), 4.08 (6 H, s, CH₃), 7.96 (4 H, d, $J = 8.4$ Hz, MeCO₂-Ph_{meta}), 8.18 (4 H, d, $J = 8.4$ Hz, MeCO₂-Ph_{meta}), 8.37 (4 H, d, $J = 8.4$ Hz, MeCO₂-Ph_{ortho}), 8.41 (4 H, d, $J = 8.4$ Hz, MeCO₂-Ph_{ortho}), 8.51 (2 H, s, 12,13-H_β), 8.56 (2 H, dd, $J = 5.0$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 8,17-H_β), 8.71 (2 H, dd, $J = 5.0$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 7,18-H_β) ppm. HRMS (ESI+): m/z calcd for (C₅₂H₃₆N₄NaO₁₀)⁺: 899.23236; found: 899.23386 [M+Na]⁺. λ_{max} (CHCl₃)/nm (log ϵ) 406 (5.26), 471 (4.28). IR: ν_{max} /cm⁻¹ 3351 (w, NH), 2953 (m), 2926 (m), 2856 (m), 1716 (s, CO), 1607 (m), 1566 (w), 1454 (m), 1432 (m), 1404 (m), 1383 (w), 1349 (w), 1267 (s), 1191 (m), 1176 (m), 1100 (s), 1067 (m), 1043 (m), 1020 (m), 996 (w), 978 (m), 963 (m), 864 (m), 821 (m), 798 (m), 759 (m), 713 (s), 678 (m), 631 (m).

2,3-Dioxo-5,10,15,20-tetrakis(2,6-dichlorophenyl)chlorin (2H-6f) was obtained as a brown solid in 66% (90 mg) yield from the crude **2H-2f** prepared from **2H-4f** (139 mg, 0.15 mmol).

δ_{H} (600 MHz; CDCl₃; 25 °C) -1.94 (2 H, br s, internal NH), 7.66 (2 H, t, $J = 8.3$ Hz, Cl₂Ph_{para}), 7.69 (2 H, t, $J = 8.3$ Hz, Cl₂Ph_{para}), 7.73 (4 H, d, $J = 8.3$ Hz, Cl₂Ph_{meta}), 7.77 (4 H, d, $J = 8.3$ Hz, Cl₂Ph_{meta}), 8.42 (2 H, s, 12,13-H_β), 8.55 (2 H, dd, $J = 4.8$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 8,17-H_β), 8.64 (2 H, dd, $J = 4.8$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 7,18-H_β) ppm. HRMS (ESI+): m/z calcd for (C₄₄H₂₁Cl₈N₄O₂)⁺: 916.91672; found: 916.91873 [M+H]⁺. λ_{max} (CHCl₃)/nm (log ϵ) 404 (5.27), 469 (4.26), very broad band stretching from 630 nm to 800 nm centered at about 695 nm. IR: ν_{max} /cm⁻¹ 3356 (w, NH), 2922 (w), 2849 (w), 1729 (s, C=O), 1557 (m), 1528 (m), 1427 (s), 1343 (m), 1293 (m), 1220 (m), 1191 (m), 1152 (m), 1090 (m), 1063 (m), 1038 (m), 995 (m), 966 (s), 881 (m), 834 (w), 800 (s), 774 (s), 708 (s), 674 (s), 648 (m).

2,3-Dioxo-5,10,15,20-tetrakis(4-diethoxyphosphorylphenyl)-chlorin (2H-6e)

The photooxidation of 2-aminoporphyrin **2H-2e** according to this procedure yields a complex mixture of products in which target 2,3-dioxochlorin **2H-6e** is presented in low ratio according to MALDI-TOF analysis. Our attempts of its isolation by column chromatography on silica or alumina were unsuccessful. An effective procedure is given below.

A solution of Dess-Martin periodinane (55 μ L of 0.3 M solution in CH₂Cl₂, 0.0166 mmol) was added to a solution of porphyrin **2H-2e** (15 mg, 0.0128 mmol) in degassed CH₂Cl₂ (3 mL) under N₂ atmosphere. The reaction mixture was stirred at r.t. when

monitored by MALDI spectrometry. After 2 h the reaction mixture was diluted with CH_2Cl_2 (15 mL). The reaction mixture was treated with 10 mL of 1M HCl and stirred for 20 min. The organic layer was separated, washed with aqueous solution of sodium carbonate (10 mL x 2) and water (10 mL), and dried over anhydrous sodium sulfate. The solvent was removed under reduced pressure and the residue was chromatographed on alumina using a $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (99:1) mixture as eluent. The product **2H-6e** (15 mg, 99%) was obtained as a brown solid.

δ_{H} (300 MHz; CDCl_3 ; 25 °C) -2.12 (2 H, br s, internal NH), 1.47 (12 H, t, $J = 7.1$ Hz, CH_3), 1.49 (12 H, t, $J = 7.1$ Hz, CH_3), 4.25-4.43 (16 H, m, CH_2), 7.99 (4 H, dd, $J = 8.3$ Hz, $J_{\text{HP}} = 4.1$ Hz, $(\text{EtO})_2\text{OP-Ph}_{\text{ortho}}$), 8.09-8.23 (12 H, m, 4 H $(\text{EtO})_2\text{OP-Ph}_{\text{ortho}}$ and 8 H $(\text{EtO})_2\text{OP-Ph}_{\text{meta}}$), 8.51 (2 H, s, 12,13- H_δ), 8.56-8.60 (2 H, br d, $J = 5.0$ Hz, 8,17- H_δ), 8.71-8.75 (2 H, br d, $J = 5.0$ Hz, 7,18- H_δ) ppm. δ_{P} (121 MHz; CDCl_3 ; 25 °C) 18.26 (2 P), 18.75 (2 P) ppm. HRMS (ESI+): m/z calcd for $(\text{C}_{60}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{NaO}_{14}\text{P}_4)^+$: 1211.32617; found: 1211.32397 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. $\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$ (log ϵ) 404 (5.18), 524 (3.98), 562 (3.92), 600 (3.84), 652 (3.88). IR: $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3348 (w, NH), 2923 (m), 2853 (m), 2849 (m), 1734 (m), 1657 (w), 1632 (w), 1602 (w), 1456 (w), 1258 (m), 1017 (s), 971 (s), 796 (s), 580 (s), 558 (s).

Procedure for the preparation of 2-oxa-3-oxo-5,10,15,20-tetrakis(4-diethoxyphosphorylphenyl)chlorin (**2H-7e**).

Silica gel (57 mg) was added to a solution of 2-aminoporphyrin **2H-2e** (15 mg, 0.0128 mmol) in CH_2Cl_2 (15 mL). The reaction mixture was stirred under irradiation (Luzchem Ring Illuminator) in the open flask and monitored by MALDI-TOF spectrometry. After 2 h of the irradiation no more starting material was observed and the lamp was switched off. The reaction mixture was stirred for 8 h before an additional portion (1.5 g) of silica gel was added and the reaction mixture was evaporated under reduced pressure to dryness. The residue was loaded on a top of an alumina column. The product was eluted with a $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (50:1) mixture as a rose-violet solid. Yield 33% (5 mg).

δ_{H} (500 MHz; CDCl_3 ; 25 °C) 1.24 (6 H, t, $J = 7.1$ Hz, CH_3), 1.25 (6 H, t, $J = 7.1$ Hz, CH_3), 1.27 (12 H, t, $J = 7.1$ Hz, CH_3), 4.06-4.16 (16 H, m, CH_2), 7.85-7.98 (10 H, m, $(\text{EtO})_2\text{OP-Ph}$), 8.00-8.06 (6 H, m, $(\text{EtO})_2\text{OP-Ph}$), 8.25 (1 H, d, $J = 4.7$ Hz, H_δ), 8.31 (1 H, d, $J = 4.7$ Hz, H_δ), 8.34 (1 H, d, $J = 4.7$ Hz, H_δ), 8.47 (1 H, d, $J = 4.7$ Hz, H_δ), 8.55 and 8.59 (2 H, AB system, $J = 4.4$ Hz, H_δ) ppm. NH protons are not observed. δ_{P} (202 MHz; CDCl_3 ; 25 °C): 18.76 (1 P), 18.81 (1 P), 18.96 (1 P), 19.22 (1 P) ppm. HRMS (ESI+): m/z calcd for $(\text{C}_{59}\text{H}_{65}\text{N}_4\text{O}_{14}\text{P}_4)^+$: 1177.34422; found: 1177.34304 $[\text{M}+\text{H}]^+$; m/z calcd for $(\text{C}_{59}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{NaO}_{14}\text{P}_4)^+$: 1199.32617; found: 1199.32381 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. $\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$ (log ϵ) 281 (3.62), 419 (4.89), 520 (3.51), 558 (3.51), 590 (3.29), 644 (3.08). IR: $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3337 (w, NH), 2980 (m), 2930 (m), 1772 (s, C=O), 1726 (m, C=O), 1602 (m), 1564 (m), 1452 (m), 1391 (m), 1367 (w), 1240 (s, P=O), 1189 (w), 1162 (m, P-O), 1129 (s), 1097 (w), 1048 (m), 1016 (s, P-O), 955 (s), 793 (s), 765 (s), 716 (s), 578 (s).

General procedure for the preparation of imidazoporphyrins **2H-14-19**.⁴⁵

2,3-Dioxo-5,10,15,20-tetraarylchlorin **2H-6** (0.1 mmol) was dissolved in chloroform (20 mL). Aldehyde **8-13** (0.5 mmol), ammonium acetate (770 mg, 10 mmol) and trifluoroacetic acid (200 μL) were added to this solution. The reaction mixture was stirred at reflux and monitored by TLC. On the completion of the condensation (3-7 h), the reaction mixture was washed with water (20 mL x 2). The organic phase was separated and dried over anhydrous sodium sulfate. The solution was evaporated under reduced pressure and the residue was purified by silica gel column chromatography using a hexane/ CH_2Cl_2 (1:1) (**2H-14**, **2H-15**) or $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (99:1) (**2H-16-19**) mixture to afford imidazoporphyrins **2H-14-19**.

2-(4-Bromophenyl)-1H-imidazo[4,5-*b*]-5,10,15,20-tetratolylporphyrin (2H-14a**)** was obtained from 2,3-dioxo-5,10,15,20-tetratolylchlorin (**2H-6a**) and 4-bromobenzaldehyde (**8**) in 90 % (78 mg) yield.

δ_{H} (300 MHz; CDCl_3 ; 25 °C) -2.92 (2 H, br s, internal NH), 2.70 (6 H, s, CH_3), 2.75 (3 H, s, CH_3), 2.81 (3 H, s, CH_3), 7.55 (4 H, br d, $J = 7.8$ Hz, ToI_{meta}), 7.59 (4 H, br s, Br-Ph), 7.61 (2 H, d, $J = 7.8$ Hz, ToI_{meta}), 7.73 (2 H, d, $J = 7.8$ Hz, ToI_{meta}), 8.10 (4 H, d, $J = 7.8$ Hz, $\text{ToI}_{\text{ortho}}$), 8.14 (2 H, d, $J = 7.8$ Hz, $\text{ToI}_{\text{ortho}}$), 8.15 (2 H, d, $J = 7.8$ Hz, $\text{ToI}_{\text{ortho}}$), 8.54 (1 H, br s, imidazole NH), 8.79 (2 H, s, H_δ), 8.90 (1 H, d, $J = 4.8$ Hz, H_δ), 8.93 and 8.96 (2 H, AB system, $J_{\text{AB}} = 4.8$ Hz, H_δ), 8.96 (1 H, d, $J = 4.8$ Hz, H_δ) ppm. HRMS (ESI+): m/z calcd for $(\text{C}_{55}\text{H}_{42}\text{BrN}_6)^+$: 865.26488; found: 865.26391 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$ (log ϵ) 421 (5.25), 518 (4.15), 552 (3.83), 588 (3.77), 647 (3.25). IR: $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3437 (w, NH), 3330 (w, NH), 2923 (m), 2852 (m), 2603 (m), 2497 (m), 1722 (m), 1471 (m), 1456 (m), 1398 (m), 1381 (m), 1267 (s), 1247 (m), 1181 (m), 1172 (m), 1163 (m), 1102 (m), 1072 (m), 1037 (m), 1019 (m), 1010 (m), 995 (w), 979 (m), 965 (m), 905 (w), 852 (m), 831 (m), 800 (s), 753 (s), 730 (s).

2-(4-Bromophenyl)-1H-imidazo[4,5-*b*]-5,10,15,20-tetramesitylporphyrin (2H-14b**)** was obtained from 2,3-dioxo-5,10,15,20-tetramesitylchlorin (**2H-6b**) and 4-bromobenzaldehyde (**8**) in 64% (62 mg) yield.

δ_{H} (300 MHz; CDCl_3 ; 25 °C) -2.70 (2 H, br s, internal NH), 1.84 (6 H, s, $\text{CH}_{3\text{ortho}}$), 1.85 (6 H, s, $\text{CH}_{3\text{ortho}}$), 1.86 (6 H, s, $\text{CH}_{3\text{ortho}}$), 1.87 (6 H, s, $\text{CH}_{3\text{ortho}}$), 2.62 (6 H, s, $\text{CH}_{3\text{para}}$), 2.67 (3 H, s, $\text{CH}_{3\text{para}}$), 2.74 (3 H, s, $\text{CH}_{3\text{para}}$), 7.27 (4 H, br s, Mes), 7.32 (2 H, br s, Mes), 7.48 (2 H, br s, Mes), 7.59 and 7.61 (4 H, AB system, $J_{\text{AB}} = 8.4$ Hz, Br-Ph), 8.29 (1 H, br s, imidazole NH), 8.58 (2 H, s, H_δ), 8.73 (1 H, d, $J = 4.8$ Hz, H_δ), 8.76-8.79 (2 H, 2d, $J = 4.8$ Hz, H_δ), 8.84 (1 H, d, $J = 4.5$ Hz, H_δ) ppm. HRMS (ESI+): m/z calcd for $(\text{C}_{63}\text{H}_{57}\text{BrN}_6)^+$: 977.38009; found: 977.38819 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$ (log ϵ) 304 (4.30), 419 (5.44), 516 (4.25), 548 (3.75), 587 (3.82), 645 (3.24). IR: $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3437 (w, NH), 3330 (w, NH), 2923 (m), 2852 (m), 2603 (m), 2497 (m), 1724 (m), 1611 (m), 1566 (m), 1555 (m), 1471 (m), 1454 (m), 1408 (m), 1377 (m), 1346 (m), 1269 (m), 1242 (m), 1214 (m), 1169 (m), 1149 (m), 1103 (m), 1074 (m), 1032 (w), 1010 (m), 996 (m), 969 (m), 947 (m), 908 (w), 881(w), 851 (m), 827 (m), 800 (s), 775 (w), 754 (s), 729 (s), 664 (m).

2-(4-Bromophenyl)-1H-imidazo[4,5-*b*]-5,10,15,20-tetrakis(4-methylcarboxyphenyl)porphyrin (2H-14d**)** was obtained from 2,3-dioxo-5,10,15,20-tetrakis(4-methylcarboxyphenyl)-chlorin (**2H-6d**) (50 mg, 0.057 mmol) and 4-bromobenzaldehyde (**8**) in 69% (41 mg) yield.

δ_{H} (600 MHz; CDCl_3 ; 25 °C) -2.95 (2 H, br s, internal NH), 4.10 (6 H, s, CH_3), 4.13 (3 H, s, CH_3), 4.17 (3 H, s, CH_3), 7.53 and 7.59 (4 H, AB system, $J_{\text{AB}} = 8.4$ Hz, Br-Ph), 8.28 (4 H_A, AB system, $J_{\text{AB}} = 8.3$ Hz, $\text{MeCO}_2\text{-Ph}_{\text{ortho}}$), 8.33 (2 H, d, $J = 7.9$ Hz, $\text{MeCO}_2\text{-Ph}_{\text{ortho}}$), 8.36 (2 H, d, $J = 7.9$ Hz, $\text{MeCO}_2\text{-Ph}_{\text{ortho}}$), 8.43 (4 H_B, AB system, $J_{\text{AB}} = 8.3$ Hz, $\text{MeCO}_2\text{-Ph}_{\text{meta}}$), 8.49 (2 H, d, $J = 7.9$ Hz, $\text{MeCO}_2\text{-Ph}_{\text{meta}}$), 8.60 (3 H, br d, $J = 7.9$ Hz, imidazole NH and $\text{MeCO}_2\text{-Ph}_{\text{meta}}$), 8.73 (2 H, s, 12,13- H_{θ}), 8.81 (1 H, d, $J = 4.8$ Hz, 7- H_{θ}), 8.88 (2 H, br s, H_{θ}), 8.90 (1 H, d, $J = 4.8$ Hz, H_{θ}) ppm. HRMS (ESI⁺): m/z calcd for $(\text{C}_{59}\text{H}_{42}\text{BrN}_6\text{O}_8)^+$: 1041.22420; found: 1041.22460 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$ (log ϵ) 291 (4.48), 421 (5.51), 517 (4.33), 550 (3.90), 588 (3.90), 645 (3.39). IR: $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3437 (w, NH), 2957 (m), 2928 (m), 2859 (m), 1718 (s, C=O), 1605 (m), 1504 (w), 1463 (m), 1433 (m), 1407 (m), 1382 (m), 1265 (s), 1247 (s), 1165 (w), 1113 (s), 1100 (s), 1019 (m), 995 (w), 961 (m), 874 (m), 818 (m), 795 (m), 764 (m), 729 (s).

2-(4-Bromophenyl)-1H-imidazo[4,5-*b*]-5,10,15,20-tetrakis(2,6-dichlorophenyl)porphyrin (2H-14f) was obtained from 2,3-Dioxo-5,10,15,20-tetrakis(2,6-dichlorophenyl)chlorin (**2H-6f**) (18 mg, 0.02 mmol) and 4-bromobenzaldehyde (**8**) in 51% (11 mg) yield.

δ_{H} (600 MHz; CDCl_3 ; 25 °C) -2.72 (2 H, br s, internal NH), 7.59 and 7.60 (4 H, AB system, $J_{\text{AB}} = 8.7$ Hz, Br-Ph), 7.69 (2 H, t, $J = 8.4$ Hz, $\text{Cl}_2\text{Ph}_{\text{para}}$), 7.74 (1 H, t, $J = 8.4$ Hz, $\text{Cl}_2\text{Ph}_{\text{ortho}}$), 7.79 (4 H, d, $J = 8.4$ Hz, $o\text{-Cl}_2\text{Ph}_{\text{meta}}$), 7.82 (2 H, d, $J = 8.4$ Hz, $o\text{-Cl}_2\text{Ph}_{\text{meta}}$), 7.89 (1 H, t, $J = 8.4$ Hz, $o\text{-Cl}_2\text{Ph}_{\text{ortho}}$), 7.97 (2 H, d, $J = 8.4$ Hz, $o\text{-Cl}_2\text{Ph}_{\text{meta}}$), 8.50 (1 H, br s, imidazole NH), 8.61 (2 H, s, 12,13- H_{θ}), 8.76-8.82 (3 H, br s, H_{θ}), 8.87 (1 H, d, $J = 4.8$ Hz, H_{θ}) ppm. HRMS (ESI⁺): m/z calcd for $(\text{C}_{51}\text{H}_{26}\text{BrCl}_8\text{N}_6)^+$: 1080.89051; found: 1080.89326 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$ (log ϵ) 288 (3.96), 418 (5.29), 514 (4.25), 588 (3.81), 642 (3.49).

2-(4-Nitrophenyl)-1H-imidazo[4,5-*b*]-5,10,15,20-tetratolylporphyrin (2H-15a) was obtained from 2,3-dioxo-5,10,15,20-tetratolylchlorin (**2H-6a**) (119 mg, 0.17 mmol) and 4-nitrobenzaldehyde (**9**) in 55% (78 mg) yield.

δ_{H} (300 MHz; CDCl_3 ; 25 °C) -2.94 (2 H, br s, internal NH), 2.70 (6 H, s, CH_3), 2.77 (3 H, s, CH_3), 2.84 (3 H, s, CH_3), 7.54 (4 H, br d, $J = 7.8$ Hz, ToI_{meta}), 7.62 (2 H, d, $J = 7.8$ Hz, ToI_{meta}), 7.75 (2 H, d, $J = 7.8$ Hz, ToI_{meta}), 7.83 (2 H, d, $J = 8.7$ Hz, Ph), 8.09 (4 H, d, $J = 7.8$ Hz, $\text{ToI}_{\text{ortho}}$), 8.15 (4 H, d, $J = 7.8$ Hz, $\text{ToI}_{\text{ortho}}$), 8.32 (2 H, d, $J = 8.7$ Hz, Ph), 8.65 (1 H, s, imidazole NH), 8.77 (2 H, s, 12,13- H_{θ}), 8.92 and 8.98 (2 H, AB system, $J = 5.0$ Hz, H_{θ}), 8.95 and 8.98 (2 H, AB system, $J = 5.0$ Hz, H_{θ}) ppm. HRMS (ESI⁺): m/z calcd for $(\text{C}_{55}\text{H}_{42}\text{N}_7\text{O}_2)^+$: 832.33945; found: 832.33894 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$ (log ϵ) 424 (5.38), 519 (4.33), 554 (3.98), 587 (3.93), 647 (3.35). IR: $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3430 (w, NH), 3325 (w, NH), 2956 (m), 2924 (s), 2855 (m), 1722 (s), 1601 (m), 1517 (m, NO_2), 1457 (m), 1408 (m), 1378 (m, NO_2), 1344 (s), 1328 (m), 1267 (s), 1248 (s), 1182 (m), 1165 (m), 1102 (m), 1019 (m), 996 (m), 978 (m), 966 (m), 853 (m), 799 (s), 753 (m), 730 (s), 667 (m), 660 (m).

2-(4-Carboxyphenyl)-1H-imidazo[4,5-*b*]-5,10,15,20-tetramesitylporphyrin (2H-16b) was obtained from 2,3-dioxo-5,10,15,20-tetramesitylchlorin (**2H-6b**) and 4-carboxybenzaldehyde (**10**) in 53% (52 mg) yield.

δ_{H} (300 MHz; CDCl_3 ; 25 °C) -2.69 (2 H, br s, internal NH), 1.85 (s, 24 H, m, $\text{CH}_3_{\text{ortho}}$), 2.62 (6 H, s, $\text{CH}_3_{\text{para}}$), 2.68 (3 H, s, $\text{CH}_3_{\text{para}}$), 2.76 (3 H, s, $\text{CH}_3_{\text{para}}$), 7.27 (4 H, s, Mes), 7.33 (2 H, s, Mes), 7.49 (2 H, s, Mes), 7.79 (2 H, d, $J = 8.5$ Hz, $\text{HO}_2\text{C-Ph}$), 8.18 (2 H, d, $J = 8.5$ Hz, $\text{HO}_2\text{C-Ph}$), 8.39 (1 H, br s, imidazole NH), 8.57 (2 H, s, H_{θ}), 8.73 and 8.80 (2 H, AB system, $J_{\text{AB}} = 4.6$ Hz, H_{θ}), 8.78 and 8.85 (2 H, AB system, $J_{\text{AB}} = 4.6$ Hz, H_{θ}) ppm. HRMS (ESI⁺): m/z calcd for $(\text{C}_{64}\text{H}_{59}\text{N}_6\text{O}_2)^+$: 943.46940; found: 943.46891 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$ (log ϵ) 421 (5.37), 516 (4.23), 548 (3.78), 587 (3.82), 647 (3.34). IR: $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3418 (w, NH), 3323 (w, NH), 2951 (w), 2917 (m), 2854 (m), 1687 (s, C=O), 1683 (m), 1611 (m), 1568 (w), 1447 (m), 1377 (m), 1284 (m), 1242 (m), 1215 (m), 1170 (m), 1150 (m), 1107 (w), 1031 (w), 1015 (m), 996 (m), 969 (m), 948 (m), 851 (m), 826 (m), 799 (s), 776 (m), 725 (s), 708 (s).

2-(4-Carboxyphenyl)-1H-imidazo[4,5-*b*]-5,10,15,20-tetrakis(4-bromophenyl)porphyrin (2H-16c) was obtained from 2,3-dioxo-5,10,15,20-tetrakis(4-bromophenyl)chlorin (**2H-6c**) (27 mg, 0.028 mmol) and 4-carboxybenzaldehyde (**10**) in 56% (17 mg) yield.

δ_{H} (300 MHz; DMSO; 25 °C) -3.06 (2 H, br s, internal NH), 7.90–8.20 (20 H, m, Br-Ph and $\text{HO}_2\text{C-Ph}$), 8.77 (2 H, br s, 12,13- H_{θ}), 8.74–8.83 (2 H, m, 7,18- H_{θ}), 8.88 (2 H, m, 8,17- H_{θ}) ppm. HRMS (ESI⁺): m/z calcd for $(\text{C}_{52}\text{H}_{31}\text{Br}_4\text{N}_6\text{O}_2)^+$: 1086.92365; found: 1086.92570 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$ (log ϵ) 420 (5.50), 517 (4.29), 551 (3.93), 588 (3.89), 649 (3.59). IR: $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3450 (w, NH), 3300 (w, NH), 2961 (m), 2920 (m), 2851 (m), 1692 (s, C=O), 1610 (m), 1555 (m), 1470 (m), 1375 (m), 1259 (s), 1202 (m), 1165 (m), 1094 (m), 1069 (m), 1011 (s), 976 (m), 963 (m), 793 (s), 750 (m), 725 (m), 680 (w).

2-(4-Carboxyphenyl)-1H-imidazo[4,5-*b*]-5,10,15,20-tetrakis(4-diethoxyphosphorylphenyl)porphyrin (2H-16e) was obtained from 2,3-dioxo-5,10,15,20-tetrakis(4-diethoxyphosphoryl-phenyl)chlorin (**2H-6e**) (34 mg, 0.029 mmol) and 4-carboxybenzaldehyde (**10**) in 50% (19 mg) yield.

δ_{H} (300 MHz; CDCl_3 ; 25 °C) -2.97 (2 H, br s, internal NH), 1.46–1.56 (24 H, m, CH_3), 4.30–4.46 (16 H, m, CH_2), 7.66 (2 H, d, $J = 7.7$ Hz, $\text{HO}_2\text{C-Ph}$), 8.04 (2 H, d, $J = 7.7$ Hz, $\text{HO}_2\text{C-Ph}$), 8.22 (6 H, dd, $J_{\text{PH}} = 12.9$ Hz, $J = 7.8$ Hz, $(\text{EtO})_2\text{OP-Ph}_{\text{meta}}$), 8.27–8.43 (10 H, m, 2H $(\text{EtO})_2\text{OP-Ph}_{\text{meta}}$ and 8H $(\text{EtO})_2\text{OP-Ph}_{\text{ortho}}$), 8.73 (2 H, s, 12,13- H_{θ}), 8.92 (4 H, br s, 7,8,17,18- H_{θ}) ppm. δ_{P} (121 MHz; CDCl_3 ; 25 °C) 17.95 (1 P), 18.73 (2 P), 19.62 (1 P) ppm. HRMS (ESI⁺): m/z calcd for $(\text{C}_{68}\text{H}_{71}\text{N}_6\text{O}_{14}\text{P}_4)^+$: 1319.39732; found: 1319.39772 $[\text{M}+\text{H}]^+$; m/z calcd for $(\text{C}_{68}\text{H}_{70}\text{N}_6\text{NaO}_{14}\text{P}_4)^+$: 1341.37927; found: 1341.37905 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. $\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$ (log ϵ) 421 (5.35), 517 (4.20), 549 (3.82), 587 (3.82), 645 (3.41). IR: $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3418 (w, NH), 3323 (w, NH), 2956 (m), 2924 (m), 2852 (m), 1716 (m), 1699 (m, C=O), 1601 (m), 1456 (m), 1393 (m), 1246 (m, P=O), 1165 (m, P–O), 1129 (m), 1100 (m), 1049 (s), 1018 (s), 991 (s, P–O), 794 (m), 759 (m), 730 (m), 667 (w).

2-(4-Diethoxyphosphorylphenyl)-1H-imidazo[4,5-*b*]-5,10,15,20-tetramesitylporphyrin (2H-17b) was obtained from 2,3-dioxo-5,10,15,20-tetramesitylchlorin (**2H-6b**) (292 mg, 0.36 mmol) and 4-diethoxyphosphorylbenzaldehyde (**11**) in 71% (264 mg) yield.

δ_{H} (300 MHz; CDCl_3 ; 25 °C) -2.69 (2 H, br s, internal NH), 1.83 (6 H, s, $\text{CH}_{3\text{ortho}}$), 1.85 (12 H, s, $\text{CH}_{3\text{ortho}}$), 1.86 (6 H, s, $\text{CH}_{3\text{ortho}}$), 2.61 (6 H, s, $\text{CH}_{3\text{para}}$), 2.67 (3 H, s, $\text{CH}_{3\text{para}}$), 2.75 (3 H, s, $\text{CH}_{3\text{para}}$), 4.04–4.25 (4 H, m, CH_2), 7.26 (4 H, br s, Mes), 7.32 (2 H, s, Mes), 7.48 (2 H, s, Mes), 7.78 (2 H, dd, $J = 8.3$ Hz, $J_{\text{PH}} = 3.8$ Hz, $(\text{EtO})_2\text{OP-Ph}_{\text{ortho}}$), 7.90 (2 H, dd, $J_{\text{PH}} = 12.7$ Hz, $J = 8.3$ Hz, $(\text{EtO})_2\text{OP-Ph}_{\text{meta}}$), 8.36 (1 H, br s, imidazole NH), 8.57 (2 H, s, 12,13- H_δ), 8.72 and 8.78 (2 H, AB system, $J_{\text{AB}} = 4.8$ Hz, 17,18- H_δ), 8.78 and 8.84 (2 H, AB system, $J_{\text{AB}} = 4.8$ Hz, 8,7- H_δ) ppm. δ_{P} (121 MHz; CDCl_3 ; 25 °C) 18.31 (1 P, s) ppm. HRMS (ESI+): m/z calcd for $(\text{C}_{67}\text{H}_{68}\text{N}_6\text{O}_3\text{P})^+$: 1035.50850; found: 1035.50934 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$ (log ϵ) 421 (5.35), 517 (4.22), 548 (3.75), 587 (3.77), 647 (3.24). IR: $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3418 (w, NH), 3323 (w, NH), 2957 (m), 2925 (m), 2859 (m), 1720 (s), 1606 (w), 1506 (w), 1458 (m), 1408 (m), 1379 (m), 1265 (s), 1247 (s, P=O), 1171 (m, P=O), 1115 (s), 1101 (s), 1019 (m), 969 (m, P=O), 874 (m), 801 (m), 729 (s).

Imidazo[4,5-*b*]porphyrin (2H-18a) was obtained from 2,3-dioxo-5,10,15,20-tetratolylchlorin (**2H-6a**) (70 mg, 0.1 mmol) and 4'-(4-formylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (**12**) in 49% (50 mg) yield.

δ_{H} (300 MHz; CDCl_3 ; 25 °C) -2.91 (2 H, br s, internal NH), 2.70 (6 H, s, CH_3), 2.80 (3 H, s, CH_3), 2.87 (3 H, s, CH_3), 7.38 (2 H, ddd, $^3J = 7.6$ Hz, $^3J = 4.8$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, terpyridine 5, 5'' H), 7.55 (4 H, d, $J = 7.9$ Hz, ToI_{meta}), 7.65 (2 H, d, $J = 7.9$ Hz, ToI_{meta}), 7.77 (2 H, d, $J = 7.9$ Hz, ToI_{meta}), 7.87 (2 H, d, $J = 8.6$ Hz, Ph), 7.90 (2 H, ddd, $^3J = 7.9$ Hz, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, terpyridine 4, 4'' H), 8.05 (2 H, d, $J = 8.6$ Hz, Ph), 8.10 (4 H, d, $J = 7.9$ Hz, $\text{ToI}_{\text{ortho}}$), 8.17 (2 H, d, $J = 7.9$ Hz), 8.19 (2 H, d, $J = 7.9$ Hz, $\text{ToI}_{\text{ortho}}$), 8.66 (1 H, br s, imidazole NH), 8.70 (2 H, ddd, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, $^5J = 1.0$ Hz, terpyridine 3, 3'' H), 8.77 (2 H, ddd, $^3J = 4.8$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, $^5J = 0.9$ Hz, terpyridine 6, 6'' H), 8.79 (2 H, s, terpyridine 3', 5' H), 8.82 (2 H, s, H_δ), 8.93 and 8.97 (2 H, AB system, $J = 4.8$ Hz, H_δ), 8.93 and 8.98 (2 H, AB system, $J = 4.8$ Hz, H_δ) ppm. HRMS (ESI+): m/z calcd for $(\text{C}_{70}\text{H}_{52}\text{N}_9)^+$: 1018.43402; found: 1018.43379 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$ (log ϵ) 422 (5.12), 518 (3.95), 552 (3.64), 588 (3.57), 648 (3.27). IR: $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3444 (w, NH), 3330 (w, NH), 2954 (w), 2922 (m), 2852 (m), 1717 (m), 1604 (m), 1584 (m), 1568 (m), 1467 (m), 1390 (m), 1268 (m), 1246 (m), 1214 (m), 1181 (m), 1115 (m), 1038 (m), 1019 (m), 979 (m), 966 (m), 853 (m), 791 (s), 752 (s), 732 (s), 667 (m), 660 (m).

Imidazo[4,5-*b*]porphyrin 2H-18b was obtained from 2,3-dioxo-5,10,15,20-tetramesitylchlorin (**2H-6b**) (81 mg, 0.1 mmol) and 4'-(4-formylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (**12**) in 48% (54 mg) yield.

δ_{H} (300 MHz; CDCl_3 ; 25 °C) -2.66 (2 H, br s, internal NH), 1.85-1.91 (24 H, m, $\text{CH}_{3\text{ortho}}$), 2.63 (6 H, s, $\text{CH}_{3\text{para}}$), 2.73 (3 H, s, $\text{CH}_{3\text{para}}$), 2.82 (3 H, s, $\text{CH}_{3\text{para}}$), 7.28 (4 H, br s, Mes), 7.37 (2 H, br s, Mes), 7.40 (2 H, ddd, $^3J = 7.4$ Hz, $^3J = 4.8$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, terpyridine 5, 5'' H), 7.53 (2 H, br s, Mes), 7.88 (2 H, d, $J = 8.6$ Hz, Ph), 7.92 (2 H, ddd, $^3J = 7.5$ Hz, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, terpyridine 4, 4'' H), 8.07 (2 H, d, $J = 8.6$ Hz, Ph), 8.42 (1 H, br s, imidazole NH), 8.60 (2 H, s, terpyridine 3', 5' H), 8.72 (2 H, ddd, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, $^5J = 1.0$ Hz, terpyridine 3, 3'' H), 8.75 and 8.82 (2 H, AB system, $J = 4.8$ Hz, H_δ), 8.79 (2 H, ddd, $^3J = 4.8$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, $^5J = 0.9$ Hz, terpyridine 6, 6'' H), 8.80 and 8.87 (2 H, AB system, $J = 4.8$ Hz, H_δ), 8.84 (2 H, s, 12,13- H_δ) ppm. HRMS (ESI+): m/z calcd for $(\text{C}_{78}\text{H}_{68}\text{N}_9)^+$: 1130.55922; found: 1130.55895 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$ (log ϵ) 421 (5.39), 517 (4.26), 548 (3.81), 587 (3.84), 646 (3.47). IR: $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3415 (w, NH), 3309 (w, NH), 2920 (m), 2852 (m), 1719 (m), 1604 (m), 1584 (m), 1567 (m), 1467 (m), 1443 (m), 1390 (m), 1378 (m), 1266 (m), 1247 (m), 1214 (m), 1170 (m), 1149 (m), 1115 (m), 1102 (m), 1037 (m), 1017 (m), 994 (m), 970 (m), 947 (m), 851 (m), 827 (m), 793 (s), 729 (s), 709 (m), 692 (m), 660 (m).

Imidazo[4,5-*b*]porphyrin 2H-19a was obtained from 2,3-dioxo-5,10,15,20-tetratolylchlorin (**2H-6a**) (70 mg, 0.1 mmol) and 4'-(4-formylbenzo-15-crown-5 (**13**)) in 50% (49 mg) yield.

δ_{H} (300 MHz; CDCl_3 ; 25 °C) -2.90 (2 H, br s, internal NH), 2.70 (6 H, s, CH_3), 2.73 (3 H, s, CH_3), 2.80 (3 H, s, CH_3), 3.77-3.88 (8 H, m, CH_2), 3.91-3.97 (2 H, m, CH_2), 4.01-4.07 (2 H, m, CH_2), 4.16-4.22 (2 H, m, CH_2), 4.26-4.32 (2 H, m, CH_2), 6.92 (1 H, d, $J = 8.2$ Hz, Ph), 7.09 (1 H, dd, $^3J = 8.2$, $^4J = 2.0$ Hz, Ph), 7.54 (1 H, d, $^4J = 2.0$ Hz, Ph), 7.55 (4 H, d, $J = 7.9$ Hz, ToI_{meta}), 7.62 (2 H, d, $J = 8.0$ Hz, ToI_{meta}), 7.72 (2 H, d, $J = 8.0$ Hz, ToI_{meta}), 8.11 (4 H, d, $J = 7.9$ Hz, $\text{ToI}_{\text{ortho}}$), 8.15 (2 H, d, $J = 8.0$ Hz, $\text{ToI}_{\text{ortho}}$), 8.19 (2 H, d, $J = 8.0$ Hz, $\text{ToI}_{\text{ortho}}$), 8.53 (1 H, br s, imidazole NH), 8.81 (2 H, s, 12,13- H_δ), 8.91 and 8.96 (2 H, AB system, $J = 4.9$ Hz, H_δ), 8.94 and 9.00 (2 H, AB system, $J_{\text{AB}} = 4.9$ Hz, H_δ) ppm. HRMS (ESI+): m/z calcd for $(\text{C}_{63}\text{H}_{57}\text{N}_6\text{O}_5)^+$: 977.43850; found: 977.43951 $[\text{M}+\text{H}]^+$; m/z calcd for $(\text{C}_{63}\text{H}_{56}\text{N}_6\text{NaO}_5)^+$: 999.42044; found: 999.41570 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. $\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$ (log ϵ) 420 (5.44), 518 (4.26), 552 (3.91), 588 (3.84), 647 (3.55). IR: $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3439 (w, NH), 3316 (w, NH), 2920 (m), 2853 (m), 1721 (m), 1607 (w), 1448 (m), 1406 (w), 1350 (w), 1267 (s), 1247 (m), 1217 (m), 1182 (m), 1161 (m), 1136 (m), 1115 (m), 1053 (m), 1021 (m), 996 (m), 977 (m), 964 (m), 935 (m), 881 (w), 826 (m), 796 (s), 752 (m), 729 (s), 648 (m).

[2-(4-Carboxyphenyl)-1H-imidazo[4,5-*b*]-5,10,15,20-tetramesitylporphyrinato]zinc (Zn-16b) was prepared by metallation of **2H-16b** (86 mg, 0.09 mmol) by $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (5 equiv) in $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (9:1) in 85% (78 mg) yield.

δ_{H} (300 MHz; CDCl_3 ; 25 °C) 1.84 (12 H, 2, $\text{CH}_{3\text{ortho}}$), 1.85 (12 H, 2, $\text{CH}_{3\text{ortho}}$), 2.62 (6 H, s, $\text{CH}_{3\text{para}}$), 2.65-2.80 (6 H, 2 br s, $\text{CH}_{3\text{para}}$), 7.26 (4 H, s, Mes), 7.29-7.38 (2 H, br s, Mes), 7.43-7.53 (2 H, br s, Mes), 7.84 (2 H, d, $J = 8.4$ Hz, Ph), 8.18 (2 H, d, $J = 8.4$ Hz, Ph), 8.52 (1 H, br s, imidazole NH), 8.69 (2 H, s, 12,13- H_δ), 8.73-8.88 (4 H, br s, 7,8,17,18- H_δ) ppm. HRMS (ESI+): m/z calcd for $(\text{C}_{64}\text{H}_{57}\text{N}_6\text{O}_2\text{Zn})^+$: 1005.38290; found: 1005.38351 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$ (log ϵ) 429 (5.39), 552 (4.20), 590 (3.90), 620 (3.56). IR: $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3410 (w, NH), 2915 (m), 2851 (m), 1721 (s), 1692 (s), 1610 (s), 1572 (w), 1434 (m), 1375 (w), 1257 (s), 1190 (m), 1097 (m), 993 (s), 951 (w), 852 (w), 796 (m), 752 (m), 724 (m), 555 (w).

[2-(4-Carboxyphenyl)-1H-imidazo[4,5-*b*]-5,10,15,20-tetrakis(4-diethoxyphosphoryl)porphyrinato]zinc (Zn-16e) was prepared by metallation of **2H-16e** (66 mg, 0.05 mmol) by $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (5 equiv) in $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (9:1) in 89% (61 mg) yield.

δ_{H} (500 MHz; $\text{CDCl}_3/\text{MeOH}$ (2:1); 25 °C) 1.30 (12 H, t, $J = 7.1$ Hz, CH_3), 1.33 (12 H, t, $J = 7.1$ Hz, CH_3), 4.09-4.28 (16 H, m, CH_2), 7.63 (2 H, d, $J = 8.4$ Hz, $\text{HO}_2\text{C-Ph}$), 7.91 (2 H, d, $J = 8.4$ Hz, $\text{HO}_2\text{C-Ph}$), 7.95 (4 H, dd, $J_{\text{PH}} = 13.2$ Hz, $J = 7.9$ Hz, $(\text{EtO})_2\text{OP-Ph}_{\text{meta}}$), 8.07 (4 H,

dd, $J_{\text{PH}} = 13.2$ Hz, $J = 7.9$ Hz, (EtO)₂OP-Ph_{meta}, 8.14 (4 H, dd, $J_{\text{PH}} = 4.0$ Hz, $J = 8.2$ Hz, (EtO)₂OP-Ph_{ortho}), 8.23 (4 H, dd, $J_{\text{PH}} = 4.0$ Hz, $J = 8.2$ Hz, (EtO)₂OP-Ph_{ortho}), 8.57 (2 H, d, $J = 4.8$ Hz, H_β), 8.59 (2 H, s, H_β), 8.64 (2 H, d, $J = 4.8$ Hz, H_β) ppm. δ_{P} (121 MHz; CDCl₃/MeOH (2:1); 25 °C) 23.52 ppm. HRMS (ESI-): m/z calcd for (C₆₈H₆₇N₆O₁₄P₄Zn)⁻: 1379.29627; found: 1379.29754 [M-H]⁻. λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm (log ϵ) 318 (3.91), 430 (4.90), 560 (3.74), 598 (3.53). IR: ν_{max} /cm⁻¹ 3354 (br, OH), 2977 (m), 2926 (m), 1700 (w), 1599 (m), 1475 (w), 1440 (w), 1389 (m), 1333 (w), 1228 (m), 1160 (m), 1130 (m), 1096 (w), 1013 (s), 938 (s), 763 (s), 725 (s), 637 (w), 578 (s), 455 (m).

Sulfonation of carboxylic acid **2H-5** and **M-16**.

Porphyrin carboxylic acids were linked with β -Ala(SO₃H) (**20**) according to the two-step procedure consisting of their transformation into reactive *N*-hydroxysuccinimidyl (NHS) esters followed by aminolysis by β -Ala(SO₃H) (**20**).

Step I – General procedure for the preparation of *N*-hydroxysuccinimide esters **M-22**.

To a solution of porphyrin carboxylic acid **M-16** (10 μ mol) in 200 μ L of *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP) were sequentially added a solution of TSTU (10 μ mol, 1 equiv) in 100 μ L of NMP and 2.0 M solution of DIEA in NMP (25 μ L, 50 μ mol, 5 equiv). The resulting reaction mixture was stirred at r.t. for 30 min. The reaction progress was monitored by ESI-MS and the reactions were stopped after a full consumption of the starting acid. The NHS esters were characterized by ESI-MS.

2H-22b: LRMS (ESI+): m/z calcd for (C₆₈H₆₂N₇O₄)⁺: 1040.49; found: 1040.55 [M+H]⁺.

Zn-22b: LRMS (ESI+): m/z calcd for (C₆₈H₆₀N₇O₄Zn)⁺: 1102.40; found: 1102.55 [M+H]⁺.

Zn-22e: MS (ESI-): m/z calcd for (C₇₂H₇₁N₇O₁₆P₄Zn): 1477.32; found: 1478.40 [M+1]⁻, LRMS (ESI+): m/z calcd for (C₇₂H₇₁N₇O₁₆P₄Zn): 1477.32; found: 1502.33 [M+Na+1]⁺.

2H-21e: Porphyrin carboxylic acid **2H-5e** (22 mg, 17 μ mol) were also reacted with TSTU under these conditions. However, the target product was not detected because imide **2H-21e** was formed in the intermolecular acylation reaction. The reaction mixture was subjected to column chromatography on silica gel using gradual CH₂Cl₂/MeOH (0-5%) system as an eluent. Yield 42% (9 mg).

δ_{H} (300 MHz; CDCl₃; 25 °C) -2.83 (2 H, br s, internal NH), 1.46–1.54 (24 H, m, CH₃), 2.86 (4 H, s, CH₂-CH₂), 4.27–4.44 (16 H, m, CH₂), 8.11 (2 H, dd, $J_{\text{PH}} = 13.1$ Hz, $J = 8.1$ Hz, (EtO)₂OP-Ph_{meta}), 8.17 (2 H, dd, $J_{\text{PH}} = 13.1$ Hz, $J = 8.1$ Hz, (EtO)₂OP-Ph_{meta}), 8.19 (2 H, dd, $J_{\text{PH}} = 13.1$ Hz, $J = 8.1$ Hz, (EtO)₂OP-Ph_{meta}), 8.20 (2 H, dd, $J_{\text{PH}} = 13.1$ Hz, $J = 8.1$ Hz, (EtO)₂OP-Ph_{meta}), 8.22 (2 H, dd, $J = 8.2$ Hz, $J_{\text{PH}} = 3.9$ Hz, (EtO)₂OP-Ph_{ortho}), 8.28 (2 H, dd, $J = 8.2$ Hz, $J_{\text{PH}} = 3.9$ Hz, (EtO)₂OP-Ph_{ortho}), 8.31 (4 H, 2dd, $J = 8.2$ Hz, $J_{\text{PH}} = 3.9$ Hz, (EtO)₂OP-Ph_{ortho}), 8.61 (1 H, s, 3-H_β), 8.62 (1 H, d, $J = 5.0$ Hz, 8-H_β), 8.71 and 8.72 (2 H, AB system, $J_{\text{AB}} = 4.9$ Hz, 17,18-H_β), 8.78 (1 H, d, $J = 5.0$ Hz, 7-H_β), 8.85 (2 H, br s, 12,13-H_β) ppm. δ_{P} (121 MHz; CDCl₃; 25 °C) 17.83 (1 P), 18.52 (1 P), 18.60 (2 P) ppm. HRMS (ESI+): m/z calcd for (C₆₄H₇₀N₅O₁₄P₄)⁺: 1256.38642; found: 1256.38851 [M+H]⁺. λ_{max} (CHCl₃)/nm (log ϵ) 421 (5.59), 518 (4.12), 550 (3.72), 594 (3.59), 647 (3.50). IR: ν_{max} /cm⁻¹ 3400 (br, OH), 3328 (w, NH), 2964 (m), 2931 (m), 2874 (m), 1717 (s, C=O), 1683 (s, C=O), 1600 (m), 1475 (m), 1444 (m), 1389 (s), 1349 (m), 1238 (s, P=O), 1163 (m, P-O), 1128 (s), 1047 (s), 1016 (s), 960 (s, P-O), 796 (s), 761 (s), 581 (s).

Step II – General procedure for sulfonation of esters **M-22**.

To the solution of TBA salt of β -Ala(SO₃H) (**20**) in NMP (600 μ L of 0.25 M solution) was added with stirring a solution of DIEA in NMP (40 μ L of 2.0 M solution). The resulting solution was cooled up to 4 °C. Then a solution of ester **M-22** obtained in the step I was added by portions. The resulting reaction mixture was stirred at 4 °C for 15 min before to be warmed up to r.t.. The stirring was continued for 2 h. Then the product **M-3** was isolated by semi-preparative RP-HPLC.

2H-3b (purification by RP-HPLC with system A followed by three freeze-drying processes)

δ_{H} (300 MHz; CDCl₃; 25 °C) -2.71 (2 H, br s, internal NH), 1.83 (12 H, s, CH_{3ortho}), 1.84 (12 H, s, CH_{3ortho}), 2.61 (6 H, s, CH_{3para}), 2.69 (6 H, s, CH_{3para}), 3.87–4.09 (2 H, m, CH₂), 4.29–4.46 (1 H, m, CH), 7.25 (4 H, s, Mes), 7.38 (4 H, s, Mes), 7.73 (2 H, d, $J = 8.3$ Hz, Ph_{meta}), 7.87 (1 H, br s, NH), 7.92 (2 H, d, $J = 8.3$ Hz, Ph_{ortho}), 8.29 (1 H, br s, imidazole NH), 8.56 (2 H, s, 12,13-H_β), 8.73 and 8.78 (4 H, 2 AB systems, $J = 4.8$ Hz, 7,8,17,18-H_β) ppm. HRMS (ESI+): m/z calcd for (C₆₇H₆₄N₇O₆S)⁺: 1094.46333; found: 1094.46406 [M+H]⁺; m/z calcd for (C₆₇H₆₃N₇NaO₆S)⁺: 1116.44527; found: 1116.44535 [M+Na]⁺. λ_{max} (CHCl₃)/nm (log ϵ) 421 (5.26), 515 (4.06), 550 (3.71), 589 (3.68), 648 (3.54). IR: ν_{max} /cm⁻¹ 3416 (w, OH), 3330 (w, NH), 2955 (s), 2921 (s), 2853 (s), 1646 (m, C=O), 1611 (m), 1550 (m), 1456 (m), 1377 (m), 1214 (m, S=O), 1169 (m), 1038 (m, S=O), 969 (w), 947 (w), 852 (w), 801 (s), 753 (s), 664 (w).

Zn-3b (purification by RP-HPLC with system B followed by three freeze-drying processes)

δ_{H} (300 MHz; CDCl₃; 25 °C) 1.82 (12 H, s, CH_{3ortho}), 1.84 (12 H, s, CH_{3ortho}), 2.61 (6 H, s, CH_{3para}), 2.71 (6 H, s, CH_{3para}), 3.85–4.00 (2 H, m, CH₂), 4.25–4.41 (1 H, m, CH), 7.25 (4 H, s, Mes), 7.38 (4 H, br s, Mes), 7.77 (2 H, d, $J = 7.1$ Hz, Ph_{meta}), 7.87–7.98 (3 H, m, 2 H Ph_{ortho} + 1 H NH), 8.06 (1 H, s, imidazole NH), 8.67 (2 H, s, 12,13-H_β), 8.71–8.77 (2 H, br s, H_β), 8.77–8.84 (2 H, br s, H_β) ppm. HRMS (ESI+): m/z calcd for (C₆₇H₆₂N₇O₆SZn)⁺: 1156.37683; found: 1156.37844 [M+H]⁺; m/z calcd for (C₆₇H₆₁N₇NaO₆SZn)⁺: 1178.35877; found: 1178.35803 [M+Na]⁺. λ_{max} (CHCl₃)/nm (log ϵ) 314 (4.54), 428 (5.72), 552 (4.41), 590 (4.09). IR: ν_{max} /cm⁻¹ 3416 (br, OH), 2966 (m), 2917 (m), 2852 (m), 1724 (s), 1646 (s, C=O), 1611 (s), 1550 (w), 1552 (m), 1474 (m), 1453 (m), 1376 (w), 1327 (w), 1227 (w, S=O), 1189 (s), 1085 (w), 1037 (s, S=O), 992 (s), 877 (w), 854 (m), 830 (m), 796 (m), 753 (m), 726 (m), 623 (w), 557 (w).

Zn-3e (purification by RP-HPLC with system C followed by three freeze-drying processes)

δ_{H} (300 MHz; CDCl_3 ; 25 °C) 1.34–1.47 (24 H, m, CH_3), 3.85–3.93 (2 H, m, CH_2), 4.01–4.09 (1 H, m, CH), 4.18–4.37 (16 H, m, CH_2), 7.68 and 7.74 (4 H, AB system, $J_{\text{AB}} = 8.4$ Hz, HNC(O)-Ph), 8.04 (4 H, dd, $J_{\text{PH}} = 13.0$ Hz, $J = 7.9$ Hz, $(\text{EtO})_2\text{OP-Ph}_{\text{meta}}$), 8.09–8.20 (4 H, m, $(\text{EtO})_2\text{OP-Ph}_{\text{meta}}$), 8.20–8.27 (4 H, m, $(\text{EtO})_2\text{OP-Ph}_{\text{ortho}}$), 8.27–8.34 (4 H, m, $(\text{EtO})_2\text{OP-Ph}_{\text{ortho}}$), 8.66–8.76 (6 H, m, H_θ) ppm. δ_{P} (121 MHz; CDCl_3 ; 25 °C) 23.52 (3 P, br s), 23.59 (1 P, br s) ppm. HRMS (ESI): m/z calcd for $(\text{C}_{71}\text{H}_{74}\text{N}_7\text{O}_{18}\text{P}_4\text{SZn})^+$: 1532.30475; found: 1532.30150 $[\text{M}+\text{H}]^+$; m/z calcd for $(\text{C}_{71}\text{H}_{73}\text{N}_7\text{NaO}_{18}\text{P}_4\text{SZn})^+$: 1554.28669; found: 1554.28440 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. λ_{max} (PBS buffer)/nm 315, 406, 443, 563, 601. IR: $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3366 (br, OH), 2981 (m), 2934 (m), 2903 (m), 1644 (m, C=O), 1598 (s), 1548 (w), 1525 (w), 1476 (w), 1441 (w), 1389 (m), 1227 (s, S=O), 1190 (s), 1161 (m), 1129 (m), 1044 (m), 1012 (s, S=O), 958 (s), 789 (m), 761 (m), 717 (m), 634 (w), 580 (m), 454 (w).

Acknowledgements

Marie-José Penouilh and Fanny Picquet are warmly acknowledged for technical support. Financial support from the CNRS, the Burgundy University, the Council of the Russian President (grant for young scientists MK-272.2014.3) are acknowledged. This work was carried out in the frame of the International Associated French–Russian (LIA) Laboratory of Macrocyclic Systems and Related Materials (LAMREM) of CNRS and RAS. Prof. R. Guillard acknowledges support from the French Academy of Sciences (Emile Jungfleisch Award). Prof. A. Romieu thanks the Institut Universitaire de France (IUF) and the Burgundy region ("FABER" programme, PARI Action 6, SSTIC 6 "Imagerie, instrumentation, chimie et applications biomédicales") for financial support.⁸⁹

References

- 1 J.-H. Chou, M. E. Kosal, H. S. Nalwa, N. A. Rakow and K. S. Suslick, in *The Porphyrin Handbook*, eds. K. M. Kadish, K. M. Smith and R. Guillard, Academic Press, San Diego, 2000, vol. 6, pp. 43.
- 2 J. A. A. W. Elemans, R. van Hameren, R. J. M. Nolte and A. E. Rowan, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 1251.
- 3 S. J. Lee and J. T. Hupp, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, **250**, 1710.
- 4 S. Mohnani and D. Bonifazi, *Coord. Chem. Rev.*, 2010, **254**, 2342.
- 5 J. P. Celli, B. Q. Spring, I. Rizvi, C. L. Evans, K. S. Samkoe, S. Verma, B. W. Pogue and T. Hasan, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 2795.
- 6 P. D. Harvey, C. Stern and R. Guillard, in *Handbook of Porphyrin Science* World Scientific Publishing, Singapore, 2011, vol. 11, pp. 1.
- 7 M. K. Panda, K. Ladomenou and A. G. Coutsolelos, *Coord. Chem. Rev.*, 2012, **256**, 2601.
- 8 M. Q. Simões Mário, M. B. Neves Cláudia, M. G. Pires Sónia, M. G. P. M. S. Neves and A. S. Cavaleiro José, *Pure Appl. Chem.*, 2013, **85**, 1671.
- 9 Q. Zha, X. Rui, T. Wei and Y. Xie, *CrystEngComm*, 2014, **16**, 7371.
- 10 D. V. Konarev, S. S. Khasanov and R. N. Lyubovskaya, *Coord. Chem. Rev.*, 2014, **262**, 16.
- 11 M. da Vicente and K. M. Smith, *Curr. Org. Synth.*, 2014, **11**, 3.
- 12 M. G. H. Vicente, in *The Porphyrin Handbook*, eds. K. M. Kadish, K. M. Smith and R. Guillard, Academic Press, San Diego, 2000, vol. 1, pp. 149.
- 13 L. Jaquinod, in *The Porphyrin Handbook*, eds. K. M. Kadish, K. M. Smith and R. Guillard, Academic Press, San Diego, 2000, vol. 1, pp. 201.
- 14 E. V. Vinogradova, Y. Y. Enakieva, S. E. Nefedov, K. P. Birin, A. Y. Tsvadze, Y. G. Gorbunova, A. G. Bessmertnykh-Lemeune, C. Stern and R. Guillard, *Chem. Eur. J.*, 2012, 15092.
- 15 J.-i. Setsune, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2004, **8**, 93.
- 16 H. Shinokubo and A. Osuka, *Chem. Commun.*, 2009, 1011.
- 17 M. O. Senge, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 1943.
- 18 H. Yorimitsu and A. Osuka, *Asian J. Org. Chem.*, 2013, **2**, 356.
- 19 H. J. Shine, A. G. Padilla and S.-M. Wu, *J. Org. Chem.*, 1979, **44**, 4069.
- 20 A. Giraudeau, H. J. Callot, J. Jordan, I. Ezhar and M. Gross, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 3857.
- 21 J. E. Baldwin, M. J. Crossley and J. DeBernardis, *Tetrahedron*, 1982, **38**, 685.
- 22 M. M. Catalano, M. J. Crossley, M. M. Harding and L. G. King, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984, 1535.
- 23 M. G. H. Vientte, M. G. P. M. S. Neves, J. S. Cavaleiro, H. K. Hombrecher and D. Koll, *Tetrahedron Lett.*, 1996, **37**, 261.
- 24 A. Sen and V. Krishnan, *Tetrahedron Lett.*, 1996, **37**, 5421.
- 25 Q. Huang, Z. Pan, P. Wang, Z. Chen, X. Zhang and H. Xu, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2006, **16**, 3030.
- 26 G. D. Bajju, N. Singh and Deepmala, *Chem. Sci. Trans.*, 2014, **3**, 314.
- 27 P. Wyrębek and S. Ostrowski, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2007, **11**, 822.
- 28 M. Chen and H. Scheer, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2013, **17**, 1.
- 29 J. L. Worlinsky, G. Zarate, M. Zeller, M. Ghandehari, G. Khalil and C. Brückner, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2013, **17**, 836.
- 30 V. I. Vaz Serra, S. M. G. Pires, C. M. A. Alonso, M. G. P. M. S. Neves, A. C. Tomé and J. A. S. Cavaleiro, *Top. Heterocycl. Chem.*, 2014, **33**, 35.
- 31 J. E. Baldwin and J. F. DeBernardis, *J. Org. Chem.*, 1977, **42**, 3986.
- 32 H. K. Hombrecher, V. M. Gherdan, S. Ohm, J. A. S. Cavaleiro, M. d. Graça, P. M. S. Neves and M. d. Fátima Condesso, *Tetrahedron*, 1993, **49**, 8569.
- 33 E. Tsuchida, T. Komatsu, S.-i. Kumamoto, K. Ando and H. Nishide, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1995, 747.
- 34 D.-M. Shen, C. Liu and Q.-Y. Chen, *Eur. J. Org. Chem.*, 2007, **2007**, 1419.
- 35 S. Weimin, S. Qi, W. Yucheng, L. Lihong and T. Jingchao, *J. Heterocycl. Chem.*, 2010, **47**, 1221.
- 36 M. E. Lipińska, D. M. D. Teixeira, C. A. T. Laia, A. M. G. Silva, S. L. H. Rebelo and C. Freire, *Tetrahedron Lett.*, 2013, **54**, 110.
- 37 A. Beeby, R. S. Dickens, S. FitzGerald, L. J. Govenlock, C. L. Maupin, D. Parker, J. P. Riehl, G. Siligardi and J. A. G. Williams, *Chem. Commun.*, 2000, 1183.

- 38 T. Hasobe, Y. Kashiwagi, M. A. Absalom, J. Sly, K. Hosomizu, M. J. Crossley, H. Imahori, P. V. Kamat and S. Fukuzumi, *Adv. Mater.*, 2004, **16**, 975.
- 39 M. Espinosa, S. Pacheco and R. Rodriguez, *J. Non-Cryst. Solids*, 2007, **353**, 2573.
- 40 P. Wyrębek, A. Osuch-Kwiatkowska, Z. Pakulski, S. Jarosz and S. Ostrowski, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2013, **17**, 384.
- 41 K. Wang, Q. Jin, X. Zhang and S.-H. Song, *J. Korean Chem. Soc.*, 2013, **57**, 246.
- 42 A. R. M. Soares, M. V. Martínez-Díaz, A. Bruckner, A. M. V. M. Pereira, J. P. C. Tomé, C. M. A. Alonso, M. A. F. Faustino, M. G. P. M. S. Neves, A. C. Tomé, A. M. S. Silva, J. A. S. Cavaleiro, T. Torres and D. M. Guldi, *Org. Lett.*, 2007, **9**, 1557.
- 43 J. C. J. M. D. S. Menezes, A. M. V. M. Pereira, M. G. P. M. S. Neves, A. M. S. Silva, S. M. Santos, S. T. Martinez, B. V. Silva, Â. C. Pinto and J. A. S. Cavaleiro, *Tetrahedron*, 2012, **68**, 8330.
- 44 S. P. Lopes, J. C. J. M. D. S. Menezes, S. Hackbarth, D. C. G. A. Pinto, M. A. F. Faustino, A. M. S. Silva, M. G. P. M. S. Neves, B. Röder and J. A. S. Cavaleiro, *Tetrahedron Lett.*, 2013, **54**, 5253.
- 45 M. J. Crossley and J. A. McDonald, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1999, 2429.
- 46 M. J. Crossley, P. Thordarson and R. A. S. Wu, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2001, 2294.
- 47 D. Curiel, K. Ohkubo, J. R. Reimers, S. Fukuzumi and M. J. Crossley, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 5260.
- 48 M.-L. Yu, S.-M. Wang, K. Feng, T. Khoury, M. J. Crossley, F. Yang, J.-P. Zhang, C.-H. Tung and L.-Z. Wu, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 23634.
- 49 S.-H. Lee, A. G. Larsen, K. Ohkubo, Z.-L. Cai, J. R. Reimers, S. Fukuzumi and M. J. Crossley, *Chem. Sci.*, 2012, **3**, 257.
- 50 Y. Kashiwagi, K. Ohkubo, J. A. McDonald, I. M. Blake, M. J. Crossley, Y. Araki, O. Ito, H. Imahori and S. Fukuzumi, *Org. Lett.*, 2003, **5**, 2719.
- 51 H. Hayashi, A. S. Touchy, Y. Kinjo, K. Kurotobi, Y. Toude, S. Ito, H. Saarenpää, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen and H. Imahori, *ChemSusChem*, 2013, **6**, 508.
- 52 J. R. Reimers, L. K. McKemmish, R. H. McKenzie and N. S. Hush, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 24641.
- 53 M. J. Crossley and L. G. King, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984, 920.
- 54 M. J. Crossley, L. G. King, I. A. Newsom and C. S. Sheehan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1996, 2675.
- 55 A. M. V. M. Pereira, C. M. A. Alonso, M. G. P. M. S. Neves, A. C. Tomé, A. M. S. Silva, F. A. A. Paz and J. A. S. Cavaleiro, *J. Org. Chem.*, 2008, **73**, 7353.
- 56 A. M. V. M. Pereira, M. G. P. M. S. Neves, J. A. S. Cavaleiro, J.-P. Gisselbrecht, C. Jeandon and R. Ruppert, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2011, **15**, 575.
- 57 V. Promarak and P. L. Burn, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2001, 14.
- 58 T. Kopke, M. Pink and J. M. Zaleski, *Chem. Commun.*, 2006, 4940.
- 59 J. R. McCarthy, H. A. Jenkins and C. Brückner, *Org. Lett.*, 2003, **5**, 19.
- 60 D. Wagner, D. Gertner and A. Zilkha, *Tetrahedron Lett.*, 1968, 4479.
- 61 A. Romieu, D. Brossard, M. Hamon, H. Outaabout, C. Portal and P.-Y. Renard, *Bioconjugate Chem.*, 2008, **19**, 279.
- 62 S. L. Niu, G. Ulrich, R. Ziessel, A. Kiss, P.-Y. Renard and A. Romieu, *Org. Lett.*, 2009, **11**, 2049.
- 63 S. L. Niu, C. Massif, G. Ulrich, R. Ziessel, P.-Y. Renard and A. Romieu, *Org. Biomol. Chem.*, 2010, **9**, 66.
- 64 A. Romieu, T. Bruckdorfer, G. Clavé, V. Grandclaude, C. Massif and P.-Y. Renard, *Org. Biomol. Chem.*, 2011, **9**, 5337.
- 65 T. Traoré, G. Clavé, L. Delacour, N. Kotera, P.-Y. Renard, A. Romieu, P. Berthault, C. Boutin, N. Tassali and B. Rousseau, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 9702.
- 66 C. Massif, S. Dautrey, A. Haefele, R. Ziessel, P.-Y. Renard and A. Romieu, *Org. Biomol. Chem.*, 2012, **10**, 4330.
- 67 S.-L. Niu, C. Massif, G. Ulrich, P.-Y. Renard, A. Romieu and R. Ziessel, *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 7229.
- 68 W. Bannwarth and R. Knorr, *Tetrahedron Lett.*, 1991, **32**, 1157.
- 69 R. Knorr, A. Trzeciak, W. Bannwarth and D. Gillessen, *Tetrahedron Lett.*, 1989, **30**, 1927.
- 70 A. Romieu, C. Massif, S. Rihn, G. Ulrich, R. Ziessel and P.-Y. Renard, *New J. Chem.*, 2013, **37**, 1016.
- 71 A. Romieu, D. Tavernier-Lohr, S. Pellet-Rostaing, M. Lemaire and P.-Y. Renard, *Tetrahedron Lett.*, 2010, **51**, 3304.
- 72 A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour and L. Korsakoff, *J. Org. Chem.*, 1967, **32**, 476.
- 73 R. W. Wagner, D. S. Lawrence and J. S. Lindsey, *Tetrahedron Lett.*, 1987, **28**, 3069.
- 74 C. B. Nielsen and F. C. Krebs, *Tetrahedron Lett.*, 2005, **46**, 5935.
- 75 J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney and A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.*, 1987, **52**, 827.
- 76 R. Kumar, P. Yadav, A. Kumar and M. Sankar, *Chem. Lett.*, 2015, **44**, 914.
- 77 N. K. Boalen and M. A. Hillmyer, *Macromolecules*, 2003, **36**, 7027.
- 78 M. Dommaschk, F. Gutzeit, S. Boretius, R. Haag and R. Herges, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 12476.
- 79 S. Thies, C. Bornholdt, F. Köhler, F. D. Sönnichsen, C. Näther, F. Tuczek and R. Herges, *Chem. Eur. J.*, 2010, **16**, 10074.
- 80 M. N. Patel, D. S. Gandhi and P. A. Parmar, *Spectrochim. Acta A*, 2011, **84**, 243.
- 81 J.-P. Collin, A. Harriman, V. Heitz, F. Odobel and J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 5679.
- 82 I. Abe, K. Hayashi, M. Kitagawa and T. Urahata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1980, **53**, 1473.
- 83 A. M. Brouwer, *Pure Appl. Chem.*, 2011, **83**, 2213.
- 84 S. Eu, S. Hayashi, T. Umeyama, Y. Matano, Y. Araki and H. Imahori, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 4396.
- 85 F. R. Kooriyaden, S. Sujatha, B. Varghese and C. Arunkumar, *J. Fluorine Chem.*, 2015, **170**, 10.
- 86 R. Beavington, P. A. Rees and P. L. Burn, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1998, 2847.
- 87 S. Yang, B. Sun, Z. Ou, D. Meng, G. Lu, Y. Fang and K. M. Kadish, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2013, **17**, 857.
- 88 J. G. Hardy, D. J. Mouser, N. Arroyo-Curras, S. Geissler, J. K. Chow, L. Nguy, J. M. Kim and C. E. Schmidt, *J. Mater. Chem. B*, 2014, **2**, 6809.
- 89 C. M. Carcel, J. K. Laha, R. S. Loewe, P. Thamyongkit, K.-H. Schweikart, V. Misra, D. F. Bocian and J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 6739.

Porphyrin Phosphonates

General and Scalable Approach to A₂B- and A₂BC-Type Porphyrin Phosphonate DiestersYulia Yu. Enakieva,^[a,b] Julien Michalak,^[a] Inna A. Abdulaeva,^[a,b] Marina V. Volostnykh,^[a,b] Christine Stern,^[a] Roger Guillard,^[a] Alla G. Bessmertnykh-Lemeune*^[a] Yulia G. Gorbunova*^[b,c] Aslan Yu. Tsvadze,^[c] and Karl M. Kadish^[d]

Abstract: A two-step reaction sequence for accessing *meso*-(dialkoxyphosphoryl)porphyrins from readily available *trans*-A₂-type porphyrins was developed. This approach involves bromination and subsequent palladium-catalyzed phosphonylation. Optimal conditions for both steps were identified after exploration of various reaction parameters such as solvent, temperature and catalyst. A series of dialkoxyphosphoryl-substituted A₂B-porphyrins **Zn3(a–g)** bearing electron-donating, electron-withdrawing or sterically bulky substituents at the *meso*-aryl

groups were prepared in overall yields close to 40 %. These compounds, being air-stable and soluble in most organic solvents, are valuable synthetic intermediates because they can be readily transformed into functionalized *trans*-A₂BC-type porphyrins through regioselective functionalization at the unsubstituted *meso* position of the macrocycle. Therefore, this approach offers considerable promise for application to the synthesis of *trans*-A₂BC-type porphyrins, including water-soluble derivatives, push-pull chromophores and bis(porphyrin)s.

Introduction

Porphyrins are intensively studied in materials science, physics, biology and medicine because they are widely distributed in nature and their unique physicochemical properties are widely used by living systems, giving fascinating examples of the optimal organization of important processes such as catalytic reactions, electron transport and so forth.^[1] Accordingly, porphyrin synthesis is an important starting point for many researchers. Unfortunately, design of functional porphyrin architectures is still limited by the synthetic availability of tetrapyrrolic macrocycles. In fact, among artificial porphyrins, only symmetrical *meso*-substituted porphyrins of A₄ and A₂ types are readily available.^[2–5] Synthetic approaches to unsymmetrically substituted porphyrins, similar to those found in nature, are more sophisticated and have attracted more and more attention over

the past decades.^[2,6] In the series of *meso*-substituted porphyrins, post-modification of A₂B-type porphyrins has been widely explored and has resulted in several useful synthetic pathways for the preparation of A₂BC-type tetrapyrrolic macrocycles.^[7–9] Accordingly, the need for *meso*-trisubstituted porphyrins led to the development of selective *meso* functionalization of readily available A₂-tetrapyrrolic macrocycles.^[7–9] However, this is a difficult synthetic task and the scope of known reactions is still often limited to one compound: namely 10,20-diphenylporphyrin. Moreover, low light- and air-stability of A₂B-porphyrins bearing electron-donor functional groups NR₂ or OR (R = alkyl) at the macrocyclic periphery is a serious drawback to their usefulness for the elaboration of functional porphyrin architectures and materials.

Recently, we have shown that Pd-catalyzed C–P bond-forming reactions in the 5,15-dibromoporphyrin series afford *meso*-diphosphoryl-substituted porphyrins, which are useful molecular precursors for the elaboration of coordination polymers through coordination-driven self-assembly.^[10,11] However, the synthetic value of these electron-withdrawing *meso*-tetrasubstituted porphyrins is limited because subsequent selective functionalization of β-pyrrolic positions is hard to achieve. In continuation of these works, here we report a series of air-stable 10-(dialkoxyphosphoryl)-5,15-diarylporphyrins that are highly soluble in common organic solvents. These compounds are of particular interest for the preparation of molecular materials because the dialkoxyphosphoryl group can serve as an anchoring moiety for grafting of metalloporphyrins onto metal oxide supports or incorporation in porous Zr-MOFs.^[12] Moreover, these porphyrins are useful intermediate compounds on the pathway to A₂BC-type (dialkoxyphosphoryl)porphyrins, and here we re-

[a] Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne, UMR CNRS 6302, Univ. Bourgogne-Franche-Comté, 9 Avenue Alain Savary, 21078 Dijon, France
E-mail: Alla.Lemeune@u-bourgogne.fr
<http://www.icmub.fr/185-membres?r=185&action=view&id=35>

[b] Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky Pr. 31-4, Moscow 119071, Russia
E-mail: yulia@igic.ras.ru; <http://eng.phyche.ac.ru/>

[c] Kumakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky Pr. 31, Moscow 119991, Russia

[d] Department of Chemistry, University of Houston, Houston, TX 77204-5003, USA

Supporting Information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/ejoc.201600857>.

port some approaches to their post-modification, affording functionalized A₂BC-porphyrins.

We opted to prepare *meso*-dialkoxyphosphoryl-substituted porphyrins from 5,15-diarylporphyrins **M1** (Figure 1). Such a strategy would benefit from the ready availability of A₂-type macrocycles **M1**, thus allowing access to a broad range of diarylporphyrin phosphonic acid diesters.

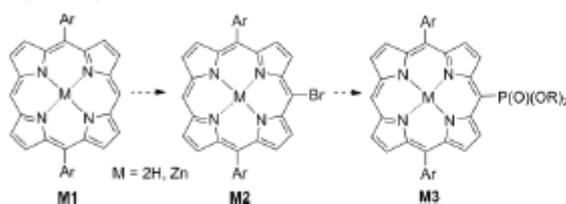
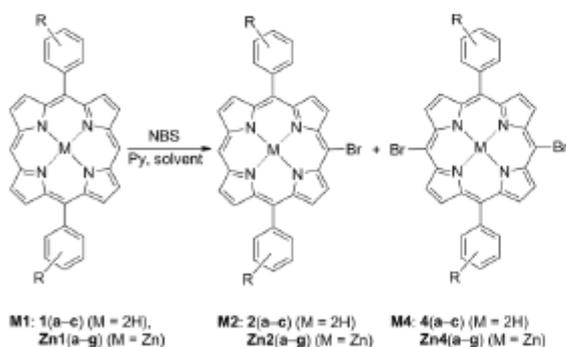


Figure 1. Proposed synthesis of 10-(dialkoxyphosphoryl)porphyrins **M3**.

We reasoned that their bromination followed by transition-metal-catalyzed reactions between 10-bromo-5,15-diarylporphyrins **M2** and dialkyl phosphites would give rise directly to the target compounds **M3**.

Results and Discussion

Accordingly, our experimentation began with a revisiting of the monobromination^[13–15] of 5,15-diarylporphyrins (Scheme 1). Encouraged by the preparation of phenyl- and 3,5-di-*tert*-butylphenyl-substituted *meso*-monobromides **M2** in 50–60 % yields in reactions between the corresponding free-base 5,15-diarylporphyrins **M1** and stoichiometric amounts of NBS in chlorinated solvents,^[14,16–18] we investigated this reaction with the expectation of improving the yield of **M2** formation through a balanced reduction of the yields both of unreacted **M1** and of *meso*-dibrominated product **M4**. The results are summarized in Table S1 in the Supporting Information.



Scheme 1. Synthesis of *meso*-monobromoporphyrins **M2**.

Free-base porphyrins **1(a,b)** react with 1.1 equiv. of NBS in chloroform at $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$ to yield the target monobromides **2(a,b)** in 60 and 63 % yields, respectively. In contrast with the reported data,^[14] the selectivity did not increase when the reactions were performed in CH_2Cl_2 /methanol mixtures. Unfortunately, due to the low solubility of the starting compound **1c** in chloroform,

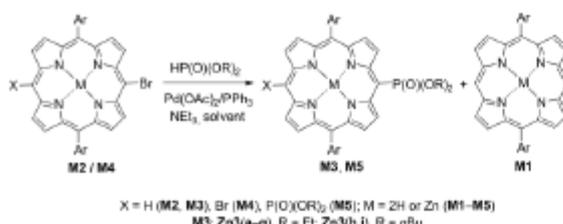
the bromination of porphyrin **1c** at $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gave only a 32 % yield of the monobromide **2c** together with an increased amount of *meso*-dibromide **4c**. A somewhat higher yield of **2c** (50 %) was obtained when the reaction was performed at $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ but other di- and trisubstituted porphyrins were also observed according to ^1H NMR and MS (MALDI-TOF) analyses of the reaction mixture, albeit in small amounts.

To avoid the need for a laborious adjustment of the reaction temperature for each free-base porphyrin **M1** studied, the reactions between their zinc complexes **Zn1(a–g)** and NBS (1.1 equiv.) in the presence of pyridine were explored, because these complexes were expected to be more soluble, owing to the axial coordination of pyridine to the metal centre. Indeed, the bromination of all complexes **Zn1(a–f)** in chloroform proceeded smoothly, affording *meso*-monobromides **Zn2(a–f)** in good yields (55–70 %), together with dibromoporphyrins **Zn4(a–f)** (14–37 %). Only the least soluble 5,15-bis(2,6-dichlorophenyl)porphyrin **Zn1g** gave a low yield (25 %) of *meso*-monobromide **Zn2g** under these conditions. To perform this reaction, 1,3-dichlorobenzene turned out to be an appropriate solvent, affording an 80 % yield of porphyrin **Zn2g**. After a rapid chromatographic purification, each monobrominated porphyrin **Zn2(a–g)** was isolated as a mixture with *meso*-dibromoporphyrin **Zn4(a–g)** and sometimes starting compound **Zn1(a–g)**. These mixtures were difficult to separate by crystallization or by chromatographic purification except in the cases of compounds **2a** and **Zn2g**. Accordingly, they had to be introduced into the next step without separation.

In contrast with extensive studies of porphyrin functionalization through C–N, C–O and C–S bond-forming reactions,^[7,8,19–28] transition-metal-catalyzed synthesis of phosphorylated porphyrins from the corresponding *meso*-bromoporphyrins has been only little studied by us^[10,11] and by others.^[29–31] Guided by Hirao's pioneering studies^[22,23] and these data, we optimized the reaction conditions, treating brominated porphyrins **2a** and **Zn2a** with diethyl phosphite (Table 1). Only hydrodebromination of the starting compounds was observed in the presence of $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ or $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$ and triethylamine in toluene at reflux (Entries 1, 2). After extensive screening of the reaction parameters, the target [(diethoxyphosphoryl)porphyrinato(2-)]zinc (**Zn3a**) was obtained in 85 % yield from the reaction between **Zn2a** and a large excess of diethyl phosphite (50 equiv.) in the presence of triethylamine (15 equiv.) in toluene/ethanol (1:1) at reflux for 5 h (Entry 3). The phosphorylation of free-base porphyrin **2a** under these conditions was less efficient, giving only a 23 % yield of the phosphonate **3a** after 68 % consumption of the starting compound **2a** (Entry 4). The reaction between sterically hindered monobromide **Zn2g** and diethyl phosphite under these conditions also gave the desirable phosphonate ester **Zn3g**, albeit in a lower yield (65 %) due to the formation of an increased amount of hydrodebrominated product **Zn1g** (Entry 5).

Next, a mixture of monobromide **Zn2a** and dibromide **Zn4a** was treated with diethyl phosphite under these conditions. Both bromides were completely consumed, affording *meso*-(diethoxyphosphoryl)porphyrin **Zn3a**, *meso*-bis(diethoxyphosphoryl)porphyrin **Zn5a** and the hydrodebrominated porphyrin

Table 1. Synthesis of 10-(dialkoxyphosphoryl)porphyrins **M3**.^[a]



Entry	M2/M4, mol ratio	R	Time [h]	Conversion [%]	M3 ^[d] yield [%]
1 ^[a]	2a ^[a]	Et	72	50	0
2 ^[a]	Zn2a ^[a]	Et	72	25	0
3	Zn2a ^[a]	Et	5	100	85 ^[d]
4 ^[a]	2a ^[a]	Et	5	68	23
5	Zn2g	Et	5	100	65 ^[d]
6	Zn2a/Zn4a , 4.0	Et	5	100	70 (87)
7	Zn2b/Zn4b , 2.7	Et	5	100	71 (97)
8	Zn2c/Zn4c , 2.7	Et	5	88 ^[d]	52 (77)
9	Zn2d/Zn4d , 5.2	Et	5	100	59 (70)
10	Zn2e/Zn4e , 5.5	Et	5	100	42 (49)
11	Zn2f/Zn4f , 5.5	Et	5	100	56 (90)
12	Zn2g/Zn4g , 10	Et	5	100	57 (69)
13	Zn2a/Zn4a , 4.0	<i>n</i> Bu	5	100	<10 ^[e,f]
14 ^[g]	Zn2a/Zn4a , 4.0	<i>n</i> Bu	20	85 ^[h]	26 (32)
15 ^[i]	Zn2a/Zn4a , 4.0	<i>n</i> Bu	20	100	49 (61)
16 ^[j]	Zn2c/Zn4c , 2.0	<i>n</i> Bu	20	100	49 (73)

[a] Reaction conditions: a solution of meso-bromoporphyrin **M2** or **M2/M4**, HPO(OR)₂ (50 equiv.), Et₃N (15 equiv.) and Pd(OAc)₂/3 PPh₃ catalytic system (30 mol-%) in a toluene/ethanol mixture (1:1) was heated at reflux under N₂. [b] The isolated yield unless otherwise noted. The isolated yield calculated on the basis of the amount of **M2** is given in parentheses. The yield of side product **M1** was not determined because **M1** was not isolated in pure form. [c] 1.2 equiv. of HPO(OEt)₂, 1.5 equiv. of Et₃N and toluene as a solvent were used. [d] Purity of the starting porphyrin was 90%. [e] ¹H NMR yield. [f] Inseparable mixture of the corresponding *n*-butyl and ethyl phosphonate esters was obtained. [g] Toluene was used as a solvent. [h] **Zn2a** was partially recovered. [i] A toluene/*n*-butanol mixture (1:1) was used as solvent.

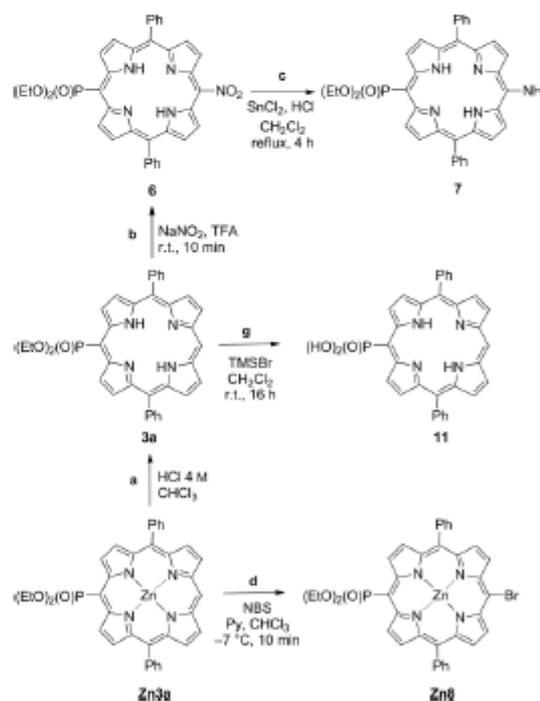
Zn1a as a side product (Entry 6). Fortunately, the separation of these porphyrinic compounds by column chromatography on silica was simple and afforded the desired product in 70% yield. It should be noted that the target product **Zn3a** is formed in two different ways: (1) the phosphorylation of bromide **Zn2a**, and (2) a reaction sequence involving phosphorylation and hydrodebromination of dibromide **Zn4a**. Therefore, the product yield is dependent not only on the reactivity of each compound but also on the ratio of bromides introduced into the reaction.

Then, the reaction scope was investigated by varying the aryl substituents on the tetrapyrrolic macrocycle. Porphyrins, functionalized either with electron-rich or with electron-deficient arene moieties and sterically bulky 2,6-disubstituted aromatic rings, were all tolerated in this procedure, giving good isolated yields of meso-monophosphonates **Zn3(b–g)** (Entries 7–12). Attempts to optimize the reaction conditions by decreasing the amount of diethyl phosphite to 35 equiv. and the catalyst loading to 10–20% gave satisfactory results though the reactions were rather slow (Table S2 in the Supporting Information). Use of the more expensive 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene (dppf) ligand, which is known to be efficient in C–P bond-for-

mation reactions,^[24,25] did not allow any significant decrease in the catalyst loading, as evidenced by low and moderate product yields obtained when the reactions were performed with 10 mol-% of Pd(OAc)₂/2 dppf (Table S2 in the Supporting Information).

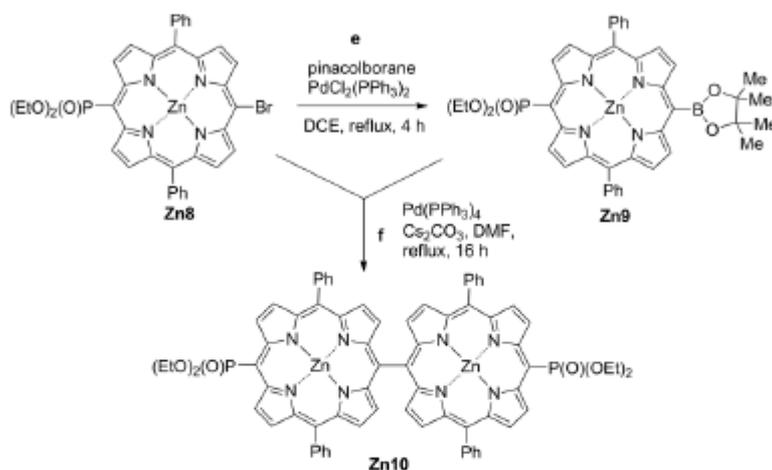
Next, we explored the preparation of di-*n*-butyl phosphonate esters **Zn3h** and **Zn3i**. Unexpectedly, when the reaction between porphyrin **Zn2a** and di-*n*-butyl H-phosphonate was performed in a toluene/ethanol mixture (Entry 13), the transesterification of di-*n*-butoxyphosphonates was observed. Accordingly, an inseparable mixture of porphyrin phosphonate esters was obtained after column chromatography. When the reaction was carried out in toluene, the product **Zn3h** was obtained in only 26% yield because of the extensive hydrodebromination of porphyrins **Zn2a/Zn4a** (Entry 14). Fortunately, the replacement of ethanol with *n*-butanol in the binary solvent mixture afforded phosphonate **Zn3h** in appropriate yield (49%, Entry 15). Phosphonate **Zn3i** was obtained in similar yield by treatment of porphyrin **Zn2c** with di-*n*-butyl phosphite under these conditions (Entry 16).

With 10-(diethoxyphosphoryl)porphyrins in hand, we then proceeded to assess the regioselective functionalization of these porphyrins. Porphyrin phosphonate **Zn3a** was used as a model compound in these studies (Scheme 2).



Scheme 2. Post-functionalization of porphyrin **Zn3a**.

Because of the relatively large size and electron-withdrawing character of the diethoxyphosphoryl group, the studied 10-(diethoxyphosphoryl)-5,15-diarylporphyrins, in comparison with 5,10,15-triarylporphyrins, could be expected to display some particular features on being subjected to the regioselective



Scheme 3. Synthesis of meso-linked porphyrin dimer **Zn10**.

functionalization conditions.^[26,37] Indeed, no nitration of porphyrin **Zn3a** was observed when the compound was treated with iodine in combination with sodium or silver nitrite.^[28,39] However, the ready reaction between free-base porphyrin **3a**, obtained by removal of the metal from **Zn3a** (conditions a, Scheme 2), and NaNO_2 in TFA afforded meso-nitroporphyrin **6** in 68 % yield (conditions b, Scheme 2). This compound was then reduced with a mixture of tin(II) chloride and concentrated HCl in CH_2Cl_2 to give the meso-aminoporphyryl **7** in 74 % yield (conditions c, Scheme 2).

Bromination of porphyrin **Zn3a** with NBS in chloroform at room temperature afforded a mixture of isomeric monobromides and dibromides. However, this reaction proved to be selective at -7°C , affording the meso isomer **Zn8** in 84 % yield (conditions d, Scheme 2). meso-[Bromoporphyrylato(2-)]zinc **Zn8** was successfully engaged in a Pd-catalyzed reaction with pinacolborane to afford porphyrinyl boronate **Zn9** in 86 % yield (conditions e, Scheme 3).

Compounds **6–9** bear reactive functional groups and potentially furnish synthetic access to various A_2BC -type porphyrins and their arrays and conjugates. For instance, meso-linked porphyrin dimer **Zn10** was prepared in 28 % yield from boronate **Zn9** and meso-bromoporphyryl **Zn8** by Suzuki–Miyaura cross-coupling (conditions f, Scheme 3).

In investigation of potential further applications of porphyrin phosphonates **M3** with a view to preparing functional materials or their use in aqueous media, phosphonic acid **11** was obtained in quantitative yield by treatment of diethyl phosphonate **Zn3a** with an excess of TMSBr followed by addition of methanol (conditions g, Scheme 2).

Conclusions

We have developed a two-step approach for the synthesis of A_2B -type porphyrins bearing dialkoxyphosphoryl groups at the macrocycle periphery from readily available A_2 -type porphyrins. This sequence features a nonselective bromination and subse-

quent Pd-catalyzed C–P bond-forming reaction. The large variety of available A_2 -type porphyrins provides the basis for the generality of this approach, whereas the mildness of the cross-coupling conditions ensures their reliable transformation into phosphonates with small losses since A_2 -type porphyrins formed as by-products can be recovered. This methodology offers considerable promise for the synthesis of A_2BC -type porphyrins, including water-soluble derivatives and push-pull chromophores, porphyrin arrays and conjugates. Moreover, these compounds are excellent molecular building blocks for elaboration of functional materials for photovoltaic and catalysis because the dialkyl phosphonate ester group readily furnishes an anchoring phosphonic acid group.

Experimental Section

General Considerations: Unless otherwise noted, all reagents, anhydrous DMF and starting materials were obtained commercially from Acros or Aldrich and used without further purification. Dipyrromethane was prepared by the published procedure.^[40,41]

Free-base porphyrins **M1** – namely 5,15-diphenylporphyrin^[42] (**1a**),¹ 5,15-bis(*p*-tolyl)porphyrin^[43–45] (**1b**), 5,15-bis[4-(methoxycarbonyl)phenyl]porphyrin^[46] (**1c**), 5,15-bis(4-cyanophenyl)porphyrin^[47] (**1d**), 5,15-bis(4-methoxyphenyl)porphyrin^[43,48] (**1e**), and 5,15-dimesitylporphyrin^[49,50] (**1f**) – were prepared by published procedures from 2,2'-dipyromethane and the appropriate aromatic aldehydes.

Zinc(II) complexes of porphyrins **M1** – namely [5,15-diphenylporphyrinato(2-)]zinc^[51] (**Zn-1a**), [5,15-bis(*p*-tolyl)porphyrinato(2-)]zinc^[45] (**Zn1b**), [5,15-bis[4-(methoxycarbonyl)phenyl]porphyrinato(2-)]zinc^[52] (**Zn1c**), [5,15-bis(4-cyanophenyl)porphyrinato(2-)]zinc^[47] (**Zn1d**), [5,15-bis(4-methoxyphenyl)porphyrinato(2-)]zinc^[48] (**Zn1e**) and [5,15-dimesitylporphyrinato(2-)]zinc^[49,50] (**Zn1f**) – were prepared by literature procedures.

Reactions were performed in air unless otherwise noted. Column chromatography purification was carried out on silica gel (Silica 60, 63–200 μm , Aldrich[®]) and neutral alumina (Aluminium oxide 90, 63–200 μm , Merck[®]). Analytical thin-layer chromatography (TLC) was

carried out with Merck silica gel 60 F-254 plates (precoated sheets, 0.2 mm thick, with fluorescence indicator F254). All solvents were dried by standard procedures (dichloromethane by distillation from CaH_2 , absolute EtOH by distillation over Mg, toluene by distillation from NaH).

NMR spectra were acquired with Bruker Avance III 600 MHz, Bruker Avance III 500 MHz and Bruker Avance III Nanobay 300 MHz spectrometers and referenced to the residual solvent protons (CDCl_3 , 7.24 ppm). UV/Visible spectra were obtained with a Varian Cary 50 spectrophotometer and use of a rectangular quartz cell (Hellma, 100-QS, $45 \times 12.5 \times 12.5$ mm, pathlength 10 mm, chamber volume 3.5 mL). MALDI-TOF mass spectra were obtained with a Bruker Ultraflex II LRF 2000 mass spectrometer in positive ion mode with dithranol matrix. Accurate mass measurements (HRMS) were made with a THERMO LTQ Orbitrap XL equipped with an electrospray ionization (ESI) source in positive mode unless otherwise stated. Solutions in CHCl_3 /methanol (1:1) were used for the analysis. IR spectra were registered with FTIR Nexus (Nicolet) and Bruker Vector 22 spectrophotometers. A universal micro-ATR sampling accessory (Pike) was used to obtain IR spectra of solid samples.

All the spectrometers except the Nexus (Nicolet) spectrophotometer and the Bruker Avance III 600 MHz were available at the "Pôle Chimie Moléculaire", the technological platform for chemical analysis and molecular synthesis (<http://www.wpcm.fr>), which relies on the Institute of Molecular Chemistry of the University of Burgundy and Welience™, a Burgundy University private subsidiary.

5,15-Bis(2,6-dichlorophenyl)porphyrin (1g): A solution of dipyrromethane (400 mg, 2.74 mmol) and 2,6-dichlorobenzaldehyde (480 mg, 2.74 mmol, 1 equiv.) in chloroform (280 mL) was purged with N_2 for 10 min. Then $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (108 μL , 0.86 mmol, 0.317 equiv.) was added in one portion and the reaction mixture was stirred for 16 h under N_2 . After addition of DDQ (584 mg, 2.58 mmol, 0.94 equiv.), the mixture was stirred for an additional 1 h in air and directly loaded onto the top of a short, wide silica gel column. The product was eluted with chloroform and the eluents were monitored by TLC. The combined fractions containing the product were evaporated under reduced pressure to afford **1g** in 18 % yield (149 mg) as a purple solid. The spectroscopic data for the isolated compound were in good agreement with the literature data.^[52]

[5,15-Bis(2,6-dichlorophenyl)porphyrinato(2-)]zinc (Zn1g): In an adaptation of a general method,^[45,54] a solution of zinc(II) acetate dihydrate (1.45 g, 6.6 mmol, 15 equiv.) in methanol (100 mL) was added to a suspension of **1g** (264 mg, 0.44 mmol) in chloroform (500 mL) and the reaction mixture was heated at reflux for 20 h. After having cooled to room temperature, the reaction mixture was washed with saturated aqueous NH_4Cl solution (100 mL) and water (200 mL), dried with anhydrous MgSO_4 and concentrated under reduced pressure. The resulting crude solid was purified by silica gel column chromatography with a heptane/ CH_2Cl_2 mixture (1:2, v/v) as an eluent. Porphyrin **Zn1g** was obtained in 99 % yield (290 mg) as a purple solid. ^1H NMR (300 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_2\text{OD}$ 2:1, v/v, 25 °C): δ_{H} = 9.99 (s, 2 H, H_{meso}), 9.16 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 4.5 Hz, 4 H, H_β), 8.64 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 4.5 Hz, 4 H, H_α), 7.65–7.60 (m, 4 H, *m*-Ph), 7.56–7.50 (m, 2 H, *p*-Ph) ppm. IR (neat): $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ = 1596 (m), 1552 (m), 1516 (m), 1484 (w), 1444 (w), 1424 (s), 1391 (m), 1357 (w), 1320 (w), 1284 (m), 1251 (w), 1213 (w), 1189 (m), 1145 (m), 1094 (w), 1055 (s), 1036 (m), 988 (s), 909 (w), 862 (w), 851 (m), 838 (m), 786 (s), 753 (s), 723 (m), 698 (s), 625 (m), 466 (m), 419 (m) cm^{-1} . UV/Vis ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 5:1, v/v): λ_{max} [log ($\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)] = 413 (5.67), 545 (4.09), 581 (3.59) nm. HRMS (ESI): m/z calcd. for $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{Zn}$ 660.94989 [M + H]⁺; found 660.94997.

General Procedure for the Bromination of the Free-Base 5,15-Diaryporphyrins M1: Porphyrin **M1** (0.1 mmol) was dissolved in chloroform (25 mL) at room temperature. After this solution had been cooled or warmed to the temperature stated in Table S1 in the Supporting Information, NBS (20 mg, 0.11 mmol, 1.1 equiv.) was added and the reaction mixture was stirred for 10 min, whereupon NBS was quenched by addition of acetone (0.5 mL). The reaction mixture was concentrated under reduced pressure and the resulting crude solid was analyzed by ^1H NMR spectroscopy. The solid residue was purified on a short silica gel column to afford a mixture of monobromide **M2**, dibromide **M4** and starting porphyrin **M1**. The molar ratio of **M1**, **M2** and **M4** in the mixture was determined by ^1H NMR spectroscopy. The overall yield of bromides **M2** and **M4** as well as the yield of each product in the mixture were calculated on the basis of the overall amount of the mixture and the component ratio. It should be noted that proton signals of dibromides **M4** were often broadened when ^1H NMR spectra of the mixtures of **M2** and **M4** were recorded in CDCl_3 . In such cases, the molar ratio of bromides was calculated from the spectra of the corresponding zinc(II) complexes prepared by treatment of these mixtures with zinc(II) acetate dihydrate according to the procedure described above for porphyrin **Zn1g**.

Mixture of 10-Bromo-5,15-diphenylporphyrin (2a) and 5,15-Dibromo-10,20-diphenylporphyrin (4a): These compounds (Table S1 in the Supporting Information, Entry 1) were prepared from 5,15-diphenylporphyrin (**1a**, 260 mg, 0.56 mmol). The mixture of bromides **2a** and **4a** (205 mg) was isolated by column chromatography with CH_2Cl_2 as an eluent and analyzed by ^1H NMR spectroscopy. The molar ratio of **2a/4a** was found to be equal to 9:1. The calculated yields of **2a** and **4a** were 60 % and 7 %, respectively. Spectral data for porphyrins **2a**^[42,55] and **4a**^[55] were in agreement with those reported in the literature. Porphyrins **2a** and **4a** were also prepared in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ as a solvent at 0 °C and at room temperature. The product yields were comparable in both cases and a representative experiment is given in Table S1 in the Supporting Information (Entry 2).

Mixture of 10-Bromo-5,15-bis(*p*-tolyl)porphyrin (2b) and 5,15-Dibromo-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrin (4b): These compounds (Table S1 in the Supporting Information, Entry 3) were obtained from 5,15-bis(*p*-tolyl)porphyrin (**1b**, 300 mg, 0.61 mmol). Column chromatography with a pentane/ CHCl_3 mixture (1:1, v/v) as an eluent yielded an inseparable mixture of monobromide **2b**, dibromide **4b** and starting porphyrin **1b** (356 mg). The molar ratio of **2b/1b/4b** in the mixture was 10:1.6:4.3. The calculated yields of **2b** and **4b** were 63 % and 27 %, respectively. Spectral data for both compounds were in agreement with those reported in the literature.^[44]

Mixture of 10-Bromo-5,15-bis[4-(methoxycarbonyl)phenyl]porphyrin (2c) and 5,15-Dibromo-10,20-bis[4-(methoxycarbonyl)phenyl]porphyrin (4c): These compounds (Table S1 in the Supporting Information, Entry 4) were prepared from 5,15-bis[4-(methoxycarbonyl)phenyl]porphyrin (**1c**, 452 mg, 0.78 mmol). Column chromatography with CHCl_3 as an eluent afforded an inseparable mixture of monobromide **2c**, dibromide **4c** and starting porphyrin **1c** (506 mg). The molar ratio of **2c/1c/4c** in the mixture was 10:12.5:8.8. The calculated yields of **2c** and **4c** were 32 % and 28 %, respectively. To increase the yield of bromide **2c**, the reaction was performed at 40 °C (Table S1 in the Supporting Information, Entry 5). However, a more complicated mixture of bromides was obtained due to the formation of several isomeric porphyrinyl mono- and dibromides (around 10 %; this estimation was made by integration of *meso* proton signals in the ^1H NMR spectrum).

Compound 2c: $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 $^\circ\text{C}$): $\delta_{\text{H}} = 10.10$ (s, 1 H, H_{meso}), 9.70 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, 2 H, H β), 9.23 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.7$ Hz, 2 H, H β), 8.85 (m, 4 H, H β), 8.44 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 4 H, *m*-Ph), 8.23 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 4 H, *o*-Ph), 4.12 (s, 6 H, OMe), -3.10 (s, 2 H, NH) ppm. MS (MALDI-TOF): m/z calcd. for $\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{BrN}_4\text{O}_4$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ 657.11; found 657.65.

Compound 4c: $^{156}\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 $^\circ\text{C}$): $\delta_{\text{H}} = 9.55$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, 4 H, H β), 8.70 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.7$ Hz, 4 H, H β), 8.48 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 4 H, *m*-Ph), 8.16 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 4 H, *o*-Ph), 4.12 (s, 6 H, OMe), -2.85 (s, 2 H, NH) ppm. MS (MALDI-TOF): m/z calcd. for $\text{C}_{36}\text{H}_{25}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_4$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ 735.02; found 735.56.

General Procedure for the Bromination of [5,15-Diarylporphyrinato]zinc M1: [5,15-Diarylporphyrinato(2-)]zinc **M1** (1 mmol) and pyridine (404 μL , 5 mmol, 5 equiv.) were added to chloroform (212 mL) and the resulting mixture was stirred for 10 min at room temperature to ensure dissolution of porphyrin **M1**. Then the reaction mixture was cooled to the temperature stated in Table S1 in the Supporting Information and NBS (196 mg, 1.1 mmol, 1.1 equiv.) was added in one portion. The reaction mixture was stirred for 10 min, then quenched with acetone (3 mL) and concentrated under reduced pressure. The resulting crude solid was purified on a short silica gel column with CHCl_3 as an eluent to afford monobromide **M2** as a mixture with starting porphyrin **M1** and dibromide **M4**. The molar ratio of **M2/M1/M4** and the yields of **M2** and **M4** were calculated on the basis of the $^1\text{H NMR}$ spectra of the obtained mixtures and are summarized in Table S1 in the Supporting Information.

Mixture of [10-Bromo-5,15-diphenylporphyrinato(2-)]zinc (Zn2a) and [5,15-Dibromo-10,20-diphenylporphyrinato(2-)]zinc (Zn4a): These compounds (Table S1 in the Supporting Information, Entry 6) were prepared from [5,15-diphenylporphyrinato(2-)]zinc (**Zn1a**, 620 mg, 1.18 mmol). The obtained product mixture (697 mg, also containing starting porphyrin **Zn1a**) was analyzed by $^1\text{H NMR}$ spectroscopy. The molar ratio of **Zn2a/Zn1a/Zn4a** was found to be 10:2.6:4.9. The calculated yields of **Zn2a** and **Zn4a** were 55 % and 27 %, respectively. Spectral data for **Zn2a**^[57] and **Zn4a**^[42] were in agreement with those reported in the literature.

Mixture of [10-Bromo-5,15-bis(*p*-tolyl)porphyrinato(2-)]zinc (Zn2b) and [5,15-Dibromo-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrinato(2-)]zinc (Zn4b): These compounds (Table S1 in the Supporting Information, Entry 7) were obtained from [5,15-bis(*p*-tolyl)porphyrinato(2-)]zinc (**Zn1b**, 61 mg, 0.11 mmol). Porphyrins **Zn2b** and **Zn4b** (73 mg) were obtained in 10:6 molar ratio. The calculated yields were 63 % (**Zn2b**) and 37 % (**Zn4b**).

Compound Zn4b: $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ 2:1, *v/v*, 25 $^\circ\text{C}$): $\delta_{\text{H}} = 9.20$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.7$ Hz, 4 H, H β), 8.44 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.7$ Hz, 4 H, H β), 7.57 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 4 H, *o*-Ph), 7.12 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 4 H, *m*-Ph), 2.27 (s, 6 H, CH_3) ppm. MS (MALDI-TOF): m/z calcd. for $\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{N}_4\text{Zn}$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ 707.95; found 708.5.

Compound Zn2b: Spectroscopic data in agreement with those reported in the literature.^[54]

Mixture of [10-Bromo-5,15-bis(4-(methoxycarbonyl)phenyl)porphyrinato(2-)]zinc (Zn2c) and [5,15-Dibromo-10,20-bis(4-(methoxycarbonyl)phenyl)porphyrinato(2-)]zinc (Zn4c): These compounds (Table S1 in the Supporting Information, Entry 8) were obtained from [5,15-bis(4-(methoxycarbonyl)phenyl)porphyrinato(2-)]zinc (**Zn1c**, 940 mg, 1.46 mmol). The mixture of bromides (1.09 g, also containing starting porphyrin **Zn1c**) was analyzed by $^1\text{H NMR}$ spectroscopy. The molar ratio of **Zn2c/Zn1c/Zn4c** was found to be equal to 10:0.5:5.2. The calculated yields of **Zn2c** and **Zn4c** were 64 % and 33 %, respectively.

Compound Zn2c: $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ 2:1, *v/v*, 25 $^\circ\text{C}$): $\delta_{\text{H}} = 9.94$ (s, 1 H, H_{meso}), 9.53 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.6$ Hz, 2 H, H β), 9.10 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.6$ Hz, 2 H, H β), 8.69 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.6$ Hz, 2 H, H β), 8.67 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.6$ Hz, 2 H, H β), 8.22 and 8.08 (AB system, $J_{\text{AB}} = 8.1$ Hz, 8 H, *o*, *m*-Ph), 3.91 (s, 6 H, OCH_3) ppm. MS (MALDI-TOF): m/z calcd. for $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{BrN}_4\text{O}_4\text{Zn}$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ 719.0; found 719.4.

Compound Zn4c: Spectroscopic data in agreement with those reported in the literature.^[52]

Mixture of [10-Bromo-5,15-bis(4-cyanophenyl)porphyrinato(2-)]zinc (Zn2d) and [5,15-Dibromo-10,20-bis(4-cyanophenyl)porphyrinato(2-)]zinc (Zn4d): These compounds (Table S1 in the Supporting Information, Entry 9) were obtained from [5,15-bis(4-cyanophenyl)porphyrinato(2-)]zinc (**Zn1d**, 177 mg, 0.31 mmol). The mixture of bromides (202 mg, also containing the starting porphyrin **Zn1d**) was analyzed by $^1\text{H NMR}$ spectroscopy. The molar ratio of **Zn2d/Zn1d/Zn4d** was found to be equal to 10:2:2.5. The calculated yields of **Zn4d** and **Zn2d** were 69 % and 17 %, respectively.

Compound Zn2d: $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ 2:1, *v/v*, 25 $^\circ\text{C}$): $\delta_{\text{H}} = 9.97$ (s, 1 H, H_{meso}), 9.55 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.5$ Hz, 2 H, H β), 9.12 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.4$ Hz, 2 H, H β), 8.64 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.4$ Hz, 2 H, H β), 8.63 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.5$ Hz, 2 H, H β), 8.13 and 7.88 (AB system, $J_{\text{AB}} = 7.8$ Hz, 8 H, *o*, *m*-Ph) ppm. MS (MALDI-TOF): m/z calcd. for $\text{C}_{34}\text{H}_{18}\text{BrN}_4\text{Zn}$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ 653.0; found 653.5.

Compound Zn4d: $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ 2:1, *v/v*, 25 $^\circ\text{C}$): $\delta_{\text{H}} = 9.47$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.5$ Hz, 4 H, H β), 8.53 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.5$ Hz, 4 H, H β), 8.08 and 7.87 (AB system, $J_{\text{AB}} = 7.8$ Hz, 8 H, *o*, *m*-Ph) ppm. MS (MALDI-TOF): m/z calcd. for $\text{C}_{34}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{N}_4\text{Zn}$ [M] $^+$ 729.9; found 729.7.

Mixture of [10-Bromo-5,15-bis(4-methoxyphenyl)porphyrinato(2-)]zinc (Zn2e) and [5,15-Dibromo-10,20-bis(4-methoxyphenyl)porphyrinato(2-)]zinc (Zn4e): These compounds (Table S1 in the Supporting Information, Entry 10) were obtained from [5,15-bis(4-methoxyphenyl)porphyrinato(2-)]zinc (**Zn1e**, 582 mg, 0.99 mmol). The mixture of bromides (584 mg, also containing starting porphyrin **Zn1e**) was analyzed by $^1\text{H NMR}$ spectroscopy to obtain the molar ratio of the components **Zn2e/Zn1e/Zn4e** (10:0.5:2). The calculated yields of **Zn2e** and **Zn4e** were 70 % and 14 %, respectively.

Compound Zn2e: $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ 2:1, *v/v*, 25 $^\circ\text{C}$): $\delta_{\text{H}} = 9.90$ (s, 1 H, H_{meso}), 9.50 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.5$ Hz, 2 H, H β), 9.07 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.4$ Hz, 2 H, H β), 8.77 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.4$ Hz, 2 H, H β), 8.76 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.5$ Hz, 2 H, H β), 7.89 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 4 H, *o*-Ph), 7.09 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 4 H, *m*-Ph), 3.90 (s, 6 H, OCH_3) ppm. MS (MALDI-TOF): m/z calcd. for $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{BrN}_4\text{O}_2\text{Zn}$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ 663.0; found 663.5.

Compound Zn4e: Spectroscopic data in agreement with those reported in the literature.^[58]

Mixture of [10-Bromo-5,15-dimesitylporphyrinato(2-)]zinc (Zn2f) and [5,15-Dibromo-10,20-dimesitylporphyrinato(2-)]zinc (Zn4f): These compounds (Table S1 in the Supporting Information, Entry 11) were obtained from [5,15-dimesitylporphyrinato(2-)]zinc (**Zn1f**, 1.08 g, 1.77 mmol). Porphyrins **Zn2f** and **Zn4f** (1.27 g) were obtained in the molar ratio of 10:5.9. The calculated yields of porphyrins **Zn2f** and **Zn4f** were 63 % and 37 %, respectively. Spectral data for monobromide **Zn2f**^[49] and dibromide **Zn4f**^[50] were in agreement with those reported in the literature.

Mixture of [10-Bromo-5,15-bis(2,6-dichlorophenyl)porphyrinato(2-)]zinc (Zn2g) and [5,15-Dibromo-10,20-bis(2,6-dichlorophenyl)porphyrinato(2-)]zinc (Zn4g): Pyridine (202 μL , 2.5 mmol, 10 equiv.) was added to a stirred suspension of [5,15-bis(2,6-dichlorophenyl)porphyrinato(2-)]zinc (**Zn1g**, 163 mg, 0.25 mmol) in

1,2-dichlorobenzene (85 mL) and the mixture was heated at 120 °C until complete dissolution of the porphyrin **Zn1g** (20 min, Table S1 in the Supporting Information, Entry 14). Then the reaction mixture was cooled to -7 °C and a solution of NBS (45 mg, 0.25 mmol, 1 equiv.) in chloroform (5 mL) was added. After 20 min of stirring, the reaction mixture was quenched with acetone (5 mL) and concentrated under reduced pressure. The resulting crude solid was purified by short column chromatography on silica gel with chloroform as an eluent. The coloured fractions were combined and concentrated under reduced pressure to afford a mixture of **Zn2g/Zn1g/Zn4g** (182 mg). The molar ratio of three compounds was 10:1.5:1. Accordingly, the calculated yields of **Zn2g** and **Zn4g** were 80 % and 8 %, respectively.

Compound Zn2g: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃/CD₃OD 2:1, v/v, 25 °C): δ_H = 9.88 (s, 1 H, H_{meso}), 9.50 (d, ³J_{H,H} = 4.7 Hz, 2 H, Hβ), 9.07 (d, ³J_{H,H} = 4.6 Hz, 2 H, Hβ), 8.56–8.52 (m, 4 H, Hβ), 8.63–7.58 (m, 4 H, *m*-Ph), 7.56–7.49 (m, 2 H, *p*-Ph) ppm. MS (MALDI-TOF): *m/z* calcd. for C₃₂H₁₅BrCl₄N₄Zn [M]⁺ 737.9; found 737.9.

Compound Zn4g: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃/CD₃OD 2:1, v/v, 25 °C): δ = 9.42 (d, ³J_{H,H} = 4.7 Hz, 4 H, Hβ), 8.45 (d, ³J_{H,H} = 4.7 Hz, 4 H, Hβ), 8.63–7.58 (m, 4 H, *m*-Ph), 7.56–7.49 (m, 2 H, *p*-Ph) ppm. MS (MALDI-TOF): *m/z* calcd. for C₃₂H₁₅Br₂Cl₄N₄Zn [M + H]⁺ 815.7; found 815.8.

General Procedure for the Preparation of [10-(Dialkoxyphosphoryl)-5,15-diarylporphyrinato(2-)]zinc Compounds M3: These reactions (Table 1, Entries 6–12, 15, 16) were performed with the mixtures of brominated porphyrins **Zn2a–g/Zn4a–g** obtained as described above. The amounts of dialkyl phosphite, the catalyst and triethylamine were calculated on the basis of the active bromine atom content.

A two-necked round-bottomed flask, equipped with a condenser, a magnetic stirrer bar and a gas outlet, was charged with bromoporphyrins **Zn2a–g/Zn4a–g** and Pd(OAc)₂/3 PPh₃ catalyst (30 mol-%). The reaction vessel was evacuated and purged with nitrogen three times. Subsequently, a mixture of anhydrous toluene and ethanol (1:1, v/v, 5 mL for each 100 mg of the **Zn2/Zn4** mixture), dialkyl H-phosphonate (50 equiv.) and Et₃N (15 equiv.) was added by syringe. The reaction mixture was stirred at reflux and the degree of conversion was monitored by MALDI-TOF and ¹H NMR. After complete conversion of the bromides, the reaction mixture was allowed to cool to room temperature and concentrated under reduced pressure. The solid residue was taken up in dichloromethane and subjected to column chromatography on silica gel to afford the porphyrin phosphonate diester **M3**. Sometimes the product was eluted with the dialkyl phosphite, which was evaporated under reduced pressure (0.1 mm). Alternatively, the product could be purified by precipitation from chloroform solution with *n*-pentane. The product yield was calculated on the basis of the total amount of bromides **Zn2a–g/Zn4a–g** in the starting mixture.

[10-(Diethoxyphosphoryl)-5,15-diphenylporphyrinato(2-)]zinc (Zn3a): This compound (Table 1, Entry 6) was prepared from a **Zn2a/Zn4a** mixture [88 mg, also containing porphyrin **Zn1a** (**Zn2a/Zn1a/Zn4a** molar ratio 10:2.2:2.5)] and diethyl H-phosphonate. The reaction mixture was chromatographed with chloroform as an eluent to give phosphonate **Zn3a** as a red-purple solid in 70 % yield (57 mg). A scale-up experiment was performed with a **Zn2a/Zn4a** mixture (516 mg, **Zn2a/Zn4a** molar ratio 10:1), diethyl H-phosphonate (40 equiv.), triethylamine (15 equiv.) and Pd(OAc)₂/2 PPh₃ catalyst (25 mol-%) in a toluene/ethanol mixture (70 mL, 1:1). Porphyrin **Zn3a** was obtained in 58 % yield (323 mg). Porphyrins **Zn1a** [*R*_f = 0.90 (TLC, SiO₂, CHCl₃/MeOH 93:7, v/v)] and **Zn5a** [*R*_f = 0.29 (TLC, SiO₂, CHCl₃/MeOH 93:7, v/v)] were also formed in the reaction ac-

ording to ¹H NMR and MALDI-TOF analyses of the reaction mixture. Compounds **Zn1a** and **Zn5a** were not isolated in pure form.

Compound Zn3a: *R*_f = 0.59 (TLC, SiO₂, CHCl₃/MeOH 93:7, v/v). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃/CD₃OD 2:1, v/v, 25 °C): δ_H = 10.05 (s, 1 H, H_{meso}), 10.02 (d, ³J_{H,H} = 4.9 Hz, 2 H, Hβ), 9.11 (d, ³J_{H,H} = 4.5 Hz, 2 H, Hβ), 8.74 (d, ³J_{H,H} = 5.0 Hz, 2 H, Hβ), 8.69 (d, ³J_{H,H} = 4.5 Hz, 2 H, Hβ), 7.98 (d, ³J_{H,H} = 9.2 Hz, 4 H, *o*-Ph), 7.61–7.52 (m, 6 H, *m*+*p*-Ph), 4.33–4.22 (m, 2 H, CH₂O), 4.08–3.95 (m, 2 H, CH₂O), 1.16 (t, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 6 H, CH₃) ppm. ³¹P NMR (300 MHz, CDCl₃/CD₃OD 2:1, v/v, 25 °C): δ_P = 30.68 ppm. IR (neat): ν_{max} = 2923 (s), 2852 (m), 1598 (w), 1576 (w), 1548 (w), 1525 (w), 1467 (m), 1440 (m), 1414 (w), 1391 (w), 1354 (w), 1311 (m), 1261 (m, P=O), 1226 (s), 1209 (s, P=O), 1178 (w), 1155 (w), 1090 (m), 1062 (s), 1047 (s), 1016 (s, P=O), 1004 (s, P=O), 993 (s, P=O), 985 (s, P=O), 890 (s, P=O), 874 (m), 857 (w), 846 (w), 798 (s), 788 (s), 750 (s), 730 (s), 716 (m) cm⁻¹. UV (CHCl₃): λ_{max} [log (ε/m⁻¹ cm⁻¹)] = 413 (5.46), 543 (4.10), 579 (3.94) nm. HRMS (ESI): *m/z* calcd. for C₃₆H₂₉N₄NaO₃PZn [M + Na]⁺ 683.11610; found 683.11827.

[10-(Diethoxyphosphoryl)-5,15-bis(*p*-tolyl)porphyrinato(2-)]zinc (Zn3b): This compound (Table 1, Entry 7) was prepared from a **Zn2b/Zn4b** mixture [400 mg, also containing porphyrin **Zn1b** (**Zn2b/Zn1b/Zn4b** molar ratio 10:1.3:7)] and diethyl H-phosphonate. The reaction mixture was chromatographed with a CHCl₃/MeOH mixture (99:1, v/v) as an eluent to give phosphonate **Zn3b** as a red-purple solid in 71 % yield (280 mg). Porphyrins **Zn1b** [*R*_f = 0.96 (TLC, SiO₂, CHCl₃/MeOH 95:5, v/v)] and **Zn5b** [*R*_f = 0.13 (TLC, SiO₂, CHCl₃/MeOH 95:5, v/v)] were also formed in the reaction according to ¹H NMR and MALDI-TOF analyses of the reaction mixture. Compounds **Zn1b** and **Zn5b** were not isolated in pure form.

Compound Zn3b: *R*_f = 0.45 (TLC, SiO₂, CHCl₃/MeOH 95:5, v/v). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃/CD₃OD 2:1, v/v, 25 °C): δ_H = 10.03 (s, 1 H, H_{meso}), 10.02 (d, ³J_{H,H} = 4.6 Hz, 2 H, Hβ), 9.10 (d, ³J_{H,H} = 4.5 Hz, 2 H, Hβ), 8.76 (d, ³J_{H,H} = 4.9 Hz, 2 H, Hβ), 8.71 (d, ³J_{H,H} = 4.4 Hz, 2 H, Hβ), 7.86 (d, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, 4 H, *o*-Ph), 7.36 (d, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, 4 H, *m*-Ph), 4.32–4.23 (m, 2 H, CH₂O), 4.07–3.98 (m, 2 H, CH₂O), 2.50 (s, 6 H, CH₃), 1.14 (t, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 6 H, CH₃) ppm. ³¹P NMR (300 MHz, CDCl₃/CD₃OD 2:1, v/v, 25 °C): δ_P = 30.82 ppm. IR (neat): ν_{max} = 1549 (w), 1524 (m), 1468 (m), 1438 (w), 1413 (w), 1388 (w), 1354 (w), 1313 (m), 1263 (m, P=O), 1225 (m), 1205 (s, P=O), 1179 (m), 1155 (m), 1098 (w), 1086 (w), 1073 (w), 1056 (s), 1010 (s, P=O), 993 (s, P=O), 975 (s, P=O), 892 (s), 877 (s), 852 (s), 846 (s), 796 (s), 774 (s), 757 (s), 738 (s), 715 (s), 698 (s), 668 (s), 591 (s), 566 (s), 537 (s) cm⁻¹. UV/Vis (CHCl₃/CH₂OH 97:3, v/v): λ_{max} [log (ε/m⁻¹ cm⁻¹)] = 421 (5.08), 549 (3.73), 585 (3.32) nm. HRMS (ESI): *m/z* calcd. for C₃₈H₃₃N₄NaO₃PZn [M + Na]⁺ 711.14740; found 711.14694.

[10-(Diethoxyphosphoryl)-5,15-bis((4-(methoxycarbonyl)phenyl)porphyrinato(2-)]zinc (Zn3c): This compound (Table 1, Entry 8) was prepared from a **Zn2c/Zn4c** mixture [112 mg, also containing porphyrin **Zn1c** (**Zn2c/Zn1c/Zn4c** molar ratio 10:0.6:5)] and diethyl H-phosphonate. The reaction mixture was chromatographed with a CHCl₃/MeOH mixture (99:1, v/v) as an eluent to give phosphonate **Zn3c** as a red-purple solid in 52 % yield (58 mg). Porphyrins **Zn1c** [*R*_f = 0.89 (TLC, SiO₂, CHCl₃/MeOH 95:5, v/v)] and **Zn5c** [*R*_f = 0.09 (TLC, SiO₂, CHCl₃/MeOH 95:5, v/v)] were also formed in the reaction according to ¹H NMR and MALDI-TOF analyses of the reaction mixture. Compounds **Zn1c** and **Zn5c** were not isolated in pure form.

Compound Zn3c: *R*_f = 0.27 (TLC, SiO₂, CHCl₃/MeOH 95:5, v/v). ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃/CD₃OD 2:1, v/v, 25 °C): δ_H = 10.06 (s, 1 H, H_{meso}), 10.05 (d, ³J_{H,H} = 4.8 Hz, 2 H, Hβ), 9.12 (d, ³J_{H,H} = 4.5 Hz, 2 H, Hβ), 8.68 (d, ³J_{H,H} = 4.8 Hz, 2 H, Hβ), 8.63 (d, ³J_{H,H} = 4.5 Hz, 2 H, Hβ),

8.22 and 8.07 (AB system, $J_{AB} = 7.8$ Hz, 8 H, *m*-Ph and *o*-Ph, respectively), 4.28–4.22 (m, 2 H, CH₂O), 4.04–3.97 (m, 2 H, CH₂O), 3.91 (s, 6 H, OCH₃), 1.13 (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 6 H, CH₃) ppm. ^{31}P NMR (600 MHz, CDCl₃/CD₃OD 2:1, v/v, 25 °C): $\delta_{\text{P}} = 26.16$ ppm. IR (neat): $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 1717$ (s, C=O), 1606 (s), 1549 (w), 1524 (m), 1471 (m), 1435 (s), 1418 (w), 1401 (w), 1390 (w), 1353 (w), 1308 (w), 1271 (s, P=O), 1226 (m), 1201 (s, P=O), 1178 (m), 1155 (m), 1110 (s), 1098 (s), 1063 (m), 1041 (m), 987 (s, P=O), 960 (s, P=O), 893 (s), 865 (s), 819 (s), 789 (s), 758 (s), 734 (s), 716 (s), 700 (s), 671 (w), 666 (m), 636 (m), 579 (s), 574 (s), 555 (s) cm⁻¹. UV (CHCl₃): λ_{max} [log ($\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)] = 420 (5.45), 546 (4.24), 580 (3.95) nm. HRMS (ESI): m/z calcd. for C₄₀H₃₃N₄NaO₃PZn [M + Na]⁺ 799.12760; found 799.12538.

[10-(Diethoxyphosphoryl)-5,15-bis(4-cyanophenyl)porphyrinato(2-)]zinc (Zn3d): This compound (Table 1, Entry 9) was prepared from a Zn2d/Zn4d mixture [96 mg, also containing Zn1d (Zn2d/Zn1d/Zn4d molar ratio of 10:2.8:1.9)] and diethyl H-phosphonate. The reaction mixture was chromatographed with CHCl₃ as an eluent to give phosphonate Zn3d as a red-purple solid in 59 % yield (50 mg). Porphyrins Zn1d [$R_f = 0.90$ (TLC, SiO₂, CHCl₃/MeOH 95:5, v/v)] and Zn5d [$R_f = 0.17$ (TLC, SiO₂, CHCl₃/MeOH 95:5, v/v)] were also formed in the reaction according to ¹H NMR and MALDI-TOF analyses of the reaction mixture. Compounds Zn1d and Zn5d were not isolated in pure form.

Compound Zn3d: $R_f = 0.37$ (TLC, SiO₂, CHCl₃/MeOH 95:5, v/v). ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃/CD₃OD 2:1, v/v, 25 °C): $\delta_{\text{H}} = 10.09$ (d, $^3J_{HH} = 4.8$ Hz, 2 H, H β), 10.08 (s, 1 H, H_{meso}), 9.15 (d, $^3J_{HH} = 4.3$ Hz, 2 H, H β), 8.64 (d, $^3J_{HH} = 4.8$ Hz, 2 H, H β), 8.58 (d, $^3J_{HH} = 4.3$ Hz, 2 H, H β), 8.12 and 7.88 (AB system, $J_{AB} = 7.9$ Hz, 8 H, *m*-Ph and *o*-Ph, respectively), 4.30–4.22 (m, 2 H, CH₂O), 4.05–3.97 (m, 2 H, CH₂O), 1.14 (t, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 6 H, CH₃) ppm. ^{31}P NMR (600 MHz, CDCl₃/CD₃OD 2:1, v/v, 25 °C): $\delta_{\text{P}} = 25.60$ ppm. IR (neat): $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 2225$ (s, C=N), 1603 (m), 1559 (w), 1550 (w), 1525 (m), 1506 (w), 1471 (m), 1436 (w), 1418 (w), 1394 (m), 1384 (m), 1368 (w), 1353 (m), 1312 (w), 1256 (w), 1222 (m), 1200 (s, P=O), 1174 (w), 1158 (s), 1102 (w), 1092 (m), 1068 (s), 1019 (s, P=O), 991 (s, P=O), 982 (s, P=O), 948 (m), 892 (s), 875 (w), 866 (m), 857 (s), 804 (w), 798 (s), 778 (s), 753 (s), 738 (s), 717 (s), 699 (s), 682 (w), 668 (m), 662 (w), 646 (m), 621 (w), 615 (w), 610 (w), 589 (m), 584 (s), 579 (s), 573 (s), 567 (s), 563 (m), 553 (s) cm⁻¹. UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} [log ($\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)] = 418 (5.24), 548 (4.13), 582 (3.89) nm. HRMS (ESI): m/z calcd. for C₃₈H₂₈N₄O₃PZn [M + H]⁺ 711.12465; found 711.12158, calcd. for C₃₈H₂₇N₄NaO₃PZn [M + Na]⁺ 733.10659; found 733.10353.

[10-(Diethoxyphosphoryl)-5,15-bis(4-methoxyphenyl)porphyrinato(2-)]zinc (Zn3e): This compound (Table 1, Entry 10) was prepared from a Zn2e/Zn4e mixture [80 mg, also containing Zn1e (Zn2e/Zn1e/Zn4e molar ratio 10:0.2:1.8)] and diethyl H-phosphonate. The reaction mixture was chromatographed with CHCl₃ as an eluent to give phosphonate Zn3e. Additional purification by column chromatography with CHCl₃ as eluent yielded pure phosphonate Zn3e as a red-purple solid in 42 % yield (35 mg). Porphyrins Zn1e [$R_f = 0.93$ (TLC, SiO₂, CHCl₃/MeOH 95:5, v/v)] and Zn5e [$R_f = 0.04$ (TLC, SiO₂, CHCl₃/MeOH 95:5, v/v)] were also formed in the reaction according to ¹H NMR and MALDI-TOF analyses of the reaction mixture. Compounds Zn1e and Zn5e were not isolated in pure form.

Compound Zn3e: $R_f = 0.19$ (TLC, SiO₂, CHCl₃/MeOH 95:5, v/v). ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃/CD₃OD 2:1, v/v, 25 °C): $\delta_{\text{H}} = 10.01$ (d, $^3J_{HH} = 4.8$ Hz, 2 H, H β), 10.00 (s, 1 H, H_{meso}), 9.09 (d, $^3J_{HH} = 4.3$ Hz, 2 H, H β), 8.75 (d, $^3J_{HH} = 4.8$ Hz, 2 H, H β), 8.70 (d, $^3J_{HH} = 4.3$ Hz, 2 H, H β), 7.87 (d, $^3J_{HH} = 8.3$ Hz, 4 H, *o*-Ph), 7.08 (d, $^3J_{HH} = 8.3$ Hz, 4 H, *m*-Ph), 4.27–4.21 (m, 2 H, CH₂O), 4.03–3.97 (m, 2 H, CH₂O), 3.90 (s, 6 H, OCH₃), 1.13 (t, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, 6 H, CH₃) ppm. ^{31}P NMR (300 MHz,

CDCl₃/CD₃OD 2:1, v/v, 25 °C): $\delta_{\text{P}} = 26.82$ ppm. IR (neat): $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 1607$ (m), 1559 (m), 1539 (w), 1522 (m), 1517 (w), 1507 (m), 1499 (w), 1472 (m), 1458 (m), 1440 (m), 1384 (w), 1352 (w), 1312 (m), 1302 (w), 1292 (m), 1249 (s, P=O), 1225 (w), 1204 (m, P=O), 1184 (w), 1172 (s), 1156 (w), 1105 (m), 1086 (m), 1073 (w), 1059 (m), 1039 (m), 1009 (m, P=O), 993 (s, P=O), 982 (s, P=O), 974 (s, P=O), 958 (w), 892 (s), 876 (m), 858 (s), 846 (s), 808 (s), 800 (s), 788 (w), 778 (m), 773 (s), 758 (m), 741 (s), 717 (m), 700 (s), 668 (m), 645 (w), 608 (s), 578 (s), 568 (s), 553 (s) cm⁻¹. UV/Vis (CHCl₃/CH₃OH 95:5, v/v): λ_{max} [log ($\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)] = 420 (5.33), 550 (4.24), 586 (4.06) nm. HRMS (ESI): m/z calcd. for C₃₈H₃₃N₄NaO₃PZn [M + Na]⁺ 743.13777; found 743.16632.

[10-(Diethoxyphosphoryl)-5,15-dimesitylporphyrinato(2-)]zinc (Zn3f): This compound (Table 1, Entry 11) was prepared from a Zn2f/Zn4f mixture (1.28 g, molar ratio of 10:6) and diethyl H-phosphonate. The reaction mixture was chromatographed with a CH₂Cl₂/MeOH mixture (99.5:0.5, v/v) as an eluent to give phosphonate Zn3f as a red-purple solid in 56 % yield (745 mg). Porphyrins Zn1f [$R_f = 0.92$ (TLC, SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH 95:5, v/v)] and Zn5f [$R_f = 0.18$ (TLC, SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH 95:5, v/v)] were also formed in the reaction according to ¹H NMR and MALDI-TOF analyses of the reaction mixture. Compounds Zn1f and Zn5f were not isolated in pure form.

Compound Zn3f: $R_f = 0.55$ (TLC, SiO₂, CHCl₃/MeOH 95:5, v/v). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃/CD₃OD 2:1, v/v, 25 °C): $\delta_{\text{H}} = 9.94$ (d, $^3J_{HH} = 4.9$ Hz, 2 H, H β), 9.92 (s, 1 H, H_{meso}), 9.03 (d, $^3J_{HH} = 4.4$ Hz, 2 H, H β), 8.56 (d, $^3J_{HH} = 4.9$ Hz, 2 H, H β), 8.50 (d, $^3J_{HH} = 4.4$ Hz, 2 H, H β), 7.07 (br. s, 4 H, *m*-Ph), 4.23–4.19 (m, 2 H, CH₂O), 4.81–3.95 (m, 2 H, CH₂O), 2.42 (s, 6 H, *p*-CH₃), 1.60 (s, 12 H, *o*-CH₃), 1.15 (t, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, 6 H, CH₃) ppm. ^{31}P NMR (300 MHz, CDCl₃/CD₃OD 2:1, v/v, 25 °C): $\delta_{\text{P}} = 26.96$ ppm. IR (neat): $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 2956$ (w), 2920 (m), 2853 (w), 1610 (w), 1583 (w), 1548 (w), 1522 (m), 1446 (m), 1437 (m), 1412 (w), 1479 (m), 1353 (w), 1307 (w), 1254 (m, P=O), 1224 (s), 1197 (s, P=O), 1160 (m), 1158 (s), 1014 (s, P=O), 993 (s, P=O), 981 (s, P=O), 964 (s), 884 (s), 852 (s), 788 (s), 753 (s), 726 (s), 700 (m), 666 (m), 591 (m), 565 (m), 531 (s), 443 (w), 430 (w), 414 (w) cm⁻¹. UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} [log ($\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)] = 418 (5.40), 548 (3.93), 581 (3.85) nm. HRMS (ESI): m/z calcd. for C₄₂H₄₂N₄O₃PZn [M + H]⁺ 745.22805; found 745.22844, calcd. for C₄₂H₄₁N₄NaO₃PZn [M + Na]⁺ 767.21000; found 767.21006.

[5,15-Bis(2,6-Dichlorophenyl)-10-(diethoxyphosphoryl)porphyrinato(2-)]zinc (Zn3g): This compound (Table 1, Entry 12) was prepared from a Zn2g/Zn4g mixture [30 mg, also containing Zn1g (Zn2g/Zn1g/Zn4g molar ratio 10:1:2)] and diethyl H-phosphonate. The reaction mixture was chromatographed with a CH₂Cl₂/MeOH mixture (99.5:0.5, v/v) as eluent to give phosphonate Zn3g as a red-purple solid in 57 % yield (17 mg). Porphyrins Zn1g [$R_f = 0.91$ (TLC, SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH 95:5, v/v)] and Zn5g [$R_f = 0.21$ (TLC, SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH 95:5, v/v)] were also formed in the reaction according to ¹H NMR and MALDI-TOF analyses of the reaction mixture. Compounds Zn1g and Zn5g were not isolated in pure form. A scale-up experiment was performed with a mixture of bromides Zn2g and Zn4g (300 mg, Zn2g/Zn1g/Zn4g molar ratio 10:1:1.5), diethyl H-phosphonate (40 equiv.), triethylamine (15 equiv.) and Pd(OAc)₂/2 PPh₃ catalyst (25 mol-%) in a toluene/ethanol mixture (70 mL, 1:1, v/v). Porphyrin Zn3g was obtained in 65 % yield (190 mg).

Compound Zn3g: $R_f = 0.48$ (TLC, SiO₂, CHCl₃/MeOH 95:5, v/v). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃/CD₃OD 2:1, v/v, 25 °C): $\delta_{\text{H}} = 10.03$ (dd, $^3J_{HH} = 4.9$, $^4J_{PH} = 0.5$ Hz, 2 H, H β), 9.99 (s, 1 H, H_{meso}), 9.10 (d, $^3J_{HH} = 4.5$ Hz, 2 H, H β), 8.54 (d, $^3J_{HH} = 4.9$ Hz, 2 H, H β), 8.50 (d, $^3J_{HH} = 4.5$ Hz, 2 H, H β), 7.63–7.58 (m, 4 H, *m*-Ph), 7.56–7.49 (m, 2 H, *p*-Ph), 4.34–4.23 (m, 2 H, CH₂O), 3.84–3.95 (m, 2 H, CH₂O), 1.15 (t, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, 6 H, CH₃) ppm. ^{31}P NMR (300 MHz, CDCl₃/CD₃OD 2:1, v/v, 25 °C): $\delta_{\text{P}} =$

26.08 ppm. IR (neat): ν_{max} = 2921 (m), 2851 (w), 1556 (m), 1524 (m), 1471 (w), 1442 (w), 1425 (s), 1389 (w), 1305 (w), 1258 (w, P=O), 1224 (m), 1203 (s, P=O), 1154 (m), 1087 (m), 1060 (s), 1044 (s), 1016 (s, P=O), 993 (s, P=O), 982 (s, P=O), 892 (s), 974 (m), 794 (s), 776 (s), 755 (s), 735 (m), 713 (s), 699 (m), 666 (w), 580 (s), 534 (m), 482 (w), 425 (w) cm^{-1} . UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} [log ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)] = 419 (5.46), 551 (4.02), 582 (3.80) nm. HRMS (ESI): m/z calcd. for C₃₆H₂₆Cl₄N₄O₃PZn [M + H]⁺ 796.97826; found 796.97749.

[10-(Dibutoxyphosphoryl)-5,15-diphenylporphyrinato(2-)]zinc (Zn3h): This compound (Table 1, Entry 15) was prepared from a Zn2a/Zn4a mixture [88 mg, also containing Zn1a (Zn2a/Zn1a/Zn4a molar ratio 10:2.2:2.5)] and di-*n*-butyl H-phosphonate. The reaction mixture was chromatographed with a hexane/CHCl₃ (7:3, v/v) mixture as an eluent to give phosphonate Zn3h as a red-purple solid in 49 % yield (43 mg). Porphyrins Zn1a [R_f = 0.95 (TLC, SiO₂, CHCl₃/MeOH 95:5, v/v)] and Zn5h [R_f = 0.19 (TLC, SiO₂, CHCl₃/MeOH 95:5, v/v)] were also formed in the reaction according to ¹H NMR and MALDI-TOF analyses of the reaction mixture. Compounds Zn1a and Zn5h were not isolated in pure form.

Compound Zn3h: R_f = 0.48 (TLC, SiO₂, CHCl₃/MeOH 95:5, v/v). ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃/CD₃OD 2:1, v/v, 25 °C): δ_{H} = 10.02 (s, 1 H, H_{meso}), 10.01 (d, ³J_{H,H} = 4.8 Hz, 2 H, H β), 9.09 (d, ³J_{H,H} = 4.4 Hz, 2 H, H β), 8.72 (d, ³J_{H,H} = 4.8 Hz, 2 H, H β), 8.66 (d, ³J_{H,H} = 4.4 Hz, 2 H, H β), 7.98–7.94 (m, 4 H, *o*-Ph), 7.58–7.49 (m, 6 H, *m,p*-Ph), 4.21–4.14 (m, 2 H, CH₂O), 3.93–3.87 (m, 2 H, CH₂O), 1.50–1.42 (m, 4 H, CH₂CH₂O), 1.21–1.12 (m, 4 H, CH₂CH₂CH₃), 0.57 (t, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 6 H, CH₃) ppm. ³¹P NMR (600 MHz, CDCl₃/CD₃OD 2:1, v/v, 25 °C): δ_{P} = 26.82 ppm. IR (neat): ν_{max} = 2959 (m), 2929 (m), 2873 (w), 1598 (m), 1547 (m), 1524 (s), 1464 (m), 1440 (m), 1413 (m), 1384 (m), 1351 (m), 1308 (m), 1259 (m, P=O), 1224 (s), 1205 (s, P=O), 1154 (m), 1088 (s), 1057 (s), 1004 (w), 983 (s, P=O), 888 (s), 872 (s), 855 (s), 797 (w), 786 (m), 775 (s), 747 (s), 728 (s), 714 (m), 695 (s), 670 (w), 655 (s), 621 (w), 584 (m), 569 (m), 564 (m), 559 (s) cm^{-1} . UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} [log ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)] = 416 (5.40), 546 (4.26), 580 (4.11) nm. HRMS (ESI): m/z calcd. for C₄₀H₃₈N₄O₃PZn [M + H]⁺: 717.19675; found 717.19330, calcd. for C₄₀H₃₇N₄NaO₃PZn [M + Na]⁺ 739.17870; found 739.17511.

[10-(Di(*n*-butoxy)phosphoryl)-5,15-bis(4-(methoxycarbonyl)phenyl)porphyrinato(2-)]zinc (Zn3i): This compound (Table 1, Entry 16) was prepared from a Zn2c/Zn4c mixture [112 mg, also containing Zn1c (Zn2c/Zn1c/Zn4c molar ratio 10:0.6:5)] and di-*n*-butyl H-phosphonate. The reaction mixture was chromatographed with a hexane/CHCl₃ mixture (7:3, v/v) as an eluent to give phosphonate Zn3i as a red-purple solid in 49 % yield (59 mg). A mixture of porphyrins Zn1a [R_f = 0.90 (TLC, SiO₂, CHCl₃/MeOH 93:7, v/v)] and Zn5i [R_f = 0.17 (TLC, SiO₂, CHCl₃/MeOH 93:7, v/v)] was also formed in the reaction according to ¹H NMR and MALDI-TOF MS analyses. Compounds Zn1a and Zn5i were not isolated in pure form.

Compound Zn3i: R_f = 0.42 (TLC, SiO₂, CHCl₃/MeOH 93:7, v/v). ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃/CD₃OD 2:1, v/v, 25 °C): δ_{H} = 10.045 (s, 1 H, H_{meso}), 10.04 (d, ³J_{H,H} = 4.9 Hz, 2 H, H β), 9.11 (d, ³J_{H,H} = 4.5 Hz, 2 H, H β), 8.67 (d, J = 4.9 Hz, 2 H, H β), 8.62 (d, ³J_{H,H} = 4.5 Hz, 2 H, H β), 8.21 and 8.07 (AB system, J_{AB} = 7.8 Hz, 8 H, *m*-Ph and *o*-Ph, respectively), 4.22–4.15 (m, 2 H, CH₂O), 3.94–3.87 (m, 2 H, CH₂O), 3.90 (s, 6 H, CO₂CH₃), 1.50–1.43 (m, 4 H, CH₂), 1.23–1.12 (m, 4 H, CH₂), 0.57 (t, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 6 H, CH₃) ppm. ³¹P NMR (600 MHz, CDCl₃/CD₃OD 2:1, v/v, 25 °C): δ_{P} = 26.22 ppm. IR (neat): ν_{max} = 2956 (m), 2927 (m), 2871 (w), 1723 (s, C=O), 1608 (s), 1526 (w), 1505 (w), 1466 (w), 1435 (m), 1416 (w), 1402 (w), 1402 (w), 1382 (w), 1353 (w), 1308 (w), 1277 (s, P=O), 1255 (w), 1223 (m), 1206 (m), 1178 (w), 1155 (w), 1112 (s), 1099 (s), 1065 (s), 1024 (w), 993 (s), 900 (m), 866 (m), 822 (w), 790 (m), 763 (m), 737 (m), 715 (w), 702 (w), 668 (m), 654

(w) cm^{-1} . UV/Vis (toluene): λ_{max} [log ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)] = 418 (5.44), 545 (4.11), 577 (3.83) nm. HRMS (ESI): m/z calcd. for C₄₄H₄₂N₄O₇PZn [M + H]⁺ 833.20771; found 833.20544, calcd. for C₄₄H₄₁N₄NaO₇PZn [M + Na]⁺ 855.18; found 855.18625.

10-(Diethoxyphosphoryl)-5,15-diphenylporphyrinato(2-)]zinc (Zn3a, 120 mg, 0.181 mmol) was dissolved in chloroform (250 mL). An aqueous solution of hydrochloric acid (4 M, 10 mL) was added to this solution and the reaction mixture was vigorously stirred. The progress of the reaction was monitored by MALDI-TOF mass spectrometry. On the completion of demetallation (5 h), the reaction mixture was washed with a saturated aqueous sodium carbonate solution (50 mL) and with water (100 mL). The organic phase was dried with anhydrous sodium sulfate. The solvent was evaporated under reduced pressure. The resulting crude solid was purified by precipitation by *n*-pentane from CHCl₃ solution. Porphyrin 3a was obtained in 99 % yield (107 mg) as a violet solid. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃/CD₃OD 2:1, v/v, 25 °C): δ_{H} = 10.37 (d, ³J_{H,H} = 4.5 Hz, 2 H, H β), 10.23 (s, 1 H, H_{meso}), 9.27 (d, ³J_{H,H} = 4.6 Hz, 2 H, H β), 8.93 (d, ³J_{H,H} = 5.1 Hz, 2 H, H β), 8.87 (d, ³J_{H,H} = 4.6 Hz, 2 H, H β), 8.20–8.17 (m, 4 H, *o*-Ph), 7.81–7.73 (m, 6 H, *m,p*-Ph), 4.55–4.42 (m, 2 H, CH₂O), 4.26–4.13 (m, 2 H, CH₂O), 1.32 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 6 H, CH₃), –2.78 (s, 2 H, NH) ppm. ³¹P NMR (300 MHz, CDCl₃/CD₃OD 2:1, v/v, 25 °C): δ_{P} = 22.96 ppm. IR (neat): ν_{max} = 3312 (w, NH), 2978 (w), 2903 (w), 1596 (w), 1551 (w), 1474 (w), 1440 (w), 1391 (w), 1250 (m, P=O), 1161 (m), 1014 (s, P=O), 956 (s, P=O), 883 (m), 870 (m), 785 (s), 725 (s), 699 (s), 573 (s), 539 (s), 518 (s) cm^{-1} . UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} [log ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)] = 412 (5.50), 510 (4.16), 544 (3.74), 582 (3.74), 636 (3.53) nm. MS (MALDI-TOF): m/z calcd. for C₃₆H₃₂N₄O₃P [M + H]⁺ 599.2; found 599.0.

Diethyl (15-Nitro-10,20-diphenylporphyrin-5-yl)phosphonate (6): This compound was synthesized according to an adapted literature procedure.^[59] Porphyrin 3a (25.5 mg, 0.0426 mmol) was dissolved in trifluoroacetic acid (1 mL). Then, sodium nitrite (3.2 mg, 0.0469 mmol) was added in one portion. The reaction mixture was stirred at room temperature for 10 min and then slowly poured (**Caution:** spitting!) into a 5 % aqueous solution of ammonia (8 mL). Chloroform (15 mL) was added, the layers were separated, and the organic phase was washed with water (2 × 5 mL) and dried with sodium sulfate. The solution was concentrated under reduced pressure, and the residue was purified by column chromatography on alumina with chloroform as an eluent. The porphyrin 6 was obtained in 68 % yield (18.6 mg) as a violet solid. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃/CD₃OD 2:1, v/v, 25 °C): δ_{H} = 10.37 (d, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 2 H, H β), 9.29 (d, ³J_{H,H} = 5.0 Hz, 2 H, H β), 8.90 (d, ³J_{H,H} = 5.0 Hz, 4 H, H β), 8.17–8.14 (m, 4 H, *o*-Ph), 7.83–7.75 (m, 6 H, *m,p*-Ph), 4.60–4.46 (m, 2 H, CH₂O), 4.32–4.19 (m, 2 H, CH₂O), 1.35 (t, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 6 H, CH₃), –2.82 (s, 2 H, NH) ppm. ³¹P NMR (300 MHz, CDCl₃/CD₃OD 2:1, v/v, 25 °C): δ_{P} = 21.03 ppm. IR (neat): ν_{max} = 3310 (w, NH), 2975 (w), 2914 (w), 2850 (w), 1549 (m, NO₂), 1475 (w), 1441 (w), 1393 (w), 1361 (m, NO₂), 1245 (m, P=O), 1160 (w), 1144 (w), 1017 (s, P=O), 961 (s, P=O), 881 (s), 793 (s), 781 (s), 722 (s), 697 (s), 574 (s), 511 (s) cm^{-1} . UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} [log ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)] = 417 (5.22), 516 (3.83), 559 (3.81), 591 (3.55), 654 (3.72) nm. HRMS (ESI): m/z calcd. for C₃₆H₃₁N₅O₅P [M + H]⁺ 644.20573; found 644.20507.

Diethyl (15-Amino-10,20-diphenylporphyrin-5-yl)phosphonate (7): This compound was synthesized by an adaptation of the literature procedure.^[60] Tin(II) chloride (26.8 mg, 0.141 mmol) and concentrated hydrochloric acid (0.3 mL) were added to a solution of porphyrin 6 (9.1 mg, 0.0141 mmol) in dichloromethane (8 mL) under N₂ in a light-shielded Schlenk tube. The reaction mixture was stirred for 4 h and then diluted with dichloromethane (10 mL) and

neutralized with a 5 % aqueous solution of sodium carbonate. The organic phase was separated, washed twice with water (2 × 5 mL) and dried with anhydrous sodium sulfate. The volatiles were removed under reduced pressure, and the solid crude residue was purified by column chromatography on silica gel with CH₂Cl₂/MeOH (gradient elution, 0.5–1 % v/v) as an eluent. Porphyrin **7** was isolated as a violet solid in 74 % yield (6.4 mg). The reaction was also performed at room temperature. However, a more complicated mixture of bromides was obtained (10–15 % impurities; this approximate estimation was made on the basis of the integration of aromatic proton signals in the ¹H NMR spectrum and MALDI-TOF data). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃/CD₃OD 2:1, v/v, 25 °C): δ_H = 9.07 (br. s, 2 H, Hβ), 8.56 (br. d, ³J_{H,H} = 4.1 Hz, 2 H, Hβ), 7.97 (d, ³J_{H,H} = 5.1 Hz, 2 H, Hβ), 7.72–7.70 (m, 6 H, 2 H, β, *o*-Ph), 7.46–7.41 (m, 6 H, *m,p*-Ph), 4.11–4.06 (m, 2 H, CH₂O), 3.94–3.86 (m, 2 H, CH₂O), 3.73 (br. s, 2 H, NH₂), 1.09 (t, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 6 H, CH₃) ppm. ³¹P NMR (300 MHz, CDCl₃/CD₃OD 2:1, v/v, 25 °C): δ_P = 25.40 ppm. IR (neat): ν_{max} = 3314 (br. w, NH), 3204 (br. w, NH), 1637 (m, NH), 1551 (m), 1504 (w), 1473 (m), 1434, 1406 (w), 1362 (w), 1211 (m, P=O), 1159 (w), 1138 (w), 1016 (s, P=O), 942 (s, P=O), 884 (s), 871 (s), 791 (s), 751 (s), 724 (s), 700 (s) cm⁻¹. UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} [log (ε/m⁻¹ cm⁻¹)] = 418 (177838), 435 (165106), 538 (6447), 574 (11253), 652 (6510) nm. HRMS (ESI): *m/z* calcd. for C₂₆H₂₃N₅O₃P [M + H]⁺ 614.23155; found 614.23054.

[5-Bromo-15-(diethoxyphosphoryl)-10,20-diphenylporphyrinato(2-)]zinc (Zn8): Pyridine (90 μL, 1.11 mmol) was added to a solution of porphyrin **Zn3a** (119 mg, 0.18 mmol) in chloroform (50 mL), and the solution was stirred for 10 min at room temperature. The reaction mixture was cooled to -7 °C and then NBS (35.1 mg, 0.197 mmol) was added in one portion. The reaction was quenched after 10 min by the addition of acetone (10 mL). Then the reaction mixture was evaporated under reduced pressure and dried under reduced pressure (2 Torr), and the crude residue was purified by column chromatography with CH₂Cl₂/MeOH (gradient elution, 0–0.4 % v/v of MeOH) as an eluent. Fractions containing the target product were identified by TLC, combined, concentrated under reduced pressure and dried overnight under reduced pressure to afford **Zn8** in 84 % yield (112 mg). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃/CD₃OD 2:1, v/v, 25 °C): δ_H = 9.93 (d, ³J_{H,H} = 5.0 Hz, 2 H, Hβ), 9.42 (d, ³J_{H,H} = 4.6 Hz, 2 H, Hβ), 8.61 (d, ³J_{H,H} = 5.0 Hz, 2 H, Hβ), 8.54 (d, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 2 H, Hβ), 7.92–7.90 (m, 4 H, *o*-Ph), 7.87–7.50 (m, 6 H, *m,p*-Ph), 4.30–4.19 (m, 2 H, CH₂O), 4.04–3.95 (m, 2 H, CH₂O), 1.13 (t, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 6 H, CH₃) ppm. ³¹P NMR (300 MHz, CDCl₃/CD₃OD 2:1, v/v, 25 °C): δ_P = 25.97 ppm. IR (neat): ν_{max} = 2971 (w), 2923 (w), 1549 (w), 1468 (w), 1322 (w), 1221 (m, P=O), 1200 (m, P=O), 1158 (w), 1071 (m), 998 (s, P=O), 978 (s, P=O), 934 (m), 890 (s), 789 (s), 658 (m), 552 (s), 481 (s) cm⁻¹. UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} [log (ε/m⁻¹ cm⁻¹)] = 326 (4.13), 424 (5.73), 559 (4.06), 592 (3.92) nm. HRMS (ESI): *m/z* calcd. for C₃₆H₂₈BrN₄O₃PZn [M]⁺ 738.03684; found 738.03687; calcd. for C₃₆H₂₉BrN₄O₃PZn [M + H]⁺ 739.04466; found 739.04351; calcd. for C₃₆H₂₈BrN₄NaO₃PZn [M + Na]⁺ 761.02661; found 761.02550.

[5-(Diethoxyphosphoryl)-10,20-diphenyl-15-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)porphyrinato(2-)]zinc (Zn9): [5-Bromo-15-(diethoxyphosphoryl)-10,20-diphenylporphyrinato(2-)]zinc (**Zn8**, 10.0 mg, 0.0135 mmol) and PdCl₂(PPh₃)₂ (1.0 mg, 1.4 μmol, 10 mol-%) were flushed with argon in a Schlenk tube. Freshly distilled 1,2-dichloroethane (3 mL), triethylamine (13.8 mg, 19 μL, 0.137 mmol) and pinacolborane (17.3 mg, 20 μL, 0.135 mmol) were added and the mixture was heated at reflux for 1 h. The reaction mixture was allowed to cool to room temperature, diluted with chloroform (20 mL) and quenched with saturated aqueous sodium chloride solution (10 mL). The organic layer was separated, dried with sodium sulfate and concentrated under reduced pressure. The

residue was purified by column chromatography on silica gel with CH₂Cl₂/MeOH (gradient elution, 0–1 % v/v) as an eluent. Porphyrin **Zn9** was isolated as a violet solid in 86 % yield (9.2 mg). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃/CD₃OD 2:1, v/v, 25 °C): δ_H = 10.02 (d, ³J_{H,H} = 4.7 Hz, 2 H, Hβ), 9.51 (d, ³J_{H,H} = 4.7 Hz, 2 H, Hβ), 8.68 (m, 4 H, Hβ), 7.93 (m, 4 H, *o*-Ph), 7.55–7.50 (m, 6 H, *m,p*-Ph), 4.26–4.20 (m, 2 H, CH₂O), 4.03–3.95 (m, 2 H, CH₂O), 1.61 (s, 12 H, CH₃), 1.13 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6 H, CH₃) ppm. ³¹P NMR (300 MHz, CDCl₃/CD₃OD 2:1, v/v, 25 °C): δ_P = 24.56 ppm. IR (neat): ν_{max} = 2976 (w), 2928 (w), 1599 (w), 1528 (m), 1473 (w), 1440 (w), 1369 (w), 1333 (w), 1305 (m, B–O^{δ-}), 1222 (m, P=O), 1201 (m, P=O), 1073 (s), 1003 (s, P=O), 984 (s, P=O), 936 (m), 890 (s), 855 (m), 797 (s), 762 (s), 701 (s), 667 (s, boronate ester^[61]), 548 (s), 518 (s), 507 (s) cm⁻¹. UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} [log (ε/m⁻¹ cm⁻¹)] = 327 (4.20), 421 (5.72), 554 (4.15), 591 (4.19) nm. HRMS (ESI): *m/z* calcd. for C₄₂H₄₁BN₄O₃PZn [M + H]⁺ 787.22008; found 787.21917.

meso-[15,15'-Bis(diethoxyphosphoryl)-10,10',20,20'-tetraphenyl-5,5'-biporphyrinato(4-)]dizinc (Zn10): A 10 mL two-necked flask equipped with a magnetic stirrer, a back-flow condenser and a gas outlet was charged with bromoporphyrin **Zn8** (7.2 mg, 9.7 μmol) and porphyrin boronate **Zn9** (3.2 mg, 4.1 μmol), Pd(PPh₃)₄ (1.9 mg, 1.6 μmol) and caesium carbonate (3.2 mg, 9.8 μmol). The reaction vessel was evacuated and purged with N₂ three times. Subsequently, anhydrous toluene (0.5 mL) and anhydrous DMF (0.4 mL) were added by syringe and the reaction mixture was stirred at 100 °C for 16 h. After cooling, the reaction mixture was diluted with chloroform (15 mL) and water (15 mL), the organic layer was separated, and the aqueous phase was extracted with chloroform (2 × 15 mL). Combined organic phases were dried with sodium sulfate and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography with CH₂Cl₂/MeOH (gradient elution, 0–1 % v/v of MeOH) as an eluent. The fractions containing the target product eluted after the porphyrin **Zn3a**. They were identified by TLC, combined, concentrated and dried overnight under reduced pressure (2 Torr). The product was eluted with triphenylphosphine oxide according to ¹H NMR spectroscopic data. The additional purification of the product was achieved after the removal of zinc. Accordingly, the solid isolated after chromatography (2.1 mg) was dissolved in CH₂Cl₂ (10 mL), and TFA (1 drop) was added to this solution. According to a MALDI-TOF analysis, the reaction was complete after 10 min of stirring at room temperature. The solution was concentrated and purified by column chromatography on silica gel with CH₂Cl₂/MeOH (gradient elution, 0–2 % v/v of MeOH) as an eluent. Free-base porphyrin **10** was isolated as a reddish-brown solid after concentration of coloured fractions. MS (MALDI-TOF): calcd. for C₇₂H₆₁N₈O₆P₂⁺ [M + H]⁺ 1195.42; found 1195.67. The ¹H NMR spectra of this compound in CDCl₃, CD₃OD or [D₆]DMSO were broad and do not allow the structure elucidation. Accordingly, the free-base porphyrin **10** was metallated with zinc acetate (20 mg) in a CHCl₃/MeOH solvent mixture (15 mL, 9:1, v/v) at room temperature. The reaction mixture was diluted with chloroform (15 mL) and washed with water (2 × 10 mL). The organic phase was dried with sodium sulfate and concentrated under reduced pressure. The solid residue was chromatographed on silica gel with CH₂Cl₂/MeOH (gradient elution, 0–2 % v/v of MeOH) as an eluent to yield porphyrin **Zn10** in 28 % overall yield (1.5 mg) as a reddish-brown solid. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃/CD₃OD 2:1, v/v, 25 °C): δ_H = 10.05 (d, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, 4 H, Hβ), 8.71 (d, ³J_{H,H} = 5.1 Hz, 4 H, Hβ), 8.22 (d, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 4 H, Hβ), 7.92–7.90 (m, 8 H, *o*-Ph), 7.79 (d, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, 4 H, Hβ), 7.48–7.38 (m, 12 H, *m,p*-Ph), 4.36–4.20 (m, 4 H, CH₂O), 1.19 (t, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 6 H, CH₃) ppm, the signal of four OCH₂ group protons is overlapped by the signal of solvent protons (4.10–3.9). ³¹P NMR (300 MHz, CDCl₃/CD₃OD 2:1, v/v, 25 °C): δ_P =

25.97 ppm. IR (neat): $\tilde{\nu}_{\max}$ = 2962 (w), 2905 (w), 1413 (w), 1258 (s, P=O), 1084 (s, P-O), 1015 (s, P-O), 865 (w), 795 (s), 702 (w), 661 (w), 632 (s), 535 (s) cm^{-1} . UV/Vis (CHCl_3): λ_{\max} [$\log(\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$] = 316 (4.13), 422 (4.99), 456 (4.90), 565 (4.13), 593 (3.88) nm. HRMS (ESI): m/z calcd. for $\text{C}_{72}\text{H}_{57}\text{N}_8\text{O}_6\text{P}_2\text{Zn}_2$ [$\text{M} + \text{H}$]⁺ 1319.24537; found 1319.24914.

(10,20-Diphenylporphyrin-5-yl)phosphonic Acid (11): Porphyrin **3a** (10 mg, 16.7 μmol) was placed under Ar in a Schlenk tube and the evacuation/inert gas refill cycle was repeated three times. Anhydrous dichloromethane (3 mL) and TMSBr (250 μL , 1.90 mmol) were added by syringe and the reaction mixture was stirred for 16 h at room temperature. The volatiles were distilled under reduced pressure (2 Torr) and the reaction vessel was refilled with Ar. Methanol (1 mL) was added and the solution was stirred for 5 min at room temperature. Evaporation of the volatiles afforded porphyrinyl phosphonic acid **11** in quantitative yield (9 mg) as a dark green solid. ¹H NMR (300 MHz, [D₆]DMSO, 25 °C): δ_{H} = 10.74 (d, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, 2 H, H β), 9.88 (s, 1 H, H_{meso}), 9.15 (d, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, 2 H, H β), 8.60 (d, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, 2 H, H β), 8.49 (d, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, 2 H, H β), 8.21–8.14 (m, 4 H, o-Ph), 7.79–7.38 (m, 6 H, m,p-Ph) ppm. ³¹P NMR (300 MHz, [D₆]DMSO, 25 °C): δ_{P} = 14.50 ppm. IR (neat): $\tilde{\nu}_{\max}$ = 3351 (br. m, OH), 2863 (br. s, OH), 1526 (w), 1480 (s), 1441 (w), 1258 (w, P=O), 1220 (m), 1177 (br. m, P=O), 1075 (w), 1000 (s, P-O), 975 (s, P-O), 920 (br. s, P-O), 869 (w), 793 (s), 758 (m), 712 (s), 700 (s), 669 (s), 649 (s), 634 (s), 513 (s) cm^{-1} . UV/Vis ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 1:1, v/v): λ_{\max} [$\log(\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$] = 317 (4.03), 411 (5.23), 509 (3.50), 544 (3.65), 578 (3.70), 623 (3.39) nm. HRMS (ESI): m/z calcd. for $\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{NaO}_3\text{P}$ [$\text{M} + \text{Na}$]⁺ 565.14000; found 565.14043.

Supporting Information (see footnote on the first page of this article): Tables detailing the monobromination of porphyrins **M1** and phosphorylation of porphyrins **M2/M4** and full spectroscopic data for all new compounds.

Acknowledgments

This work was supported by the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and by the Russian Academy of Sciences (RAS), Russian Foundation for Basic Research (grant number 12-03-93110). Work was carried out in the framework of the International Associated French–Russian Laboratory of Macrocyclic Systems and Related Materials (LAMREM) of CNRS and RAS. Support from the Robert A. Welch Foundation (grant to K. M. K., E-680) is gratefully acknowledged. I. A. A. and M. V. V. are grateful to the French Government for Joint Supervision PhD grants. The authors thank Dr. A. Yerin for helpful discussions concerning this work.

Keywords: Phorphyrinoids · Cross-coupling · Phosphonate diesters · Halogenation · Synthetic methods

- [1] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Gulland, *Handbook of Porphyrin Science*, vol. 1–34, World Scientific Press, Singapore, **2010–2014**.
- [2] M. O. Senge, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 1943–1960.
- [3] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Gulland, *Synthetic Developments* (parts 1, 2), vol. 16/17, World Scientific Press, Singapore, **2012**.
- [4] M. G. D. Vicente, K. M. Smith, *Curr. Org. Synth.* **2014**, *11*, 3–28.
- [5] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Gulland, *Syntheses*, vol. 23, World Scientific Press, Singapore, **2012**.
- [6] M. N. Alberti, S. Nowakowska, M. D. Tzirakis, J. Nowakowski, P. Fesser, W. B. Schweizer, A. Shchyryba, C. Thilgen, T. A. Jung, F. Diederich, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 5705–5719.
- [7] K. E. Fields, J. V. Ruppel, N. L. Snyder, X. P. Zhang, In: *Handbook of Porphyrin Science*, vol. 3, World Scientific Press, **2010**, p. 367–427.
- [8] I. P. Beletskaya, V. S. Tyurin, A. Uglov, C. Stern, R. Gulland, In: *Handbook of Porphyrin Science*, vol. 23, World Scientific Publishing, **2012**, p. 81–279.
- [9] H. Shinokubo, A. Osuka, *Chem. Commun.* **2009**, 1011–1021.
- [10] Y. Y. Enakieva, A. G. Bessmertnykh, Y. G. Gorbunova, C. Stern, Y. Rousselin, A. Y. Tsvadze, R. Gulland, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3842–3845.
- [11] K. M. Kadish, P. Chen, Y. Y. Enakieva, S. E. Nefedov, Y. G. Gorbunova, A. Y. Tsvadze, A. Bessmertnykh-Lemeune, C. Stern, R. Gulland, *J. Electroanal. Chem.* **2011**, 656, 61–71.
- [12] C. Stern, A. Bessmertnykh-Lemeune, Y. G. Gorbunova, A. Y. Tsvadze, R. Gulland, *Turk. J. Chem.* **2014**, *38*, 980–992.
- [13] D. E. Chumakov, A. V. Khoroshutin, A. V. Antsimov, K. I. Kobrakov, *Chem. Heterocycl. Compd.* **2009**, *45*, 259–283.
- [14] C. Liu, D.-M. Shen, Q.-Y. Chen, *Chem. Commun.* **2006**, 770–772.
- [15] A. Kato, R. D. Hartnell, M. Yamashita, H. Miyasaka, K.-I. Suglura, D. P. Arnold, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2004**, *8*, 1222–1227.
- [16] S. Shanmugathasan, C. K. Johnson, C. Edwards, E. K. Matthews, D. Dolphin, R. W. Boyle, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, *04*, 228–232.
- [17] R. Shediac, M. H. B. Gray, H. T. Uyeda, R. C. Johnson, J. T. Hupp, P. J. Angiolillo, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7017–7033.
- [18] F. Odobel, S. Suresh, E. Elart, Y. Nicolas, J.-P. Quintard, P. Janvier, J.-Y. Le Questel, B. Illien, D. Rondeau, P. Richomme, T. Haupt, S. Wallin, L. Hammarström, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3027–3046.
- [19] W. M. Sharman, J. E. Van Lier, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, *4*, 441–452.
- [20] J.-I. Setsune, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2004**, *8*, 93–102.
- [21] J. C. J. M. D. S. Menezes, A. M. V. M. Pereira, M. G. P. M. S. Neves, A. M. S. Silva, S. M. Santos, S. T. Martinez, B. V. Silva, A. C. Pinto, J. A. S. Cavaleiro, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 8320–8339.
- [22] K. Ladomenou, T. Lazarides, M. K. Panda, G. Charalambidis, D. Daphnomilli, A. G. Coutsolelos, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 10548–10556.
- [23] S. P. Lopes, J. C. J. M. D. S. Menezes, S. Hackbarth, D. C. G. A. Pinto, M. A. F. Faustino, A. M. S. Silva, M. G. P. M. S. Neves, B. Röder, J. A. S. Cavaleiro, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 5253–5256.
- [24] E. A. Mikhailitsyna, V. S. Tyurin, V. N. Khrustalev, I. S. Lonin, I. P. Beletskaya, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 3563–3575.
- [25] A. A. Ryan, S. Plunkett, A. Casey, T. McCabe, M. O. Senge, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 353–355.
- [26] M. S. Goh, M. C. Pfunder, J. C. McMurtrie, D. P. Arnold, *Asian J. Org. Chem.* **2014**, *3*, 856–869.
- [27] M. Pawlicki, K. Hurej, K. Kwiedciska, L. Szterenber, L. Latos-Grazynski, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 11362–11362.
- [28] Y. Liang, X. Xue, W. Zhang, C. Fan, Y. Li, B. Zhang, Y. Feng, *Dyes Pigm.* **2015**, *115*, 7–16.
- [29] F. Atefi, D. P. Arnold, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2008**, *12*, 801–831.
- [30] Y. Matano, K. Matsumoto, Y. Terakawa, H. Hotta, Y. Araki, O. Ito, M. Shiro, T. Sasamori, N. Tokitoh, H. Imahori, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 891–901.
- [31] Y. Matano, K. Matsumoto, Y. Nakao, H. Uno, S. Sakaki, H. Imahori, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4588–4589.
- [32] T. Hirao, T. Masunaga, Y. Ohshiro, T. Agawa, *Syntheses* **1981**, 56–57.
- [33] T. Hirao, T. Masunaga, N. Yamada, Y. Ohshiro, T. Agawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 909–913.
- [34] T. Johansson, J. Stawinski, *Chem. Commun.* **2001**, 2564–2565.
- [35] Y. Belabassi, S. Alzghari, J.-L. Montchamp, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3171–3178.
- [36] L.-M. Jin, L. Chen, J.-J. Yin, J.-M. Zhou, C.-C. Guo, Q.-Y. Chen, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 527–536.
- [37] L.-M. Jin, L. Chen, J.-J. Yin, C.-C. Guo, Q.-Y. Chen, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 3994–4001.
- [38] G. H. Barnett, K. M. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 772–773.
- [39] N. Yoshida, T. Ishizuka, K. Yofu, M. Murakami, H. Miyasaka, T. Okada, Y. Nagata, A. Itaya, H. S. Cho, D. Kim, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2854–2866.
- [40] Q. M. Wang, D. W. Bruce, *Synlett* **1995**, 1267–1268.
- [41] J. K. Laha, S. Dhanalekshmi, M. Taniguchi, A. Ambrose, J. S. Lindsey, *Org. Process Res. Dev.* **2003**, *7*, 799–812.
- [42] S. G. DiMaggio, V. S. Y. Lin, M. J. Therien, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5982–5993.
- [43] J. S. Manika, D. S. Lawrence, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 6989–6992.

- [44] T. Takanami, M. Hayashi, H. Chijimatsu, W. Inoue, K. Suda, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2927–2940.
- [45] B. Habermeyer, A. Takal, C. P. Gros, M. El Ojalimi, J.-M. Barbe, S. Fukuzumi, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10670–10681.
- [46] K. Lu, C. He, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16712–16715.
- [47] X. Liu, H. Li, Y. Zhang, B. Xu, S. A. H. Xia, Y. Mu, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 2445–2448.
- [48] R. Mitra, A. K. Bauri, S. Bhattacharya, *Spectrochim. Acta Part A* **2012**, *96*, 485–492.
- [49] L. Yu, K. Muthukumar, I. V. Sazanovich, C. Kirmaier, E. Hindin, J. R. Diers, P. D. Boyle, D. F. Boclan, D. Holten, J. S. Lindsey, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6629–6647.
- [50] S. Arrechea, A. Molina-Ontoria, A. Aljarilla, P. de la Cruz, F. Langa, L. Echegoyen, *Dyes Pigm.* **2015**, *121*, 109–117.
- [51] C. Chappaz-Gillot, G. Canard, F. Andreoli, N. Vanthuyne, M. Glorgl, J.-V. Naubron, V. Monnier, R. Rosas, C. Roussel, T. S. Balaban, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 6526–6536.
- [52] J. A. Mikroyannidis, G. Charalambidis, A. G. Coutsolelos, P. Balraju, G. D. Sharma, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 6622–6628.
- [53] Z. Abada, L. Ferlié, B. Akagah, A. T. Lormier, B. Figadère, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 3175–3178.
- [54] A. A. Ryan, M. O. Senge, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 3700–3711.
- [55] Z. Abada, L. Ferlié, B. Akagah, A. T. Lormier, B. Figadère, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 6961–6964.
- [56] M. Morisue, T. Yumura, R. Sawada, M. Naito, Y. Kuroda, Y. Chujo, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 2481–2484.
- [57] F. Gou, X. Jiang, R. Fang, H. Jing, Z. Zhu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 6697–6702.
- [58] S. Ogi, K. Sugiyasu, S. Manna, S. Samitsu, M. Takeuchi, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 188–195.
- [59] E. M. Kuvshinova, A. S. Semelkin, E. A. Kolodina, S. A. Syrbu, O. A. Golubchikov, *Russ. J. Gen. Chem.* **2012**, *82*, 488–493.
- [60] H. K. Hombrecher, V. M. Gherdan, S. Ohm, J. A. S. Cavaleiro, M. G. D. Vicente, P. M. S. Neves, M. d. Fátima Condesso, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 8569–8578.
- [61] B. M. Rambo, J. J. Lavigne, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3732–3739.

Received: July 12, 2016
Published Online: September 13, 2016

Summary

A broad series of functionalized imidazo[4,5-*b*]porphyrins was synthesized by the acid-catalyzed condensation of 2,3-dioxo-5,10,15,20-tetraarylchlorins with aromatic aldehydes. Both steric and electronic features of *meso*-aryl substituents influence on the product yield ranging from 18% to 90%.

Single-crystal X-ray diffraction analysis of the structure of zinc(II) 5,10,15,20-tetramesityl-2-(4-pyridyl)-1*H*-imidazo[4,5-*b*]porphyrinate showed that this compound forms 1D coordination chains in the solid state.

The post-synthetic modifications of imidazo[4,5-*b*]porphyrins were investigated by performing the Suzuki-Miyaura coupling reaction, preparing water-soluble imidazoporphyrins and linear/angular bis(imidazo)porphyrins.

Several methods of grafting of imidazoporphyrins on the surface of mesoporous TiO₂ and ZrO₂ were investigated to prepare hybrid materials for catalysis.

Then, it was demonstrated that indium(III) 5,10,15,20-tetramesityl-2-(4-diethoxyphosphorylphenyl)-1*H*-imidazo[4,5-*b*]porphyrinate catalyzes the photooxidation of sulfides to sulfoxides by oxygen from air. This complex grafted on TiO₂ surface was efficient as a reusable catalyst in spite of partial (1%) leaching of imidazoporphyrin in solution.

TiO₂-supported manganese(III) 5,10,15,20-tetramesityl-2-(4-diethoxyphosphorylphenyl)-1*H*-imidazo[4,5-*b*]porphyrinate was employed for catalytic oxidation of a broad range of sulfides by pure oxygen in the presence of isobutyraldehyde. All sulfoxides were obtained in high yields (>89%). The catalyst was reused in 7 consecutive cycles without loss of its efficiency and selectivity. Leaching of the catalyst was not observed under studied conditions.

Résumé

Une large série de imidazo[4,5-b]porphyrines a été synthétisée par condensation acido catalysée du 2,3-dioxo-5,10,15,20-tétraarylchlorines avec des aldéhydes aromatiques. Les propriétés stériques et électroniques des substituants *méso*-aryle sur le macrocycle tétrapyrrolique ont une influence importante sur le rendement en produit qui peut varier de 18% à 90%.

L'analyse par diffraction des rayons X de la structure cristalline du 5,10,15,20-tétramésityl-2-(4-pyridyl)-1H-imidazo[4,5-b]porphyrinate de zinc(II) a montré qu'à l'état solide ce complexe forme des polymères de coordination.

Ensuite, différentes méthodes de greffage des imidazoporphyrines sur la surface de TiO₂ et ZrO₂ mésoporeux ont été étudiées pour évaluer l'intérêt de ces matériaux hybrides en catalyse. La photo-oxydation en milieu homogène des sulfures en sulfoxydes par l'oxygène de l'air en présence de 5,10,15,20-tétramésityl-2-(4-diéthoxyphosphorylphényl)-1H-imidazo[4,5-b]porphyrinate d'indium(III) a été mis en œuvre. Il a été ainsi montré que le complexe supporté par le TiO₂ pouvait être recyclé plusieurs fois malgré un lessivage partiel (1%) du catalyseur en solution.

Puis, le 5,10,15,20-tétramésityl-2-(4-diéthoxyphosphorylphényl)-1H-imidazo[4,5-b]porphyrinate de manganèse(III) supportée par TiO₂ a été utilisé comme catalyseur pour l'oxydation de sulfures en sulfoxydes par l'oxygène moléculaire en présence d'isobutyraldéhyde. Une large série de sulfoxydes a été préparée avec des rendements élevés (> 89%). Le catalyseur a été recyclé 7 fois sans perte de son efficacité et de sa sélectivité. Dans les conditions mises en jeu le lessivage du catalyseur en solution n'a pas été observé.

Mots Clés

imidazo[4,5-b]porphyrine; phosphonate; l'auto-assemblage supramoléculaire; greffage de métalloporphyrines; matériaux hybrides organiques-inorganiques; matériaux poreux; catalyse hétérogène; réaction d'oxydation