

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ



На правах рукописи

ЛЕУШИНА ЕВГЕНИЯ АНДРЕЕВНА

**МОДИФИКАЦИЯ ДИПИРРОМЕТЕНОВ:
РЕАКЦИЯ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ, СИНТЕЗ НОВЫХ
ЛИГАНДОВ И КОМПОНЕНТОВ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

02.00.03 - органическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель
к.х.н. Хорошутин Андрей Васильевич

Москва - 2017

Оглавление

1 . Введение	3
2. Обзор литературы.....	6
2.1. Синтез асимметрично замещенных дипиррометенов из модифицированных пирролов	6
2.2. Получение асимметричных производных дипиррометанов и дипиррометенов модификацией готового ядра.....	14
2.3. Получение дипиррометенов из соответствующих BODIPY (деборилирование BODIPY) 31	
2.4. Модификация дипиррометенов и BODIPY серосодержащими заместителями.....	37
3 . Обсуждение результатов	46
3.1 Синтез исходных соединений	47
3.2 Взаимодействие 1,9-дигалодипиррометенов с S-нуклеофилами.....	52
3.3 Взаимодействие 1,9-дихлордипиррометенов с N-нуклеофилами.....	82
3.4 Использование модифицированного дипиррина как основы каталитической системы для использования в наномембранном реакторе	95
4. Экспериментальная часть.....	101
4.1. Синтез исходных соединений	102
4.2. Реагенты для исследования реакции нуклеофильного замещения.....	105
4.3. Взаимодействие 1,9-дихлордипиррометенов с S-нуклеофилами	106
4.4. Синтез тиатиенилсодержащих BODIPY	114
4.5. Синтез комплексов с металлами	118
4.6. Взаимодействие 1,9-дихлордипиррометенов с N-нуклеофилами.....	128
4.7. Получение объемного фосфинсодержащего лиганда для Rh(I).....	138
5. Выводы.....	142
6. Список литературы.....	143

1. Введение

Актуальность работы. Синтез новых хелатирующих лигандов, в том числе хромофорных, с варьируемыми периферийными заместителями и исследование их комплексообразующих свойств, а также изучение свойств комплексов металлов с этими лигандами продолжает оставаться актуальной задачей. Периферийные заместители могут приносить новые свойства (например, способность к окислению, способность интегрироваться в различные системы и т.д.), влиять на свойства самого лиганда (например, оказывать пространственное экранирование, влиять на спектры поглощения/испускания, способность к комплексообразованию и т.д.).

Разнообразие синтетических подходов, обеспечивающих введение заместителей в хромофорный лиганд - путь к получению новых селективных сенсоров на ионы металлов, анионы, нейтральные молекулы. Кроме того, на основе металлокомплексов с заместителями, определяющими новые свойства, можно создавать новые полифункциональные материалы.

Дипиррины (дипиррометены) являются примерами таких лигандов с широким кругом потенциальных применений. В связи с этим поиск новых методов модификации дипирринового ядра с сохранением рецепторного фрагмента – одно из важных направлений, незаслуженно мало исследуемое на фоне интереса к борным комплексам дипирринов (4,4-дифтор-4-бора-3а,4а-диаза-*s*-индацен, BODIPY). Модификации BODIPY различными методами, включая реакцию нуклеофильного замещения галогенов в периферии ядра, посвящены многочисленные работы последних десятилетий [1, 2]. Опубликованы примеры использования нуклеофильного замещения для введения сенсорных фрагментов в периферию ядра BODIPY [3-7] и др.

Модификация свободных дипирринов осложнена их амфотерными свойствами, а также неустойчивостью в кислых и восстановительных средах, в связи с чем число изученных реакций введения периферийных заместителей ограничено. Таким образом, поиск новых способов модификации дипирринов и, в частности, реакции нуклеофильного замещения, является перспективным, и позволит синтезировать новые лиганды с ценными фотофизическими и координационными свойствами. Металлокомплексы новых замещенных лигандов могут найти применение в качестве компонентов каталитических систем, новых материалов, а также в других областях науки.

Цели работы:

- исследование реакции нуклеофильного замещения в ядре 1,9-дихлордипиррометенов S-, N-, O-нуклеофилами;
- получение по реакции нуклеофильного замещения дипиррометенов, содержащих фрагменты тиюфена и дитиюфена;

- получение комплексов новых лигандов с ионами цинка и никеля, а также новых BODIPY;

- разработка на основе модифицированного дипиррометена объемного лиганда каталитического родиевого комплекса для использования в наномембранном реакторе.

Научная новизна. В настоящей работе исследована возможность введения периферийных заместителей в дипиррометены по реакции нуклеофильного замещения в ряду 1,9-дихлордипиррометенов. Показана селективность замещения одного из атомов хлора молекулами аминов, обусловленная снятием вырождения таутомерии в 1-амино-9-хлордипиррометенах, и неселективность замещения в реакции с тиолами. Асимметричные хромофоры, полученные в данной работе, являются хромофорами нового типа с необычными свойствами.

Синтезированы новые 1,9-дитиен-2-илтиадипириины и 1,9-ди-(2,2'-дитиен-5-ил)-тиадипириины, их цинковые, никелевые комплексы и BODIPY. На основании квантово-химических расчетов и электрохимических исследований были установлены закономерности влияния увеличения длины цепочки тиофенов и введения акцепторной группы в мезо-положение на окислительно-восстановительные свойства таких соединений.

Строение комплексов ряда 1,9-дитиадипиринов с цинком и никелем удалось исследовать методом РСА и показать, что замещение атомов хлора на ароматические фрагменты и тип этих фрагментов значительно влияет на пространственное расположение дипиририновых остовов в комплексе.

Комплексообразование модифицированных дипириринов можно использовать для создания систем с заданными свойствами. Так, введение координационных центров различной природы, например трифенилфосфиновых, в свободный дипиририн позволило создать новый лиганд, на основе которого можно сформировать октаэдрический дипиририновый комплекс большого размера с фосфиновыми группами на его периферии для использования в реакции гидроформилирования. Показано, что родиевый катализатор на его основе *in situ* благодаря достаточному размеру может быть отделен от реакционной смеси в режиме наночистки через мембраны с размером пор около 2 нм.

Теоретическая и практическая значимость результатов работы. Исследованная в работе реакция нуклеофильного замещения в 1,9-дихлордипиррометенах значительно расширяет круг доступных дипиририновых лигандов.

Отмеченные закономерности поведения дипириринов в растворах, их электрохимические характеристики, кислотно-основные и оптические свойства, исследованные в работе, расширяют фундаментальные представления о химии и свойствах дипиррометенов.

Сохранение комплексообразующей функции одновременно с введением заместителей в периферию дипирринового ядра позволит варьировать строение и свойства новых металлокомплексов и создавать новые материалы с ценными свойствами.

Личный вклад автора состоял в систематизации литературных данных, проведении синтезов, анализе составов реакционных смесей и строения продуктов реакций (по данным спектров ЯМР), регистрации и анализе спектров поглощения, флуоресценции, интерпретации экспериментальных данных и результатов квантово-химических расчетов, подготовке материалов к публикации, представлении полученных результатов на конференциях.

Положения, выносимые на защиту:

- Реакция нуклеофильного замещения в ядре 1,9-дихлордипиррометенов; получение 1,9-дитиа- и 1-амино-9-хлордипирринов.
- Причины селективности замещения одного из атомов хлора на молекулу амина, таутомерия, оптические свойства новых асимметричных дипирринов.
- Подход к синтезу тиофенсодержащих дипирринов и BODIPY на их основе через нуклеофильное замещение в ядре дипиррометена.
- Комплексообразование 1,9-дизамещенных дипирринов с ионами цинка и никеля; влияние природы заместителей на структуру комплекса и его свойства.
- Синтез трифенилфосфинсодержащего дипиррина и его октаэдрического комплекса с кобальтом как лиганда для родиевого катализатора гидроформилирования.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на российских и международных конференциях и конгрессах: XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Казань, Россия, 2014), 6th EuCheMS Conference on Nitrogen Ligands (Beaune, France, 2015), Международном конгрессе по химии гетероциклических соединений «КОСТ-2015» (Москва, Россия, 2015), 12-й Международной конференции «Синтез и применение порфиринов и их аналогов» ICPC-12 (Иваново, Россия, 2016), XVIII Scientific Youth Conference «Problems and achievements of the modern chemistry» (Odessa, Ukraine, 2016), V Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (Звенигород, Россия, 2016).

Публикации. Материалы диссертации изложены в 9 печатных работах, из них 2 статьи в рецензируемых научных журналах, отвечающих требованиям Высшей аттестационной комиссии и 7 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Автор выражает благодарность д.х.н. Анисимову А.В., д.филол.н., к.х.н. Штепе В.И., к.х.н. Вацуру И.М., к.х.н. Бобылевой А.А., к.х.н. Луковской Е.В., проф. Йонушаускасу Г., к.х.н. Чуракову А.В., к.х.н. Беззубову С.И., к.х.н. Моисеевой А.А., к.х.н. Кардашевой Ю.С., Горбунову Д.Н. студентам научной группы к.х.н. Хорошутину А.В. за помощь в выполнении исследований. Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 14-03-93105.

2. Обзор литературы

Синтез дипиррометенов интересен в настоящее время не столько для получения порфиринов с заданной симметричной или асимметричной структурой, сколько для получения их борных комплексов BODIPY. Особое внимание исследователей привлекают асимметричные молекулы, содержащие одновременно, например, донор и акцептор электронов для передачи заряда в молекуле [2]; или рецепторный фрагмент, связывающий ион металла, в то время как хромофорное ядро обеспечивает стабильный отклик [2, 3, 5] и др. В связи с этим в настоящем обзоре рассмотрены методы синтеза асимметрично замещенных дипиррометенов и свойства этих соединений.

2.1. Синтез асимметрично замещенных дипиррометенов из модифицированных пирролов

Наиболее часто отличные друг от друга заместители вводят в ядро дипиррометена в процессе синтеза пирролов, а не в готовую молекулу. Химия пирролов исследована широко, и ее методы позволяют разнообразно функционализировать α - и β -положения пиррола, но такой подход к синтезу дипирринов нельзя назвать эффективным. Во-первых, синтез замещенных пирролов является многостадийным процессом, во-вторых, при конденсации в кислой среде часть пиррола неминуемо полимеризуется, а синтез асимметричного остова дипиррина путем конденсации отличающихся пирролов иногда приводит к статистической смеси продуктов. К настоящему моменту предложено много синтетических подходов, позволяющих получить селективно тот или иной продукт.

2.1.1. Методика Джонсона

Впервые дипиррометены были выделены в качестве побочного продукта синтеза порфирина в 1934 году Фишером [8]. Позже их стали использовать как удобные промежуточные соединения в синтезе порфиринов «2+2» [8], уменьшая таким образом число статистически возможных продуктов конденсации при замыкании макроцикла. Затем модификацию «половин» порфирина стали проводить таким образом, чтобы в одних условиях получался линейный полупродукт конденсации – биладиен, а затем в других - замыкался макроцикл [9]. Причем обе стадии проводят в мягких условиях, что позволяет сохранить различные функциональные группы в составе порфирина.

Например, конденсация асимметричных «половин» в порфирин может быть осуществлена за счет взаимодействия галогенметильной или амино-группы в α -положении одного дипиррина с такими функциональными группами второго дипиррина как

тиокарбонильной (в составе дипирротона) [10], сложноэфирной [11], кето-, альдегидной, иминной группами [12] и др.

В работе [12] из асимметричных дипиррометанов был осуществлен полный синтез хлорофилла *a* **3** с общим выходом 50% (рисунок 1), при этом исходные пирролы были получены в 25 стадий. Сначала в мягких кислотных условиях конденсировались тиоальдегидная группа «правой половины» **2c** с амином «левой половины» **1**, затем в более жестких кислотных условиях замыкался цикл с участием кето-группы «правой половины». Именно такое сочетание функциональных групп в двух дипирриновых «половинах» - **1** и **2c**, а не **2a** или **2b**, обеспечило получение целевого продукта с наибольшим выходом.

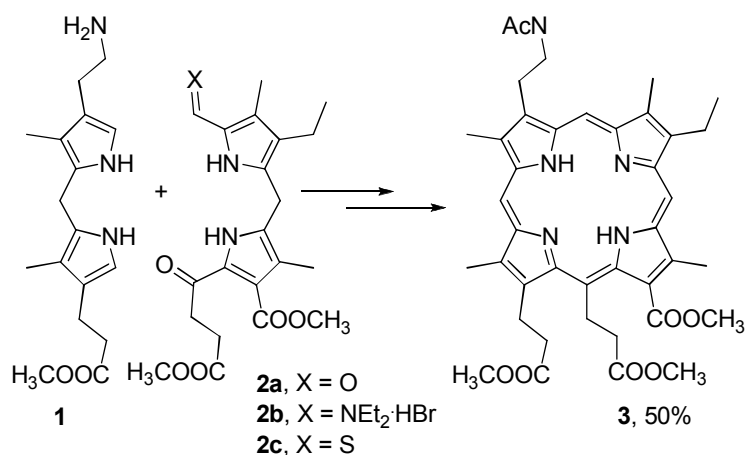


Рисунок 1. Схема конденсации дипиррометенов для получения асимметрично замещенного порфирина.

Аналогичный подход авторы [13] использовали для синтеза дивинилпорфирина **6** (рисунок 2), чтобы получить из него бактериохлорины по реакции Дильса-Альдера. Усовершенствование методики было осуществлено за счет последовательного синтеза «левой половины» **4a** (R = H) или **4b** (R = COOCH₃), результатом бромирования которой являлась «правая половина» **5**, затем циклизации по Джонсону. Эта методика позволила получить целевые дивинилпорфирины **6a** и **6b** с выходами выше 50%.

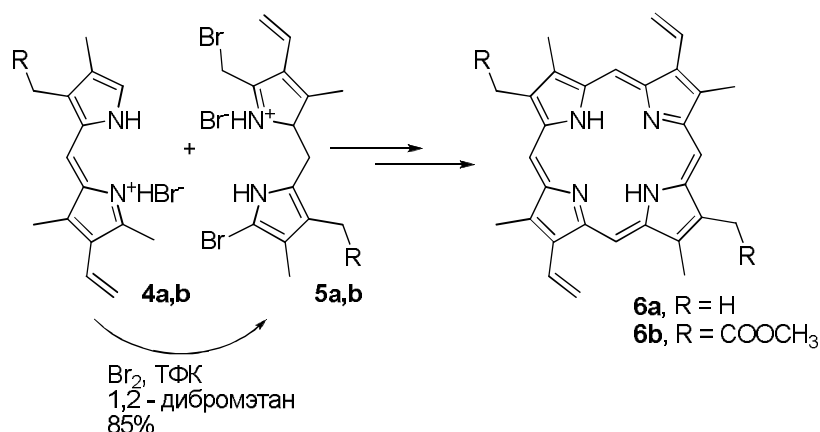


Рисунок 2. Схема конденсации дипиррометенов для получения дивинилпорфирина.

Промежуточные гидробромиды асимметричных дипиррометенов - «левые половины» **4a,b** - синтезировали из соответствующих пирролов конденсацией в присутствии HBr с суммарными выходами 79 и 89% соответственно. Затем бромирование до «правых половин» **5a,b** было осуществлено с выходом 85%. Условия реакции бромирования α -алкилдипирринов были оптимизированы ранее. Было показано [14,15], что использование смеси Br₂ с трифторуксусной кислотой (ТФК) в апротонном хлорорганическом растворителе (1,2-дихлорэтано либо хлористом метиле) приводит к получению гидробромидов дипиррометенов аналитической чистоты с суммарным выходом 60-80%.

Впоследствии были опубликованы различные примеры получения асимметричных порфиринов по аналогичной схеме [16-19].

Для получения асимметричных дибензопорфиринов также были синтезированы асимметричные дипиррины на основе изоиндолов [20]. Производные изоиндола, содержащие в α -положениях карбонильную группу для конденсации с молекулой пиррола и галоген для замыкания макроцикла, вводили в реакцию конденсации при 0°C в этаноле с HBr в качестве кислотного катализатора. Выходы дипирринов варьировались от 11 до 50%, на стадии замыкания порфиринового цикла - около 4-5%.

2.1.2. α -Гидроксидипиррометены

Изучение целого класса родственных асимметричным дипирринам соединений - дипирринонов - начал Фишер с сотр. [1 из [21]]. Полученные путем конденсации пирролинонов с пирролами или пиррол-2-альдегидами, 1-гидроксидипиррины претерпевают таутомерию (рисунок 3)

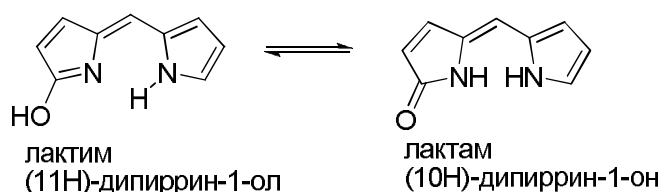


Рисунок 3. Таутомерия молекулы дипирринона.

Установить, какая из форм существует преимущественно, позволило использование спектроскопии ЯМР на ядрах ¹⁵N. Было доказано, что равновесие смещено вправо, в сторону образования лактама [22, 23]. Фальк с сотр. В ходе исследования в рамках этой темы разработали эффективную методику превращения лактамов в *O*-замещенные производные дипирринов с использованием реагента Меервейна с выходами около 70%, что положило начало изучению асимметричных α -алкоксизамещенных дипиррометенов и борных комплексов BODIPY на их основе. Эта тема не потеряла актуальности, и в 2008 году была опубликована работа [21], в которой авторы предложили новую методику превращения лактамов в их

алкокси-производные путем простого кипячения с триэтил- и триметилфосфитом, выходы продуктов составили ~90%.

Оптические свойства моно-алкоксидипирринов мало отличаются от таутомерных им дипирринов [21]: максимум поглощения смещается bathochromно на 10 нм для лактимов во всех рассмотренных растворителях (бензол, хлороформ, ацетонитрил, метанол, диметилсульфоксид (ДМСО)), коэффициенты экстинкции примерно равны. Напротив, для асимметричных борных комплексов BODIPY на их основе происходит смещение длины волны поглощения в длинноволновую область на 100 нм, резкое увеличение экстинкции и появление типичной сильной флуоресценции.

С помощью осмометрии авторы установили, что все алкокси-дипиррины в растворе находятся в мономерной форме, в то время как соответствующие им дипирриновы склонны к димеризации. Особенно интересны полученные данные РСА, которые свидетельствуют об образовании стопок из параллельно сложенных плоских молекул дипирринов [21]. На основании полученных данных авторы сделали вывод о том, что равновесие между двумя мезомерными дипирринами с α -метоксизаместителем смещено в сторону продукта с замещенным пирроленовым кольцом – лактима (рисунок 3).

Другая область, связанная с асимметричными дипиррометенами – получение бис-дипирринов. Синтетические методы, позволяющие «сшивать» дипирриновые фрагменты в линейные тетрапирролы, а также изучение дипирринов позволило провести интересное исследование антиоксидантной активности таких соединений [24].

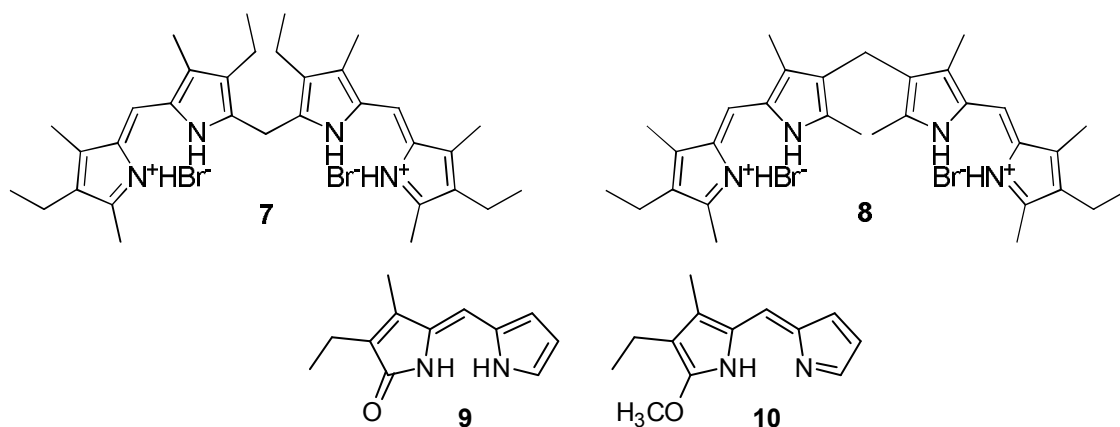


Рисунок 4. Структуры соединений 7-10, антиоксидантные свойства которых были исследованы в работе [24].

Так, Барклей с сотр. сравнили антиоксидантные свойства асимметрично замещенных дипирринов и бис-дипирринов (рисунок 4) с биливердином и билирубином - природными антиоксидантами. Антиоксидантная активность заключается в переносе протона с исследуемой молекулы на пероксидный радикал в ходе окисления стирола кислородом воздуха, инициированное азо-бис-изобутиронитрилом. Сравнение соединений осуществляли по

скорости переноса атомарного водорода на промежуточно образующийся пероксидный радикал.

Было показано, что N-метилированные дипиррины и пирролы антиоксидантной активностью не обладают. В то время как соединение **7** обладало значительными антиоксидантными свойствами (константа скорости реакции ингибирования выше, чем для биливердина и биллирубина), а **8** не проявило таких свойств. В паре дипирринон **9** – метоксидипиррин **10** соединение **9** показало значительно лучшие антиоксидантные свойства, чем **10**.

2.1.3. Другие несимметричные дипиррометены, полученные из модифицированных пирролов

Описанные далее примеры не относятся к развитию новых методов синтеза, а являются частными случаями получения молекул с заранее введенными функциональными группами.

Например, авторы статьи [25] изучали хлорированные по различным положениям BODIPY в реакциях с нуклеофильными агентами, а также в реакции Стилле. Было показано, что атом хлора в *мезо*-положении гораздо легче замещается, чем заместители в 3 и 5 позициях. Неожиданно при получении исходных соединений авторы столкнулись с необычным результатом. Так, на стадии превращения дипиррокетона **12** в *мезо*-хлорпроизводное BODIPY для его исследования в реакциях замещения, при действии фосгена был получен не *мезо*-хлордипиррин, а гидрохлорид несимметричного дипиррометена **13** (рисунок 5). Дальнейших исследований соединения **13** авторы не проводили. Побочная реакция, по мнению авторов, обусловлена электроноакцепторными свойствами сложноэфирной группы.

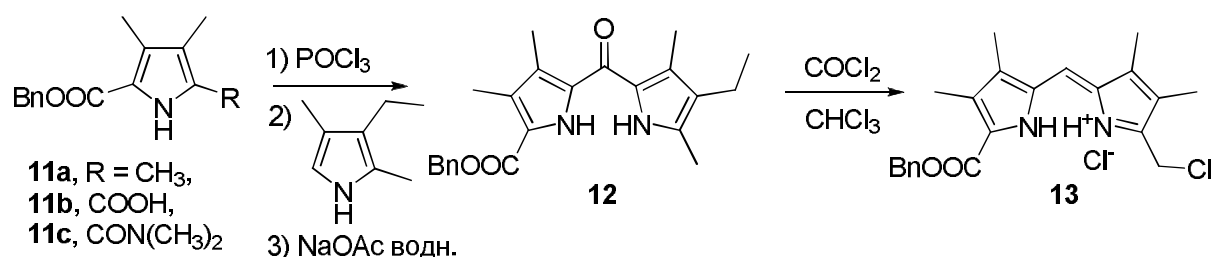


Рисунок 5. Синтез *мезо*-хлордипиррина через дипиррокетон.

Несколько примеров конденсации различных пирролов для получения асимметричного дипирринового ядра приведены ниже. Так, конденсация 2,4-диметилпиррола и α -алкилированного пиррола по методу Эрлиха («Ehrlich-type») в этаноле с HBr при $0-5^\circ\text{C}$ позволила получить целевой дипиррометен **14** (рисунок 6) с выходом 74% [26]. Затем из дипиррометена с ДБУ в качестве основания получили бор-дипиррин.

В работе [27] отражен синтез 2-йодзамещенного дипиррина **15** с выходом гидробромида 67% из соответствующих пирролов (рисунок 6). Этот дипиррометен использовали далее для получения его комплексов с двухвалентными Zn, Cu, Co, Ni, Cd состава ML_2 . Авторы привели

также данные квантово-химических расчетов геометрии комплексов, данные РСА, оптических свойств в растворе и термической устойчивости этих комплексов.

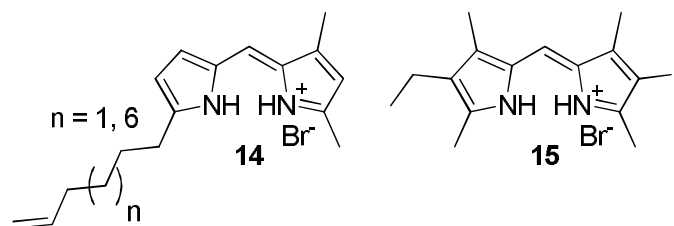


Рисунок 6. Структуры некоторых дипиррометенов, синтезированных из модифицированных пирролов.

Для синтеза 8-аза-BODIPY используют конденсацию получаемого *in situ* нитрозо-производного пиррола **16a** (нитрозо-группа выступает в качестве аналога альдегидной) с тем же или другим пирролом [28, 29]. Обычно исходный α -незамещенный пиррол обрабатывают раствором нитрита натрия, смесью уксусной кислоты и уксусного ангарида (для получения симметричного продукта) или добавляют вторую пиррольную компоненту (рисунок 7). Затем без выделения промежуточно образующегося свободного 5-аза-дипиррина в реакцию вводят эфират трехфтористого бора для синтеза соответствующего BODIPY. Однако, в работе [30] такая методика привела к образованию двух основных продуктов не 8-аза, а дипиррометенового строения: 3-нитро- **19a** и 3-ацетиамидо-BODIPY **19b**.

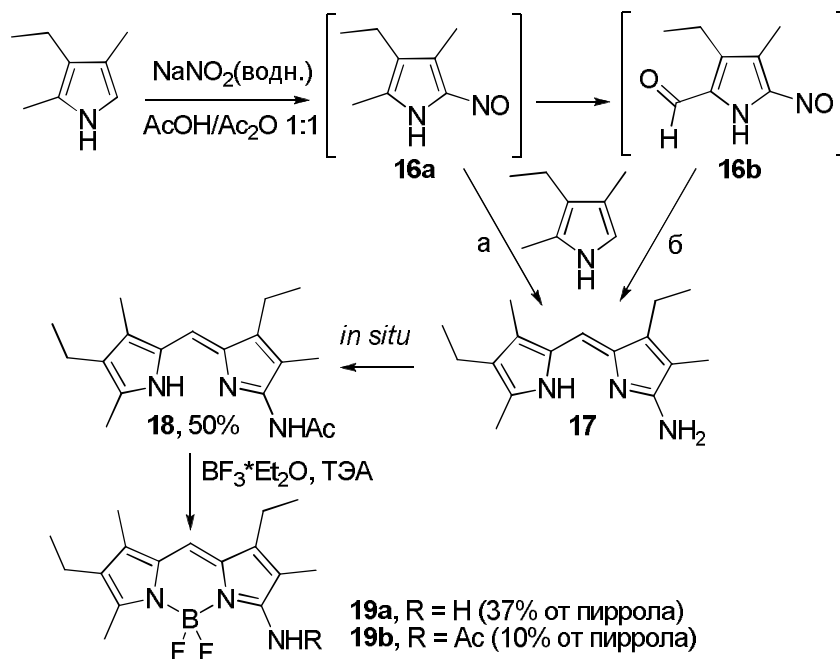


Рисунок 7. Синтез 8-аза-BODIPY через нитрозо-производные пиррола, необычные продукты конденсации.

Авторы предполагают два механизма спонтанного образования дипиррометена (рис): через конденсацию исходного пиррола с а) α -нитрозопроизводным **16a** или б) 1-амино-5-формилпирролом **16b** - продуктом диспропорционирования нитрозо-пиррола.

α -Ацетамидодипиррометен **18** был выделен индивидуально с выходом 50% (**17** не выделяли). Также авторы отмечают, что обработка как **18**, так и **19** спиртовым раствором HCl приводит к образованию α -аминодипиррина **17**, что является первым примером в литературе деборилирования BODIPY. Исследована эффективность **19b** как лазерного красителя, она составляет 48% в этаноле, что значительно выше чем PM567 (3,5,7,8,9-пентаметил-2,7-диэтилBODIPY), использованного для сравнения [31].

В другой работе [32] через конденсацию пиррола с хиральным заместителем был осуществлен синтез оптически чистых дипирриновых лигандов и их Zn комплекса (рисунок 8).

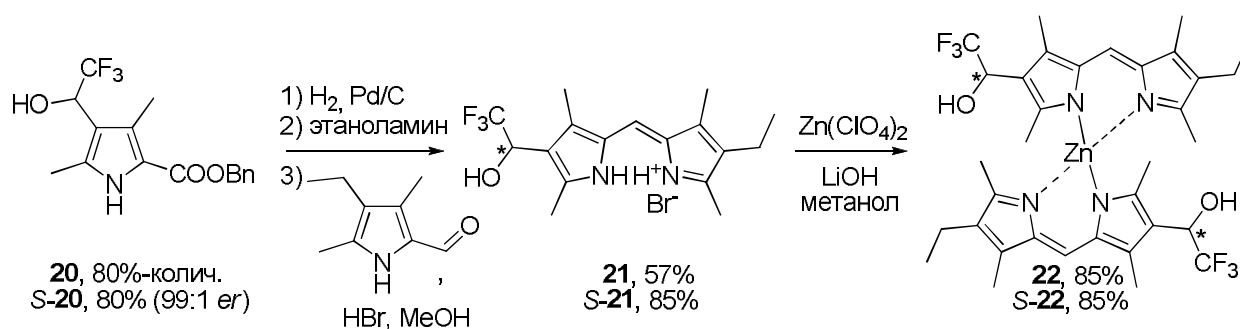


Рисунок 8. Синтез оптически чистых дипирриновых лигандов из замещенных пирролов и их Zn комплекса.

Было показано, что после конденсации пирролов в дипиррометен **21** в условиях конденсации по МакДональду (HBr, метанол-ТГФ, с выходом 48%) и дальнейшего образования BODIPY, где атом бора не вносит дополнительный фрагмент хиральности, конфигурация асимметрического центра сохраняется. Энантиомерная чистота продукта была установлена методом ВЭЖХ на хиральной колонке. Факт, что конфигурация оптически активного центра сохраняется на протяжении всех превращений, лег в основу идеи получения хелата цинка на основе такого лиганда. Чистый энантиомер комплекса **S-22** был получен из энантиомерно чистого лиганда **S-21** с выходом 85% (при этом конфигурация координационной сферы иона металла не была установлена, т.к. разделить энантиомеры хроматографически не удалось). Попытка получить спиралевидные комплексы из *бис*-дипирринов с хиральными группами не привели к успеху из-за синтетических трудностей, связанных с наличием сильно акцепторной группы. Как отмечают авторы, в синтезе дипиррометенов необходимо находить баланс между реакционной способностью пирролов для получения интересных соединений с заданными свойствами и их стабильностью.

Авторы [33] планировали получить сенсibilизатор для фотодинамической терапии. Для этого пиррол с расширенной π -системой **23** был введен в реакцию с *n*-фторбензальдегидом в минимальном количестве растворителя. Полученный после упаривания продукт нагревали на водяной бане и получили α -замещенный дипиррин **24** с выходом менее 13% (рисунок 9).

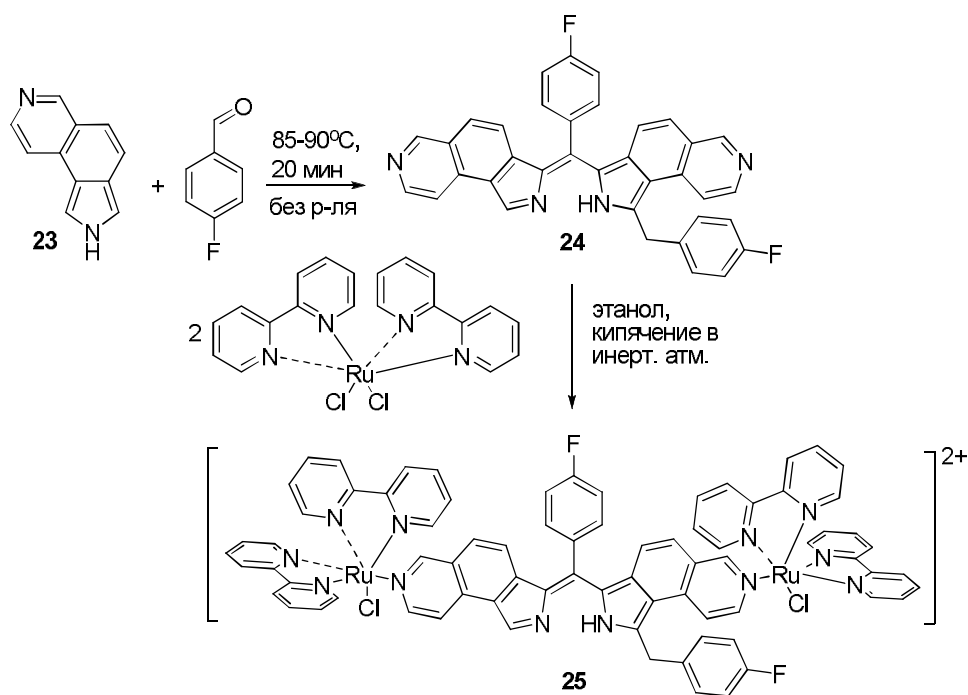


Рисунок 9. Синтез дипиррометена с расширенной π-системой и его комплекса с Ru(I).

Полученный дипиррометен использовали для получения нетривиального комплекса **25**, в котором координация ионов рутения осуществляется не атомами азота дипирринового ядра, а атомами азота ароматической конденсированной системы. Дипиррин выступает, таким образом, в качестве плоского мостика между ионами Ru(I) для его встраивания в цепь ДНК. Такой подход обеспечил такие ценные свойства комплекса, как, во-первых, способность связывания с ДНК (в частности, ДНК раковых клеток) с $K=3.04\pm 0.33\times 10^5 \text{ M}^{-1}$ (установлена с помощью спектрофотометрического титрования ДНК) и, во-вторых, способность осуществлять разрыв цепей ДНК при облучении в «окне прозрачности» биологических систем благодаря присутствию координированных ионов металла.

Как видно из первой части обзора литературы, получение асимметричных дипиррометенов является актуальной задачей. Особенно интересны такие дипиррины в качестве промежуточных соединений синтеза асимметричных порфиринов, азакорролов и др. Введение функциональных групп в дипиррины на стадии синтеза пирролов позволяет получить молекулы с настраиваемыми оптическими свойствами, и координационными центрами заданной структуры и др. Для получения конкретной структуры, обеспечивающей решение той или иной проблемы, такой метод является наиболее оптимальным. В том случае, когда необходимо проварьировать свойства лиганда, рациональнее использовать универсальные методики модификации готовых дипирринов или их предшественников - дипиррометанов.

2.2. Получение асимметричных производных дипиррометанов и дипиррометенов модификацией готового ядра

Модификация дипирринов и их предшественников дипиррометанов является наиболее эффективным способом получения молекул с заданными свойствами. Тем не менее, существует ряд синтетических ограничений, связанных с амфотерностью и неустойчивостью дипирринов и дипиррометанов. Разработка методов введения функциональных групп в дипиррометены и дипиррометаны является важной задачей, решение которой позволит получать соединения с ценными свойствами.

2.2.1. Электрофильное замещение

Электрофильное замещение в дипирринах является важным методом модификации таких молекул, и в литературе приведены многочисленные примеры таких реакций. Выше (см раздел 2.1.1), например, уже упоминалось бромирование дипирринов для получения исходных соединений порфиринового синтеза. Ниже будут представлены формилирование, сульфирование и др. Несомненно, значительно чаще в реакции электрофильного замещения вводят более нуклеофильные дипиррометаны – неокисленные предшественники дипирринов. Примеры их модификации также будут рассмотрены в этом разделе.

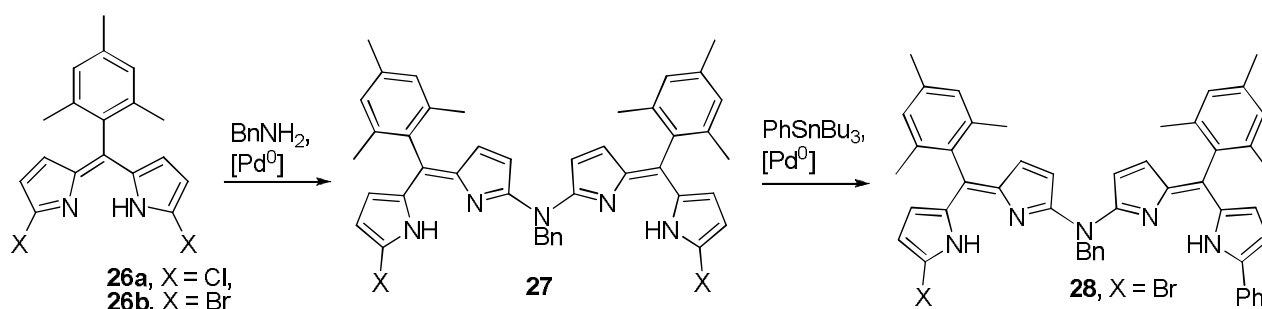


Рисунок 10. Синтез асимметричных бис-дипиррометанов по реакции Pd^0 -катализируемого аминирования бензиламином из 1,9-дигалодипиррометанов.

Современный пример модификации дипиррометана в реакции электрофильного замещения представлен в работе [34]. Асимметричный бис-дипиррометан с двумя центрами координации (рисунок 10), как показали авторы, можно получить из синтезированных с помощью N-хлор(бром)сукцинимиды (NCS, NBS) при -78°C 1,9-дигалогензамещенных (бром, хлор) 5-мезитилдипиррометанов по реакции Pd^0 -катализируемого аминирования бензиламином с выходами 64% для **26b** и 29% для **26a**. Сдвоенное дибромпроизводное **27** вводили в реакцию кросс-сочетания с 1 экв трибутилфенилстаннана для получения асимметричного **28**. Взаимодействие симметричных бис-дигалодипиррометанов **27a,b** с солями Zn(II) и Cu(II) привело к образованию металлокомплексов состава ML спиралеподобной структуры, а с Ni(II) и Al(III) происходила циклизация в соответствующие комплексы 10-азакоррола и бром-10-азакоррола [34].

Зафиксированный процесс циклизации линейной молекулы **27** на никелевом и алюминиевом темплатах, но не на цинке или меди протекает, по данным квантово-химических расчетов, из-за значительного сближения α -положений крайних пиррольных циклов (рисунок 11), что говорит о значительном влиянии природы металла на протекание такой реакции в бис-дипиррометене.

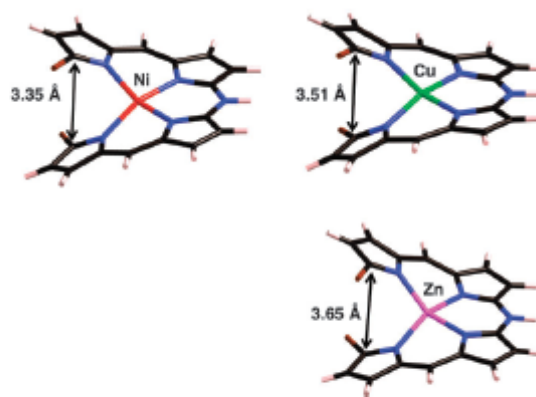


Рисунок 11. Данные квантово-химических расчетов геометрии комплексов бис-дипиррина **27** с Ni, Zn, Cu.

Ацилирование и формилирование

Подробно формилирование и ацилирование арил-дипиррометанов описано в работах Дж.Линдси с сотр. [35-37]. Формилирование дипиррометанов было впервые опубликовано для молекул с сильно электроноакцепторной пентафторофенильной группой в *мезо*-положении (рисунок 12). Эта методика была применена для получения дипиррометанов – предшественников асимметричных сенсорных молекул **29-32**.

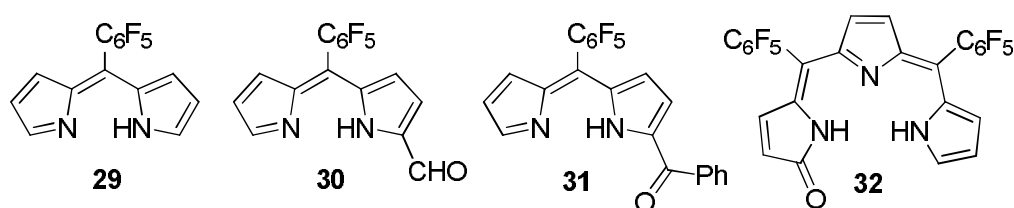


Рисунок 12. Структуры незамещенного *мезо*-пентафторфенилдипиррометана **29**, формилированного **30**, ацилированного **31** производных и трипиррокетона **32**, использованные в качестве сенсоров на ионы цинка.

В статье [38] из свободного **33**, α -формил- и α -фенилацетилдипиррометанов получены соответствующие дипиррины **29-31** и трипиррокетон **32** и исследованы их сенсорные свойства. Соединение **32** было ранее обнаружено в числе побочных продуктов окисления дипиррометанов в дипиррины с помощью DDQ на воздухе [39]. Связывание ионов цинка молекулами **32** сопровождается батохромным сдвигом максимума полосы поглощения, увеличением флуоресценции (для пироллил-дипирринового 72-кратное) из-за усиления флуоресценции благодаря хелатированию (CHEF эффекта (chelation effect fluorescence)) и

уплощения π -системы. Зафиксированный предел обнаружения составляет 10^{-7} М, а для **32** - 10^{-8} М. Эти сенсоры селективны для цинка также в присутствии смесей Ca^{2+} , K^{+} , Na^{+} (нет изменений в флуоресценции) и Cd^{2+} , Cu^{2+} (изменения в спектрах, вносимые этими металлами, незначительны по сравнению с эффектом, вызванным цинком). Применимость **32** для флуоресцентного обнаружения цинка в водных средах и клетках также продемонстрирована в данной работе [38].

Позже в статье [40] авторы опубликовали результаты экспериментов ацилирования по Фриделю-Крафтсу незамещенных дипиррометанов. В частности, для пентафторофенильного дипиррометана **33** при ацилировании *n*-анизоилхлоридом были получены 1-ацил-, 1,9-диацил и, неожиданно, 1,8-диацилдипиррометан **34**, **35** и **36** соответственно (рисунок 13).

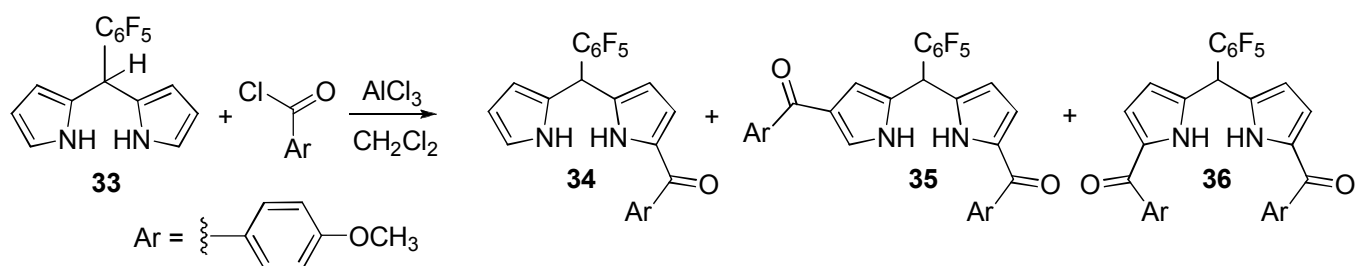
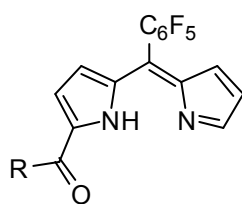


Рисунок 13. Реакция ацилирования *мезо*-пентафторфенилдипиррометана.

Выход асимметричного **35** составил 48%, его окисление DDQ привело к образованию дипиррина с сенсорными свойствами. При добавлении ионов цинка к раствору **35** происходит разгорание флуоресценции оранжевого цвета на длине волны примерно 570 нм, а предел обнаружения этих ионов составляет $4.4 \cdot 10^{-8}$ М. В работе подробно изучены различные свойства сенсора (отклик во времени, влияние pH и т.д.) [40].

На основе ацилированных дипиррометанов также были получены сенсорные молекулы, дающие селективный отклик на цианид-ион [41]. В таблице 1 представлены характеристики сенсоров.

Таблица 1. Ацилированные 5-(пентафторфенил)-дипиррины в качестве сенсоров на цианид-ион.



	R	Выход, %	Предел обнаружения CN^- в воде
37	C_6F_5	48	3.6×10^{-6} М
31	C_6H_5	71	4.2×10^{-6} М
30	H	74	7.1×10^{-6} М

Действие таких сенсоров основано на химической реакции нуклеофильной атаки цианид-иона по карбонильному атому углерода, что сильно влияет на распределение электронной плотности в заместителе и вызывает значительное изменение оптических свойств.

В ходе синтеза порфиринов из α -ацилированных дипиррометанов был также получен продукт окисления – 1-(4-метилбензоил)-5-фенилдипиррин с выходом 68% [42]. По описанной в статье методике для ацилированных дипиррометанов (аналогичных **31**) из дипиррина с солью палладия и KOH в этаноле синтезирован порфирилат палладия с выходом 23%.

Сульфирование

Для использования дипирринов в водных средах можно провести их сульфирование. Так, β -незамещенный 1,2,3,7,9-пентаметилдипиррометен **38** [43] вводили в реакцию с концентрированной серной кислотой при комнатной температуре (рисунок 14). Спустя 40 ч продукт был выделен в виде сульфо-производного (выход 93%), а затем превращен в сульфонат натрия **40** действием водной щелочи.

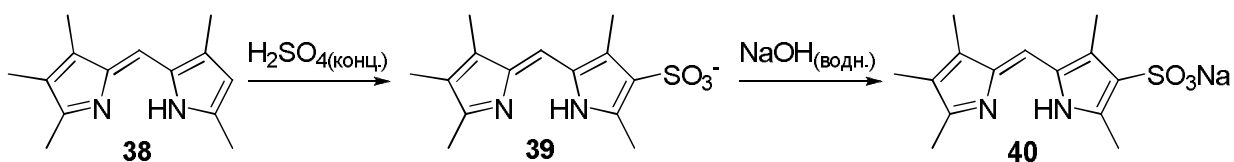


Рисунок 14. Сульфирование 1,2,3,7,9-пентаметилдипиррометена серной кислотой для получения сульфо-производного **39** и сульфоната **40**.

Свойства **39** и **40** были изучены с помощью спектрофотометрического титрования солями Cu(II) и Zn(II) в смеси этанол/ NH_4OH . При добавлении ацетата меди не наблюдали изобестической точки титрования, проанализировать соотношение металл:лиганд в образующемся комплексе по методу Жоба также не удалось. Прибавление раствора ацетата цинка приводило к формированию комплекса состава ML, и только потом происходило образование бис-дипирринового хелата. Все комплексы были выделены и исследованы в индивидуальном виде. Для медных дипирринов получены данные ЭПР и магнитной восприимчивости.

Конъюгаты дипиррометенов с DDQ

Наиболее простым и широко используемым методом синтеза дипирринов является конденсация пирролов с альдегидами и последующим окислением полученных дипиррометанов (рисунок 15).

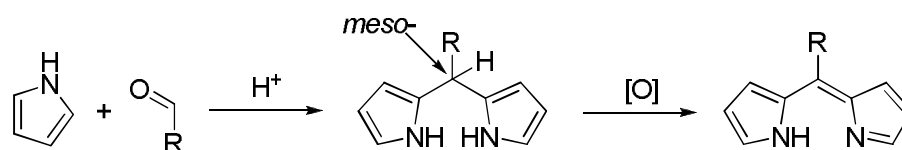


Рисунок 15. Схема получения дипиррометенов через кислотно-катализируемую конденсацию пиррола с альдегидом в дипиррометан и его последующее окисление.

Окисление проводят с помощью различных реагентов: более мягкого *m*-хлоранила или 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинона (DDQ). Д.Долфином с сотр. в 2009 году опубликованы первые работы по исследованию побочных процессов, протекающих при окислении DDQ в аэробных условиях в хлористом метиле (обычно используемые условия реакции) [44]. В работе показали образование аддукта двух дипиррометенов **41**, содержащих акцепторный *мезо*-арильный заместитель, с молекулой DDQ (рисунок 16). Были изучены оптические свойства как самого аддукта **41**, так и продуктов его взаимодействия с триэтиламинем **42** и метанолом в присутствии AlCl_3 **43**, а также предположены механизмы образования этих продуктов. Структура **41** была установлена с помощью PCA: два дипиррометеновых оства и соединяющий их мостик лежат в одной плоскости, перпендикулярно которой развернуты *мезо*-фенильные заместители.

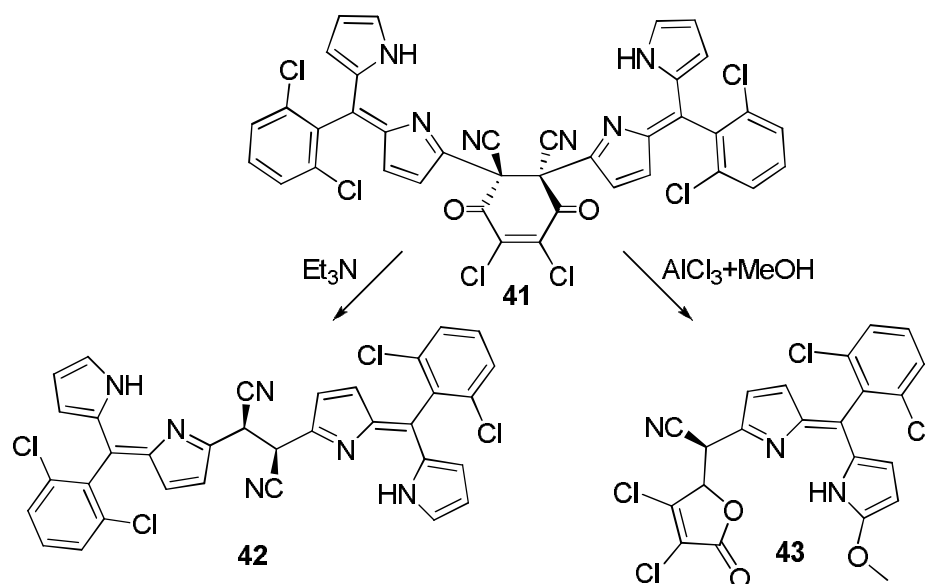


Рисунок 16. Аддукт дипиррометена с DDQ **41** и продукты его обработки триэтиламинем и AlCl_3 в метаноле.

Эта тема получила продолжение в той же научной группе [45]: было исследовано взаимодействие аддуктов типа **41** с нуклеофильными агентами в присутствии кислоты Льюиса (AlCl_3). Полученные необычные асимметричные дипиррометены были также исследованы методом PCA, а циано-группу, оставшуюся от фрагмента молекулы DDQ, в одном из производных подвергли алкоголизу с образованием иминоэфира.

В другом исследовании из *мезо*-арилдипиррометанов при взаимодействии с тетрацианоэтиленом с небольшими выходами (не более 15% в зависимости от донорных свойств *мезо*-заместителя, Ar) были получены асимметричные цианоэтилпроизводные дипирринов - молекулы с расширенной π -системой (рисунок 17) [46]. Механизм реакции нельзя отнести к реакциям электрофильного замещения, но мы решили поместить его в эту смысловую часть обзора литературы.

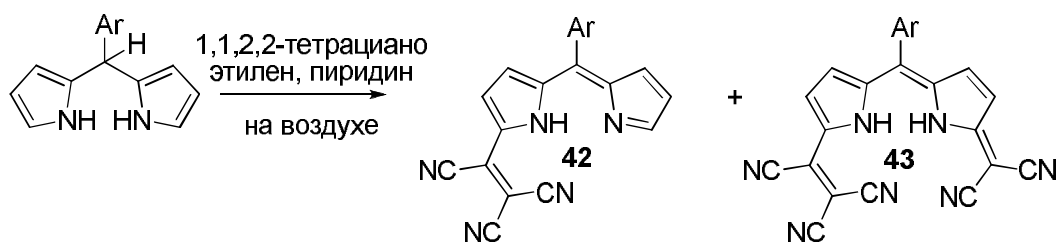


Рисунок 17. Взаимодействие *мезо*-арилдипиррометана с 1,1,2,2-тетрацианоэтиленом.

Для получения соединений **42** и **43**, поглощающих в ближней ИК-области спектра, был проварьирован *мезо*-арильный заместитель в таких производных. Данные по поглощению представлены на рисунке 18.

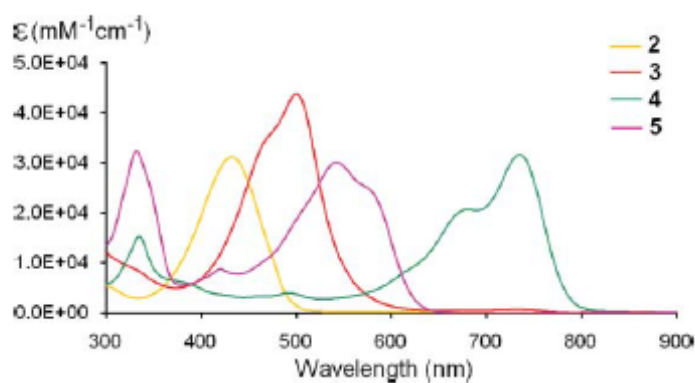


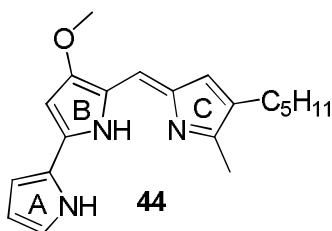
Рисунок 18. Спектры поглощения моно-замещенных дипиррометенов **42** с различными *мезо*-арильными заместителями в хлористом метиле [46].

Интересно отметить, что электронные свойства заместителей в 1,9-положениях дипирринового ядра по-разному влияют на способность арильного заместителя участвовать в делокализации возбужденного состояния. Так, например, полоса поглощения моно-замещенного дипиррина **42** с Ar = 4-диметиламинофенил смещена батохромно более чем на 200 нм относительно незамещенного по периферии 5-фенилдипиррометена, что связано, вероятно, с наличием в молекуле одновременно донора и акцептора электронов и, как следствие, внутримолекулярного переноса заряда. С другой стороны, наличие двух акцепторных заместителей в производных типа **43** приводит к тому, что все они имеют одинаковые по форме спектры поглощения с максимумом поглощения в области 650 нм, т.е. *мезо*-заместитель влияет на оптические характеристики незначительно в случае таких молекул.

2.2.2. Продигиозины

Дипиррины вызывают повышенный интерес из-за родства их структуры с природными соединениями: порфиринами и продигиозином **44** (Prod) (рисунок 19). В последние десятилетия разработаны методы получения широкого ряда производных продигиозина. Они основаны на реакции электрофильного присоединения модифицированного асимметричного дипиррометена

к пиррольному фрагменту. Разработка синтетических методик позволила изучить различные свойства синтетических аналогов: биологическую активность, основность, комплексообразование и др.



Продигиозин (Prod)

Рисунок 19. Структура природного соединения продигиозина **44** (Prod).

Например, для введения пиррольного фрагмента может быть использована реакция кросс-сочетания бромпроизводных дипиррометенов, как было сделано в работе [47]. Из предварительно синтезированного пиррола **45** с карбонильным и сложноэфирным заместителями в положениях 2 и 5 был получен дипиррометен, осуществлено его бромирование NBS в ТГФ при -78°C , а затем в реакции кросс-сочетания синтезирован пирролил-дипиррин для дальнейшей координации ионов металлов (рисунок 20)

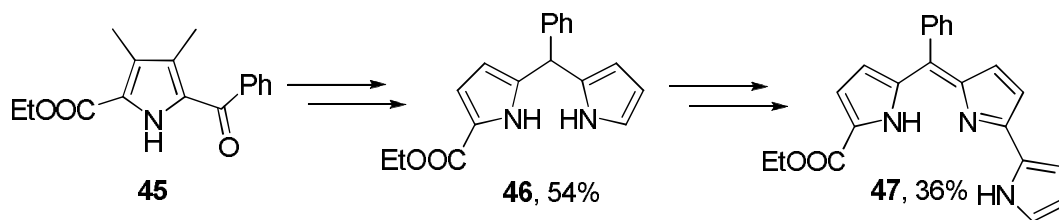


Рисунок 20. Схема синтеза пирролил-дипиррометена из 5-бензоил-3,4-диметил-1H-пиррол-2-карбальдегида **45** и пиррола.

Для установления структуры рецепторного фрагмента **47** был определен наиболее устойчивый ротамер такого асимметричного дипиррометена с помощью двумерных ЯМР экспериментов NOESY и COSY (рисунок 21).

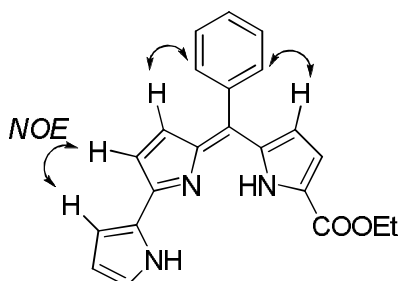


Рисунок 21. Структура наиболее устойчивого ротамера соединения **47**, установленная с помощью двумерной ЯМР спектроскопии NOESY.

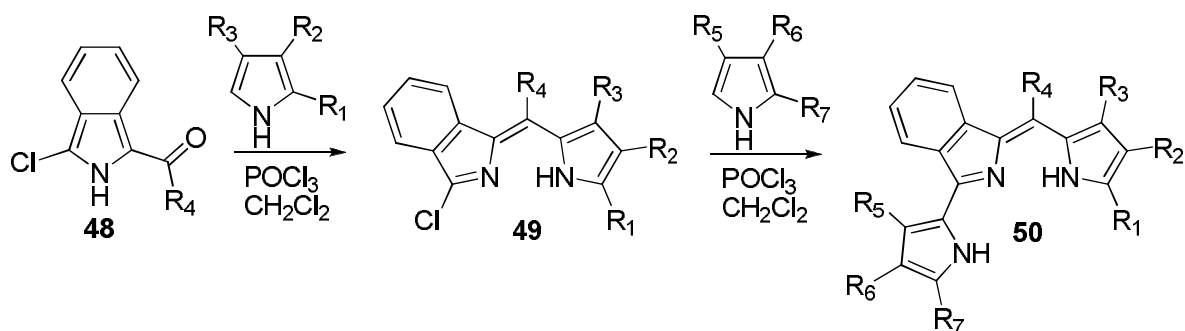
Полученные данные свидетельствуют о том, что пиррол развернут атомом азота внутрь молекулы, создавая дополнительный центр координации для иона металла. При этом

таутомерное равновесие такого асимметричного производного дипиррометена авторам изучить не удалось.

Опубликованные данные по комплексообразованию **47** показывают, что ион цинка связан четырьмя атомами азота дипиррометенов в комплексе состава ML_2 , но не дополнительным фрагментом пиррола. Отсутствие дополнительной координации характерно для дипирриновых комплексов цинка в целом; напротив, ионы меди(II) и олова(IV) дополнительно координируются пиррольным азотом кольца А [48].

Исследование комплексообразования в растворе проводили методом спектрофотометрического титрования лиганда **47** в метаноле перхлоратом цинка. Установленное соотношение металл:лиганд составило 1:2, константа связывания оказалась слишком велика для измерения данным методом; для меди аналогично установили стехиометрию 1:1, причем ион металла оказывается дополнительно связан атомом кислорода сложноэфирной группы. Стоит отметить, что особенно важны исследования медных комплексов производных пирролил-пирролов в связи с их важной биологической ролью – они являются металлонуклеазами [49-50].

Таблица 2. Схема реакции и выходы синтезированных «в одной колбе» («one-pot») из изоиндола и пирролов конденсацией с $POCl_3$ пирролил-дипиррометенов.



Соед-е	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Выход, %
49a	Me	Et	Me	Me	-	79
49b	Me	H	Me	H	-	90
49c	Me	Et	Me	H	-	83
49d	Me	Ac	Me	H	-	86
50a	Me	Et	Me	Me	Пиррол-2-ил	90
50b	Me	H	Me	H	Пиррол-2-ил	87
50c	Me	Et	Me	H	Пиррол-2-ил	85
50d	Me	Ac	Me	H	Пиррол-2-ил	78
50e	Me	H	Me	H	3,5-диметил- 4-этилпиррол-2-ил	89
50f	Me	H	Me	H	Индол-2-ил	76
50g	Me	H	Me	H	Изоиндол-2-ил	51

Конденсация с $POCl_3$

Одним из первых был предложен синтез пирролил-дипиррометенов «в одной колбе» («one-pot») из соответствующих пирролов конденсацией с $POCl_3$ в хлористом метиле без выделения промежуточно образующегося галогендипириина [53] (таблица 2). Выходы целевых производных продигиозина **50a-g** составили 65-79% при проведении реакции при комнатной температуре и 41-48% при кипячении в 1,2-дихлорэтано. Для увеличения выходов авторы также проводили синтез последовательно через асимметричные 1-хлордипиррометены **49**. Результаты представлены в таблице 2.

Исследование борных комплексов синтезированных по приведенной методике пирролил-дипиринов, так называемых F-BODIPY, авторы опубликовали в том же году [54]. Продолжение работы – конденсация Кневенагеля по метильной группе дипиррометенового остова – опубликовано совсем недавно [55]. Оптические свойства полученных BODIPY и их производных с расширенной π -системой детально изучены в этих работах.

Метод Д'Алессо

Наибольшее распространение получил метод синтеза пирролил-дипиринов через дипириноны, с последующим преобразованием их в трифлаты, завершающийся Pd^0 -катализируемой реакцией создания C-C связи между модифицированным дипирином и α -незамещенным пиррольным циклом (рисунок 22).

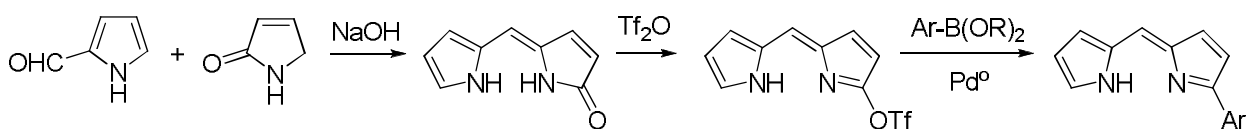


Рисунок 22. Схема синтеза продигиозинов по методу Д'Алессо и Росси [56].

Этот метод впервые был предложен Д'Алессо и Росси. Нововведение заключалось в присоединении дополнительного пиррольного фрагмента к уже готовому дипириновому остову **52** взамен конденсации 5-формил-2,2'-дипиррола с пирролом. Сам дипиррометен было предложено получать в две стадии путем конденсации пирролона **51** с 2-формилпирролом с последующим взаимодействием с ангидридом трифторметансульфоновой кислоты (рисунок 23).

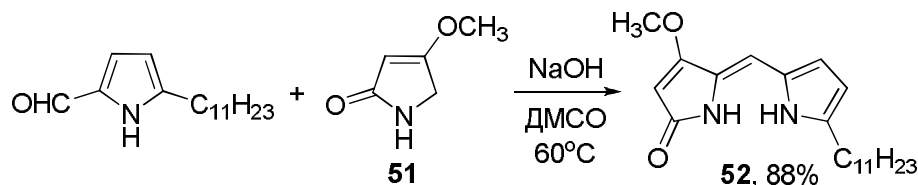
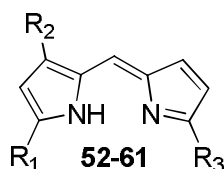


Рисунок 23. Реакция конденсации пирролона с 2-формилпирролом как принципиально новый подход к синтезу предшественников продигиозина.

Предложенный метод позволил значительно расширить круг доступных производных продигиозина для исследования влияния функциональных групп и их положения в молекуле на биологическую активность различного рода.

С целью поиска продигиозинов с лучшими иммунодепрессивными свойствами и меньшей токсичностью Д'Алессо с коллегами синтезировали широкий ряд пирроллил-пирролов [57]. В продигиозинах варьировались метокси-группа кольца В и длина углеводородной цепи в кольце С (рисунок 19). Исследование иммунодепрессивной активности проводилось также и для ряда дипиррометенов в сравнении с ундецилпродигиозином **53** (UP), ингибирующим размножение лимфоцитов, вызванное поликлональным активатором Con A, но не лимфоцитов в состоянии покоя или раковых клеток.

Таблица 3. Выходы асимметричных производных дипиррометена, полученных по методу Д'Алессо в работе [57] и значения ингибирующей активности в отношении лимфоцитов, вызванных Con A, и цитотоксичности.



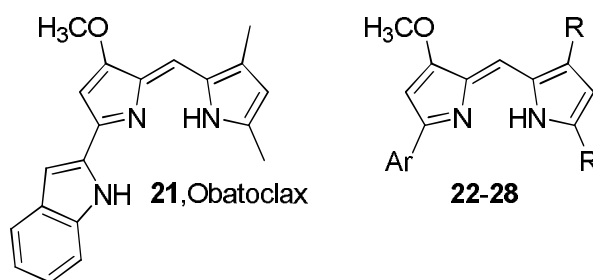
	R ₁	R ₂	R ₃	IC ₅₀ (нг/мл)	
				Con A	Цитотоксичность
52	1Н-пиррол-2-ил (UP)	OCH ₃	Ундецил	2.0±0.3	106±12
53	Фенил	OCH ₃	Ундецил	>1000	>1000
54	Этилкарбамоил	OCH ₃	Ундецил	>1000	>1000
55	5-метил-1Н-пиррол-2-ил	Бензилокси	СН ₃	4±1	77±13
56	1,2,4-триазол-1-ил	OCH ₃	Ундецил	>1000	>1000
57	5-ацетил-1Н-пиррол-1-ил	OCH ₃	Ундецил	100±22	>1000
58	Тиофен-2-ил	Бензилокси	Ундецил	>1000	>1000
59	1Н-индол-2-ил	OCH ₃	Ундецил	250±30	>1000
60	5-метокси-1Н-индол-2-ил	OCH ₃	Ундецил	130±30	>1000
61	5-хлоро-1Н-индол-2-ил	OCH ₃	Ундецил	>1000	>1000

Полученные данные показывают (таблица 3), что замена пиррола А на другое ароматическое кольцо (бензол – соединение **53**, тиофен - **58**) приводит к исчезновению активности; замена на фрагмент, содержащий атом азота в том же положении относительно дипиррометенового ядра, но не входящий в ароматическую систему (соединения **54**, **56**), также приводит к резкому падению активности. Эти данные показали, что наличие азотсодержащего

гетероцикла, сопряженного с дипиррометеном, является ключевым фактором сохранения иммунодепрессивного действия такого рода соединений.

По методу Д'Алессо был синтезирован широкий круг производных α -моноарилпроизводных дипиррометена и исследована их токсичность в отношении раковых клеток печени человека (PCL5) [58]. В качестве эффективного соединения был принят дипиррин **62**, называемый Obatoclax ($IC_{50} = 12.1 \pm 2.5 \mu M$) (таблица 4). Его аналоги **63-69** были получены с выходами 81-94%. Результаты испытаний показали, что замена диметилпиррольного кольца С на незамещенный пиррол в соединениях **66**, **67**, **68** не приводит к увеличению активности относительно **62**, а введение брома в 4 положение индола, соединенного с кольцом А (**69**) позволило достичь активности $IC_{50} = 6.3 \pm 2.1 \mu M$.

Таблица 4. Производные продигозина, синтезированные авторами [58], и их токсичность в отношении раковых клеток печени человека (PCL5).



	Ar	R	$IC_{50}, \mu M$		Ar	R	$IC_{50}, \mu M$
62 , Obatoclax		CH ₃	12.1±2.5	66		H	>40
63		CH ₃	>40	67		H	>40
64		CH ₃	>40	68		H	>40
65		CH ₃	28.4±1.2	69		H	6.3±2.1

Конформационное равновесие и транспорт анионов

Понимание структуры соединения и конформации, в которой оно находится, играет ключевую роль в установлении механизма биологической активности. Так, продигозин в растворе находится в виде двух конформеров **I** и **II** (рисунок 24), а преимущественное существование одной из форм обусловлено рН среды. Было получено соединение,

зафиксированное в одной конформации. Для этого методом замыкания алицикла с помощью реакции метатезиса авторы [59] осуществили полный синтез природного циклического нонилпродигозина **70** (R_1 и R_2 соединены алифатическим мостиком из 9 атомов углерода), для которого существование конформера **II** невозможно.

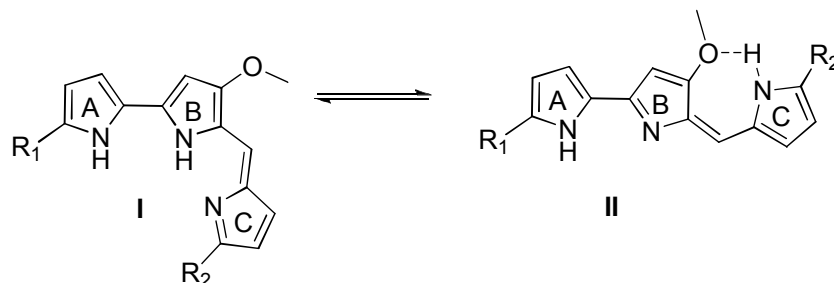
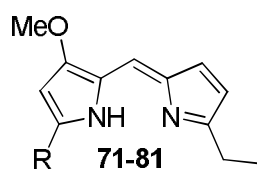


Рисунок 24. Конформационное равновесие молекулы продигозина.

Таблица 5. Производные дипиррометена, синтезированные по методу Д'Алесслио, значения их констант кислотности и токсичности по отношению к клеткам лейкемии человека HL-60.



	R	pK_a	IC₅₀, μM
44 , Prod		7.98±0.02	6.6
71	OMe	4.95±0.02	>25
72	1H-пиррол-2-ил	7.54±0.02	10.0
73	Фуран-2-ил	6.75±0.02	>25
74	Тиофен-2-ил	6.47±0.02	27.0
75	Фенил	7.05±0.02	25.8
76	4-(NMe ₂)фенил	7.99±0.02	>25
77	4-(OMe)фенил	7.41	>25
78	4-(CHO)фенил	6.53	18.0
79	4-(CN)фенил	6.45	9.2
80	4-(COMe)фенил	6.65	22.0
81	4-(SO ₂ Me)фенил	6.28	0.22

Позднее была выдвинута гипотеза, что механизм противораковой активности продигозина связан со способностью протонированных пирролил-дипирринов связывать хлорид-ионы и осуществлять их транспорт через клеточную мембрану, что по сути является переносом ионных пар H^+/Cl^- . Метод Д'Алесслио был использован авторами [60] для получения

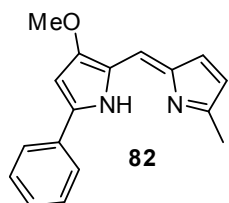
ряда производных дипиррометена, содержащих в положении 1 различные ароматические гетероциклы (варьирование кольца А) (таблица 5). Была исследована корреляция противораковых свойств (на клетках лейкемии человека HL-60) с величиной константы протонирования пирроленого фрагмента дипиррометена. Так, фуран- и тиофенпроизводные **73** и **74** не показали цитотоксичной активности при низких константах кислотности, что коррелирует с выдвинутым предположением. При этом для ряда фенильных производных **76-81** были обнаружены сравнимые с **44** константы кислотности, но активность этих веществ никак не коррелировала с этими величинами. Лишь *n*-циано- и *n*-метилсульфинилфенил дипиррометены **79** и **81** проявили противораковую активность.

Таким образом, кислотность атома азота не является достаточным условием для противоракового действия продигиозинов, а механизм действия производного **79**, в частности, отличается от механизма действия **44**,Prod. Также авторами опубликованы интересные исследования действия комплексов продигиозинов с медью в качестве металлонуклеаз [50], [51].

Более полное исследование транспорта анионов протонированными продигиозинами через клеточную мембрану опубликовано в статьях [49] и [61]. Для получения аналогов **44** была незначительно модифицирована синтетическая методика Д'Алессии: из дипирринона получали α -бромпроизводное дипиррометена взамен трифторметансульфонового, а затем вводили дипиррин в реакцию кросс-сочетания. Свойства полупродуктов ряда дипиррометена не были исследованы индивидуально. Для серии полученных арилокси-производных (в кольце В) методом спектрофотометрического титрования измерены константы кислотности и изучен транспорт ионных пар H^+/Cl^- и H^+/NO_3^- в липосомы из фосфатидилхолина яичного желтка (EYPC). Молекулы, содержащие донорные арильные заместители, показали большие величины констант кислотности ($pK_a = 7.2, 7.3$) и лучшие транспортные свойства, а потенциальными противораковыми свойствами (в отношении серии NCI60 раковых клеток человека) обладают все полученные в работе соединения.

В работе [62] по методу, описанному выше, был получен аналог продигиозина **82**, в котором пиррольное кольцо А заменено на некоординирующий заместитель. Целью исследования было получение данных о механизме фотоцитотоксичной активности продигиозина **44** в отношении клеток острого промиелоцитарного лейкоза HL-60 (ОПМЛ, ОПЛ), а также о возможности модификации кольца А. Данные о биологической активности **82** в сравнении с **44** приведены в таблице 6.

Таблица 6. Значения цитотоксичности $IC_{50}(\text{dark})$ и фотоцитотоксичности $IC_{50}(\text{light})$ соединений **44** и **82** в отношении клеток острого промиелоцитарного лейкоза HL-60.



	$IC_{50}(\text{dark}), \mu\text{M}$	$IC_{50}(\text{light}), \mu\text{M}$
44	6.6 ± 0.1	2.5 ± 0.2
82	>25	16.2 ± 0.2

Как видно из таблицы, замена пиррольного кольца на бензольное привело к повышению потенциала окисления соединения, так что даже после получасового воздействия светом на **82** продукты окисления не образовывались, в отличие от **44**. Тем не менее, образование катион-радикала из молекулы **82** после облучения в присутствии кислорода воздуха было зафиксировано с помощью тиогликолевой кислоты (рисунок 25).

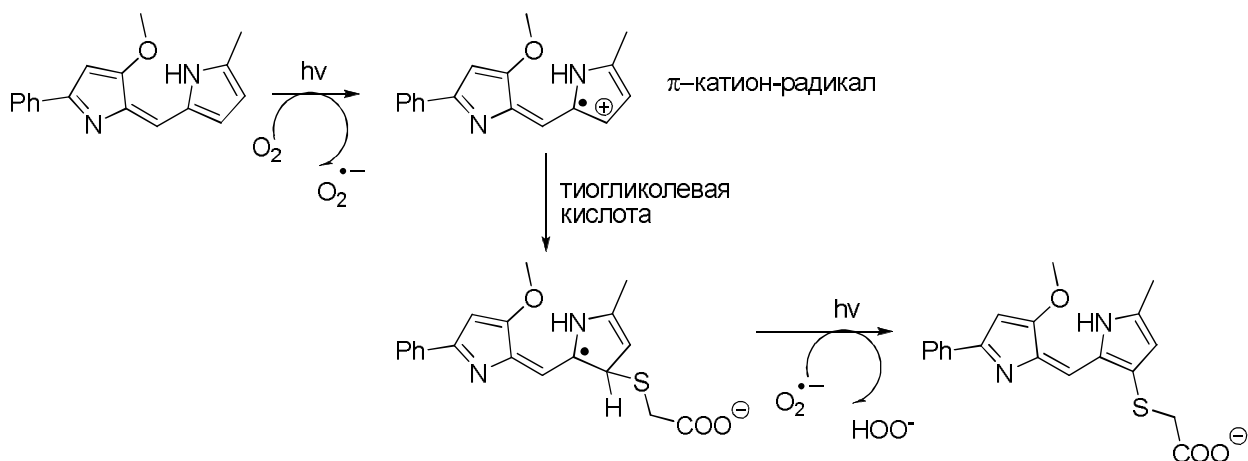


Рисунок 25. Схема улавливания катион-радикалов дипиррометена **82**, образующихся при облучении, с помощью тиогликолевой кислоты.

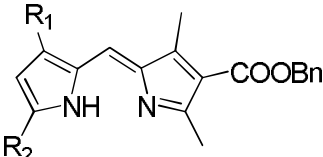
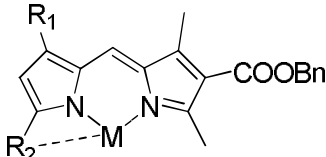
Полученные результаты фотоокисления свидетельствуют о значительном потенциале замещенных дипиррометенов как фотоцитотоксичных веществ.

Антималярийная активность Prod в отношении 3D7 *Plasmodium falciparum* известна с 60-х годов XX века [63]. В работе [64] был проведен анализ антималярийных свойств для широкого ряда аналогов продигиозина и их комплексов. Варьирование кольца A показало, что наличие пиррольного заместителя и незамещенный атом азота (NH) являются необходимыми условиями для проявления биологической активности. Синтетические аналоги продигиозинов были также исследованы на противомикробную активность [65]. Исследуемые соединения получали из соответствующих дипирринонов, которые превращали в трифлаты, а затем вводили в Pd^0 -катализируемые реакции кросс-сочетания.

Немаловажно, что были выделены не только производные дипиррометенов, но и их комплексы с Zn, Co(II), Sn(IV), BF_2 . Попытки получить октаэдрические комплексы с Fe(III), Co(III), In(III) не привели к желаемым продуктам, что легко объяснимо стерическими

затруднениями, создаваемыми α -заместителями дипирринового остова. Состав комплексов не отличался от ранее известных данных: для двухвалентных металлов – состава ML_2 , а олово координируется дополнительно пиррольным атомом азота кольца А. Биологическая активность металлокомплексов в целом ниже, чем их свободных лигандов (таблица 7). Исключение составляет соединение **87** с дибутил-оловом, для которого активность комплекса выше [64]. Авторы объяснили этот эффект наличием алифатических заместителей при атоме металла.

Таблица 7. Значения противомаларийной активности 1-арилпроизводных дипиррометена и их металлокомплексов.

	R ₁	R ₂	IC ₅₀ (лиганд), μM	Металл	IC ₅₀ (комплекс), μM
44 , Prod			11nM	-	-
83	OCH ₃	Пиррол-2-ил	0.9	-	-
84	OCH ₃	N-метил-пиррол-2-ил	5<IC ₅₀ <50	Zn	~50
85	OCH ₃	Фенил	5<IC ₅₀ <50	Zn	нет акт-ти
86	OCH ₃	Этил	5<IC ₅₀ <50	Zn	нет акт-ти
87	OCH ₃	Индол-2-ил	5.6	SnBu ₂	4.7
88	OCH ₃	Индол-2-ил		Zn	~50
89	CH ₃	Метил	4.7	Zn	нет акт-ти

Предложенный метод синтеза дипирринов, содержащих в α -положении хорошую уходящую группу (OTf или Br), открыл путь также для получения сенсорных молекул. Например, были синтезированы два асимметричных дипиррометена с рецепторными функциональными группами [5], а затем и их борные комплексы BODIPY **90** и **91** (рисунок 26). Производное **90**, содержащее терпиридиновый рецепторный фрагмент, показало селективность к ионам Zn²⁺. Добавление ионов Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺ приводило к батохромному смещению максимума испускания асимметричного BODIPY, что авторы объяснили увеличением стабильности возбужденного состояния при связывании ионов металла акцепторным пиридиновым фрагментом. Смещение максимума эмиссии при связывании цинка составило 28 нм (24 и 21 нм для ионов кадмия и ртути соответственно), а квантовый выход уменьшался.

Соотношение интенсивностей флуоресценции **90** с металлом/без него сохранялось в присутствии ряда катионов щелочных и переходных металлов, что говорит о селективности сенсорной молекулы по отношению к Zn(II).

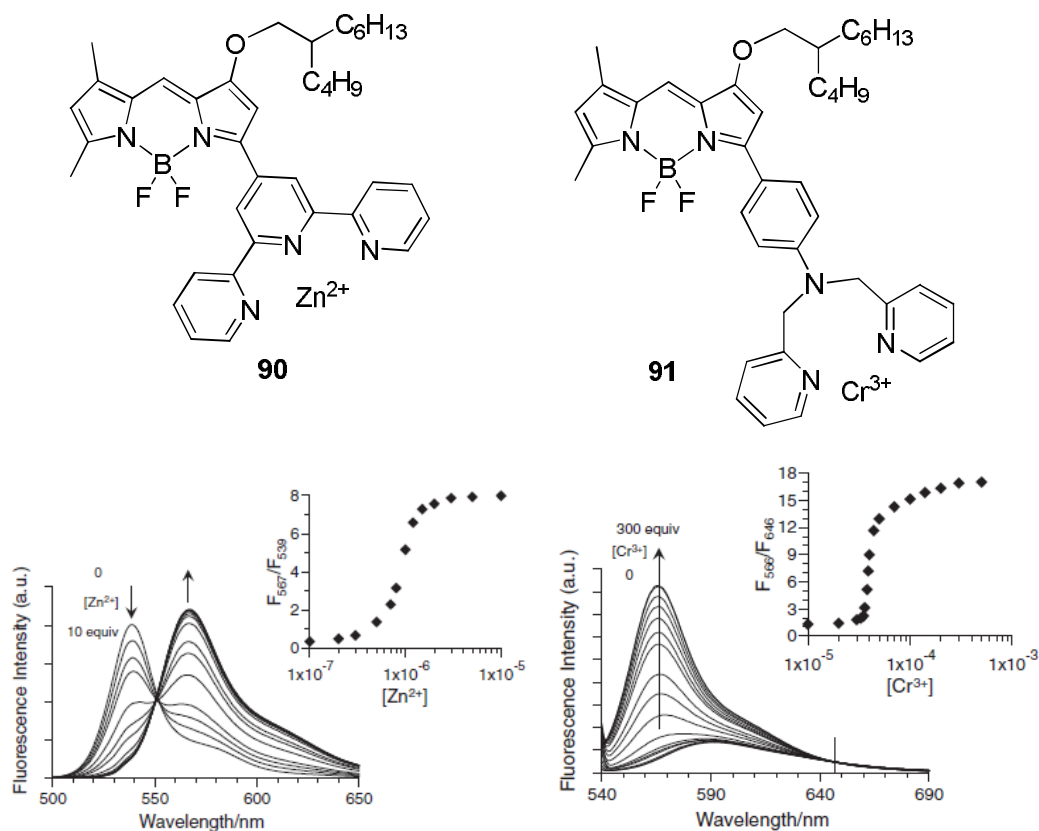


Рисунок 26. Изменения спектров флуоресценции при титровании сенсорных молекул **90** цинком и **91** хромом в смеси ацетонитрил-вода (9:1) [5].

При связывании ионов Cr^{3+} производным **91** с дипиколиламиновой группой происходил значительный (более 40 нм) гипсохромный сдвиг максимума и увеличение квантового выхода флуоресценции, связанные с внутримолекулярным переносом заряда (ICT). Добавление ионов Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} и Pb^{2+} приводило к сдвигу максимума флуоресценции только на 25 нм (для Hg^{2+} 30 нм), что позволило обнаружить Cr^{3+} в смеси катионов тяжелых металлов. Продолжение данного исследования заключалось в закреплении данных молекул на полимерной матрице для создания сенсоров на ионы металлов.

Таким образом, реакции электрофильного замещения в ядре дипирринов и их предшественников - дипиррометанов - позволяют варьировать периферийные заместители в положениях 1 и 9. Это открывает возможности получения важных аналогов природных соединений – продигенинов, сенсоров на ионы металлов и, в целом, соединений с ценными свойствами.

2.2.3. Нуклеофильное замещение

Примеры модификации дипириринов с помощью реакций нуклеофильного замещения известны, но немногочисленны [ссылки 191 и 1029 из [66]].

В качестве побочного продукта при получении *трис*-дипиририлата кобальта при проведении окисления соответствующего дипиirroметана DDQ и комплексообразования с пятикратным избытком гексанитрокобальтата натрия в метаноле (реакции последовательно проводились в одной колбе) было зафиксировано образование α -алкилоксипроизводных дипиририна **92** [67].

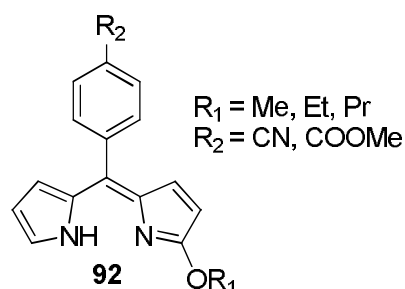


Рисунок 27. Структуры синтезированных в работе [67] 1-*O*-замещенных дипиirroметенов.

В ходе подбора условий синтеза для получения моно-метоксипроизводных дипиририновых молекул было отмечено, что для образования α -алкоксидипириринов (рисунок 27) необходимо присутствие гидрохинона и кислоты Льюиса – солей кобальта(III), железа(III) или марганца(II). Высоких выходов достичь не удалось. Механизм реакции не был однозначно установлен авторами, но, исходя из того что реакция идет в присутствии окислителя и одним из продуктов является водород, можно предположить радикальный механизм. В работе получены данные о кристаллической структуре метокси-дипиририна, синтезированы гомолептический комплекс цинка состава $M(L')_2$ и гетеролептический комплекс кобальта состава $ML(L')_2$, где L' – асимметричный α -метоксидипиририн.

Еще одна работа посвящена моно-замещенным по α -положению BODIPY [68]. В синтез вводили из моно-хлордипиirroметен, для которого был получен соответствующий борфторидный комплекс. В BODIPY через двухстадийную последовательность - нуклеофильное замещение атома хлора азидом натрия и далее присоединение ацетиленов в условиях реакции медькатализируемого циклоприсоединения (CuAAC) вводили фрагмент 1,2,3-триазола. Для получения исходного соединения хлорировали дипиirroметан 1 экв NCS при -78°C , затем окисляли в дипиirroметен *n*-хлоранилом.

2.3. Получение дипиррометенов из соответствующих BODIPY (деборилирование BODIPY)

Известно, что борные комплексы дипиррометенов обладают прекрасной химической и фотостабильностью, поэтому их модификация и выделение на любых стадиях превращений не вызывают сложностей [2]. Привлекательным выглядит синтез дипиррометенов из соответствующих BODIPY, в которых борфторидный фрагмент выступал бы в качестве защитной группы при модификации ядра дипиррина. На настоящий момент существует несколько успешных методик деборилирования.

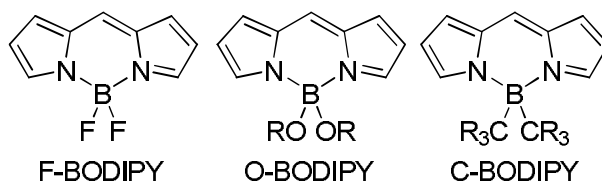


Рисунок 28. Структуры F-, O-, C-BODIPY.

Впервые это направление начали систематически исследовать Э.Томпсон с коллегами. В 2010 году они опубликовали метод деборилирования BODIPY для получения дипиррометенов [69]. Первое же упоминание о такой реакции было в работе [30] 2007 года, где описаны два асимметричных дипиррометена **19a,b**, выделенные действием раствора соляной кислоты в этаноле на α -амино- и α -ацетиамидоBODIPY. Авторы работы использовали эту реакцию лишь для доказательства промежуточных продуктов последовательных реакций, проводимых в одной колбе («one-pot»), другие субстраты в такую реакцию не вводились.

В своем исследовании авторы [69] отталкивались от предположений, что для уменьшения прочности связей B-N и последующего деборилирования бор-дипиррометенов можно использовать несколько подходов:

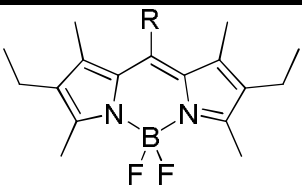
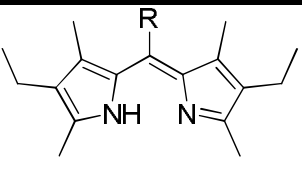
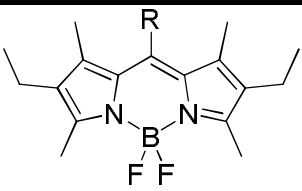
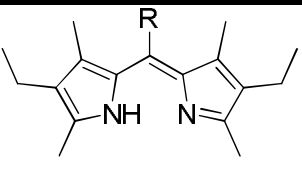
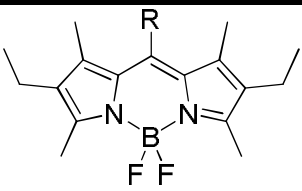
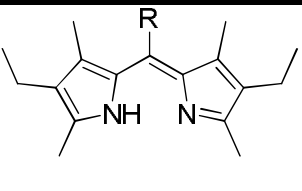
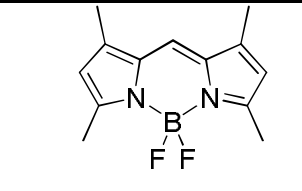
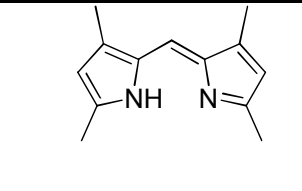
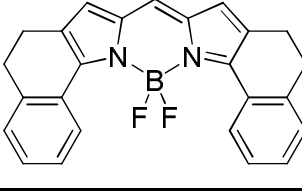
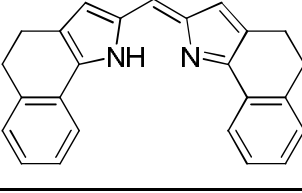
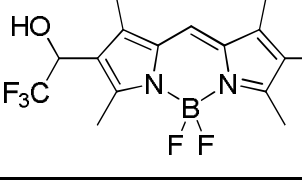
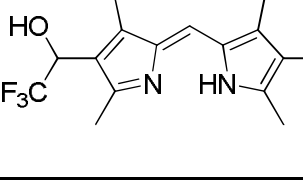
1. протонирование атомов азота дипиррометена и отделение BF_2 ;
2. нуклеофильная атака по атому бора, и разрыв связи B-N, как результат – получение дипирригато-аниона;
3. нуклеофильная атака в *мезо*-положение дипиррина, разрыв связи B-N с последующим элиминированием молекулы нуклеофила;
4. атака по атомам азота с элиминированием электрофила.

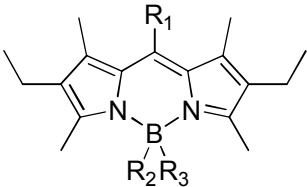
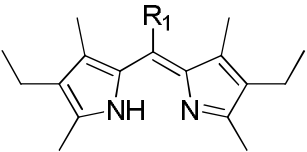
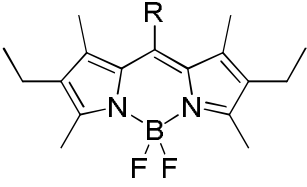
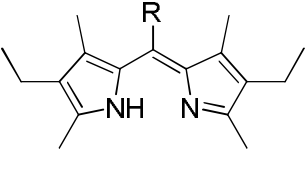
Борные комплексы дипиррометенов устойчивы к действию кислот, таким образом, первый подход реализуется, вероятно, только если с ядром BODIPY непосредственно связан заместитель, способный к протонированию [30]. В своих исследованиях Э.Томпсон с коллегами отталкивались от того, что связи B-O прочнее связей B-N. Известно, что в реакциях F-BODIPY с необъемными O-нуклеофилами образуются продукты замещения атомов фтора - O-BODIPY (рисунок 28) [70] [71], поэтому для деборилирования были выбраны *трет*-бутилат калия,

являющийся нуклеофилом в меньшей степени [69], и модельный борфторидный субстрат **93** с фенильным заместителем в *мезо*-положении, соответствующий которому *мезо*-фенил-1,3,7,9-тетраметил-2,8-диэтилдипиррин более стабилен, чем полностью алкилированные производные.

Полученные положительные результаты легли в основу серии экспериментов по деборилированию различных субстратов (таблица 8). В оптимизированных условиях – 6 экв *трет*-бутилата калия в *трет*-бутаноле, при микроволновом облучении смеси в печи мощностью 600 Вт в течение 40 мин при 92°C – получали соответствующие дипиррометены с высокими выходами получались из *мезо*-замещенных и незамещенных F-BODIPY. Деборилирования O-BODIPY (**99**, **100**) не происходило, зато в случае со смешанным F,O-BODIPY **101** дипиррометен был выделен с выходом 75%. Стерические факторы в этом процессе, как показывают результаты опытов, играют важную роль: замена *трет*-бутилата калия на менее объемный изо-пропилат натрия привела к образованию O-BODIPY с выходом 47% и лишь следовых количеств дипиррометена; субстрат **102**, содержащий объемные C-заместители у атома бора (метилы), не вступал в реакцию деборилирования. Природа и размер групп в *мезо*-положении на протекание процесса не влияют.

Таблица 8. Результаты микроволнового деборилирования ряда BODIPY (6 экв *t*BuOK, *t*BuOH, 92°C, 600 Вт, 40 мин) [69].

Исходный BODIPY	Продукт	Заместители	Выход, %
93 		R = Ph	91
94 		R = 4-(CF ₃)C ₆ H ₅	90
95 		R = H	90
96 			86
97 			51
98 			93

99		$R_1 = \text{Ph}, R_2 = 0$	0
		$R_3 = \text{OCH}_3$	
100		$R_1 = \text{H}, R_2 = 0$	0
		$R_3 = \text{OCH}_3$	
101		$R_1 = \text{H}, R_2 = \text{F},$	75
		$R_3 = \text{OCH}_3$	
102		$R_1 = \text{H}, R_2 = 0$	
		$R_3 = \text{CH}_3$	
103		$R = \text{бензил}$	88
104		$R = \text{CH}_3$	85

Затем в реакцию были введены полностью алкилированный *мезо*-фенил-BODIPY **93** и его *мезо*-незамещенный аналог **95** в специально подготовленном реакторе. Следует отметить, что в приборе, разработанном для проведения серии экспериментов, мощность микроволнового излучения составляла 300 Вт вместо 600 Вт в печи, так что температура проведения некоторых реакций была увеличена до 140°C.

Условия процесса оптимизировали по различным параметрам [72]. Так, в опытах с *мезо*-незамещенным BODIPY **95** было показано, что:

- Влияние катиона в основании *t*BuOM показало следующую зависимость на протекание деборилирования: $M = \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$, т.е. деборилирование идет лучше при использовании *трет*-бутилата калия.
- Влияние объемных свойств алкокси-заместителя оказалось принципиальным для протекания деборилирования: с *трет*-бутиллатом калия реакция приводит к целевому дипиррометену, а применение вторичного *изо*-пропилата калия – к получению O-BODIPY через нуклеофильное замещение атомов фтора, с метилатом натрия образуются F,O- и O-BODIPY.
- Варьирование количества *трет*-бутилата калия (от 8 до 1 экв) однозначно позволило остановиться на оптимальных 6 экв. Так, при введении 1-4 экв деборилирующего агента побочно в реакции образовывался флуоресцентный продукт **105** (не более 4%) (рисунок 29). Это свидетельствует о протекающем процессе нуклеофильной атаки по атому бора, последовательной замене одного из фторов на *трет*-бутокси группу и элиминированию атома бора при попытке введения второго объемного остатка спирта (рисунок 30).

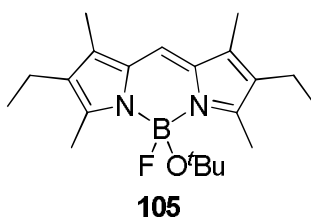


Рисунок 29. Структура флуоресцентного соединения, полученного при действии *трет*-бутилата калия на F-BODIPY **95**.

- Значительное влияние оказало соотношение воды и *трет*-бутанола, а также время синтеза. Показано, что при температуре 140°C наибольший выход достигается при добавлении 1% воды в *трет*-бутанол, при этом реакция протекает с выходом выше 95% за первые 5 мин. При наличии избытка воды деборилирование не проходит.

- Влияние используемой щелочи: данные аналогичны полученным для *трет*-бутиловых солей: K>Na>Li.

На основе *мезо*-фенил производного **93** проведены следующие опыты:

- Наличие 20-50 экв воды в реакционной смеси приводило к максимальным выходам дипиррометена. В связи с этим была пересмотрена методика проведения: вместо трет-бутилата калия решено было использовать необходимое количество KOH в трет-бутаноле для формирования деборилирующего агента *in situ*. Попытка оказалась успешной, образование трет-бутилата калия было доказано после проведения аналогичной реакции со щелочью в ДМСО, где целевого продукта обнаружено не было.

- При добавлении в реакцию от 3 до 10 экв щелочи при температурах 92°C и 140°C оптимальным количеством оказалось 6 экв.

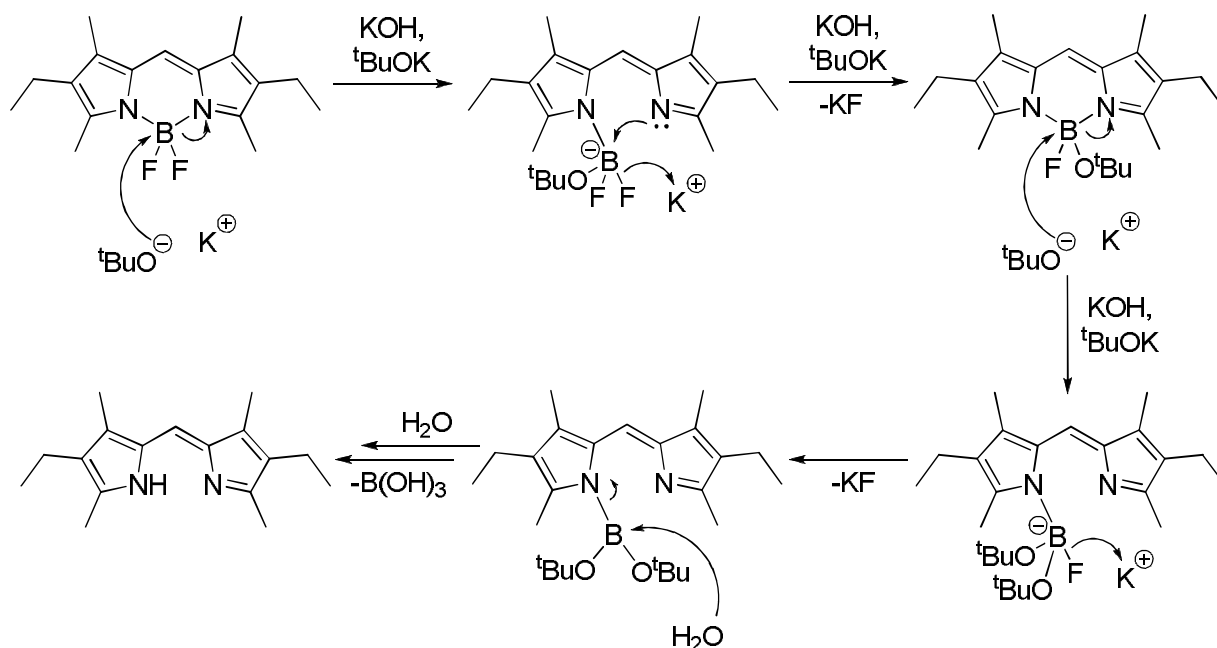


Рисунок 30. Предполагаемый механизм деборилирования F-BODIPY *трет*-бутилатом калия в присутствии KOH и воды [72].

Проведенный разносторонний анализ условий проведения реакции и полученных продуктов не только позволил подобрать наилучшие условия для получения различных симметричных и несимметричных дипиррометенов из их борных комплексов, но и предположить механизм процесса (рисунок 30).

Исследования научной группы Э.Томпсон в выбранном направлении были продолжены, но в основу легла идея активации связи В-Ф для замещения F на гидроксид-ион, т.к. известно, что дигидрокси-BODIPY нестабильны и разлагаются на соответствующий дипиррометен и борную кислоту [73]. Было установлено, что при взаимодействии F-BODIPY с кислотами Льюиса BCl_3 и BBr_3 образуются соответствующие Cl- и Br-BODIPY, а при последующей обработке 3 экв воды – гидрохлорид и гидробромид дипиррометена соответственно. Активация связи кислотой BF_3 была изучена методами ЯМР. Так, в спектре ЯМР ^{11}B продукта взаимодействия 1 экв F-BODIPY с 1 экв эфира бора наблюдается уширенный синглет (без спин-спинового взаимодействия атомов бора и фтора) вместо явно выраженного триплета фрагмента BF_2 молекулы BODIPY, а в спектре ЯМР ^{19}F вместо квартета наблюдается уширенный синглет низкой интенсивности, что свидетельствует об обмене атомов фтора между растворенным BF_3 и BODIPY.

Такой метод деборилирования плохо работает для *мезо*-фенильных производных, при этом наличие избытка воды (более 3 экв) приводит к исходному F-BODIPY.

В работе [73] также впервые выделены с количественными выходами соли дипиррометенов с противоионом BF_4^- , строение их подтверждено методом РСА (рисунок 31). Показано, что со временем на воздухе соль в микрокристаллической форме разрушается с потерей противоиона BF_4^- . В растворе же легко происходит обмен противоиона BF_4^- на Br^- .

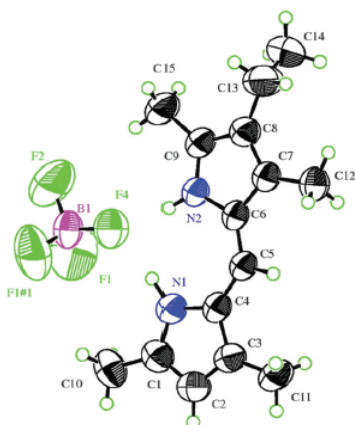


Рисунок 31. Данные РСА впервые выделенной соли 1,3,7,9-тетраметил-2-этилдипиррометена с противоионом BF_4^- [73].

Другая реакция деборилирования с получением дипиррометанов была обнаружена при использовании микроволнового излучения при переэтерификации *мезо*-(4-

метоксикарбонил)фенил-BODIPY **106** (рисунок 32). В ходе этого превращения образовывался продукт деборилирования-восстановления - *мезо*-(4-(2-гидроксиэтокси)карбонил)дипиррометан **107**[74]:

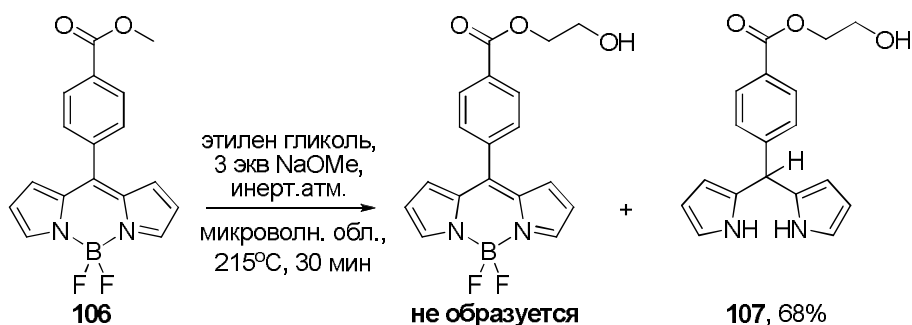
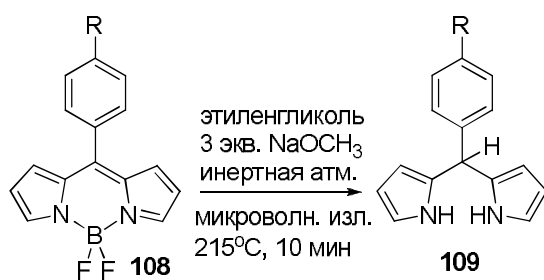


Рисунок 32. Реакция переэтерификации бор-дипиррина **106**, в результате которой происходит деборилирование и восстановление **106** до соответствующего дипиррометана.

Варьирование условий подтвердило, что использование 3 экв метилата натрия, этиленгликоля в качестве растворителя и микроволнового облучения смеси в течение 10 мин при 215°C приводит к высоким выходам соответствующих дипиррометанов из F-BODIPY. Также высокие выходы получены при проведении реакции в других полярных растворителях: бензиловом спирте, 4-метоксибензиловом спирте, 2-метоксиэтаноле. Авторы показали, что метод не применим для *мезо*-незамещенных производных, а для *мезо*-арильных F-BODIPY с донорными и акцепторными заместителями в 4 положении фенильного кольца выходы разнятся.

Таблица 9. Реакция деборилирования-восстановления F-BODIPY и выходы продуктов ряда 5-арилдипиррометана.



Дипиррометан	R	Выход, %
109a	H	68
109b	COOCH ₃	68
109c	CF ₃	53
109d	CH ₃	63
109e	OCH ₃	76
109f	Br	61
109g	N(CH ₃) ₂	47
109h	NO ₂	0 (разлагается)

Аналогичная реакция в отсутствие микроволнового излучения, но при кипячении с *трет*-бутилатом калия в этиленгликоле в инертной атмосфере позволил деборилировать модифицированные BODIPY до соответствующих дипиррометанов с сохранением пиррольных заместителей в α -положения, введенных в реакции нуклеофильного замещения (таблица 9) [75]. При наличии незамещенного хлора в составе BODIPY в условиях деборилирования происходило нуклеофильное замещение этиленгликолем. Таким образом, авторами была предложена не только методика региоселективного введения пиррольных групп в 3,5-положения BODIPY путем нуклеофильного замещения атомов хлора, но и получения асимметричных дипирринов.

Также разработана методика деборилирования *мезо*-арил-F-BODIPY **108** с использованием кислот Льюиса, отличных от BF_4 [76]. Активность в метаноле показали AlCl_3 , TiCl_4 , $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, ZrCl_4 , а также SnCl_4 . При использовании SnCl_4 реакция идет дольше, чем с другими кислотами Льюиса, и для последующих опытов авторы выбрали ZrCl_4 . В результате были получены *мезо*-арилзамещенные дипиррометены и продигиозины различного строения. Предложенная методика не дала положительных результатов для деборилирования *мезо*-H- и *мезо*- CH_3 -BODIPY.

Деборилирование, таким образом, является удобным методом для получения пирролил-дипиррометенов [72, 76], макроциклических молекул тетраарил-5,15-диазапориринов [77] и некоторых дипиррометанов [74] из устойчивых и легко поддающихся модификации борных комплексов BODIPY. Разработка методик деборилирования является актуальной задачей для развития синтеза хромофоров различного назначения.

2.4. Модификация дипиррометанов и BODIPY серосодержащими заместителями

Среди флуоресцентных красителей производные 4,4-дифторо-4-бор-3а,4а-диаза-*s*-индацена (рисунок 33), более известного как BODIPY [78], являются одними из самых перспективных для создания биологических маркеров, фотовольтаических устройств и различных сенсоров, а также в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии (ФДТ). Это обусловлено ценными свойствами этого класса соединений: высокой фото- и химической стабильностью, высокими коэффициентами молярного погашения и квантовыми выходами флуоресценции, незначительным выходом образования триплетного состояния, наличием максимумов поглощения и эмиссии в видимой области, легкостью химической модификации. Более того, оптические свойства BODIPY можно направленно изменять путем введения функциональных групп [79]. Данный раздел обзора литературы освещает пути введения заместителей в BODIPY, в которых атом серы находится в непосредственной

близости с ядром красителя, а также влияние введенного заместителя (или аннелированного фрагмента) на свойства получаемых соединений.

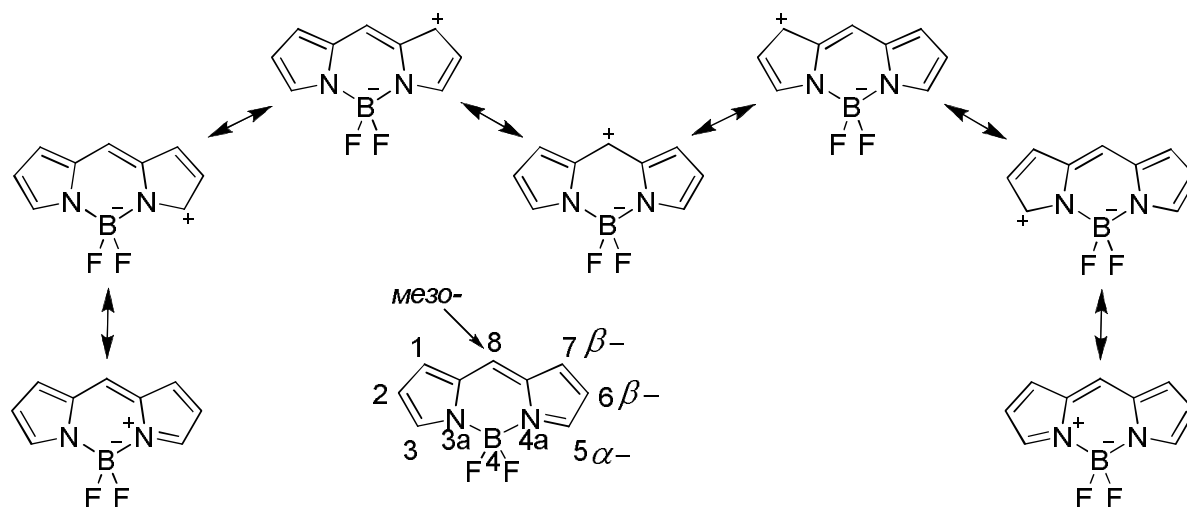


Рисунок 33. Общая структура BODIPY с нумерацией возможных положений заместителей, мезомерные формы BODIPY с указанием формальных зарядов.

2.4.1. Модификация серосодержащими заместителями предшественников BODIPY

Одним из путей введения серосодержащих заместителей является модификация исходных пирролов, используемых в реакции получения дипиррометанов - восстановленных предшественников дипиррометанов (рисунок 34).

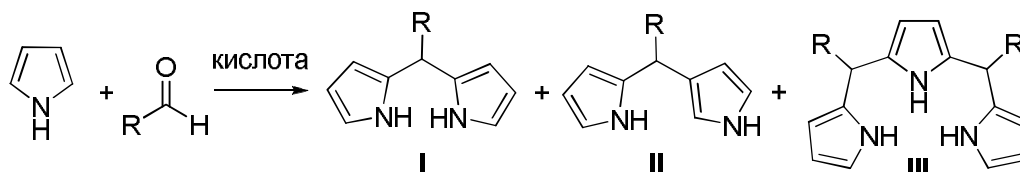


Рисунок 34. Схема реакции кислотно-катализируемой конденсации пиррола и альдегида с основными продуктами.

Первый пример получения S-замещенного дипиррометана из модифицированного пиррола был рассмотрен в статье Линдси с сотр. Авторы предложили блокировать протекание побочных процессов при конденсации через введение S-алкильной защитной группы в α -положение исходного пиррола [80]. В ходе синтеза дипиррометанов **I** образуются побочно различные олигопирролы **III** и продукт конденсации со второй молекулой пиррола по 3-му положению – «N-перепутанный» (N-confused) дипиррометан **II** (рисунок 34). Было показано, что введение алкилтиольной группы во 2 положение пиррола помимо очевидного препятствия образованию олигомеров, также предотвращает образование соединения **II** из-за уменьшения электронной плотности на атоме углерода в 3 положении.

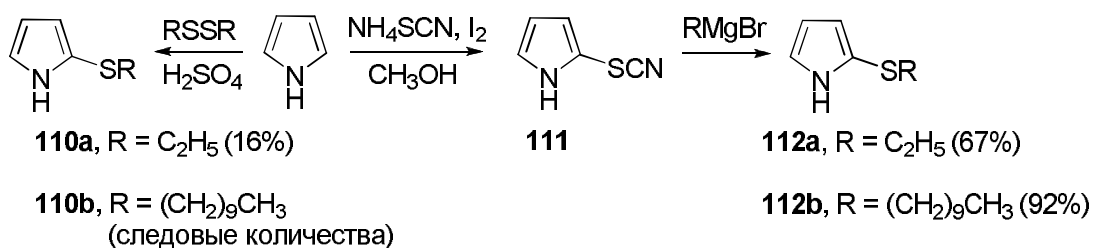


Рисунок 35. Реакции получения защищенных по 2 положению тиоалкильными группами пирролов.

Целевой продукт - дипиррометан - синтезировали конденсацией модифицированного пиррола с соответствующим альдегидом с использованием InCl₃ в качестве кислотного катализатора (рисунок 35) [80]. Затем защиту снимали путем гидродесульфуризации на никеле Ренея. Выходы продуктов реакции представлены в таблице 10.

Таблица 10. Выходы дипиррометанов по реакции конденсации из защищенных по 2 положению тиоалкильными группами пирролов.

Соединение	Мезо-заместитель	Выход, %
109a	C ₆ H ₅	66
113	H	48
114	мезитил (- <i>o,o,n</i> -триметилфенил)	66
33	C ₆ F ₅	58
109e	<i>n</i> -C ₆ H ₄ -OCH ₃	38
115	C ₅ H ₁₁	53
116	(1- <i>n</i> -гексил)гептил	63

Достоинства такого подхода очевидны, так как показано, что введение донорного фрагмента дезактивирует молекулу пиррола как нуклеофильного компонента в реакции конденсации. Несмотря на обозначенные преимущества, введение защитных групп в пиррол значительно увеличивает количество стадий синтеза. Использование метода может быть оправдано для получения дипиррометана без побочных продуктов, а для более устойчивых BODIPY существуют гораздо менее трудоемкие методы введения тиазаместителей.

Введение серосодержащих фрагментов в периферию дипирринового ядра BODIPY может быть осуществлено тиено-аннелированием исходных пирролов. Серия работ на эту тему опубликована после первого синтеза подобных производных в статье [81]. Исходные аннелированные тиофеном и фураном пирролы типа **117** получают при взаимодействии соответствующего 2-формилтиофена или 2-формилфурана с этиловым эфиром азидоуксусной кислоты в этаноле (рисунок 36). Полученные в результате конденсации и взаимодействия дипиррина с эфиром трехфтористого бора молекулы BODIPY с расширенной π-системой **119** имеют спектр поглощения с максимумом нетипичной для F-BODIPY формы в области 720-

760 нм и Стоксов сдвиг составляет порядка 50-60 нм в хлороформе (в полярном ТГФ разница между максимумами поглощения и флуоресценции меньше – 10-25 нм).

При введении брома во 2 положение аннелированного тиофена в **119** и последующей замене его в реакциях кросс-сочетания или нуклеофильного замещения происходит дальнейшее расширение π -системы красителя [82]. Длина волны максимума в спектре поглощения может быть смещена в область 800-850 нм, а флуоресценции – практически до 900 нм. Наличие устойчивой флуоресценции с достаточно узким пиком испускания позволяет использовать такие соединения в качестве красителей для биомедицинского применения. В зависимости от наличия тяжелого атома – брома – квантовый выход процесса образования синглетного кислорода значительно изменяется. Полученные соединения, как указывают авторы, можно использовать для получения диад красителей, один из которых будет использован в качестве флуоресцентной метки, а другой – в качестве фотосенсибилизатора ФДТ.

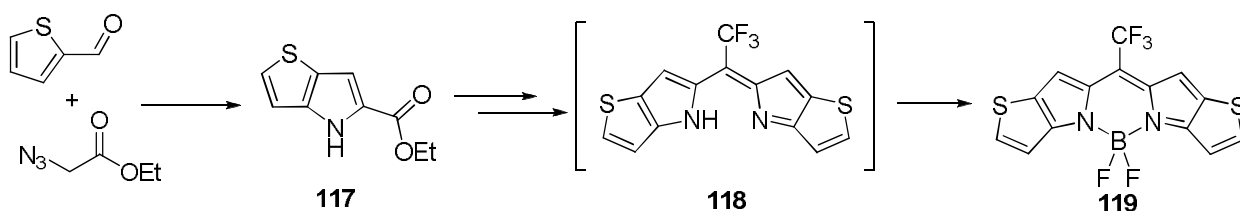


Рисунок 36. Схема синтеза тиено-аннелированных BODIPY.

Перспективы использования тиено-аннелированных BODIPY в качестве биологических маркеров (меток) [83] и фотовольтаических устройств [84] представляли интерес для исследователей в последние годы.

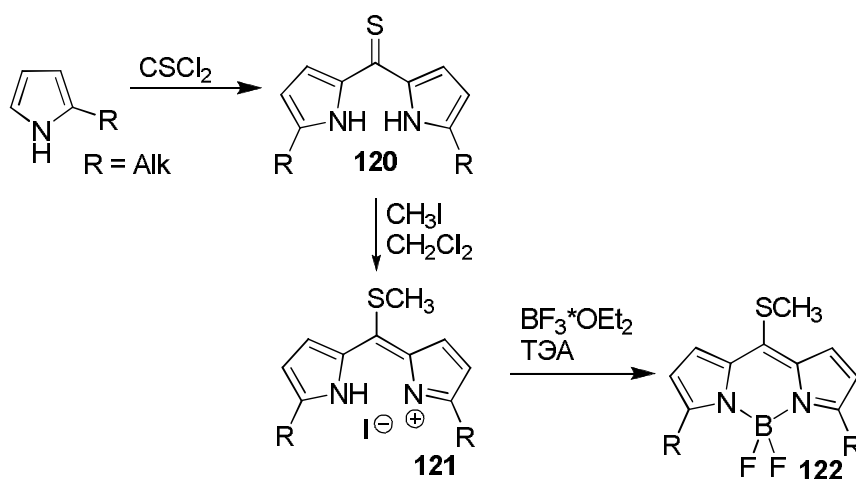


Рисунок 37. Синтез 8-метилтиаBODIPY из 2-алкилзамещенных пирролов [85].

Интересным подходом к введению серы является взаимодействие пирролов с тиофосгеном. (рисунок 37). Молекула дипирролил тиокетона **120** является основой для введения метилтиазаместителя в *мезо*-положение. При взаимодействии **120** с метилиодидом образуется дипиррин с хорошей уходящей группой **121**, что открывает возможность

значительной модификации периферии молекулы полученного из него F-BODIPY **122** нуклеофильными агентами. [85].

2.4.2. Модификация остова BODIPY

Наиболее целесообразной является модификация уже готового устойчивого хромофорного ядра BODIPY. Такие методы дают достаточно высокие выходы и редко сопровождаются разрушением самой молекулы.

В литературе описано многообразие методов модификации F-BODIPY по α -, β -, *мезо*-положениям и, непосредственно, по атому бора [86].

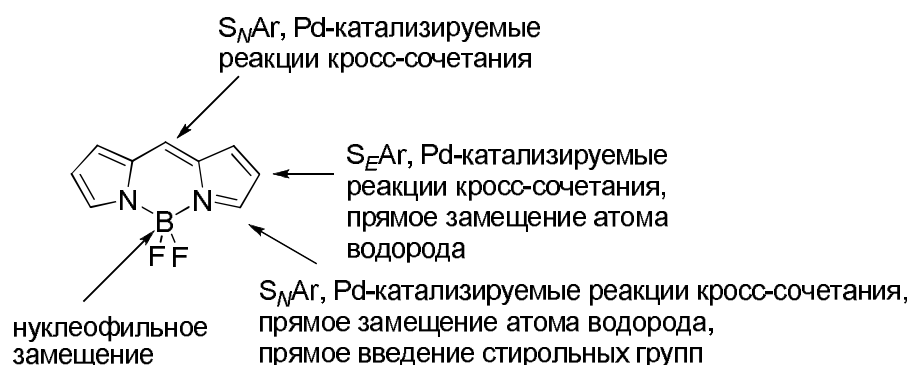


Рисунок 38. Возможные пути модификации молекулы BODIPY.

Однако, далеко не все представленные методы (рисунок 38) подходят для введения серосодержащих заместителей. Например, предложенные реакции кросс-сочетания не могут быть использованы для этих целей. Алкилтиазаместители в этом случае, как и в некоторых реакциях нуклеофильного замещения, выступают в качестве уходящей группы.

Так, в работе [87] авторы использовали метилтиа группу в *мезо*-положении для введения гетероатомов N, O и P согласно схеме на рисунке 39, а введение тиазаместителя в исходное соединение осуществляли по приведенной выше методике [85] с помощью конденсации дипиррометена на тиофосгене. На примере хромофоров, полученных этим способом, была продемонстрирована возможность направленного изменения эмиссии получаемого вещества в широком диапазоне видимой области (свечение от синего до оранжевого) при помощи варьирования гетероатома в *мезо*-положении. При введении различных гетероатомов в *мезо*-положение максимум поглощения смещается гипсохромно по отношению к незамещенному BODIPY (в порядке $Nu = NHCH_3 < OCH_3 < SCH_3 < \text{незамещенный}$, причем разница между 8-метилтиаBODIPY **122** ($R = H$) и незамещенным аналогом составляет лишь 15 нм) в ряду 1,9-незамещенных BODIPY [87]. Потенциал восстановления соединений при введении донорных $-OCH_3$ и $-NHCH_3$ групп смещается в более катодную область, при том что потенциалы окисления отличаются слабо. Для 1,9-диметилBODIPY (**122**, $R = CH_3$) введение метилтиозаместителя приводит к небольшому батохромному сдвигу максимума поглощения,

для O- и N-производных он смещен гипсохромно. Экспериментальные данные и данные квантово-химических расчетов однозначно подтверждают увеличение разницы в энергиях ВЗМО-НСМО за счет повышения энергии НСМО при увеличении акцепторных свойств мезо-заместителя.

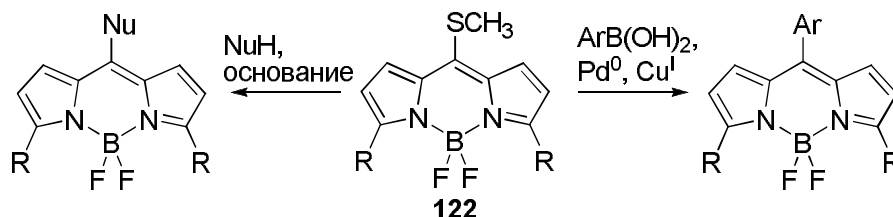


Рисунок 39. Модификация 8-метилтиаBODIPY по мезо-положению.

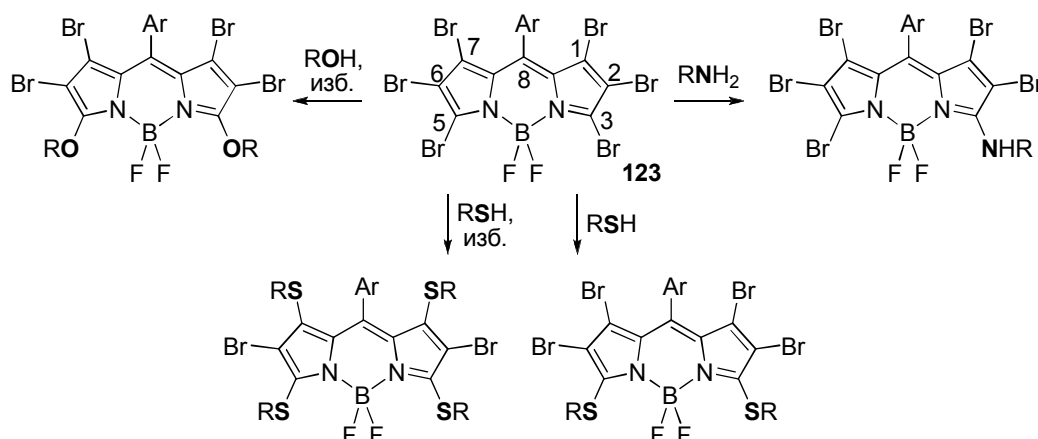


Рисунок 40. Последовательное нуклеофильное замещение атомов брома в молекуле BODIPY.

В работе [88] было проведено более глубокое исследование нуклеофильного замещения в 3, 5 и 1, 7 положения при помощи O-, N-, и S-нуклеофилов. В реакцию вводили полностью бромированный мезо-фенил-BODIPY **123**, варьируя время, температуру, избыток нуклеофила в реакции. В результате удалось выделить только моно-, ди- и тетра-замещенные продукты (рисунок 40). Установлено, что замещение идет сначала в 3 и 5 положения, затем в 1 и 7. По 2 и 6 положениям реакция замещения не протекает. Рассмотрение мезомерных структур для молекулы BODIPY показывает, что, в отличие от остальных положений, на атомах 2 и 6 отсутствует формальный положительный заряд (рисунок 33). Это подтверждается также данными квантово-химических расчетов.

Следует отметить также реакции электрофильного замещения, в результате которых серосодержащие группы вводят в состав бор-дипиррометенов. С целью увеличения растворимости красителей ряда BODIPY типа **124** в воде для дальнейшего их использования в биомедицинских исследованиях авторы работы [83] применили хлорсульфоновую кислоту для введения сульфогрупп в положения 2 и 6 (рисунок 41). Кроме того, в положения 2 и 6 BODIPY можно также ввести одну или две метилтиа-группы с помощью POCl_3 в ДМСО [89].

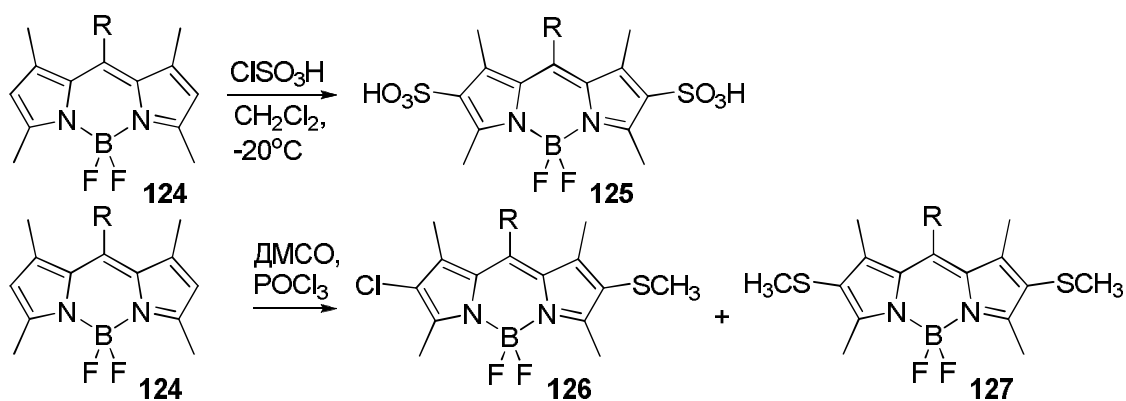


Рисунок 41. Введение заместителей во 2 и 6 положения BODIPY по реакции электрофильного замещения.

В 2015 году [90] была впервые опубликована реакция введения фенилтиа групп в 3 и 5 положения BODIPY в мягких условиях при кипячении в ТГФ (рисунок 42).

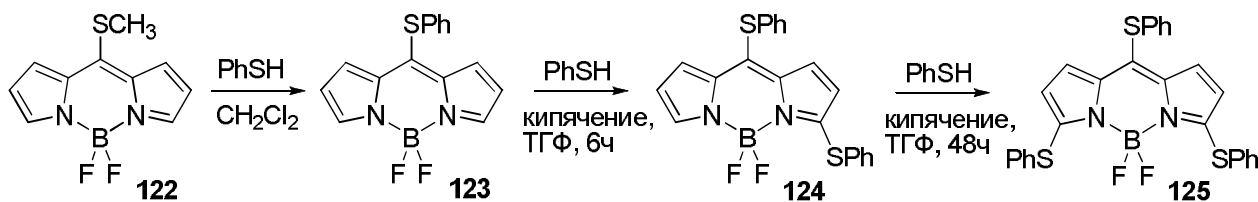


Рисунок 42. Последовательное нуклеофильное замещение в 8, 3 и 5 положения 8-метилтиаBODIPY 122.

Механизм, по которому протекает реакция, до конца не установлен, но авторы отмечают, что:

- если реакцию проводить сразу в ТГФ, то продукт замещения по 3 положению образуется параллельно с продуктом замещения по *мезо*-положению;
- замещение по 3 и 5 положениям не идет при доступе кислорода воздуха;
- алкилтиолы не дают продуктов полизамещения.

Наиболее часто используемым методом введения серосодержащих заместителей в α -, β -, *мезо*-положения является нуклеофильное замещение атомов галогенов [86, 91-96, 88]. Обычно реакция проводится в ацетонитриле в присутствии триэтиламина в качестве основания. Исключением является замещение по *мезо*-положению: в качестве основания используют карбонат калия, тогда синтез проводят в ТГФ или хлористом метиле [95] или алкоголяте натрия и соответствующий спирт [96]. В результате при введении атомов серы в периферию молекулы происходит bathochromic shift максимума поглощения относительно исходного содержащего галоген (акцептор) или водород F-BODIPY, что связано с увеличением энергии ВЗМО и, как следствие, уменьшением величины запрещенной зоны, что неоднократно подтверждено квантово-химическими расчетами.

2.4.3. Примеры использования производных BODIPY с периферийными тиазаместителями в качестве сенсоров

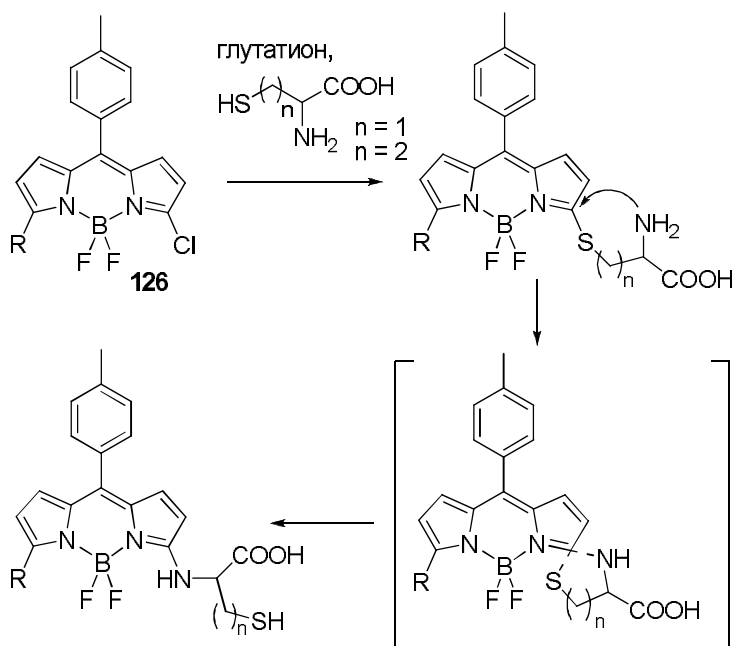


Рисунок 43. Реакции замещения, протекающие при детектировании глутатиона сенсорной молекулой **126** в смеси с цистеином/гомоцистеином.

В качестве примера применения реакции можно привести исследование [6]. Авторы предложили метод селективного обнаружения глутатиона в присутствии цистеина/гомоцистеина с помощью 3-хлорBODIPY **126**. При его добавлении к смеси перечисленных веществ происходит быстрая реакция нуклеофильного замещения хлора тиольной группой любой из молекул. Затем тиазаместитель вытесняется более сильным нуклеофилом - первичным амином (рисунок 43) цистеина/гомоцистеина, но не глутатиона. Значительные различия в оптических свойствах полученных соединений позволяют детектировать глутатион в смеси.

Применение 8-метилтиаBODIPY **122** продемонстрировано в работе [97]. Было предложено использовать данное соединение в качестве сенсора на ионы Hg^{2+} (рисунок 44). После координации катиона по атому серы тиазаместитель становится более хорошей уходящей группой и легко замещается атомом кислорода гидроксид-иона. Значительная разница в оптических свойствах и легкость протекания реакция позволяют обнаруживать до 1ppb (миллиардная доля) ртути.

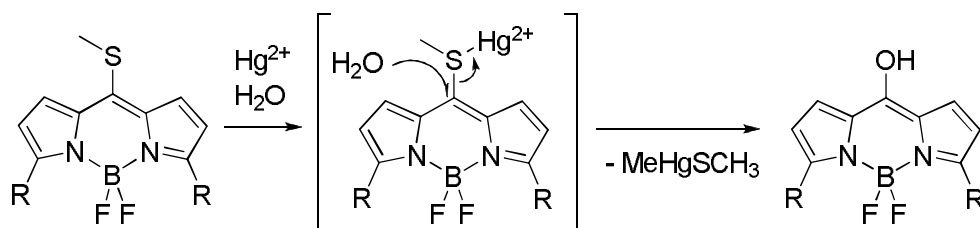


Рисунок 44. Принципиальные реакции, протекающие при флуоресцентном определении ионов ртути с помощью 8-метилтиаBODIPY **122**.

Представленные в обзоре литературы способы получения бор-дипиррометеновых красителей с серосодержащими заместителями отражают различные подходы как с точки зрения ретросинтетического анализа (введение серы на разных этапах построения молекулы), так и с точки зрения механизма реакции и типа реагента. Область применения таких соединений – красители с широким диапазоном поглощения вплоть до ближней ИК-области спектра и сенсоры. Свойства последних определяются высокой реакционной способностью серосодержащих групп.

* * *

Таким образом, в первой части обзора отражены способы получения асимметрично замещенных дипиррометенов, способных выступать в роли сенсоров, компонентов фотовольтаических устройств и применяемых для синтеза азакорролов и порфиринов. Методы модификации, связанные с электрофильным замещением и реакциями кросс-сочетания, представлены в литературе, в то время как нуклеофильное замещение практически нет. Тем не менее, простота метода и широкая вариативность фрагментов, которые можно вводить в периферию хромофорного ядра, легли в основу настоящего исследования реакции нуклеофильного замещения в ядре 1,9-дихлордипиррометенов.

Первые полученные результаты по замещению N-нуклеофилами показали, что замещение идет селективно по одному из атомов хлора, в то время как введение S-нуклеофилов протекало легче и по обоим атомам галогена. В связи с этим метод замещения S-нуклеофилами был выбран для получения функционализированных производных, содержащих фрагменты тиофенов. Во второй части обзора литературы подробно рассмотрены данные о влиянии атомов серы в периферии ядра на свойства дипиррометенов и их борных комплексов BODIPY.

3. Обсуждение результатов

Известные пути получения замещенных дипиррометенов в форме свободного основания заключаются, в подавляющем большинстве примеров, в конденсации замещенных пирролов, отраженные в обзоре литературы примеры подтверждают эту тенденцию. Модификация готового дипирринового ядра практически не отражена в работах, а основное внимание обращено к синтезу бор-дипирринов, BODIPY. Для модификации последних используют реакции электрофильного замещения, прямого N-замещения, Pd-катализируемые реакции кросс-сочетания, реакции нуклеофильного замещения атомов галогенов и др. [98, 99, 86]. Использование модификации BODIPY как стадии синтеза соответствующих модифицированных дипирринов открыло бы широкие горизонты для исследователей, но в настоящее время недостаточно методик деборилирования BODIPY (см. раздел 2.3 Обзора литературы). Наибольшие трудности в извлечении фрагмента BF₂ возникают для соединений, содержащих группы, являющиеся основаниями Льюиса, которые не выдерживают условий реакции деборилирования. В связи с этим, исследование путей модификации готовых дипиррометенов является актуальной задачей.

Примеров модификации галогенсодержащих дипирринов нуклеофильными агентами всего несколько [ссылки 191 и 1029 из [66]], в то время как замещение в галогенсодержащих BODIPY описано как метод впервые в 2006 году [91], и используется для получения производных с заданными свойствами [93, 7, 100] и др. В настоящей работе мы решили исследовать реакцию нуклеофильного замещения применительно к свободным дипирринам. Особенности этих соединений являются их амфотерные свойства и меньшая электрофильность по сравнению с BODIPY.

Таким образом, первая часть работы посвящена реакции нуклеофильного замещения в 1,9-дихлордипиррометенах тиолами. Мы показали, что с S-нуклеофилами протекает исчерпывающее замещение атомов хлора, что было использовано для получения дипирринов с редокс-активными тиофенсодержащими заместителями и BODIPY на их основе. Помимо достоверного установления структуры соединений, приведены результаты исследований их оптических свойств.

Вторая часть работы включает в себя синтез новых цинковых и никелевых комплексов 1,9-замещенных дипирринов и анализ полученных структурных данных.

Третья часть работы содержит исследование реакции замещения с N-нуклеофилами. Селективно полученные в результате реакции асимметричные аминопроизводные обладают интересными оптическими свойствами. Также мы обсудили причины различий в ходе замещения тиолами и аминами.

Заключительная часть работы демонстрирует возможность применения модифицированного дипиррометена для сборки объемной каталитической системы. Синтезированный трифенилфосфинсодержащий лиганд на основе *трис*-дипиррината кобальта при комплексообразовании с каталитически активным родием может быть использован как гомогенный катализатор гидроформилирования в наномембранном реакторе.

3.1 Синтез исходных соединений

3.1.1 Синтез мезо-арилдипиррометанов

Согласно данным литературы, 1,9-дигалодипиррины синтезируют последовательно через галогенирование дипиррометана и окисление, без выделения образующегося дигалодипиррометана [101]. Это связано с тем, что α -галогензамещенные пирролы, и, следовательно, родственные им соединения, дигалодипиррометаны, являются неустойчивыми.

Исходный 5-фенилдипиррометан **1*** синтезировали по двум различным методикам. Первая основывается на принадлежащих научной группе Линдси [102, 103].

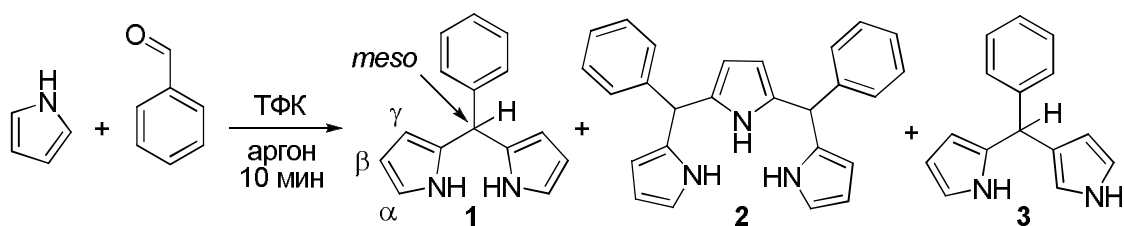


Рисунок 1. Реакция конденсации бензальдегида с пирролом, катализируемая кислотой.

Соединение **1** получают конденсацией бензальдегида и пиррола (рисунок 1), последний выступает в качестве растворителя и реагента, в условиях кислотного катализа трифторуксусной кислотой (ТФК). Основные побочные процессы, наблюдаемые в таких условиях: 1) конденсация второй молекулы пиррола по положению 3 вместо 2 с образованием «N-перепутанного» соединения **3** (в оригинале - «N-confused»); 2) конденсация **1** с еще одной молекулой бензальдегида и пирролом, в результате чего образуется трипирран **2**, и 3) олигомеризация пиррола в кислой среде.

Выделение **1** с помощью колоночной хроматографии [104] трудно масштабируемо. В нашем случае очистка на силикагеле не привела к выделению индивидуального вещества, а только его смеси с олигопроизводными. По методике [103] очистку продукта осуществляли в две стадии: вакуумной перегонкой «из колбы в колбу» для отделения смеси продуктов **1** и **3**, затем перекристаллизацией из гексана для выделения индивидуального **1**. Оптимизированные и

* В Обсуждении результатов и Экспериментальной части принята новая нумерация соединений, рисунков и таблиц.

опубликованные позже условия реакции заключались в использовании InCl_3 в качестве кислотного катализатора для уменьшения побочного образования олигопирролов, отгонке избытка пиррола из реакционной смеси в высоком вакууме (10^{-2} мм рт.ст.) при небольшом нагревании (не выше 50°C), кристаллизации и перекристаллизации продукта из смеси $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ вместо гексана [102].

Нами был осуществлен синтез с более доступной ТФК, при этом образовался темный сырой продукт (с большим количеством примеси олигопирролов). Сырая реакционная смесь не содержала N-перепутанного дипиррометана **3**, имеющего характерный синглет в области 5.3-5.4 м.д. в спектре ЯМР ^1H [102]. При перекристаллизации из гексана мы получали продукт различной чистоты, цвет вещества варьировался от темно-красного и коричневого (загрязненного, по данным протонного спектра ЯМР, олигопроизводными) до светло-бежевого (чистого по данным спектра ЯМР ^1H). При перекристаллизации из смеси воды и этанола выходы чистого вещества были незначительными, поэтому решено было отказаться от выделения кристаллизацией. Избыток пиррола отгоняли из реакционной смеси, затем из густого коричневого остатка выделяли индивидуально дипиррометан **1** с помощью возгонки в вакууме масляного насоса (около 10^{-2} мм рт.ст.) при медленном (1-2 град/мин) нагревании до 130°C и последующем поддержании этой температуры в течение 3-4 ч [103]. Такой метод позволил добиться стабильно чистого продукта, который при стоянии на воздухе не темнеет. В протонном спектре ЯМР хорошо различимы сигналы пиррольных протонов 5.92-5.94 ($\gamma\text{-H}$), 6.16-6.18 ($\beta\text{-H}$), 6.71-($\alpha\text{-H}$) 6.72 м.д., мультиплет фенильного заместителя 7.22-7.35 м.д., а также характерный синглет протона в *мезо*-положении 5.50 м.д. Максимальный полученный нами выход – 25%.

Другая методика получения дипиррометана **1** - синтез в воде - была предложена еще в 2003 году [105], а затем доработана [106, 107]. Конденсацию проводили в водном 1.5М HCl с эквимолярным соотношением пиррола и бензальдегида. Полученный пастообразный продукт, согласно опубликованной методике, перекристаллизовывали, мы же использовали для очистки возгонку в вакууме масляного насоса. Выход целевого вещества при этом составил в среднем 7%.

Невысокие выходы дипиррометана при перекристаллизации связаны, по-видимому, со сходством свойств побочных и целевого продуктов, а также низкой устойчивостью вещества в растворе на воздухе. Возгонка стабильно дает чистый продукт, но масштабирование процесса ограничено объемом прибора для возгонки. Важно отметить, что полученный дипиррометан чрезвычайно чувствителен к кислотным примесям, содержащимся в хлороформе, что отражается на его спектрах ЯМР ^1H . Так, в CDCl_3 даже чистый продукт значительно темнеет при комнатной температуре за 2-3 часа, вероятно, из-за примесей фосгена, а в спектре ЯМР ^1H

(рисунок 2) появляются сигналы олигопиррольных производных (отнесены по данным ЯМР ^1H из [102]). Поэтому мы далее регистрировали протонные спектры дипиррометанов в ацетоне- d_6 или ДМСО- d_6 .

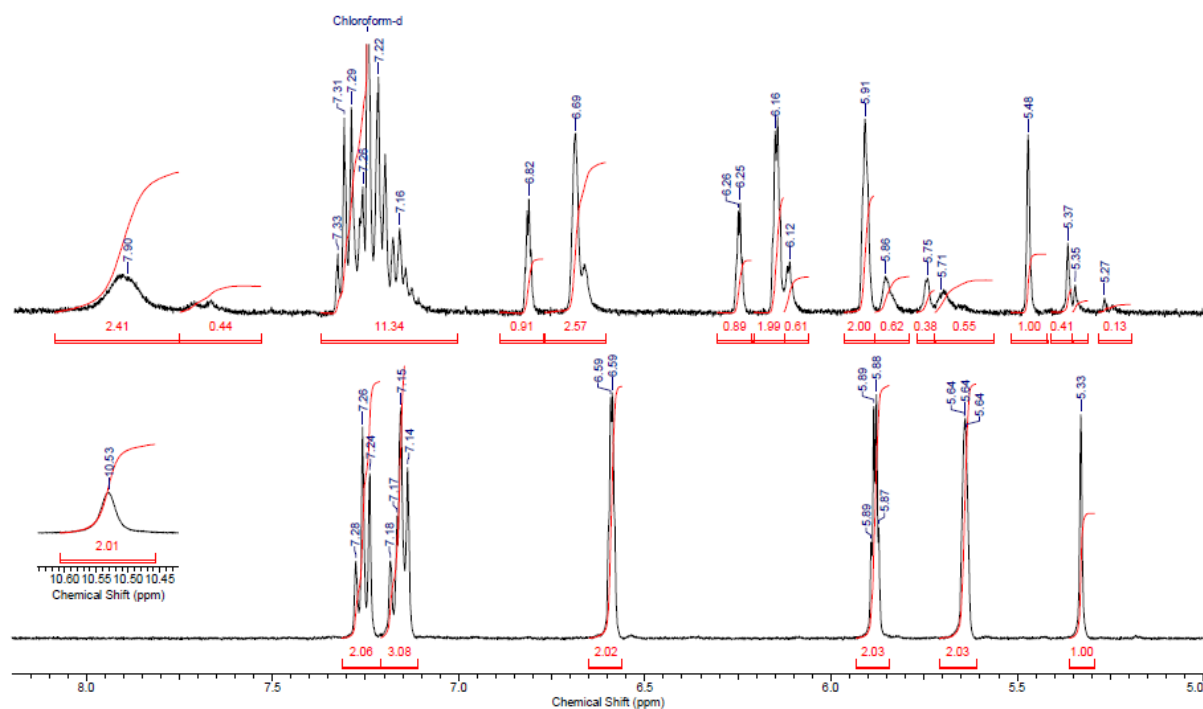


Рисунок 2. Фрагменты спектров ЯМР ^1H одного и того же образца дипиррометана **1** в CDCl_3 (вверху) и ДМСО- d_6 (внизу).

С аналогичными трудностями мы столкнулись при получении 5-мезитилдипиррометана **5** из соответствующего ароматического альдегида и пиррола [103]. В качестве кислотного катализатора использовали безводный MgBr_2 , полученный взаимодействием 1,2-дибромэтана с магнием [108]. Очистка с помощью возгонки в глубоком вакууме при температуре 170-180°C позволила порциями получить продукт с общим выходом 36%.

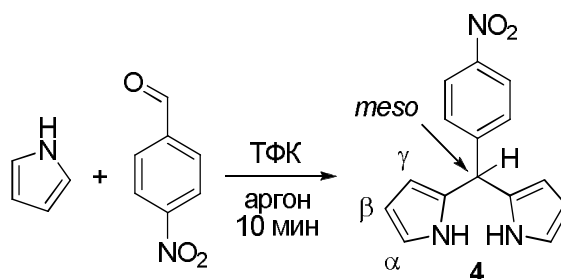


Рисунок 3. Кислотно катализируемая реакция конденсации пиррола с *p*-нитробензальдегидом.

5-(4-нитрофенил)-дипиррометан **4** синтезировали путем конденсации *p*-нитробензальдегида по методике Долфина и сотр. [109] с максимальным выходом 53% (рисунок 3). В отличие от *meso*-фенилзамещенного аналога, дипиррометан с акцепторной функцией в *meso*-положении **4** получается без проведения трудоемкой процедуры

перекристаллизации. Выпадающие при упаривании из гексана кристаллы после высушивания в вакууме являются аналитически чистым веществом.

Данные спектров ЯМР ^1H дипиррометанового фрагмента соединения **4** незначительно отличаются от таковых для соединения **1** – 5.85-5.87 ($\gamma\text{-H}$), 6.15-6.18 ($\beta\text{-H}$), 6.73-6.75 ($\alpha\text{-H}$) м.д., сигнал протона в *мезо*-положении - 5.58 м.д. Отличие составляет форма сигналов протонов *п*-нитрофенильного заместителя: два дублета с характерными константами спин-спинового взаимодействия (КССВ): 7.36 м.д. (2H, д, $J = 8.8$ Гц), 8.16 м.д. (2H, д, $J = 8.8$ Гц).

Синтез *мезо*-замещенных дипиррометанов подробно изучен и достаточно полно описан в литературе. При получении *мезо*-фенилдипиррометана **1** мы столкнулись с серьезной проблемой выделения неосмоленного вещества, которая была решена, но получить исходное соединение с близким к литературному выходом 82% (65% при масштабировании до 7 г) не удалось. В целом, электроноакцепторные свойства нитрофенильного заместителя приводят к стабилизации продукта и более высоким выходам в синтезе.

3.1.2 Синтез 1,9-дихлор-5-арилдипирринов

Из полученных дипиррометанов были синтезированы 1,9-дихлордипиррины в две стадии без выделения промежуточного продукта хлорирования по схеме на рисунке 4 [101]:

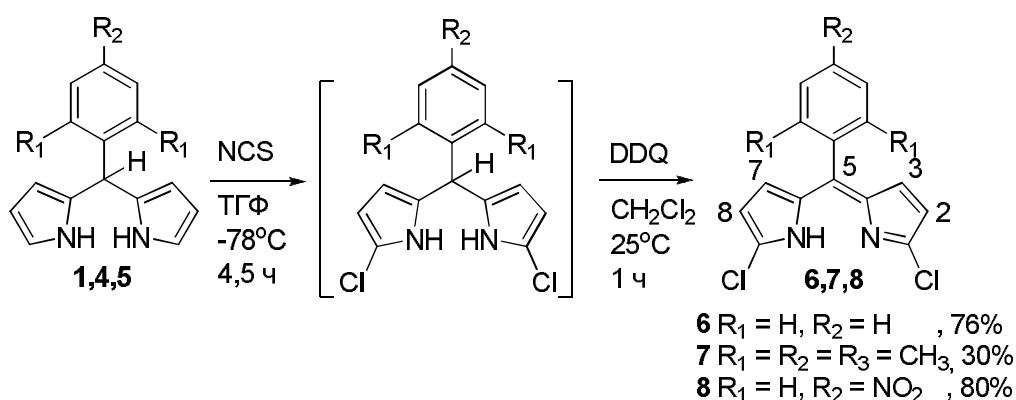


Рисунок 4. Схема получения 1,9-дихлоридипирринов из дипиррометанов по методике [101].

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C совпадают с литературными. Характерные особенности спектров ЯМР ^1H , которые будут использованы в дальнейшем для определения состава и строения производных: а) расстояние между дублетами, отвечающими пиррольным атомам водорода симметричной молекулы Н(2,8) и Н(3,7), для исходных 1,9-дихлордипирринов около 0.2-0.3 м.д. и б) КССВ пиррольных протонов дигалогенпроизводных имеют значения около 4.3-4.5 Гц.

Выход *п*-нитрофенил замещенного 1,9-дихлордипиррина **8** выше, чем *мезо*-фенильного **6** и мезитильного **7** аналогов. Это связано с тем, что N-хлорсукцинимид является не только хлорирующим, но и мягким окисляющим агентом [110]. Так, продуктами первой стадии

хлорирования перед добавлением DDQ в реакции *мезо*-фенилдипиррометана являются как продукты хлорирования - 1,9-дихлордипиррометан **1a** и 1-хлордипиррометан **1b**, так и продукты окисления в той же реакционной смеси уже образовавшихся продуктов – 1-хлордипиррина **6a** и 1,9-дихлордипиррина **6** (рисунок 5).

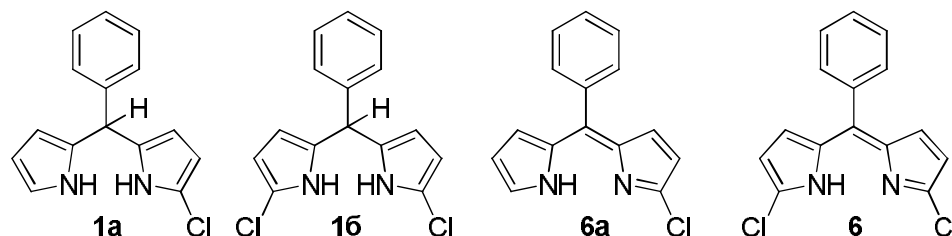


Рисунок 5. Продукты хлорирования дипиррометана **1** N-хлорсукцинимидом в ТГФ при -78°C.

При окислении 1-хлордипиррометан превращается в соответствующий монохлордипиррин **6a** ($R_f = 0.2$, $\text{SiO}_2/\text{CCl}_4$, желтая фракция), что снижает выход целевого дихлордипиррина **6** ($R_f = 0.5$, $\text{SiO}_2/\text{CCl}_4$, оранжевая фракция), в числе продуктов реакции зафиксирован также неокисленный продукт хлорирования – дихлордипиррометан **1b** ($R_f = 0.1$, $\text{SiO}_2/\text{CCl}_4$, красная фракция). Полученные хлорпроизводные, кроме **1a**, были выделены и охарактеризованы методом ЯМР ^1H , химические сдвиги совпадают с литературными [102]. Вероятно, при проведении реакции с *мезо*-мезитильным производным **5** также происходят побочные процессы. По-видимому, при хлорировании дипиррометана **4** побочные процессы подавлены вследствие акцепторных свойств нитро-группы, и дипиррометан **8** удалось выделить с выходом 80%.

3.1.3 Синтез нуклеофильных агентов

Соединения, использованные в качестве нуклеофильных агентов (рисунок 6), были синтезированы по литературным методикам.

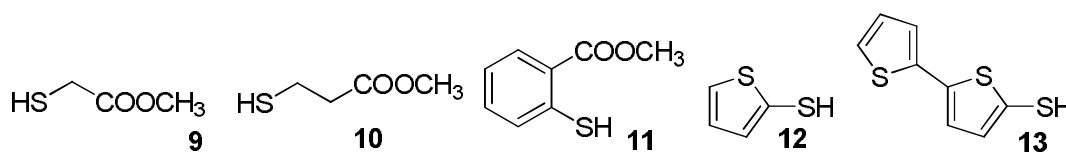


Рисунок 6. Синтезированные в работе S-нуклеофильные агенты.

В работе было решено отказаться от взаимодействия с карбоновыми кислотами в связи с прогнозируемой амфотерностью продуктов реакции замещения [92]. Во избежание растворимости в воде были синтезированы эфиры интересующих меркаптокарбоновых кислот. Реакции этерификации меркаптоуксусной [111], 3-меркаптопропионовой [112] и тиосалициловой [113] кислот проводили по литературным методикам в метаноле с серной кислотой.

Синтез тиофен-2-тиола **12** и 2,2'-дитиофен-5-тиола **13** также проводили по литературной методике [114]. 2,2'-Дитиофен вводили в реакцию с эквимольным количеством н-бутиллития (при -40°C) и далее после металлирования обрабатывали кристаллической серой (при -70°C). После подкисления реакционной смеси выделяли маслянистое вещество, очистку которого проводили перегонкой в вакууме. 2,2'-Дитиен-5-илтиол **13** перегоняется трудно из-за большой вязкости и быстро застывает на стенках перегонного прибора, поэтому для получения второй порции вещества была использована перегонка «из колбы в колбу». **12** и **13** обладают неприятным резким запахом и быстро окисляются в соответствующие дисульфиды на воздухе. Колбы с веществами хранили при -18°C .

* * *

Обзор литературы показал, что модификация готовых дипиррометенов в форме свободного основания ограничивается методами электрофильного замещения и кросс-сочетания, при этом нуклеофильное замещение – простой и эффективный метод – изучен только для бор-дипирринов. В связи с этим в первой части работы мы изучили реакцию нуклеофильного замещения атомов хлора в 1 и 9 положениях дипиррометена молекулами O-, N-, S-нуклеофилов. Полученные дипиррометены были исследованы комплексом физико-химических методов и введены в реакции получения комплексов с переходными металлами.

3.2 Взаимодействие 1,9-дигалодипиррометенов с S-нуклеофилами

3.2.1 Синтез лигандов

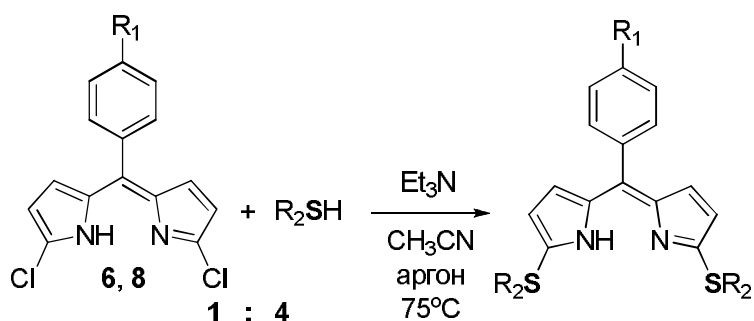
В работе мы нашли, что, как в случае 3,5-дигалоBODIPY, реакция нуклеофильного замещения протекает и с участием 1,9-дихлордипиррометенов. Выбор нуклеофильных агентов, исследованных во взаимодействии с дипирринами, был обусловлен практической целью получения лигандов с дополнительными координирующими, в частности, карбоксильными группами, в непосредственной близости от основного рецепторного фрагмента – пиррольного и пирроленового атомов азота.

При проведении реакций за основу была взята методика, опубликованная в 2006 году для проведения замещения в 3,5-дихлор-BODIPY [91]: синтез проводили в ацетонитриле в инертной атмосфере аргона, нуклеофил вводили в четырехкратном избытке, а в качестве основания добавляли триэтиламин. В [91] с S-, N-, O- и C-нуклеофилами в результате замещения были получены как моно-, так и дизамещенные BODIPY, причем при проведении реакции при комнатной температуре преимущественно образовывался моно-замещенный продукт, а при кипячении смеси – ди-замещенный.

В данной работе взаимодействие 1,9-дихлордипирринов **6**, **8** с S-нуклеофильными агентами проводили по аналогичной методике с 6 экв основания при кипячении в ацетонитриле. В ходе работы модифицировали способ выделения продуктов.

Синтезировать производные с дополнительными координирующими группами напрямую, взаимодействием с ω -меркаптокарбоновыми кислотами, не удалось. При первых попытках проведения такой реакции стало очевидно, что амфотерные свойства продукта затрудняли его выделение. Поэтому в качестве нуклеофилов использовали сложные эфиры карбоновых кислот. В работе были получены следующие производные - 1,9-дитиазамещенные дипиррометены (таблица 1).

Таблица 1. Продукты реакции нуклеофильного замещения дипирринов **6** и **8** с S-нуклеофилами.



Продукт	R ₂	R ₁	Время, ч	Выход, %
14	<i>o</i> -(COOCH ₃)C ₆ H ₄ S	H	72	85
15	<i>o</i> -(COOCH ₃)C ₆ H ₄ S	NO ₂	2	79
16	CH ₃ OOCCH ₂ S	H	21	87
17	CH ₃ OOCCH ₂ S	NO ₂	21	98
19	CH ₃ OOC(CH ₂) ₂ S	H	16	62
20	CH ₃ OOC(CH ₂) ₂ S	NO ₂	16	95
21	<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₅ S	H	28	93
22	<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₅ S ^a	NO ₂	19	58

^a Получено кристаллизацией, часть продукта не выделили из маточного раствора.

Во всех проведенных нами в аналогичных условиях опытах был зафиксирован одинаковый качественный состав продуктов (по данным спектров ЯМР ¹H): 1,9-дитиазамещенный дипиррометен, соответствующий дисульфид и небольшие, чаще следовые, количества дизамещенного дипиррометана (рисунок 7).

Образование замещенного дипиррометана, по-видимому, связано с протекающей побочно окислительно-восстановительной реакцией избытка нуклеофила, выступающего в роли восстановителя, с продуктом реакции. Интересно, что в значительных количествах дипиррометан был выделен в случае более электроноакцепторного **8**, и только в случае

взаимодействия с меркаптоуксусным **9** и 3-меркаптопропионовым **10** эфирами. С помощью колоночной хроматографии на оксиде алюминия дипиррометан был выделен в смеси с продуктом, в зарегистрированном спектре ЯМР ^1H помимо сигналов дипиррина наблюдали характерный набор сигналов пиррольных протонов и синглет протона в *мезо*-положении ок. 5.50 м.д. дипиррометана. В реакциях с ароматическими сульфидами дипиррометан образовывался в следовых количествах.

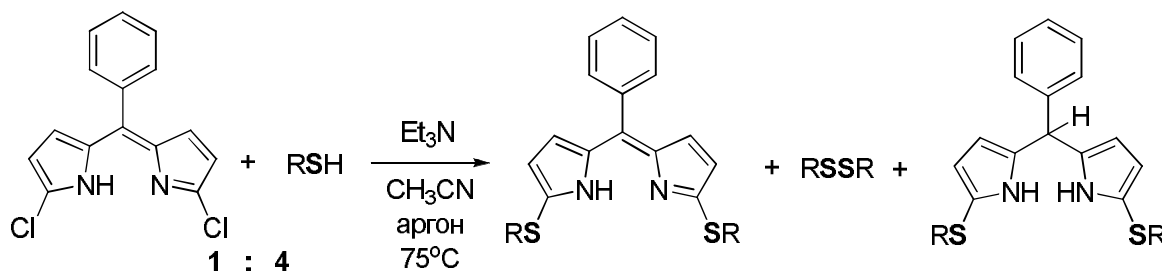


Рисунок 7. Схема нуклеофильного замещения дипиррина **6** S-нуклеофилами.

Даже при проведении реакции в инертной атмосфере смесь продуктов содержала дисульфид, количество которого явно превышало количество образовавшегося дипиррометана. Вероятно, окисление нуклеофила происходило не только по описанной выше реакции, но и в процессе обработки реакционной смеси. Побочное окисление нуклеофильных агентов является типичной для такого рода соединений реакцией, связанной с низким потенциалом этого электрохимического процесса.

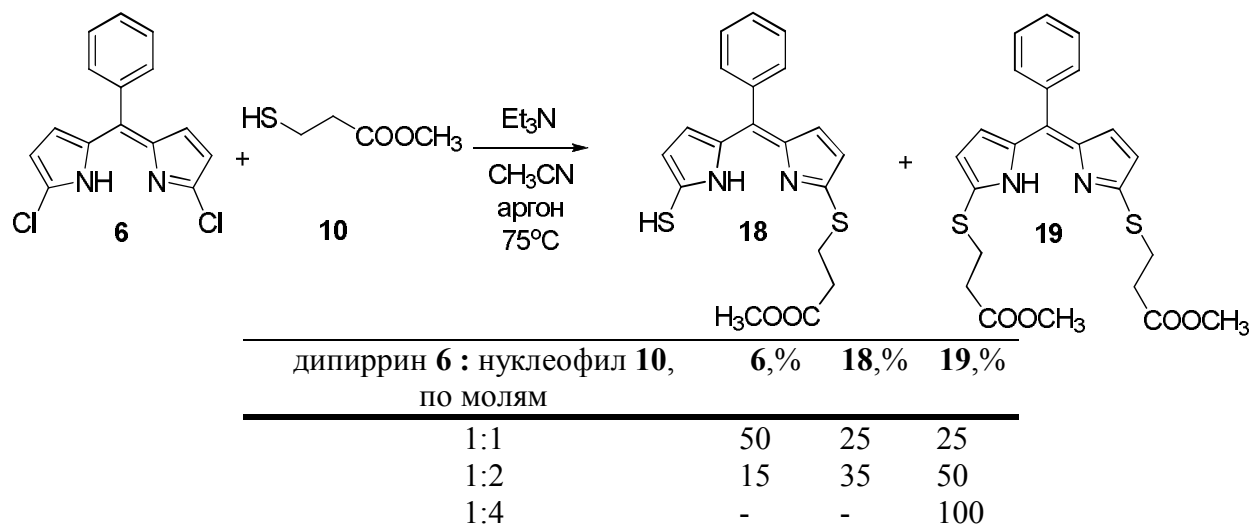
Нами был подобран эффективный метод очистки замещенных дипирринов от основной примеси – дисульфидов – с помощью возгонки в условиях высокого вакуума (давление около 10^{-2} мм рт.ст.) и нагревании до 60°C . После возгонки в течение часа на стенках колбы выше уровня продукта мы наблюдали белесый налет дисульфида, который отделяли механически.

Следует отметить ряд особенностей протекания реакции. Во-первых, замещение атомов хлора *n*-нитрофенильного производного **8** идет значительно быстрее (примерно в 1,5 раза), чем в его фенильном аналоге **6**. Это обусловлено акцепторными свойствами нитро-группы, что в итоге приводит к увеличению полярности связи C-Cl и ускорению реакции. Во-вторых, замещение не происходит при комнатной температуре, хотя известно [91], что в аналогичных условиях с субстратом 3,5-дихлорBODIPY получают моно-замещенный продукт. Эти результаты наглядно иллюстрируют различия в электрофильности как дигало-BODIPY и *H*-дипирринов, так и *мезо*-фенил- и *мезо*-4-нитрофенил-*H*-дипирринов.

Все полученные соединения были результатом замещения двух атомов, и мы решили исследовать возможность получения моно-тиазамещенного дипиррометана. Для этого выбрали менее электрофильный субстрат - *мезо*-фенильный дипиррин **6** - и эфир 3-меркаптопропионовой кислоты **10**. Мы варьировали соотношение **6:10** при фиксированном,

достаточном для полной конверсии дихлорида, времени реакции - 29 ч (таблица 2). Состав смеси продуктов определяли по данным спектров ЯМР ^1H в CDCl_3 .

Таблица 2. Зависимость состава продуктов взаимодействия **6** и **10** в условиях реакции нуклеофильного замещения от соотношения реагентов.



Оказалось, что реакция идет неселективно, и даже при недостатке нуклеофила наряду с монозамещенным продуктом **18** всегда образуется дизамещенный дипиррин **19**.

Реакция дипирринов **6** и **8** с изопропантиолом в выбранных условиях не привела к получению аддуктов, что свидетельствует о значительном влиянии стерического фактора на протекание замещения.

Таким образом, было установлено, что нуклеофильное замещение атомов хлора серосодержащими нуклеофилами в присутствии основания протекает эффективно при кипячении и позволяет получить ди-замещенные дипиррометены с выходами выше 80%. Это открывает возможность модификации свободных дипирринов для получения комплексов с различными металлами для использования в катализе, сенсорных системах и др.

Используя полученные положительные результаты замещения атомов хлора в α -положениях дипиррометенов серосодержащими нуклеофилами, мы применили данную реакцию для синтеза тиофензамещенных производных. Для этого мы провели реакцию с тиофентиолом **12** и дитиофентиолом **13**.

Выбор этих заместителей обусловлен повышенным интересом к органическим молекулам, способным к электрополимеризации, а также к образованию проводящих пленок. Тиофены и олиго thiофены с этой точки зрения очень привлекательны: они могут быть организованы как в незаряженные тонкие пленки, так и в пленки, образующиеся при электрополимеризации, и являются превосходными субстратами для получения стабильных проводящих материалов с небольшой разницей в энергиях между валентной зоной и зоной проводимости [115]. Введение фрагментов BODIPY или металлокомплексов дипиррометенов в

сопряженные полимеры также является интересным с точки зрения молекулярной электроники и фотовольтаических применений. Различные полимеры и сополимеры на основе BODIPY исследованы в последние годы, например, [116] и многие другие. Фрагменты тиофенов и олиготиофенов в таких соединениях можно рассматривать также как донорные заместители, значительно влияющие на свойства хромофора [116] [117].

Нуклеофильное замещение атомов хлора в дипирринах **6** и **8** молекулами тиофен-2-тиола **12** и 2,2'-дифен-5-тиола **13** проводили в ацетонитриле с триэтиламино в качестве основания (рисунок 8).

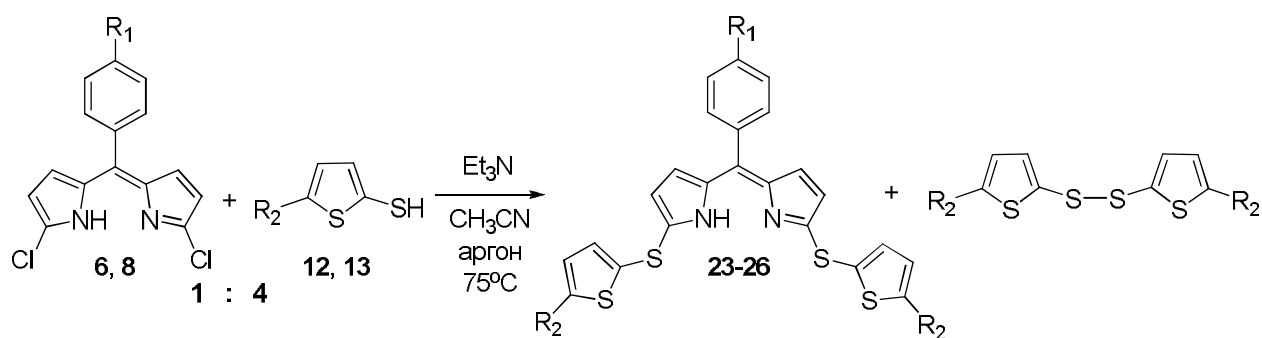


Рисунок 8. Нуклеофильное замещение 1,9-дихлордипиррометенов **6**, **8** тиенилтиолами **12** и **13**.

В смеси продуктов в качестве основной примеси был обнаружен дисульфид, выделение продукта осуществляли хроматографически на силикагеле. Из-за достаточной полярности целевых соединений дисульфид отделяли, используя CCl₄ в качестве элюента, затем фракцию с веществом количественно смывали с силикагеля хлороформом. Выходы продуктов представлены в таблице 3.

Таблица 3. Продукты нуклеофильного замещения дипиррометенов **6** и **8** тиофенсодержащими S-нуклеофилами **12** и **13**.

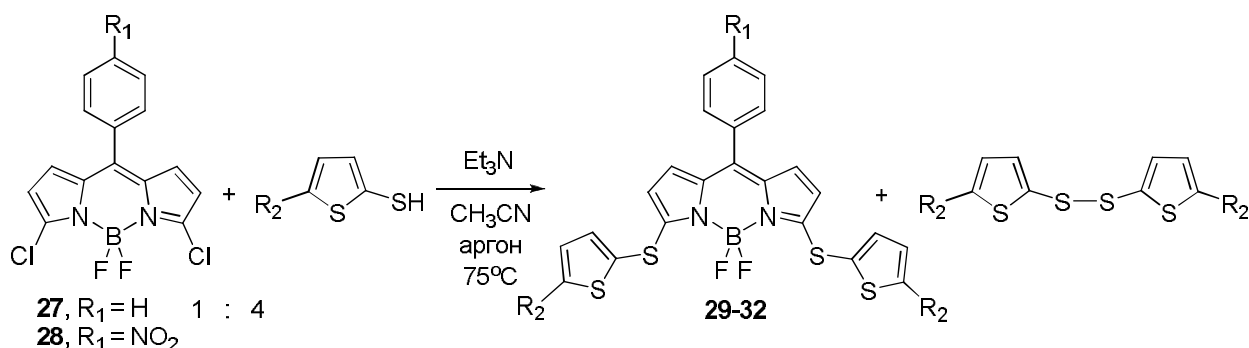
	R ₁	R ₂	Выход, %
23	H	H	95
24	NO ₂	H	88
25	H	Тиен-2-ил	90
26	NO ₂	Тиен-2-ил	91

При избыточном времени реакции (ок. 20 ч) в полученной после очистки от дисульфида смеси был обнаружен замещенный дипиррометан в мольном соотношении 1:4 с целевым дипиррометеном (по данным ЯМР ¹H: характерный синглет мезо-протона в области около 5.5 м.д.). Восстановление лиганда, как было отмечено в опытах с другими S-нуклеофилами, может быть вызвано протеканием побочной окислительно-восстановительной реакции, в которой дипиррометен выступает в качестве окислителя.

3.2.2 Нуклеофильное замещение в дипирринах - новый путь к получению тиенилтиазамещенных BODIPY

Несмотря на то что галогенопроизводные борных комплексов дипирринов - 3,5-дихлорBODIPY - вводились в реакции нуклеофильного замещения [91], соответствующие тиенилтиа- и дитиенилтиа производные также до настоящего времени не были известны. Вследствие общего интереса к соединениям этого класса в связи с их термической и фотостабильностью, высокими квантовыми выходами флуоресценции [1] в настоящей работе был предпринят и их синтез. По реакции нуклеофильного замещения из 3,5-дихлорBODIPY с *мезо*-фенильным **27**, *мезо*-4-нитрофенильным заместителем **28** нами был получен ряд соответствующих производных по методике [91]. Выходы продуктов представлены в таблице 4.

Таблица 4. Синтезированные тиофенсодержащие F-BODIPY **29-32**.



BODIPY	R ₁	R ₂	Выход, %
29	H	H	48
30	NO ₂	H	23
30a	NH ₂	H	32
31	H	Тиен-2-ил	94
32	NO ₂	Тиен-2-ил	62

Выходы реакций замещения атомов хлора тиенилтиолом в соединениях **27** и **28** оказались невысокими. Протекающая побочно реакция с участием окислителя – BODIPY - с молекулой восстановителя – нуклеофила - в условиях синтеза значительно снижает выход целевого продукта. Помимо этого, выход **30** значительно ниже, чем остальных аналогов, из-за восстановления нитро- до амино-группы. Причем 8-(4-амино)фенил-BODIPY **30a** при избыточном времени реакции оказывается преимущественным продуктом. Он был выделен индивидуально, структура подтверждена данными масс-спектров ЛДИ и ЯМР ¹H.

Соединения **29** и **30** получили также альтернативным способом (рисунок 9): вместо замещения в ядре 3,5-дихлорBODIPY, целевые бор-дипиррины были синтезированы из соответствующих замещенных дипиррометенов **23** и **24** в толуоле с 30-кратным избытком эфира трехфтористого бора (BF₃·Et₂O). Такое изменение синтетического пути позволило увеличить суммарный выход BODIPY **29** и **30** из дипирринов **6** и **8**. При проведении

последовательных реакций синтеза BODIPY из **6** и замещения по опубликованной методике [91] выход **29** составляет 37%, а в случае замещения-получения BODIPY он возрастает до 59%; аналогично, для **30** - с 17 до 48%.

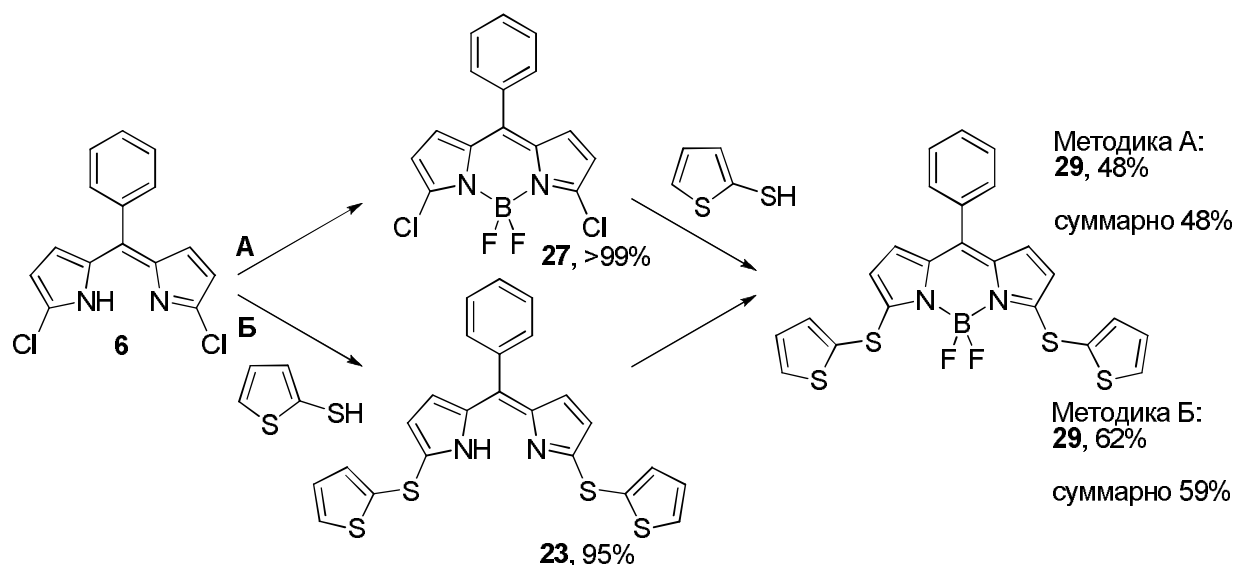


Рисунок 9. Схема получения 3,5-дитиенилтиаBODIPY **29** из 1,9-дихлордипиррина **6** через нуклеофильное замещение в бор-дипиррине (путь А) или нуклеофильное замещение в свободном дипиррине (путь Б).

Полученный результат иллюстрирует, что модификация свободных дипиррометенов может быть осуществлена так же эффективно, как и их борных комплексов BODIPY. Кроме того, в случае нуклеофилов, склонных к окислению, метод может иметь преимущество, поскольку будет отсутствовать непосредственный контакт бор-дипирринового ядра и нуклеофила. Нуклеофильное замещение, таким образом, является одним из методов, применимых даже для амфотерных свободных дипиррометенов, что открывает дополнительную возможность изучения модифицированных металлокомплексов с интересными свойствами.

3.2.3 Свойства 1,9-дитиазамещенных дипиррометенов и новых тиенилтиаBODIPY

Первым и наиболее достоверным свидетельством образования симметричных дилазамещенных продуктов являются данные спектроскопии ЯМР. Сигналы пиррольных протонов симметричных дипиррометенов в спектрах ЯМР ^1H проявляются двумя дублетами с КССВ 4.2-4.4 Гц в области от 6 до 7 м.д. для пар протонов Н(2,8) и Н(3,7). При замещении серосодержащими нуклеофилами эти дублеты сближаются на расстояние около 0.1 м.д. взамен 0.25 м.д. для исходного дихлордипиррина и смещаются в слабое поле на 0.1-0.2 м.д. Замещение практически не влияет на форму и положение мультиплета протонов *мезо*-заместителя. Сигнал 5-фенильного заместителя имеет форму мультиплета с интенсивностью 5H, для 5-(4-

нитрофенильных) производных наблюдали два дублета *o*- и *m*-протонов с КССВ 8.8 Гц в области 7.5-8.5 м.д. (рисунок 10).

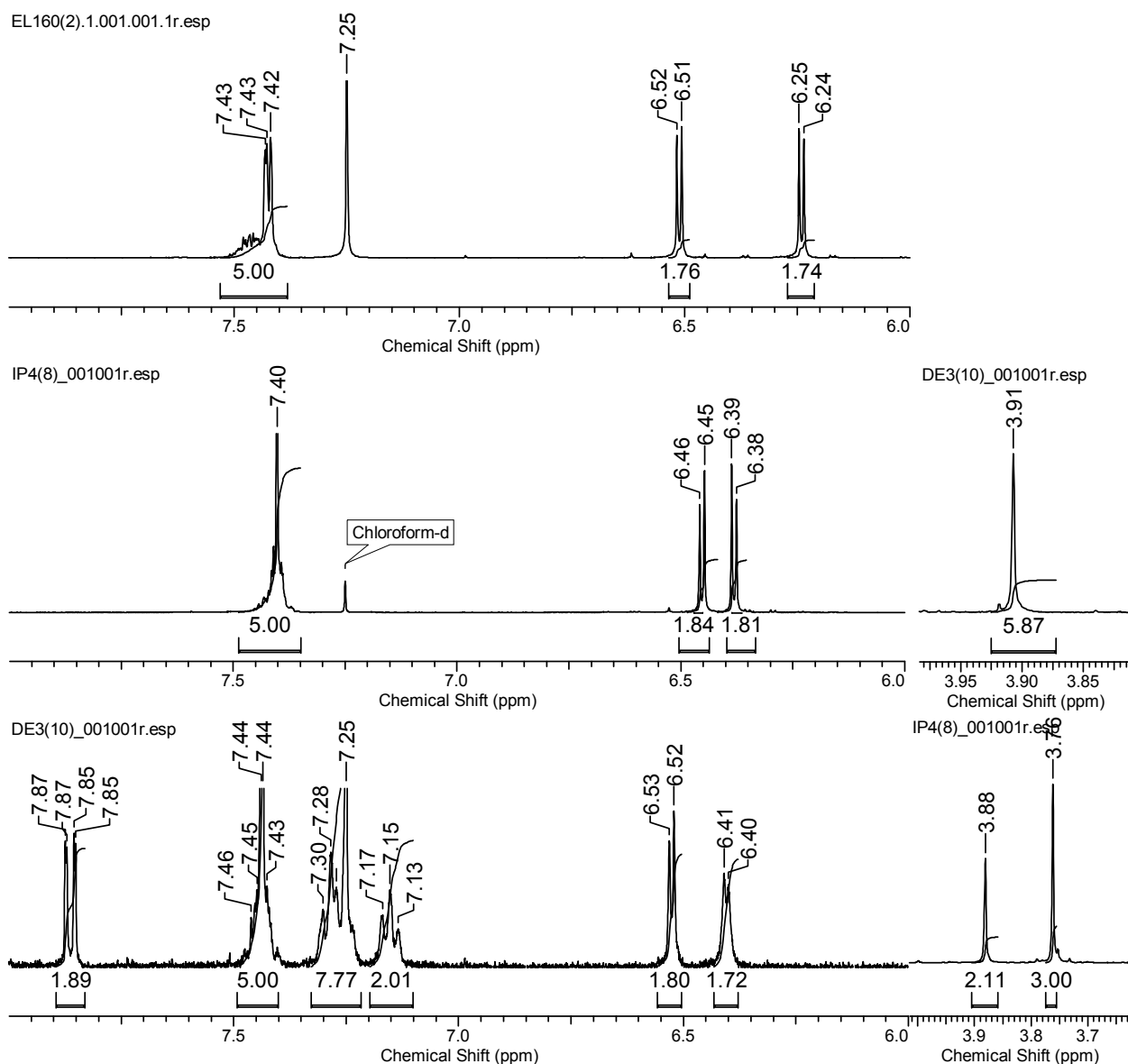


Рисунок 10. Фрагменты спектров ЯМР ^1H соединений **6** (вверху), **14** (в центре), **16** (внизу) в CDCl_3 .

Дипиррометены структурно являются «половинами» порфиринов, сохраняя некоторые свойства этих макроциклов. Во-первых, способность координировать ионы металлов за счет атомов азота пиррольного и пирроленового фрагментов. Кроме того, дипиррометены обладают значительным поглощением в видимой области спектра: они имеют полосу поглощения в районе 400-700 нм в зависимости от свойств и наличия заместителей, при этом большинство из них не флуоресцирует, как и синтезированные производные **14-22** (стр. 53) [118].

В спектрах поглощения можно отметить характерные изменения, зафиксированные для всех 1,9-дитиадипиррометенов. При замещении акцепторных атомов хлора в симметричных дипиррометенах на атом серы происходит bathochromное смещение максимума в спектре поглощения лиганда. По спектрам поглощения *мезо*-фенильных производных можно заметить

ряд особенностей: замещение ароматическим тиолом приводит к более значительному смещению на 20-30 нм полосы поглощения относительно исходного дихлорида **6** ($\lambda_{\text{макс}} = 441$ нм), как в случае **14** и **21** (рисунок 11); дипиррины, содержащие алифатические тиазаместители **16**, **19**, поглощают при ~ 450 нм, то есть смещение совсем небольшое. Во всех случаях порядок коэффициента экстинкции не меняется, но значение для замещенных дипирринов ниже, чем для дихлоридов.

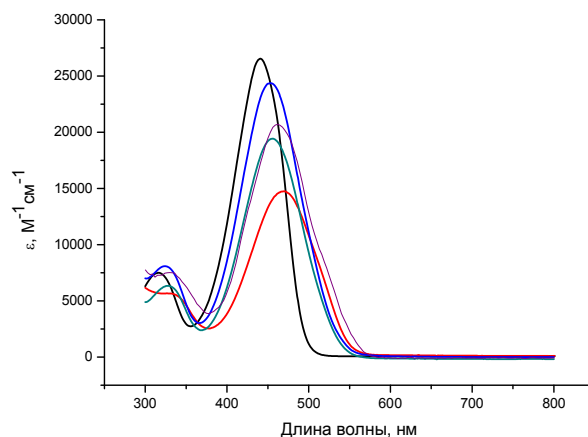


Рисунок 11. Спектры поглощения дипиррометенов **6** (черная линия), **14** (красная линия), **16** (синяя линия), **19** (зеленая линия), **21** (фиолетовая линия) в ацетонитриле.

Для установления закономерностей, которые вызывает введение тиатиенильных заместителей в молекулу дипиррина, были проанализированы спектры соединений **23-26**, их комплексов с цинком, никелем и BODIPY. В спектрах ЯМР ^1H лигандов **23-26** присутствует характерный набор сигналов симметричного дипирринового ядра: два дублета пиррольных протонов Н(1,9) и Н(2,8) на расстоянии меньшем, чем для исходных дихлоридов (0.25 для **6** и 0.28 м.д. для **8**), 0.5-2.0 м.д., что наблюдалось для всего ряда тиазамещенных дипирринов. Константы спин-спинового взаимодействия пиррольных протонов практически значительно не изменяются и составляют 4.2-4.3 Гц. Сигналы протонов фенильного *мезо*-заместителя проявляются в виде мультиплета с интенсивностью 5Н, а *о*- и *м*-протоны *мезо*-4-нитрофенила имеют форму дублетов с $J = 8.8$ Гц. Сигналы тиофеновых заместителей легко идентифицируемы, и, в случае монотиенильного заместителя, представляют собой три дублета дублетов с константами 1.2, 3.6, 5.3 Гц в области 7.1-7.6 м.д. (рисунок 12).

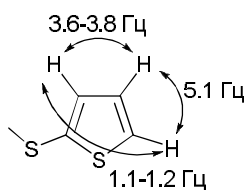


Рисунок 12. Характерные константы спин-спинового взаимодействия протонов фрагмента тиофентиола.

В спектрах поглощения наблюдается батохромный сдвиг максимума полосы поглощения лиганда относительно исходного дихлордипиррина на 20 нм для **23**, 30 нм – **24** и 40 нм – **25** и **26** (рисунок 13).

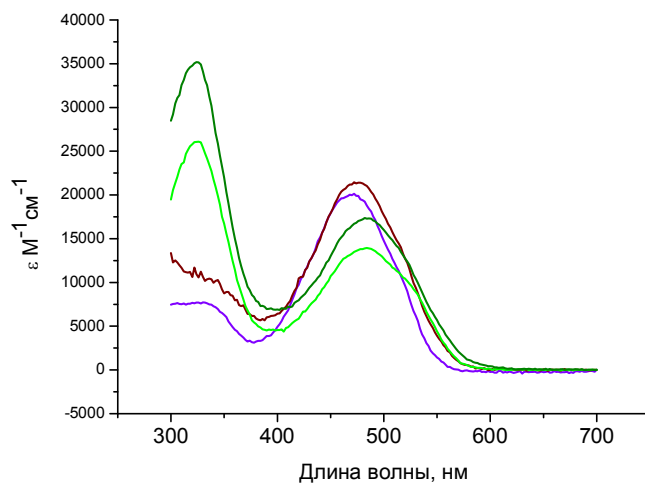


Рисунок 13. Спектры поглощения соединений **23** (синяя линия, $\lambda_{\text{макс}} = 468$ нм), **24** (бордовая линия, $\lambda_{\text{макс}} = 476$ нм), **25** (светло-зеленая линия, $\lambda_{\text{макс}} = 488$ нм), **26** (зеленая линия, $\lambda_{\text{макс}} = 488$ нм) в единицах коэффициента экстинкции в ацетонитриле.

Пик поглощения дитиенильных производных содержит длинноволновое плечо. Форма спектра, кроме сольватохромного смещения, не изменяется при переходе от растворителя к растворителю (толуол, хлороформ, ацетонитрил), поэтому наиболее вероятно, что это плечо не является следствием переноса заряда от тиофена к дипиррометену.

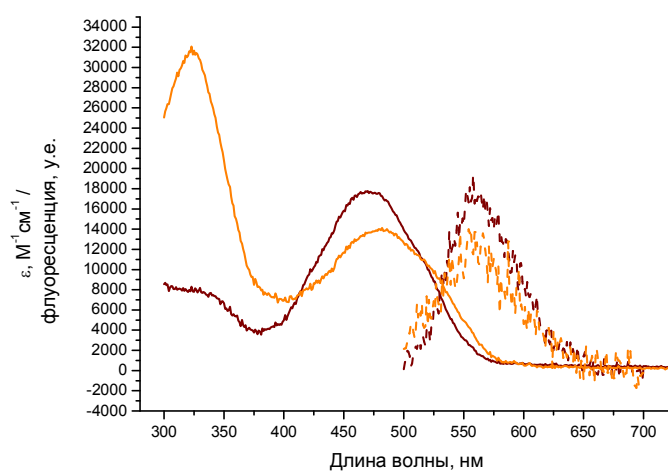


Рисунок 14. Спектры поглощения (сплошные линии) и нормированной флуоресценции (пунктирные линии) соединений **23** (бордовые) и **25** (оранжевые) в ацетонитриле.

Все синтезированные дипиррины проявляют очень слабую флуоресценцию в толуоле, хлороформе и ацетонитриле (рисунок 14), что характерно для лигандов в форме свободного основания [66], а форма спектров поглощения и испускания от растворителя не зависит. Эти

данные не противоречат полученным ранее для ряда других тиазамещенных дипиррометенов (раздел выше).

Новые производные ряда BODIPY с введенными фрагментами тиофена имеют типичные спектры поглощения (рисунок 15). Форма полосы - узкий пик с плечом на коротковолновой стороне - соответствует типичным данным для F-BODIPY [119]. Значительное влияние на положение максимума поглощения оказывают донорные свойства заместителей в 3 и 5 положениях [2].

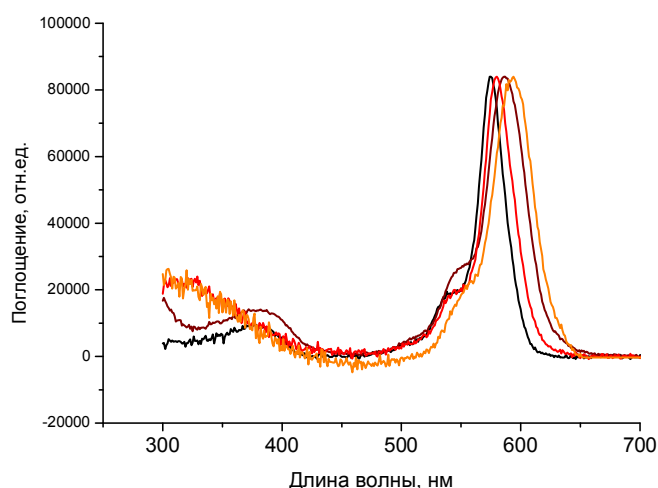


Рисунок 15. Нормированные спектры поглощения дитиазамещенных BODIPY **29** (черная линия), **30** (красная линия), **31** (бордовая линия), **32** (оранжевая линия) в толуоле.

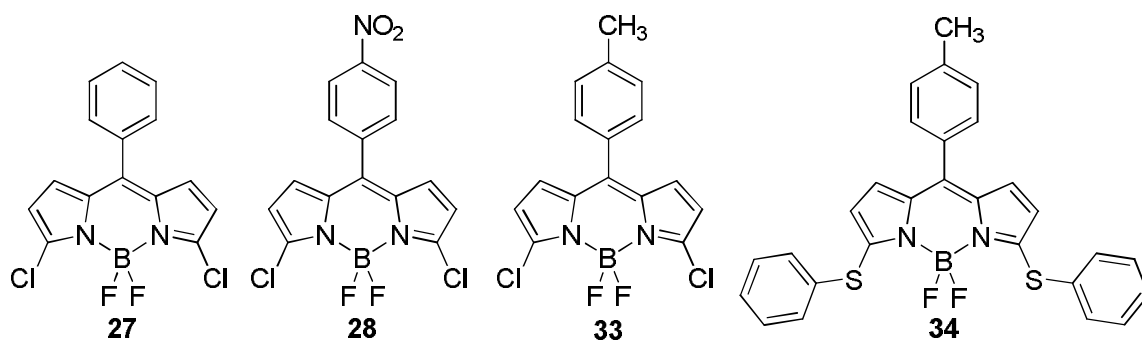
При замене атомов хлора в 3-м и 5-м положениях на тиазаместители происходит батохромный сдвиг максимума поглощения на 60-70 нм относительно исходных соединений **27** и **28**, что согласуется с данными литературы о симметричных халькогензамещенных BODIPY [93]. При увеличении длины тиофеновой цепи от **29** к **31** и от **30** к **32** наблюдается уменьшение коэффициента экстинкции и небольшой батохромный сдвиг максимума поглощения. В коротковолновой области для *мезо*-фенильных производных **29**, **30** проявляется широкая полоса поглощения в области 380 нм, для соединений **31** и **32** коротковолновый максимум поглощения смещен еще более гипсохромно - 310 нм.

Из полученных данных видно (таблица 5), что в малополярных растворителях (толуол, хлороформ) максимум поглощения основной полосы практически не изменяется. Максимум поглощения BODIPY в полярном ацетонитриле гипсохромно смещен относительно такового в толуоле на ~10 нм, коэффициент экстинкции ниже, чем в толуоле.

Анализ электронных спектров поглощения позволил выявить следующие закономерности. Введение тиенилтиа- и дитиенилтиа- заместителей в *мезо*-фенилзамещенный дипирриновый краситель приводит к смещению максимума поглощения в батохромную

область относительно 3,5-дихлорBODIPY **27** и **28**, что видно из таблицы и не противоречит известным данным [93].

Таблица 5. Сольватохромизм дизамещенных BODIPY **27-32**, **33** [120].



Растворитель	$\lambda_{\text{макс}} \text{ ПОГЛ, нм } (\epsilon, \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$						
	27	28	33 [120]	29	30	31	32
Толуол	518 (76000)	527 (50000)	516	575 (106400)	587 (84000)	580 (97600)	594 (52300)
Хлороформ	517 (77000)	524 (53000)	515	576 (132600)	586 (23400)	579 (50500)	594 (75600)
Ацетонитрил	509 (76000)	517 (51000)	508	567 (60700)	575 (38400)	572 (66900)	582 (36000)

Наличие в *мезо*-положении электроноакцепторного фрагмента, а именно *n*-нитрофенила, приводит к незначительно большему батохромному сдвигу максимума поглощения при переходе от **30** (586 нм) к **32** (594 нм, ~8 нм), чем для *мезо*-фенильных производных. Максимум при переходе от **29** к **31** смещается всего на 4-5 нм. Таким образом, можно утверждать, что влияние длины цепочки тиофеновых фрагментов слабо зависит от донорных свойств заместителя в *мезо*-положении.

Значительное влияние полярность растворителя оказывает на флуоресценцию синтезированных соединений. Для сравнения с данными эмиссии соединений **29** и **30**, в таблице 6 приведены также данные для **27**, **28**, **33**, **34** (таблица 6).

Квантовый выход флуоресценции α -тиазамещенных BODIPY, например, **34** (структура в таблице 5), около 85% и мало зависит от растворителя [93]. Флуоресценция соединений **29** и **30** низкая по сравнению с **34** и отсутствует в полярном ацетонитриле. Снижение эмиссии, по-видимому, связано с уменьшением энергетического барьера вращения тиофеновых заместителей по сравнению с фенильными, что отмечено, например, в работе [121]. При этом увеличивается вероятность изменения геометрии молекулы при возбуждении и релаксации за счет вращения заместителей. Наличие нитро-группы в молекуле также увеличивает вероятность безызлучательной релаксации молекулы, что отмечено в опубликованных работах [122]. Увеличение Стоксова сдвига *n*-нитрофенильного производного, вероятно, обусловлено акцепторными свойствами заместителя.

Таблица 6. Флуоресцентные свойства дизамещенных BODIPY **27-30**, **33** [120], **34** [93].

BODIPY	Растворитель	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{погл}}$, нм	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{флуор}}$, нм	Стоксов сдвиг, см^{-1}	ϵ , $\text{M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	ϕ_f
46	Хлороформ	517	530	475	77000	0.85
	Толуол	518	531	473	76000	0.91
	Ацетонитрил	509	522	489	76000	0.83
47	Хлороформ	524	542	633	53000	0.15
	Толуол	527	547	694	50000	0.20
	Ацетонитрил	517	537	721	51000	0.15
33 [120]	Хлороформ	515	526	514		0.63
	Толуол	516	529	515		0.59
	Ацетонитрил	508	520	507		0.29
34 [93]	Толуол	582	602	570	87700	0.84
	ТГФ	577	599	636	87700	0.82
48	Хлороформ	576	596	583	132600	0.09
	Толуол	575	597	611	106400	0.15
	Ацетонитрил	567	нет	Нет	60700	0
49	Хлороформ	586	620	936	23400	0.03
	Толуол	587	617	884	78000	0.04
	Ацетонитрил	575	нет	нет	38400	0

Дитиенильные производные **31** и **32** не флуоресцируют. В опубликованной работе [123] показано, что увеличение длины тиофеновой цепочки приводит к значительному уменьшению квантового выхода флуоресценции до 10-15%. В полученных нами бор-дипирринах совместное влияние увеличения длины цепочки тиофенов и наличия вращения *мезо*-заместителя приводит к полному тушению флуоресценции.

В настоящей работе получены также данные РСА кристаллов соединения **29** (рисунок 16). Соединение кристаллизуется в строго организованные слои, причем бор-дипирриновые остовы совершенно не искажены, а *мезо*-фенильные заместители повернуты относительно плоскости на 70° . Интересно, что введенные тиатиенильные заместители лежат в плоскости, перпендикулярной дипирриновому фрагменту (угол 87°). Необычную упаковку обуславливает наличие коротких контактов: атом водорода *пара*-положения фенильного заместителя связан с атомами группы BF_2 , поэтому молекулы организуются в цепочки. *Мезо*-заместители оказываются зафиксированы следующим образом: *орто*-протоны фенила взаимодействуют с атомами фтора соседних молекул, существуют π - π взаимодействия между тиофеновыми фрагментами разных бор-дипирриновых молекул одного слоя; тиофеновые

фрагменты, как и во всех случаях тиенилтиазамещенных производных развернуты перпендикулярно дипиррометеновому остову.

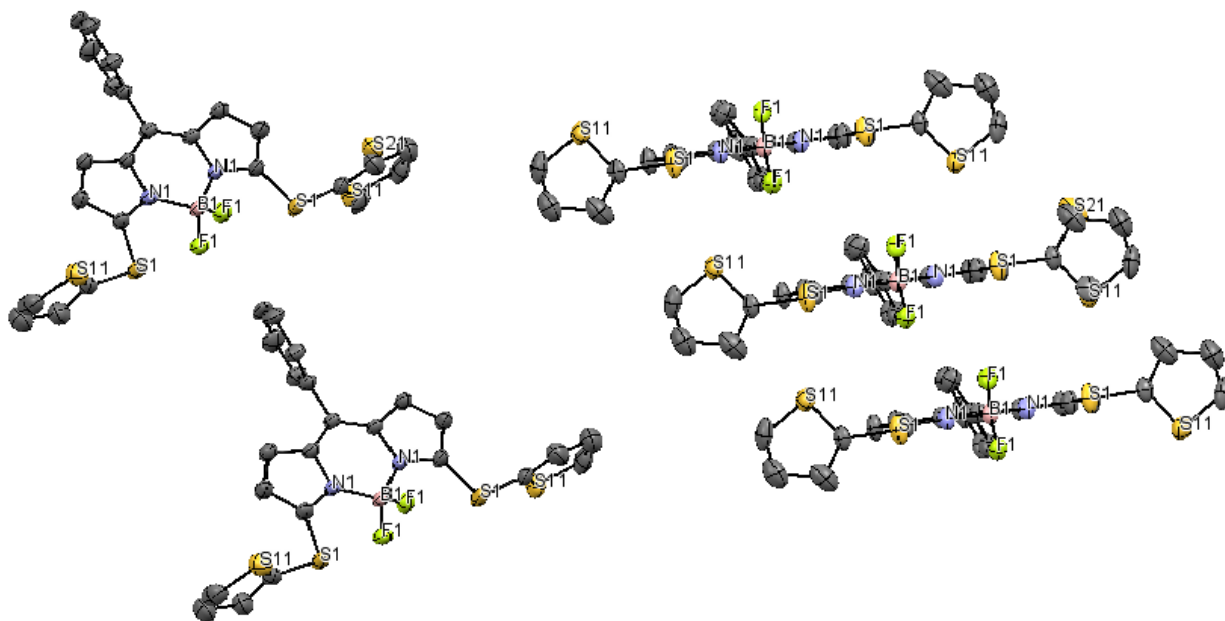


Рисунок 16. Молекулярная структура BODIPY 29. Тепловые эллипсоиды даны с 50% вероятностью. Атомы водорода опущены.

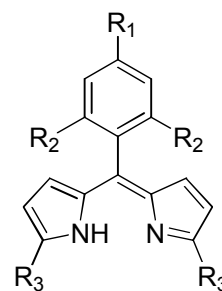
Еще одно взаимодействие, определяющее строгую организацию – короткие контакты между Н(2'') заместителя и пиррольным кольцом другой молекулы, в результате чего образуются пары бор-дипирринов, развернутых в противоположные стороны и смещенных относительно друг друга. Таким образом, формируется слоистая структура с расстоянием между слоями 4.86 Å, в которой бор-дипирриновые ядра расположены друг относительно друга по типу J-агрегации, а тиофеновые кольца – по типу H-агрегации.

3.2.4 Синтез комплексов металлов из 1,9-дизамещенных дипиррометенов

В настоящей работе было проведено исследование взаимодействия полученных 1,9-дителиазамещенных лигандов 14, 15, 16, 17, 19, 20, тиофенсодержащих 23-26, а также известных дихлоридов 6, 7, 8 с цинком и никелем (таблица 7). Выбор этих металлов был обусловлен тем, что, во-первых, соединения цинка с другими дипиррометенами хорошо изучены, и, кроме того, цинк является важнейшим микроэлементом, участвующим в системе клеточной регуляции, поэтому получение сенсоров *in vivo* на него является актуальной задачей. Во-вторых, известно, что свойства комплексов двухвалентного никеля с дипиррометенами зависят от их геометрии, в частности, наличие магнитных свойств определяется объемом заместителей в 1,9-положениях. Кроме того, пространственное строение комплексов цинка и никеля с дипиррометенами, содержащими в 1,9-положениях атомы галогенов и халькогенов, практически не изучено, за исключением единичных примеров [124].

Таблица 7. 1,9-Дизамещенные дипиррометены, на основе которых были получены комплексы с цинком и никелем.

	R₁	R₂	R₃
6	H	H	Cl
7	CH ₃	CH ₃	Cl
8	NO ₂	H	Cl
14	H	H	<i>o</i> -(COOCH ₃)C ₆ H ₄ S
15	NO ₂	H	<i>o</i> -(COOCH ₃)C ₆ H ₄ S
16	H	H	CH ₃ OOCCH ₂ S
17	NO ₂	H	CH ₃ OOCCH ₂ S
19	H	H	CH ₃ OOC(CH ₂) ₂ S
20	NO ₂	H	CH ₃ OOC(CH ₂) ₂ S
23	H	H	(тиен-2-ил)S
24	NO ₂	H	(тиен-2-ил)S
25	H	H	(2,2'-дйтиен-5-ил)S
26	NO ₂	H	(2,2'-дйтиен-5-ил)S



По реакции нуклеофильного замещения атомов хлора в α -положения дипирринового ядра были введены заместители, содержащие сложноэфирные группы; последние, как предполагалось, будут обладать свойствами дополнительной стабилизации иона металла. Мы ожидали, что в таком случае будут образовываться комплексы состава ML.

Препаративное получение комплексов с цинком проводили по литературной методике [67] с пятикратным мольным избытком ацетата металла по отношению к лиганду. Для связывания протонов добавляли избыток основания – триэтиламина. В индивидуальном виде комплексы выделяли с помощью колоночной хроматографии или кристаллизацией из метанола. Выход комплексов варьируется в зависимости от их устойчивости в условиях хроматографирования и от растворимости в метаноле (таблица 8).

Таблица 8. Продукты комплексообразования Zn(II) и Ni(II) с 1,9-дизамещенными дипирринами.

Комплекс ZnL₂	Выход, %	Комплекс NiL₂	Выход, %
6-Zn	32	6-Ni	91
8-Zn	46	8-Ni	58
14-Zn	-	14-Ni	38
15-Zn	89	15-Ni	98
16-Zn	35	16-Ni	44
17-Zn	53	17-Ni	-
19-Zn	62	19-Ni	-
20-Zn	83	20-Ni	-
23-Zn	48	23-Ni	46
24-Zn	86	24-Ni	79
25-Zn	72	25-Ni	94
26-Zn	85	26-Ni	49

Первые выводы о структуре синтезированных в работе комплексов были сделаны на основании анализа спектров ЯМР ^1H полученных цинковых хелатов, например, **15-Zn** (рисунок 17).

При образовании комплексов мы наблюдали исчезновение сигнала пиррольного протона в области 12 м.д. (рисунок 17), хотя этот сигнал нестабильно проявляется для лигандов при регистрации спектров в дейтерированном хлороформе и не может служить однозначным подтверждением образования комплекса. Кроме того, для **15-Zn** расстояние между дублетами пиррольных протонов Н(3,7) 6.41 и Н(2,8) 6.46 м.д. лиганда при комплексообразовании увеличивается, причем сигналы смещаются в сильное поле – 6.13 и 6.30 м.д., по-видимому, это обусловлено образованием анионной формы лиганда. Дублеты протонов Н(2',6') и Н(3',5') *мезо*-4-нитрофенильного заместителя практически не смещаются и остаются в области 7.6-8.1 м.д. Сигналы 1,9-заместителей - молекул метилового эфира тиосалициловой кислоты - изменяют форму. Становятся различимы четыре сигнала протонов бензольного кольца: дублеты протонов Н(3'') и Н(6'') и триплеты протонов Н(4''), Н(5''), за счет того, что сигналы протонов 3'', 6'' и 5'' смещаются в сильное поле. Синглет метильной группы при 3.80 м.д. смещается незначительно. Полученные закономерности относятся и к **14-Zn**.

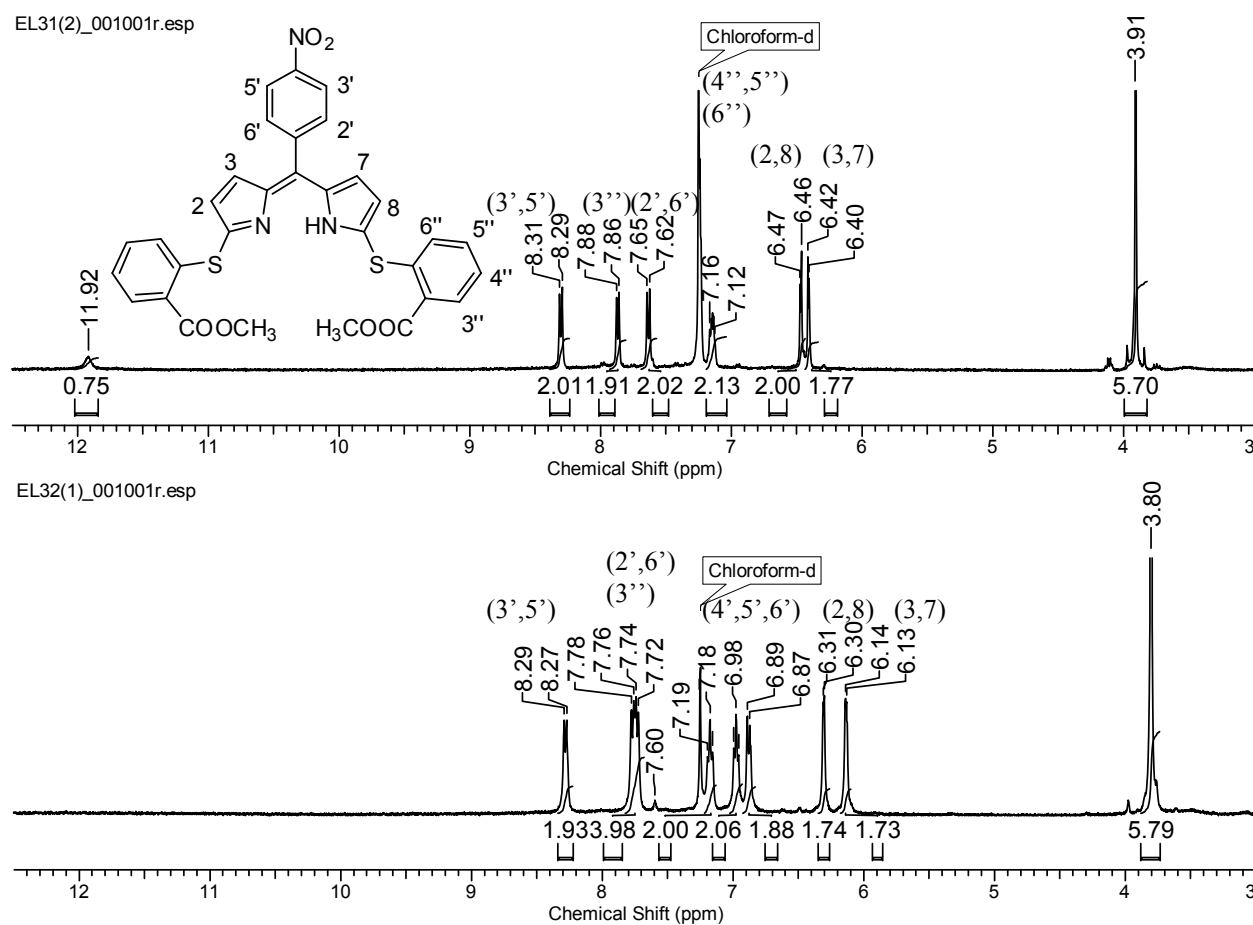


Рисунок 17. Фрагменты спектров ЯМР ^1H лиганда **15** (вверху) и комплекса **15-Zn** (внизу).

Данные спектров ЯМР ^1H серии цинковых комплексов с лигандами, содержащими сложноэфирные группы в 1,9-заместителях, в особенности, неизменное положение сигнала метила сложноэфирной группы, позволяют сделать вывод, что дополнительной координации ионов цинка и никеля карбонильной группой добиться не удалось ни в одном из синтезированных соединений. Значительное смещение протонов фрагмента тиосалициловой кислоты является следствием того, что заместитель попадает в поле анизотропного влияния второй дипирриновой молекулы в комплексе.

Данные масс-спектрометрии МАЛДИ, а также рентгеноструктурного анализа подтверждают отсутствие дополнительной координации карбоксильной группой и согласуются с образованием гомолептического *бис*-дипирринового комплекса.

Таким образом, примеры дополнительного связывания ионов металла в дипирриновом комплексе путем введения в α -положения координирующих заместителей, ограничиваются известными амидо-дипирринами вида **I**, **III** [125-127], пирролил-дипирринами **II** [48] и хелатами типа ONNO **IV** [128] (рисунок 18).

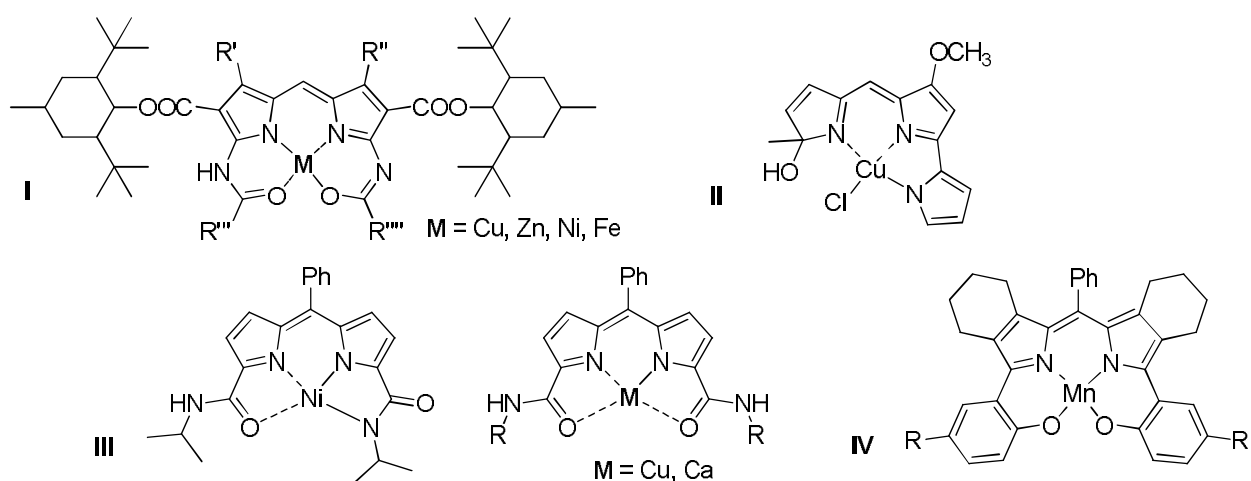


Рисунок 18. Литературные примеры комплексов дипирринов с дополнительной координацией иона металла функциональными группами заместителей **I** [125], **II** [48], **III** [126, 127], **IV** [128].

В ходе данной работы, тем не менее, были получены интересные сведения о новых комплексах дипирринов, замещенных в 1 и 9 положения. Известно [109, 129], что для двухвалентных металлов характерно образование комплексов с дипирринами состава ML_2 тетраэдрической или искаженной тетраэдрической геометрии. Наличие заместителей в 1 и 9 положениях лиганда создает стерические затруднения, поэтому плоскости лигандов в комплексе располагаются относительно друг друга под углом, близким к 90° , а заместители - по обе стороны от второй молекулы дипиррина. Это объясняет, например, смещение сигналов заместителей в спектре ЯМР ^1H цинкового комплекса **15-Zn** относительно лиганда **15**

(рисунок 17). Некоторые параметры структур и структуры комплексов, полученные для кристаллов методом РСА*, приведены ниже (рисунок 19, таблица 9).

Таблица 9. Некоторые параметры кристаллов 1,9-незамещенных **35-Zn** [130], **36-Zn** [131] и 1,9-дихлордипириновых цинковых комплексов **6-Zn**, **8-Zn** состава ML_2 .

Комплекс	Длины связей Ni-N, Å	Угол между поворотными осями симметрии второго порядка лигандов	Отклонение дипиририна от вертикальной оси, град.	Углы N-Ni-N («bite angle»), град.
1 6-Zn	1.947-1.993	83.36	29	92-93
2 8-Zn	1.982-1.984	80.08	14	93
3 35-Zn [130]	1.973-1.981	85.35	1.4	94
4 36-Zn [131]	1.963-1.978	80.96	5.6	95

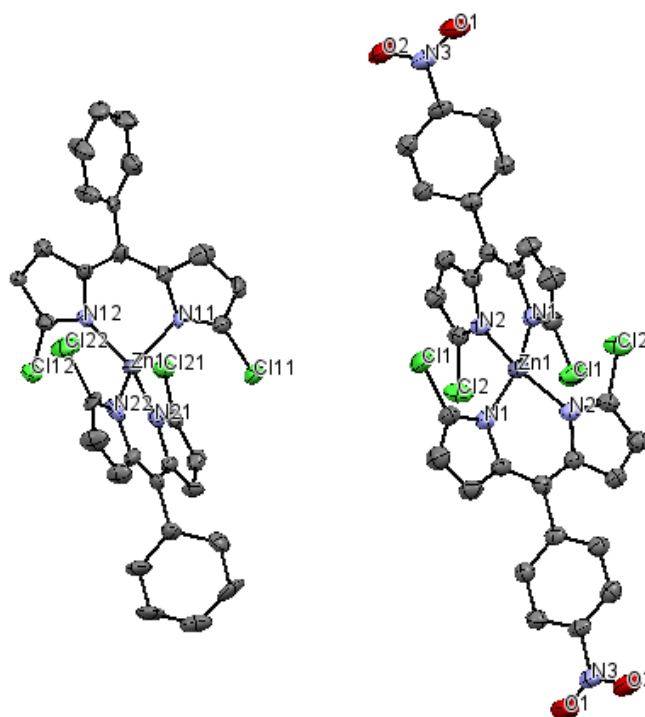


Рисунок 19. Молекулярные структуры *бис*-1,9-дихлордипириринов цинка **6-Zn** и **8-Zn**. Тепловые эллипсоиды даны с 50% вероятностью. Атомы водорода опущены.

Структуры комплексов 1,9-дизамещенных дипириринов отличаются от незамещенных, известных из ранее опубликованных работ, по нескольким параметрам. Так, происходит изменение угла между поворотными осями симметрии двух лигандов в молекуле (нарушается их соосность), для незамещенного же комплекса **35-Zn** оси практически образуют прямую линию (отклонение 1.4°), в *мезо*-карбоксиметилфенильном производном **36-Zn** – 5.6° , а в замещенных комплексах угол увеличивается. В целом, искажение для **6-Zn** более значительное,

* Автор работы выражает благодарность к.х.н., зав. лабораторией Чуракову Андрею Викторовичу и к.х.н., н.с. лаборатории кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН Беззубову Станиславу Игоревичу за проведение рентгеноструктурного анализа соединений.

чем для **8-Zn**. Также из-за увеличения длины связей Zn-N угол N-Zn-N в одном из двух фрагментов становится меньше. Следует отметить, что ион цинка не лежит непосредственно в плоскости дипиррометена, и сам дипирриновый фрагмент оказывается слегка выгнутым.

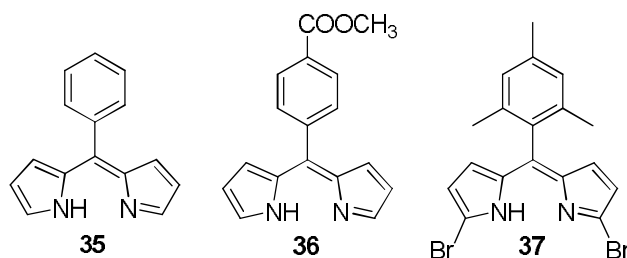


Рисунок 20. Структуры 5-фенилдипиррометена **35**, 5-(4-карбоксиметил)фенилдипиррометена **36** и 5-мезитил-1,9-дибромдипиррометена **37**.

Особенно интересны никелевые комплексы синтезированных дипиррометенов. Для комплексов Ni^{2+} окружение центрального атома напрямую влияет на магнитные свойства [132]. В октаэдрическом и плоскоквадратном окружении двухвалентный никель диамагнитен, при искажении геометрии до тетраэдрической проявляются парамагнитные свойства иона металла. Это объясняется влиянием поля лигандов на расположение энергетических уровней иона d^8 (рисунок 21):

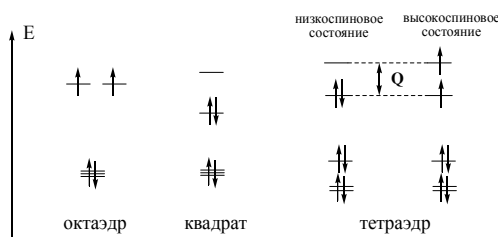


Рисунок 21. Диаграмма энергетических уровней иона с конфигурацией d^8 в поле октаэдрической, тетраэдрической и квадратной симметрии.

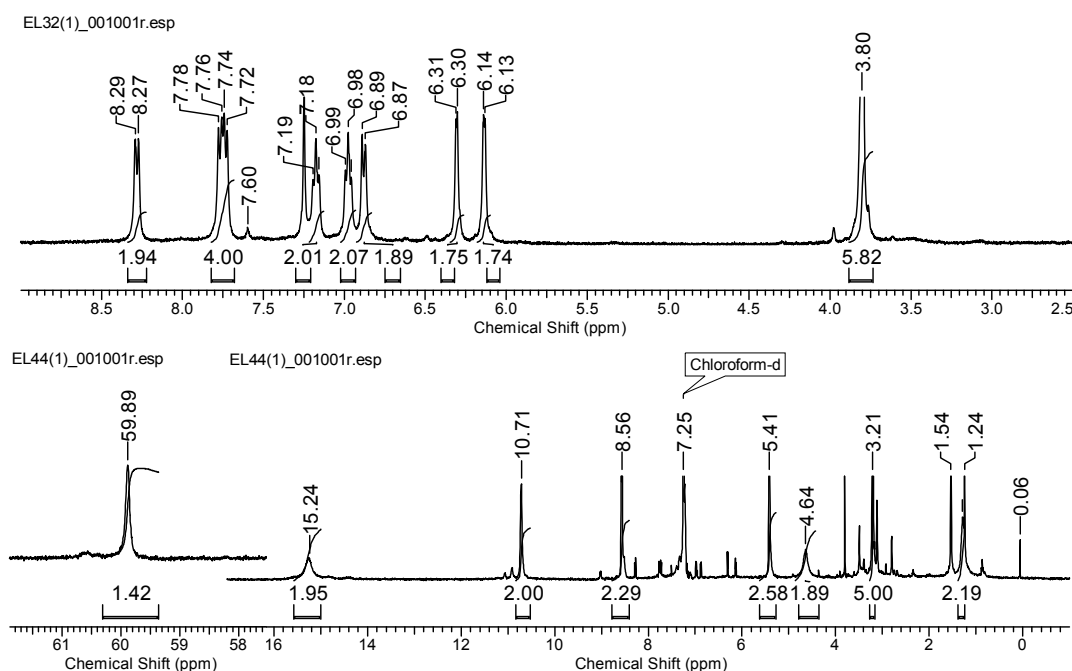


Рисунок 22. Фрагменты спектров ЯМР 1H комплексов **15-Zn** (вверху) и **15-Ni** (внизу).

Разница в энергиях высших d-орбиталей Q зависит от симметрии образующегося комплекса [132; 133]. Исследованные дипирринаты никеля парамагнитны, что говорит о стабилизации высокоспинового состояния за счет вырождения двух высших по энергии d-орбиталей для тетраэдрической и искаженной тетраэдрической геометрии. В спектрах ЯМР ^1H таких комплексов мы наблюдали набор синглетов с нехарактерными для диамагнитных соединений химическими сдвигами (рисунок 22), которые согласуются с литературными, наблюдавшимися для комплексов с 1,9-диметилзамещенными дипиррометенами [134].

Строение производных **6-Ni**, **8-Ni**, **14-Ni**, **15-Ni** подтверждено данными РСА (рисунки 23, 24). Ион никеля, действительно, находится в тетраэдрическом окружении. Угол между плоскостями дипиррометенов близок к прямому и составляет около 85° (**14-Ni** и **15-Ni**), расстояния N-Ni 1.94-1.97 Å (таблица 10). Такие значения длин связей характерны, скорее, для плоских никелевых порфиринов, в которых связи «растянуты» из-за жесткости макроцикла. Для 1,9-незамещенных дипирринов, как **35-Ni**, расстояния N-Ni короче и составляют 1.879(2) Å [109].

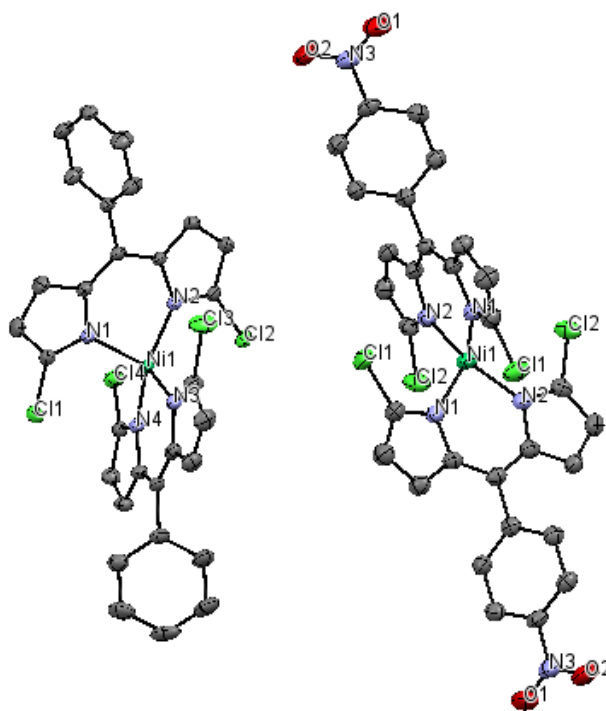


Рисунок 23. Молекулярная структура *бис*-1,9-дихлордипирринатов никеля (II) **6-Ni** и **8-Ni**. Тепловые эллипсоиды даны с 50% вероятностью. Атомы водорода опущены.

Тиазамещенные дипиррометены также дают искаженную тетраэдрическую конформацию. Ядра дипиррометенов и атомы серы α -заместителей лежат в одной плоскости. Фрагменты метилового эфира тиосалициловой кислоты и фрагменты дипирринов ортогональны друг другу в одной молекуле, а в комплексе заместители одного ядра параллельны второму ядру, вероятно, из-за π - π взаимодействий, что формирует компактный комплекс с арильными заместителями, ориентированными вокруг дипирринового хелата. Полученные данные РСА

также показывают, что в различных комплексах длины связей и углы между связями внутри дипириринового фрагмента значительно не меняются.

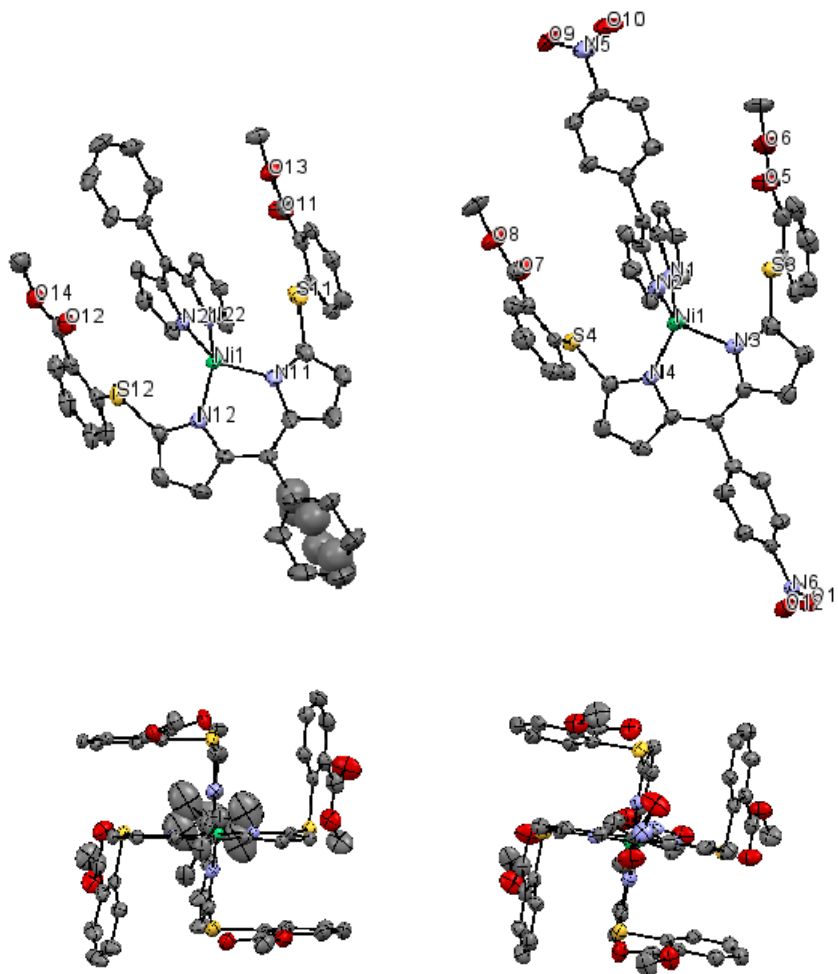


Рисунок 24. Молекулярная структура 1,9-дитиазамещенных *бис*-дипириринов никеля(II) **14-Ni** и **15-Ni**. Тепловые эллипсоиды даны с 50% вероятностью. Атомы водорода и 1,9-заместители одного из дипирирометенов в каждом комплексе опущены.

Таблица 10. Некоторые параметры кристаллов цинковых *бис*-дипиририновых комплексов.

Комплекс	Длины связей Ni-N, Å	Угол между поворотными осями симметрии второго порядка лигандов	Отклонение дипиририна от вертикальной оси, град.	Углы N-Ni-N («bite angle»), град.
1 6-Ni	1.955-1.975	86.98	32	90-91
2 8-Ni	1.960-1.968	80.3	19	91
3 14-Ni	1.947-1.964	84.55	6	91-92
4 15-Ni	1.927-1.947	85.27	6	93
5 37-Ni [124]	1.947-1.973	76.56	14	92
6 35-Ni[109]	1.879	53.4	0	92

В настоящей работе были также исследованы комплексы Zn^{2+} и Ni^{2+} состава ML_2 с тиенилтиа- лигандами. Мы ожидали, что, возможно, тиенильные заместители в этих

комплексах будут расположены таким образом, чтобы проявилось электронное взаимодействие между ними, а следовательно, можно будет наблюдать последовательное обратимое окисление подструктуры, состоящей из четырех тиофеновых (дитиофеновых) фрагментов. Такие комплексы, во-первых, были бы перспективны для применения в области хранения информации. Во-вторых, наличие тиофеносодержащих заместителей в парамагнитных никелевых комплексах сделало бы их перспективными для синтеза новых проводящих гибридных материалов, в которых, потенциально, можно добиться перекрывания зоны проводимости с орбиталями, содержащими неспаренные электроны. В связи с этим необходимо было подробно изучить электрохимические, координационные свойства лигандов и строение их комплексов.

Физико-химические исследования синтезированных тиофеносодержащих комплексов показали закономерности, в целом, аналогичные зафиксированным для соединения **15** (рисунки 17, 22).

В случае цинкового и никелевого хелатов дипиррина **23** с тиатиенильными заместителями нам удалось получить монокристаллы и исследовать их методом РСА (рисунок 25).

Интересно отметить, что, в отличие от комплексов **14-Ni** и **15-Ni**, где плоскости, содержащие фрагменты тиосалициловой кислоты, расположены параллельно вторым молекулам дипирринов, тиатиенильные заместители **23-Zn** и **23-Ni** лежат в плоскости, практически перпендикулярной обоим дипирриновым фрагментам. Такое расположение однозначно указывает на отсутствие сопряжения ароматических π -систем лиганда и заместителя.

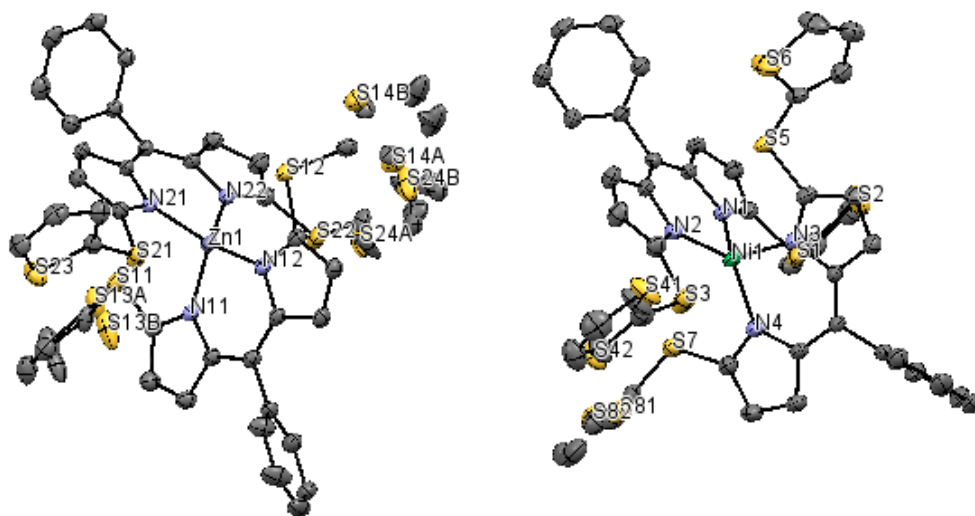


Рисунок 25. Молекулярная структура 1,9-дистиенилтиазамещенных бис-дипирринов цинка и никеля **23-Zn** и **23-Ni**. Тепловые эллипсоиды даны с 50% вероятностью. Атомы водорода опущены.

Полученные данные рентгеноструктурного анализа комплексов никеля и цинка позволяют сделать следующие обобщения. Во-первых, во всех исследованных случаях наличие электроноакцепторного заместителя уменьшает отклонение от соосности дипирриновых лигандов в комплексе (с 29 град для **6-Zn** до 16 град для **8-Zn** и с 32 до 19 град для соответствующих производных Ni). Во-вторых, управление этой соосностью возможно также путем варьирования способности бокового заместителя к π - π взаимодействию с дипирриновыми лигандами. Так, в комплексах **14-Ni** и **15-Ni** угол между прямыми уменьшается с 20-30 град до 6 град. Такое уменьшение может приводить к уменьшению разницы в энергиях между орбиталями, на которых располагаются неспаренные электроны иона никеля, что открывает возможности для управления электронными состояниями с помощью внешних (температурных, оптических) воздействий.

* * *

Таким образом, серные нуклеофилы взаимодействуют с дихлордипиррометенами с участием обеих уходящих групп в реакции нуклеофильного замещения. Полученные дипиррометены, со свободным для комплексообразования NH...N фрагментом дают комплексы как с бором, так и с металлами, причем геометрия последних может управляться с помощью природы введенного заместителя, способного или не способного к π - π взаимодействию с остовом дипиррометена.

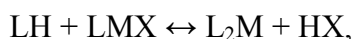
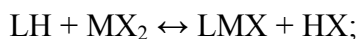
Исследование комплексообразования в растворе

Образование комплексов всех исследованных дипиррометенов в растворе сопровождается батохромным сдвигом максимума поглощения относительно лиганда и увеличением коэффициента экстинкции в 2-3 раза. Мы не обнаружили ни для фенильных, ни для *n*-нитрофенильных комплексов флуоресценции в ацетонитриле. Ее отсутствие обусловлено, вероятно, наличием пути релаксации молекулы за счет вращения *мезо*-заместителя относительно плоскости дипирринового ядра. Ранее было показано, что вращение можно ограничить путем введения в *o*-положения бензольного кольца заместителей для его фиксации под близким к прямому углом к плоскости, содержащей дипирриновый остов [135, 130, 136]. Другой способ увидеть слабую флуоресценцию незамещенных *мезо*-арилдипирриновых комплексов – изучение растворов в средах с низкой диэлектрической проницаемостью, например, в толуоле [135, 119].

В ацетонитриле мы исследовали образование флуоресцентного комплекса **7-Zn**. В отличие от фенильного заместителя в соединениях **6** и **8**, мезитильный ограничен во вращении относительно плоскости лиганда, что, по литературным данным, увеличивает флуоресценцию комплексов с металлами. Квантовый выход флуоресценции таких комплексов ML_2 - около 36%

в толуоле, для комплексов же, содержащих *мезо*-заместитель, вращение которого не ограничено, он снижается до 6-7% [135]. Квантовый выход для полученного нами мезитильного комплекса относительно Родамина 6Ж в ацетонитриле составляет 17% что ниже литературного из-за повышения полярности растворителя.

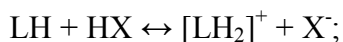
Известно, что при добавлении к раствору дипиррина ионов металла происходит несколько равновесных процессов. Показано [137, 138], что сначала происходит образование монодипирринового комплекса, а затем - типичного для двухвалентных металлов комплекса ML_2 . Можно представить эту схему несколькими уравнениями:



где LN – дипиррометен в форме свободного основания, MX_2 – соль двухвалентного металла.

Степень устойчивости гетеролептического монодипирринового комплекса LMX в растворе зависит от противоиона X [43]. В случае титрования хлоридом меди авторы наблюдали образование *бис*-дипирринового производного, а при использовании ацетата цинка как источника ионов металла спектр поглощения содержал две полосы, и максимум кривой Жоба [139, 140] находился в области между соотношением M:L 1:1 и 1:2.

Еще один немаловажный фактор, который необходимо учитывать при анализе комплексообразования в растворе, протонирование лиганда. Известно, что протонированные дипиррины обладают более высоким коэффициентом экстинкции, чем свободные лиганды, а максимум поглощения смещен bathochromно на 20-30 нм [141, 137]. При этом константа связывания иона металла протонированным лигандом отличается от таковой для *H*-дипиррина, что вносит дополнительные уравнения в модель комплексообразования:



В настоящей работе взаимодействие дихлордипиррина **7** с ионами цинка проводили в буферном растворе 0.1 М ТЭА/0.1 М триэтиламмоний хлорид в ацетонитриле для исключения влияния протонирования лиганда.

Вероятно, в растворе также происходит димеризация молекул лиганда. В литературе мы не обнаружили данных о димеризации дипирринов в растворе, но, в первую очередь, установили, что при концентрациях лиганда от 10^{-6} до 10^{-4} М спектр поглощения не изменяет формы, а значит, зафиксировать димеризацию спектрофотометрически не представляется возможным.

Опубликовано одно свидетельство наличия димерных частиц в кристалле 5-(4-метоксикарбонил)фенилдипиррина **36** [131] (рисунок 26). Авторы получили данные РСА,

подтверждающие, что остовы дипирринов в кристалле лиганда предорганизованы водородными связями атомов азота дипирринов так же, как и в *бис*-дипирриновом никелевом комплексе, с углом между плоскостями дипирринов 73° . Остается открытым вопрос, типично ли такое поведение для дипиррометенов вообще или подобная структура определяется π - π взаимодействиями дипирринов **36**. При исследовании комплексообразования в растворах с концентрацией порядка 10^{-5} М считали, что дипиррин находится в мономолекулярном виде.

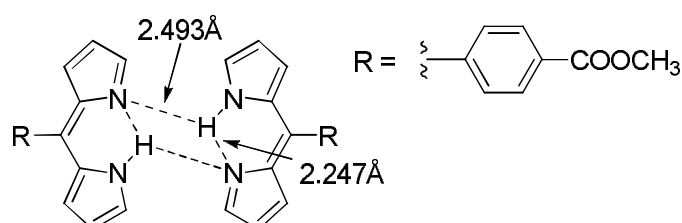


Рисунок 26. Схематическое изображение димеров дипирриновых молекул, зафиксированное для **36** с помощью РСА [131].

Стехиометрию образующегося в растворе хелата определяли по методу изомолярных серий Жоба. Так, спустя 10 мин в растворе был зафиксирован комплекс, вероятно, гетеролептический, содержащий одну молекулу дипиррина и один ион металла (состав комплекса M:L 1:1). Определить константу комплексообразования не представлялось возможным из-за значительного изменения формы спектра во времени: наряду с поглощением лиганда 441 нм при добавлении первой аликвоты ионов цинка появлялась длинноволновая полоса поглощения комплекса 495 нм (рисунок 27). Поэтому мы провели исследование кинетики связывания ионов цинка.

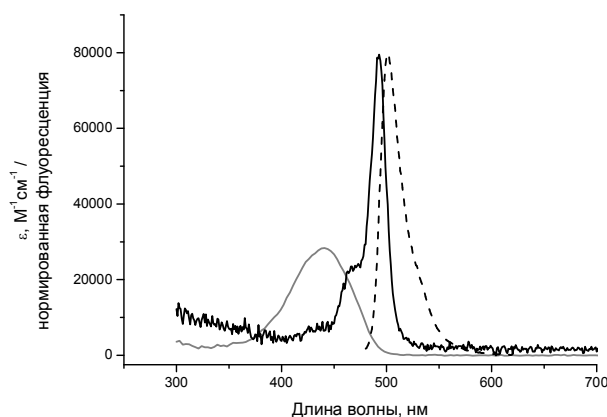


Рисунок 27. Спектры поглощения в единицах экстинкции соединений **7** (серая линия), **7-Zn** (черная линия) и нормированный спектр флуоресценции **7-Zn** (черная прерывистая линия) в буферной смеси 0.1 М Et_3N /0.1 М Et_3NHCl в ацетонитриле.

Данные по изменению спектров поглощения во времени при образовании **7-Zn** были проанализированы дифференциальным методом Вант-Гоффа [142] [143]. Были определены начальные скорости образования комплекса в зависимости от логарифма концентрации

лиганда, при постоянной концентрации соли металла по соответствующим участкам кинетических кривых. Исходя из зависимости начальных скоростей от логарифма концентрации лиганда, был определен первый порядок реакции по дипиррину 7. Итоговое кинетическое уравнение выглядит следующим образом:

$$r = (9 \pm 1) \cdot 10^{-5} \cdot C_L.$$

3.2.5 Электрохимические исследования тиофенсодержащих дипирринов и комплексов на их основе

В работе методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) были исследованы соединения ряда дипиррометена **23-26**, никелевые комплексы **23-Ni**, **24-Ni** и бор-дипиррины **29-32** с целью получить дополнительную информацию о расположении электронных уровней молекул*. Полученные данные приведены в таблицах 11, 12, 13.

Таблица 11. Потенциалы окисления и восстановления веществ **23-26**, по данным ЦВА (относительно $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{нас.}}$), зарегистрированы на СУ электроде в ДМФА в присутствии $0.1\text{M Bu}_4\text{NClO}_4$.

Дипиррометен	R ₁	R ₂	E _{восст} , В	E _{окисл} , В
23	H	H	-1.08/-1.01, -1.77	1.08
24	NO ₂	H	-0.47, -0.84/-0.75, -1.16/-0.99	1.08
25	H	Th	-1.00/-0.94, -1.68, -2.21, -2.41	1.14, 1.52
26	NO ₂	Th	-0.41, -0.83/-0.74, -1.17/-0.98	1.08, 1.48

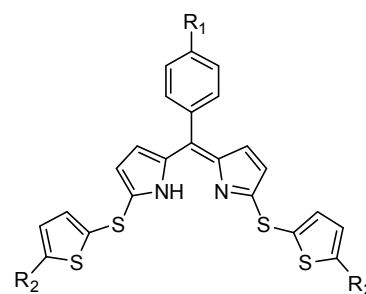


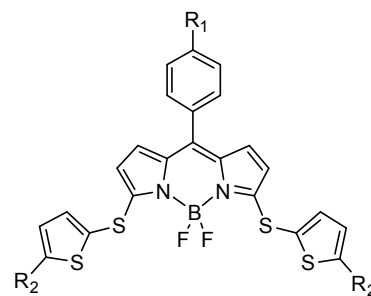
Таблица 12. Потенциалы окисления и восстановления веществ **23-Ni**, **24-Ni**, по данным ЦВА (относительно $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{нас.}}$), зарегистрированы на СУ электроде в ДМФА в присутствии $0.1\text{M Bu}_4\text{NClO}_4$.

Комплекс	E _{восст} , В	E _{окисл} , В
23-Ni	-0.95/-0.89, -1.47/-1.40, -2.32	0.77, 1.04
24-Ni	-0.89/-0.81, -1.39/-1.31, -2.14, -2.35, -2.43	0.82, 1.05

* Автор работы выражает благодарность н.с. кафедры органической химии химического факультета МГУ, к.х.н. Моисеевой Анне Анисимовне за проведение электрохимических исследований.

Таблица 13. Потенциалы окисления и восстановления веществ **29-32**, по данным ЦВА (относительно $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{нас.}}$), зарегистрированы на СУ электроде в ДМФА в присутствии $0.1\text{M Bu}_4\text{NClO}_4$.

BODIPY	R₁	R₂	E_{восст}, эВ	E_{окисл}, эВ
29	H	H	-0.69/-0.62, -1.56	1.11, 1.33
30	NO ₂	H	-0.55/-0.49, -0.76/-0.70, -1.92	1.30/1.24, 1.74
31	H	Th	-0.66/-0.60, -1.52, -2.38	1.42
32	NO ₂	Th	-0.49/-0.43, -0.75/-0.69, -1.95	1.36



Катодная область

Для всех соединений, как ряда *H*-дипиррометена (таблица 11), так и для борных комплексов (таблица 13), а также комплексов с металлами (таблица 12), наблюдали первые обратимые потенциалы восстановления, на которые незначительно влияет *n*-нитрофенильный заместитель, смещая их в анодную область на 30-70 мВ.

По данным квантово-химических расчетов, ВЗМО приходится на орбиталь, локализованную на дипиррометене, во всех исследованных соединениях. Там же, где в составе молекулы есть два дипиррометеновых фрагмента (в комплексах с Ni^{2+} , таблица 12), наблюдается два обратимых пика восстановления.

Наличие нитро-группы во всех исследованных случаях приводит к появлению второго обратимого процесса восстановления.

Анодная область

Интересно отметить, что на потенциал окисления соединений, содержащих тиенильные и дитиенильные фрагменты, нитро-группа практически не оказывает влияния. Такое избирательное влияние согласуется с результатами квантово-химических расчетов: нитро-группа вносит значительный вклад в орбитали НСМО и НСМО+1 соединений и ряда дипиррина **24** и **26** (рисунок 28), и BODIPY **30** и **32** (рисунок 29), тогда как в состав ВЗМО и ВЗМО-1 орбитали нитро-группы не входят.

Любопытно, что для дипирринов и бор-дипирринов введение нитро-группы приводит к тому, что соединение окисляется несколько легче (потенциал ниже на 40-60 мВ) (таблицы 11, 13). Вероятно, это связано с конформационными факторами.

Из литературы известно, что потенциал окисления тиофена составляет более 2 В [144], дитиофена – 1.4 В (в CH_2Cl_2) [145], дисульфида (ThS)₂ в CH_2Cl_2 – 1.42 В (отн. Ag/AgCl , 1.38 отн. насыщ. каломельного электрода) [146]. В случае дитиофеновых производных, синтезированных в настоящей работе, потенциалы, близкие к 1.4 В наблюдались для всех соединений.

Таким образом, первую полувольту окисления можно приписать дипиррометеновому фрагменту. Для *H*-дипиррометенов этот потенциал составляет 1.08-1.14 В. Для дитиенильных производных ряда дипиррометена наблюдается более сложная картина: в кривых ЦВА соединений **25-26** присутствует вторая полувольтна 1.40-1.50 В. Значения потенциалов ЦВА согласуются с данными квантово-химических расчетов (рисунок 28). Можно заметить, что разница между ВЗМО и ВЗМО-1 монотиенильных дипиррометенов **23-24** около 1 В, а разница для дитиенильных производных **25-26** (ВЗМО-1 и ВЗМО-2 вырождены и локализованы на дитиофеновых фрагментах) составляет 0.5 В. Это позволяет предположить, что второй пик окисления соединений **23-24** должен находиться в более анодной области, при этом пик окисления дитиофенов в **25-26** мы наблюдали экспериментально.

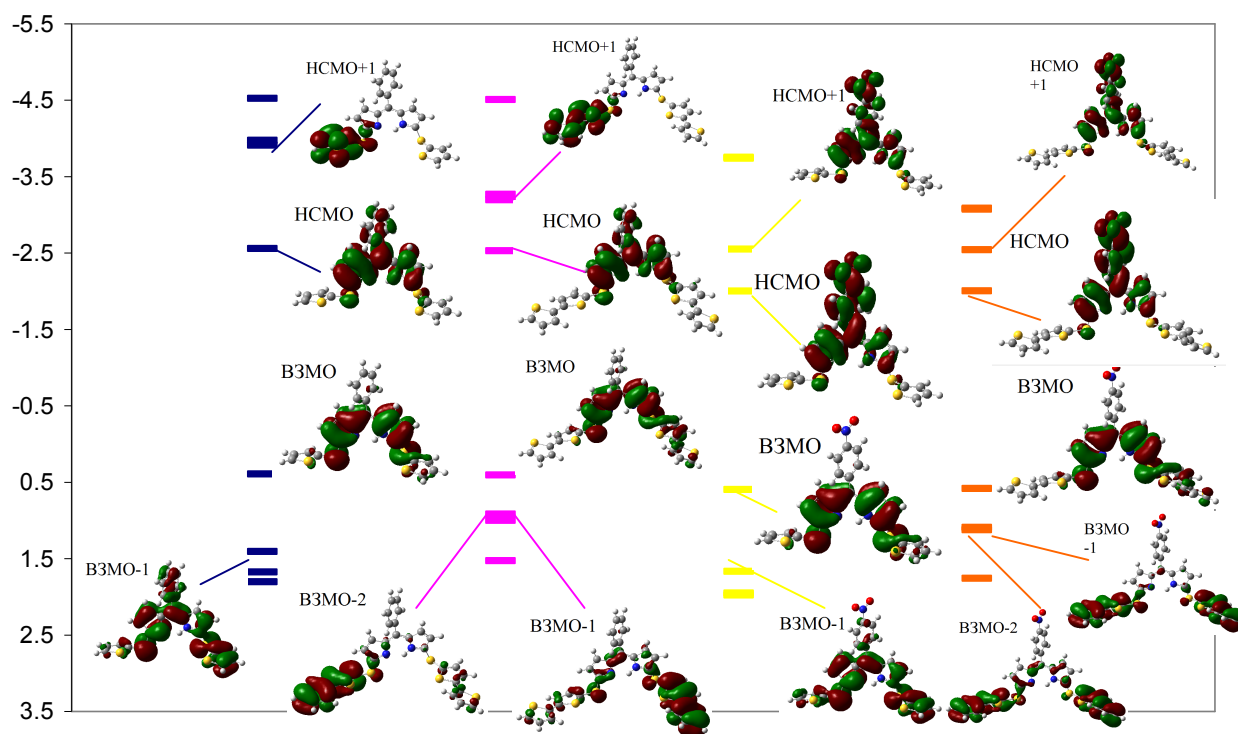


Рисунок 28. Орбитали и их энергии (В) дипиррометенов **23** (синие метки уровней), **24** (желтые), **25** (малиновые) и **26** (оранжевые) по результатам расчета методом ВЗLYP/6-31+g(d) (приведены к условиям ДМФА отн. Ag/AgCl, по формуле $E_{\text{ДМФА}} = -(4.73 + E_{\text{вак, Хартри}} \times 27.1)$).

Аналогичные закономерности наблюдали в свойствах BODIPY, но их окисление проходит труднее, чем в ряду *H*-дипирринов. Первая полувольтна окисления 1.30-1.40 В также относится к фрагменту дипиррина. Вторую полувольтну окисления мы наблюдали только для соединения **30**, и это согласуется с данными квантово-химических расчетов (рисунок 29). ВЗМО всех соединений ряда **29-32** локализована на бор-дипирриновом фрагменте, а ВЗМО-1 и ВЗМО-2 вырождены и локализованы на тиофеновых(дитиофеновых) фрагментах. Разница между их энергиями для **31-32** составляет всего 0.3-0.4 В, вследствие чего, по-видимому, на ЦВА мы наблюдали только один пик окисления, который может отвечает одному из двух

окислительных процессов (на дипиррине или дитиофенах); разница для **29-30** больше 1 В, и, как показали эксперименты, нитро-группа облегчает окисление всех рассмотренных соединений, поэтому удалось зафиксировать окисление дитиофенов только для *мезо*-нитрофенильного **30**, но не *мезо*-фенильного **29**. Для **29** вторая полуволна окисления должна проявиться в более анодной области.

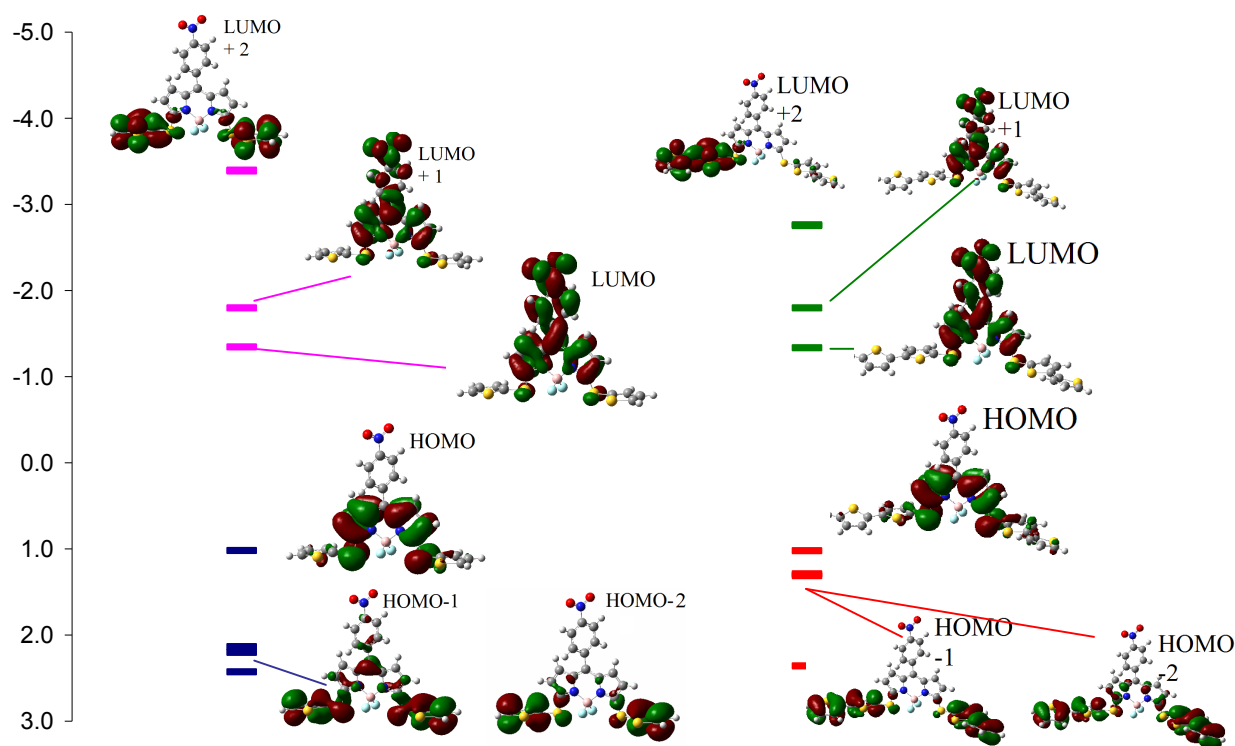


Рисунок 29. Орбитали и их энергии (В) для BODIPY **30** (заполненные орбитали – синие метки, свободные – малиновые) и **32** (заполненные – красные, свободные – зеленые), рассчитанные методом PCM-B3LYP/6-31+g(d) (приведены к условиям ДМФА отн. Ag/AgCl, по формуле $E_{\text{ДМФА}} = -(4.73 + E_{\text{вак, Хартри}} \times 27.1)$).

Интересно, что процессы окисления с потенциалами 1.4-1.5 В совершенно не наблюдаются в случае окисления комплексов металлов **23-Ni** и **24-Ni** (таблица 12), для которых, безотносительно длины тиофеновой цепочки, появляются волны около 0.8 и 1.08 В. Можно предположить, что эти потенциалы могут относиться как к окислению никеля, так и к окислению дипиррометена. Имеющиеся у нас данные не позволяют точно определить, какая из возможностей реализуется.

Следует также отметить, что в случае BODIPY **32** интенсивность тока при повторных развертках возрастает, что может быть связано с образованием проводящей пленки или с осаждением вещества на электроде. Дополнительным указанием на образование проводящей пленки является зависимость числа электронов этого процесса от скорости развертки потенциала: при более медленной развертке число электронов, участвующих в этом процессе, увеличивается.

В электрохимических экспериментах не наблюдается несколько равновесных полуволн, соответствующих последовательным процессам окисления – тиофеновых фрагментов, что свидетельствует об отсутствии перекрытия между отдельными тиофеновыми/дитиофеновыми группами. Это также согласуется с данными рентгеноструктурного анализа для тиофеновых производных.

Однако, в частично окисленной пленке возможно электронное взаимодействие между ядрами BODIPY. Так, согласно расчетам (рисунок 30), ВЗМО катиона 29^+ , содержащая один электрон, локализована как на фрагменте BODIPY, так и на тиенильных фрагментах, вероятно, вследствие вращения тиенильного фрагмента и уменьшения угла между плоскостями фрагментов бор-дипиррина и тиофена.

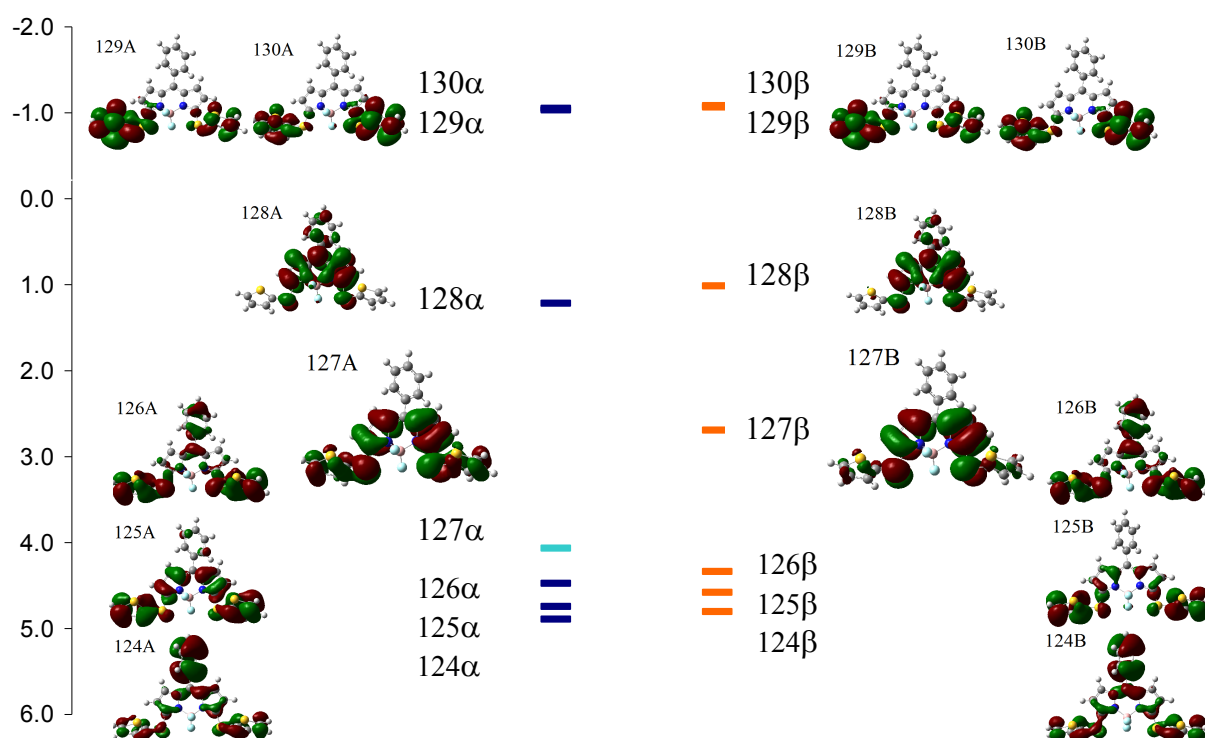


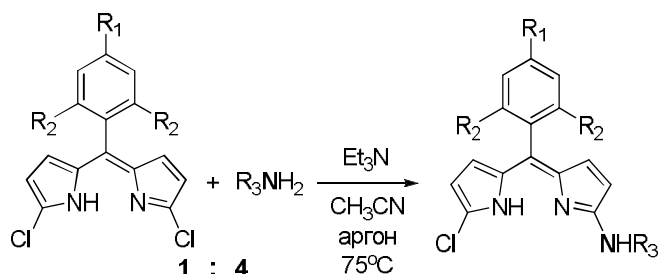
Рисунок 30. Орбитали α и β катиона BODIPY 29^+ (B), 124 α -127 α , 124 β -126 β – занятые, 128-130 – свободные, рассчитаны методом UB3LYP/6-31g(d) (приведены к условиям ДМФА отн. Ag/AgCl, по формуле $E_{\text{ДМФА}} = -(4.73 + E_{\text{вак}} \times 27.1)$). При окислении электрон снят с орбитали 127 β .

Кроме того, при формировании пленки из неокисленных молекул BODIPY также возможна ориентация тиофенов под углами, близкими к плоскости BODIPY, приводящая к их сопряжению. Дальнейшие исследования по электрополимеризации и получению частично окисленных пленок могли бы прояснить этот вопрос.

3.3 Взаимодействие 1,9-дихлордипиррометенов с N-нуклеофилами

Известно, что из 3,5-дихлорбор-дипирринов BODIPY при взаимодействии с N-, C-, O-нуклеофильными агентами были получены монозамещенные продукты при комнатной температуре и дизамещенные – при кипячении [91]. Как показали проведенные нами опыты, с N-дигалодипирринами нуклеофильное замещение с C- и O-нуклеофилами не идет, а с S-нуклеофилами образуются симметричные ди-аддукты. Напротив, при взаимодействии с N-нуклеофилами при кипячении (ацетонитрил, триэтиламин, 4-кратный избыток нуклеофила) селективно образуются продукты моно-замещения. В ходе работы была проведена оптимизация условий для ряда нуклеофильных агентов. Результаты представлены в таблице 14.

Таблица 14. Продукты реакции нуклеофильного замещения дипирринов **6**, **7**, **8** с N-нуклеофилами.



	R₃	R₁	R₂	Время синтеза, ч	Условия: растворитель/основание	Выход, %
38	N(CH ₂ CH ₃) ₂	H	H	29	CH ₃ CN/ТЭА	88
39		NO ₂	H	45	CH ₃ CN/ТЭА	97
40	NHCH ₂ CH ₂ OH	H	H	163	CH ₃ CN/ТЭА	42
41		NO ₂	H	24	CH ₃ CN/ТЭА	92
42		H	H	20	DMF/ТЭА	>99
43	N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ OH	NO ₂	H	24	CH ₃ CN/ТЭА	>99
44		CH ₃	CH ₃	67	CH ₃ CN/ТЭА	85
45	NHCH ₂ Ph	H	H	95	DMF/ТЭА	25
46		NO ₂	H	29	CH ₃ CN/ТЭА	>99
47	NHCH ₂ (CH ₂ OH)	H	H	48	DMF/ТЭА	45
48	CH ₂ Ph	NO ₂	H	50	DMF/ТЭА	73
49		H	H	2	2-пропанол/пиридин	>99
50	<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ NH	NO ₂	H	2	2-пропанол/пиридин	>99
51		H	H	3	2-пропанол/пиридин	>99
52	β-нафтил-NH	NO ₂	H	2	2-пропанол/пиридин	>99

Полученные данные позволяют утверждать, что электронные эффекты, обусловленные акцепторными свойствами *мезо*-заместителя, приводят к значительному увеличению скорости протекания реакции с дипиррином **8** по сравнению с *мезо*-фенильным аналогом **6**.

С алифатическими аминами замещение проходит в аналогичных для S-нуклеофилов условиях: в ацетонитриле с триэтиламином и четырехкратным избытком нуклеофильного агента (соединения **38-41**, **43**, **44**, **46**). Тем не менее, время реакции для некоторых опытов с исходным соединением **6** было неудовлетворительно большим, например, в случае **40**, наблюдалась неполная конверсия. Замещение ароматическими нуклеофилами в этих условиях также протекало не полностью (в смеси продуктов реакции присутствует исходный дипиррин). Для оптимизации условий реакции мы решили обратиться к литературным данным о кинетике нуклеофильного замещения.

Полученные нами результаты можно объяснить описанными в литературе кинетическими особенностями протекания реакций S_NAr. Для реакции нуклеофильного замещения атомов хлора в ароматических структурах предложен механизм присоединения-отщепления, представленный на рисунке 31 [147].

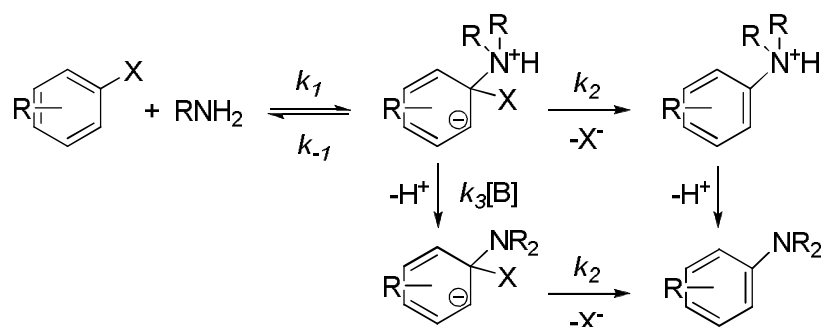


Рисунок 31. Механизм реакции S_NAr (ароматическое нуклеофильное замещение, присоединение-отщепление).

Влияние на скорость реакции оказывают следующие факторы и их комбинации:

- полярность растворителя, является ли он протонным или апротонным;
- тип используемого нуклеофила (ароматический он или алифатический, в случае алифатических аминов значительной разницы между первичными и вторичными аминами нет, за исключением примеров с объемными алифатическими заместителями);
- наличие объемных заместителей в непосредственной близости от центра нуклеофильного замещения.

В случае замещения атома хлора в α -положении исследуемых дипирринов **6-8** стерические факторы можно не учитывать из-за отсутствия объемных заместителей вблизи реакционного центра. Значительное влияние, вероятно, будут оказывать полярность растворителя, природа нуклеофильного агента и основания.

Влияние этих факторов на скорость реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ряду изучена достаточно хорошо. Так, в работе [147] изучали катализ этой реакции основаниями как в бензоле, так и в ацетонитриле. На примере модельной реакции 1-фтор-2,4-динитробензола с аминами в полярном апротонном ацетонитриле при 25°C отчетливо видна зависимость константы скорости реакции, протекающей по пути с последовательными отщеплением протона, а затем уходящей группы, от концентрации добавленного основания. Следует отметить, что для описания основных свойств аминов принято оперировать понятием о кислотности сопряженной кислоты. В связи с этим характеристика основных свойств аминов будет описана с помощью констант pK_a .

Таблица 15. Константы скорости взаимодействия 1-фтор-2,4-динитробензола ($C_F = 3.26 \times 10^{-4}$ М) с анилином ($C_{Nu} = 0.1$ М) в ацетонитриле в присутствии основания при 25°C [147].

Пиридин, $C_{Py} 10^2, \text{ М}$	0	7.42	10.40	22.93	35.86	46.78	67.33	87.65
$k_A \cdot 10^4$	2.01	5.26	7.14	14.6	20.1	25.5	35.1	44.7
DABCO*, $C_{Py} 10^2, \text{ М}$	0	6.02	11.42	15.54	20.85	24.63	30.82	
$k_A \cdot 10^4$	2.01	13.8	24.5	31.0	38.1	47.1	49.9	

Таблица 16. Константы скорости взаимодействия 1-фтор-2,4-динитробензола ($C_F = 4.80 \times 10^{-5}$ М) с морфолином ($C_{Nu} = 5.33 \times 10^{-4}$ М) в ацетонитриле в присутствии основания при 25°C [147].

Пиридин, $C_{Py} 10^4, \text{ М}$	0	5.76	20.6	41.2	82.3		
$k_A \cdot 10$	6.85	6.65	6.96	6.66	6.80		
DABCO*, $C_{Py} 10^4, \text{ М}$	0	5.62	11.6	22.5	39.3	55.3	100
$k_A \cdot 10$	6.85	7.90	8.38	8.95	9.61	9.89	10.8

*DABCO = 1,4-диазабцикло[2.2.2]октан

Таблица 17. Значения констант кислотности сопряженных аминам кислот в ацетонитриле.

Амин	pK_a (CH₃CN)
Анилин	10.62 [148]
Морфолин	16.6
Пиридин	12.53 [148]
DABCO	18.3

Приведенные значения констант скорости реакции показывают, что ускорение нуклеофильного замещения атомов хлора морфолином не происходит при добавлении пиридина, а DABCO катализирует реакцию (см. таблицу 16). В случае взаимодействия с анилином и пиридин, и DABCO катализируют реакцию (таблица 15). С учетом описанных закономерностей и данных pK_a сопряженных аминам кислот в ацетонитриле (таблица 17),

можно сделать однозначный вывод о том, что для ускорения реакции нуклеофильного замещения по механизму S_NAr в ацетонитриле достаточно *добавить основание, основность которого выше, чем у аниона используемого нуклеофила.*

В проведенных опытах мы наблюдали неудовлетворительно медленное и неполное протекание реакции в ацетонитриле с ароматическими аминами в присутствии триэтиламина ($pK_a=18.82$ [148]) и нагревании до 75°C . Например, в реакции **6** с *n*-толуидином спустя 200 ч обнаруживались только следовые количества продукта замещения, а с дифениламино ($pK_a=5.97$) реакция не идет. Взаимодействие дихлордипиррина **6** с алифатическими аминами с полуторным по молям избытком триэтиламина проводили достаточно длительное время для полной конверсии **6**: с этаноламином – 163 ч, с *N*-метилэтанол амином – 57 ч, с диэтиламино – 29 ч. При введении в реакцию бензиламина ($pK_a=16.91$) полной конверсии не удалось достичь даже после 95 ч.

Мы заменили ацетонитрил на ДМФА, чтобы увеличить температуру реакции до 125°C . Для алифатических аминов, в частности, *N*-метилэтанол амином, время реакции сократилось до 20 ч. С ароматическими аминами (*n*-толуидином, дифениламино, β -нафтиламино) в ДМФА был неожиданно получен один и тот же монозамещенный продукт во всех опытах. Масс-спектры ЛДИ и спектры ЯМР ^1H соединений, выделенных с помощью колоночной хроматографии, подтвердили образование продуктов замещения диметиламино **53** (рисунок 32). Вероятно, диметиламин в смеси получается в результате переаминирования растворителя ароматическим нуклеофилом при 125°C .

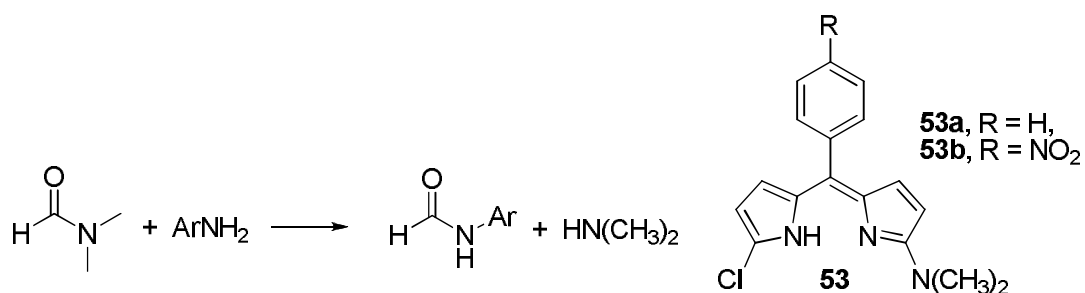
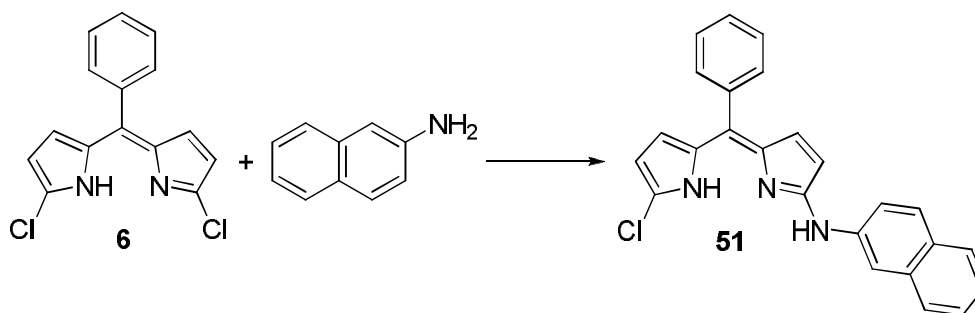


Рисунок 32. Реакция переаминирования ДМФА ароматическими аминами и продукты реакции нуклеофильного замещения дипирринов **6** и **8** диметиламино.

В работе был проведен поиск оптимальных условий реакции нуклеофильного замещения для ароматических аминов. Для этого мы варьировали растворитель и основание. Реакцию проводили для 10 мг (0.035 ммоль) **6** с четырехкратным избытком β -нафтиламина и шестикратным избытком основания в 5 мл растворителя. Выборка оснований включала амины различного строения: ароматический (пиридин), алифатический (триэтиламин) и амин, имеющий бициклическое строение (ДБУ). Результаты представлены в таблице 18.

Таблица 18. Варьирование условий реакции нуклеофильного замещения дипиррина **6** β-нафтиламином в присутствии основания.



Растворитель	Температура синтеза	ДБУ (1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен)	ТЭА	Пиридин
Ацетонитрил	75°C	>200ч	65ч	65ч
<i>n</i> -Бутанол	80°C	>200ч	>200ч	Побочные реакции 69ч
Пропанол-2	75°C	>200ч	>200ч	Побочные реакции 13ч

Реакция идет значительно быстрее в системе *изо*-пропанол/пиридин. Вероятно, в протонном полярном растворителе происходит стабилизация цвиттерионного интермедиата реакции за счет межмолекулярных водородных связей [149, 150], что обеспечивает замещение, а последующие стадии катализируются основанием.

Для проведения препаративных реакций мы использовали оптимизированные условия синтеза. Попытки уменьшить количество нуклеофила до 1.5 экв приводили, как и следовало ожидать, к увеличению времени реакции. Тем не менее, использование меньшего избытка нуклеофила целесообразно при взаимодействии с нуклеофилами, отделение которых от продукта реакции вызывает трудности.

Таким образом, нами был получен ряд N-замещенных 1-амино-9-хлордипирринов, оптимизированы условия реакции и показано, что замещение идет селективно по одному из атомов хлора исходных дихлордипирринов **6** и **8**.

3.3.1 Обсуждение причин различного хода реакции замещения с S- и N-нуклеофилами

Полученные данные свидетельствуют о принципиально разном ходе реакции дигалодипиррометенов с N- и S-нуклеофилами. Так, реакция с S-нуклеофилами приводит к селективному образованию ди-замещенного аддукта. При меньших же степенях превращения наблюдается статистическая смесь непрореагировавшего исходного вещества, монозамещенного и дизамещенного аддуктов. В реакциях 1,9-дихлордипирринов с N-

нуклеофилами единственным продуктом является монозамещенный моноклордипиррин. Такое различие можно объяснить электронными эффектами.

В симметричном дипиррометене происходит вырожденная таутомерия (рисунок 33). Следует отметить, что в составе обоих таутомеров имеются как *пирроленовое* кольцо, так и *пиррольное*. Первое содержит имидоилхлоридный фрагмент, и естественно предположить, что нуклеофильная атака будет протекать именно в *пирроленовое* кольцо.

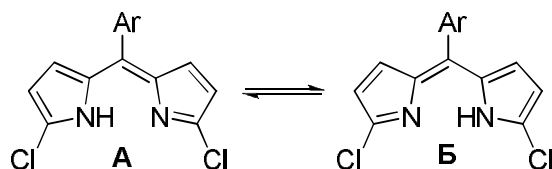


Рисунок 33. Таутомерное равновесие в молекуле симметричного *мезо*-арил-1,9-дихлордипиррометена.

Известно, что атомы азота и серы сильно отличаются по взаимодействию с ароматическими и гетероароматическими системами. Так, неподеленная пара электронов атома серы, находящегося в III периоде периодической системы, не полностью втягивается в сопряженную ароматическую систему дипирринового ядра, при этом сам атом серы как целое является акцептором электронов (+M эффект значительно меньше, чем –I эффект). Это приводит к тому, что в монозамещенном продукте таутомерное равновесие все еще незначительно смещено по сравнению со случаем с одинаковыми заместителями, и наблюдается дальнейшее нуклеофильное замещение (рисунок 34). Атом азота, напротив, при взаимодействии с ароматической π -системой обладает гораздо более сильным +M эффектом, чем –I эффектом, поскольку находится в одном периоде с атомом углерода. Это приводит к тому, что таутомерная форма **A** присутствует в гораздо большей концентрации, чем форма **B**, так как атом азота стабилизирует ту из них, где он находится рядом с *пирроленовым* кольцом. Это приводит к тому, что оставшийся атом галогена становится связан с *пиррольным* кольцом, и, следовательно, нуклеофильное замещение оказывается невозможным.

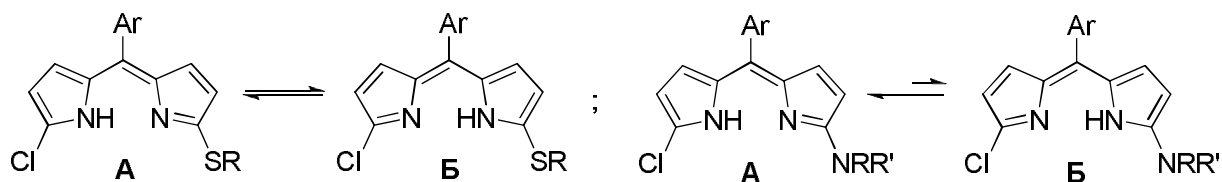


Рисунок 34. Таутомерные равновесия в асимметричных 1,9-дизамещенных дипиррометенах.

Эти данные не противоречат таковым для нуклеофильного замещения дигалогенпроизводных молекул BODIPY: для них протекает, в зависимости от условий, как моно-, так и ди-замещение молекулами S-нуклеофилов [91, 93, 94, 88].

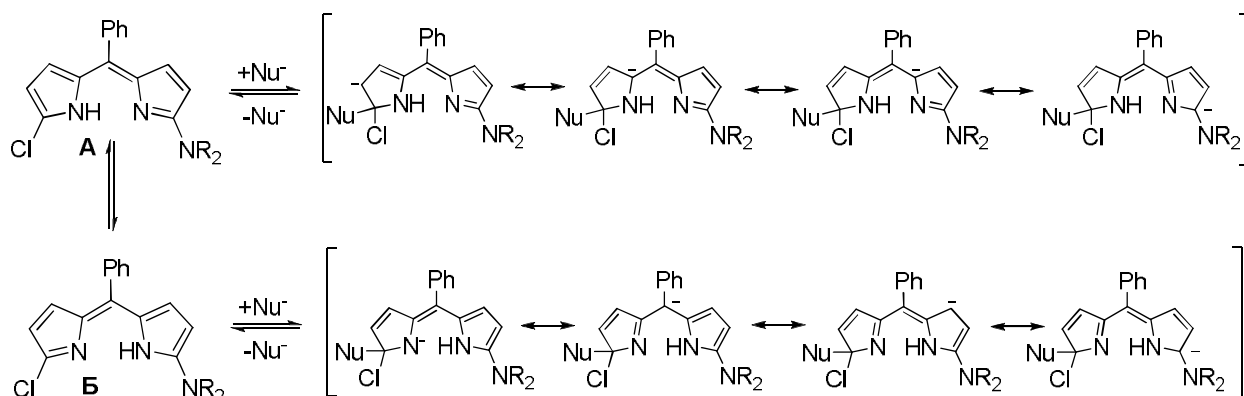


Рисунок 35. Мезомерные формы молекул - продуктов присоединения аниона нуклеофила к таутомерам **A** и **Б** моно-аминодипиррина.

Кроме того, распределение отрицательного заряда в промежуточно образующемся в ходе ароматического нуклеофильного замещения σ -комплексе таково, что, несмотря на формальную возможность построить набор мезомерных структур, в которых отрицательный заряд делокализован по 4 атомам (рисунок 35), лишь в случае таутомера **Б** среди мезомерных структур есть та, где отрицательный заряд находится на атоме азота $>N^-$. Соседство отрицательного заряда с атомом азота (в отличие от атома серы), скорее, дестабилизирует его, вследствие того что рядом находится пара электронов трехвалентного азота (NR_2).

Таблица 19. Дипольные моменты и разницы в энергиях для различных таутомеров модельного соединения **53a** в вакууме и с учетом среды ацетонитрила, в рамках модели PCM.

Таутомер	A		Б	
Оптимизированная геометрия молекулы				
	$\Delta\Delta G$ (ккал/моль)	Дипольный момент, Д	$\Delta\Delta G$ (ккал/моль)	Дипольный момент, Д
V3LYP/6-31+g(d) (вакуум)	0	3.04	0.77	4.83
PCM(CH ₃ CN)-V3LYP/6-31+g(d)	0	4.45	-1.23	8.36

С другой стороны, квантово-химические расчеты не подтверждают стабилизации одного из таутомеров (таблица 19). Так, $\Delta\Delta G$ (в вакууме) различных таутомеров модельного соединения **53a** составляет менее 1 ккал/моль. А при учете среды ацетонитрила оказывается, что таутомер **Б**, с учетом его большего дипольного момента как в вакууме, так и в растворителе, более устойчив на 1.23 ккал/моль.

Для исследования таутомерного равновесия мы воспользовались разницей в КССВ протонов *пиррольного* и *пирроленового* фрагментов порядка 1-1.5 Гц, зафиксированной для всего ряда синтезированных соединений. И по данным двумерной ЯМР спектроскопии NOESY, протоны N-алкильного заместителя соединения **42** сближены с протонами, имеющими сигнал с большей константой, которую мы относим к *пирроленовому* фрагменту (рисунок 36). Это также свидетельствует в пользу того, что преимущественно присутствует в растворе таутомер **A**, и конфигурация, в которой с акцепторным гетероциклом соседствует π -донорный атом азота, а не акцепторный атом хлора, более вероятна.

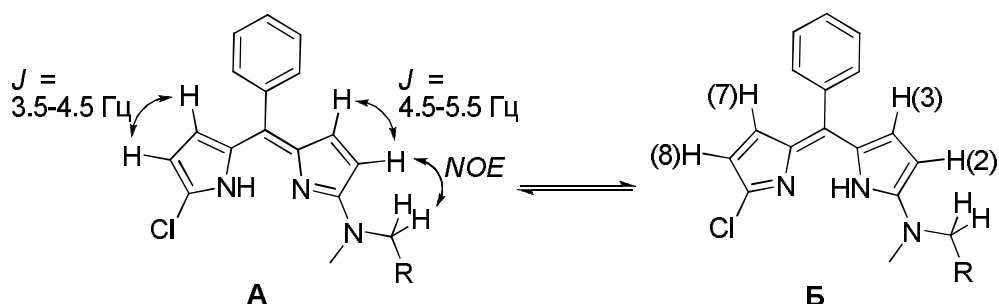


Рисунок 36. Таутомерное равновесие молекулы **42**.

Полученные данные квантово-химических расчетов не позволяют сделать однозначный вывод о наиболее стабильной конфигурации, но данные по нуклеофильному замещению согласуются с результатами эксперимента NOESY и дают возможность судить о вероятных причинах моно-замещения атомов хлора в дипирринах аминами, но требуют дополнительного подтверждения.

3.3.2 Свойства асимметричных аминодипирринов

Анализ оптических спектров и спектров ЯМР свободных дипирринов уделяется значительно меньше внимания, чем их комплексам с металлами или BODIPY, особенно если дипиррометен не проявляет флуоресцентных свойств. В связи с этим более глубокий анализ полученных нами данных требует не только анализа литературы, но и сбора необходимого количества экспериментальных фактов, а также подбора методов проведения адекватных квантово-химических расчетов. Многие из поднятых в этом разделе вопросов не могут быть решены в рамках настоящей работы, но полученные данные являются основой для дальнейшего перспективного развития освещаемой темы.

Спектры поглощения синтезированных моно-аминодипирринов **38-52**, в отличие от симметричных производных, содержат два максимума, что зафиксировано нами впервые (рисунок 36). В случае аддуктов с алифатическими аминами основная полоса поглощения смещена по отношению к исходным дихлоридам гипсохромно в область 415-440 нм, в спектрах продуктов замещения ароматическими аминами эта полоса либо остается в области 440-450 нм,

либо находится на 5-10 нм в батохромной области. Это связано с донорными свойствами атома азота, неподеленная пара которого участвует в сопряжении с π -системой дипирринового ядра. При переходе от алифатических аминов к ароматическим π -система расширяется, поэтому максимум смещается слегка батохромно. Как и для бор-дипирринов [91], для свободных лигандов наблюдали гипсохромный сдвиг максимума поглощения в более полярных растворителях, но значительно меньший по величине.

Необычно появление второй полосы поглощения в области 520-550 нм, причину возникновения которой необходимо было установить, и в литературе подобных данных мы не встретили. Длинноволновая полоса есть в спектрах всех полученных аминок-производных; но в случае, если основная полоса сместилась на 4-5 нм батохромно относительно исходного, то основной максимум перекрывается с полосой, и мы наблюдаем плечо в области 520-540 нм.

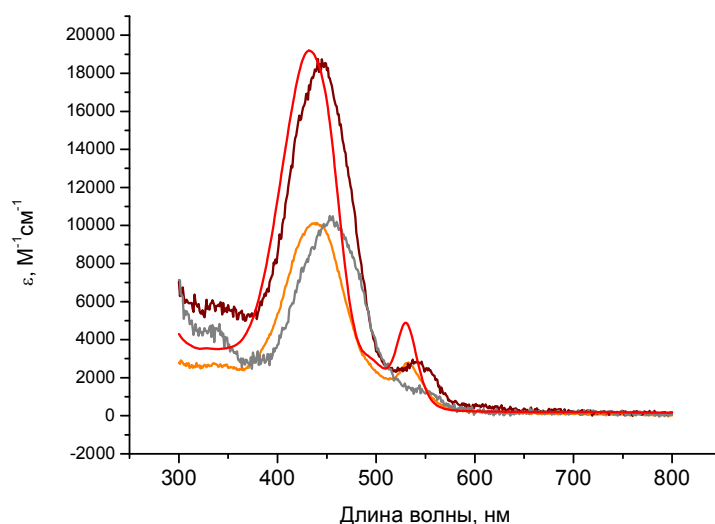


Рисунок 37. Спектры поглощения асимметрично замещенных лигандов **38** (оранжевая линия), **42** (красная линия), **49** (бордовая линия), **51** (серая линия) в ацетонитриле.

Появление второй полосы, как мы выяснили, не связано с агрегацией молекул, так как соотношение интенсивностей полос не изменяется при разбавлении образца до концентраций порядка 10^{-6} М. При изучении растворов в средах с разной полярностью (таблица 20) мы отметили, что для диэтиламинового производного **38** соотношение интенсивностей длинноволновой и основной полос практически не изменяется при переходе от растворителя к растворителю; для производного **42** интенсивность второй полосы растет, причем линейное увеличение соотношения полос с ростом полярности среды можно отметить как в ряду апротонных растворителей, так и в ряду спиртов, причем параметры линейных регрессий в этих случаях разные. Аналогичная тенденция проявляется в свойствах соединения **49**, замещенного *n*-толуидином.

Таблица 20. Сольватохромизм асимметрично замещенных 5-фенилдипиррометенов **38**, **42**, **49**.

Растворитель (диэлектрич. прониц-ть, ϵ)	1,2 - $\lambda_{\text{макс}}$ полос поглощения соединений, нм; 3 - $\Delta(\epsilon_{(-530)}/\epsilon_{(-440)})$ со значением в ацетонитриле								
	38			42			49		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
CH₃CN (35.9)	438	530	0.27	432	530	0.28	441	538	0.14
MeOH (32.6)	436	528	-0.04	436	534	-0.12	443	535	-0.01
EtOH (24.6)	434	532	-0.02	431	531	-0.10	444	542	0
ацетон (20.6)	436	533	0	432	531	-0.05	443	539	-0.03
<i>t</i> BuOH (12.5)	434	533	-0.03	443	525	-0.16	444	539	-0.04
CHCl ₃ (4.6)	439	538	0	436	534	-0.16	448	535	-0.05
бензол (2.38)	441	536	-0.06	439	538	-0.17	449	533	0

Мы зафиксировали слабую флуоресценцию для свободных *мезо*-фенильных лигандов и показали, что спектр возбуждения флуоресценции содержит оба наблюдаемых пика поглощения (рисунок 37). В настоящее время данных, чтобы интерпретировать это явление, у нас недостаточно.

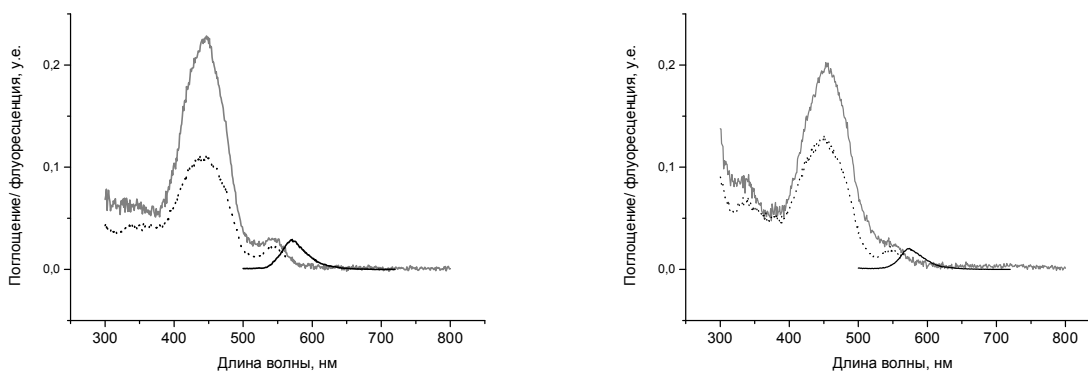


Рисунок 37. Спектры поглощения (серая линия), флуоресценции (черная линия), возбуждения флуоресценции (прерывистая линия) дипирринов **28** и **49** в ацетонитриле.

При протонировании *H*-дипирринов в электронных спектрах поглощения происходит bathochromный сдвиг максимума и резкое увеличение коэффициента экстинкции [151]. Аналогичные изменения наблюдали также для симметричных дипирринов (рисунок 38).

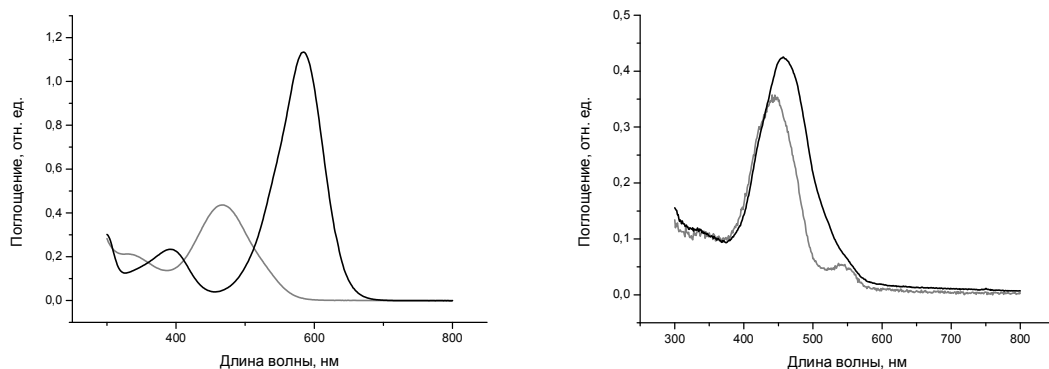


Рисунок 38. Спектры поглощения лигандов (серые линии) и их протонированных форм (черные линии) соединений **21** (слева) и **49** (справа) в ацетонитриле.

Помимо этого проявляются значительные изменения в спектрах ЯМР ^1H , как видно на рисунках 39, 40. Спектры ЯМР ^1H моно-аминосоединений в форме свободного основания содержат сигналы, соответствующие асимметрично замещенному ядру. Если для 1,9-дихлордипиринов **6** и **8** и других симметричных производных протоны Н(2,8) и Н(3,7) оказываются идентичными, то для асимметрично замещенных производных дипирина в спектрах ЯМР ^1H наблюдаются четыре дублета пирирольных протонов с КССВ около 4.3 и 3.9 Гц.

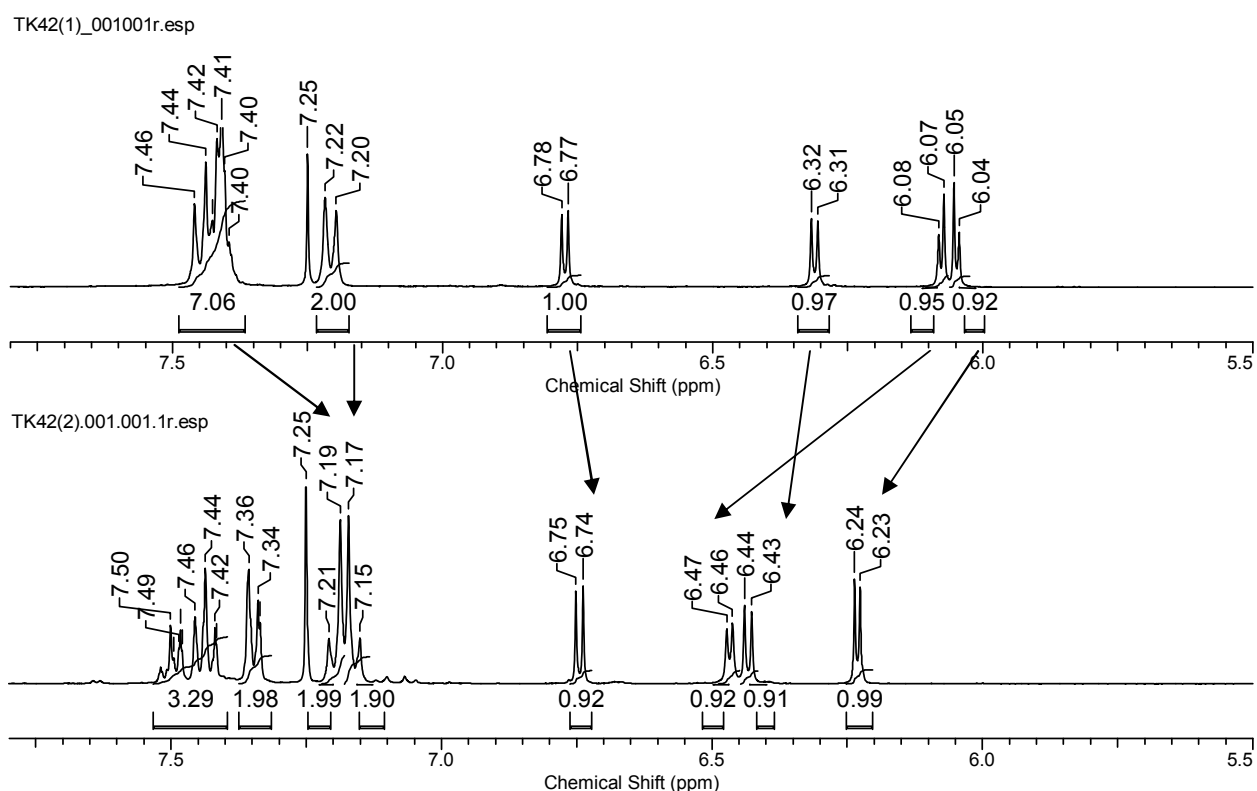


Рисунок 39. Фрагмент спектра ЯМР ^1H **49** (вверху) и его протонированной формы (внизу) в CDCl_3 .

Два дублета протонов Н(7,8) 6.04 и 6.07 м.д. с КССВ 3.9 Гц в свободном лиганде **49** сближены, при протонировании азота дипирина сигналы тех же протонов смещаются в слабое

поле - 6.23 и 6.46 м.д., а КССВ увеличивается до 4.2 Гц. Паре протонов Н(2,3) в спектре непротонированной молекулы отвечают дублеты 6.31 и 6.77 м.д. с КССВ 4.7 Гц, протонированной – 6.43 и 6.74 м.д. с КССВ 5.2 Гц. Дублеты протонов *n*-толуидинового заместителя значительно сближаются при протонировании: сигнал *o*-протонов 7.45 м.д. смещается в слабое поле на 0.25 м.д., сигнал *m*-протонов – на 0.05 м.д.

Для соединения **50**, в целом, при протонировании сигналы протонов ведут себя таким же образом: три из 4-х протонов пиррольной части смещаются в слабое поле, один – остается на месте (ср. с небольшим сильнополюсным сдвигом соответствующего протона **49**), а протоны *n*-толильного фрагмента смещаются в сильное поле. Сдвиги, наблюдаемые при протонировании **50**, значительно меньше по величине, чем для **49**.

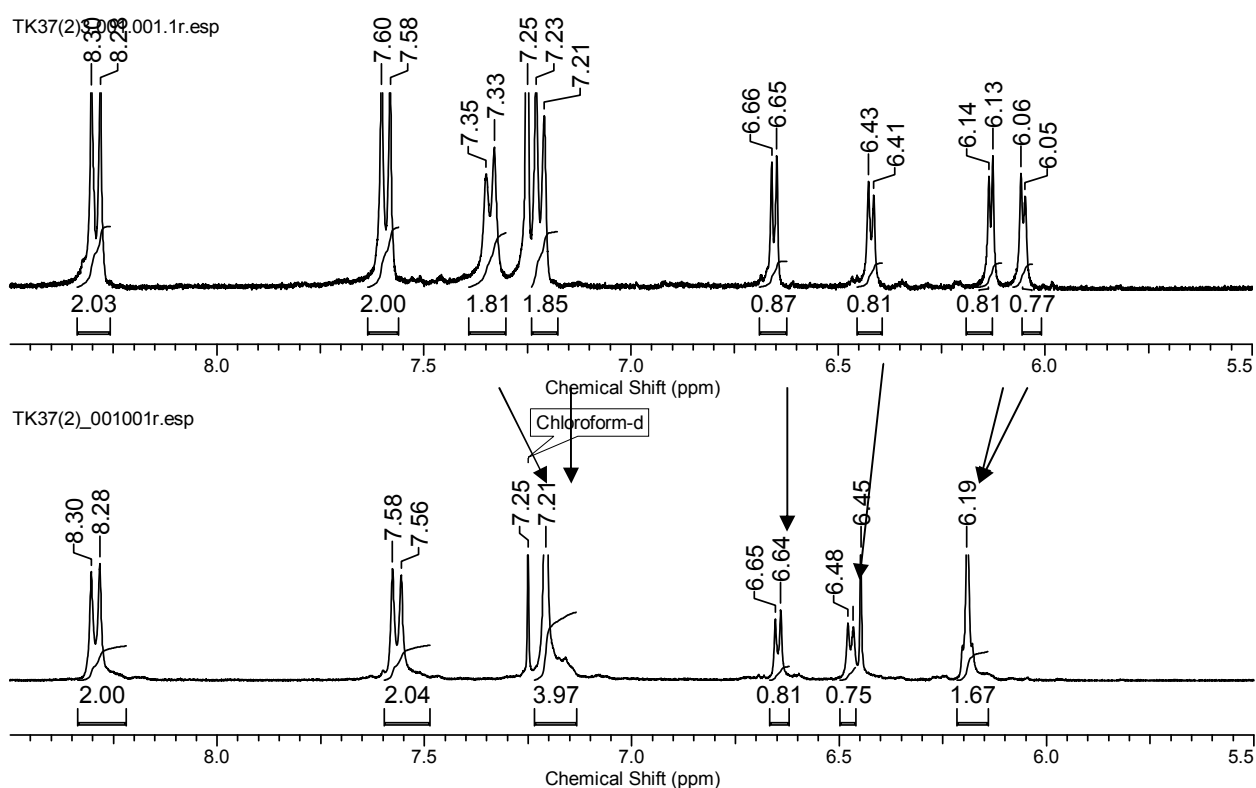


Рисунок 40. Фрагмент спектра ЯМР ¹H **50** (вверху) и его протонированной формы (внизу) в CDCl₃.

Мы попытались объяснить такое необычное поведение химических сдвигов *n*-толильного заместителя при помощи расчетов геометрии данных моделей. Так, геометрическая оптимизация трех таутомеров **49А**, **49Б** и **49В**, а также катиона **49-Н⁺** показывает (рисунок 41), что двугранные углы между плоскостями заместителя и дипиррина составляют порядка 30 град для преобладающих таутомеров **49А** и **49Б** (отн. энергии **49А**, **49Б** и **49В** – 0, 1.48, 6.70 ккал/моль, соответственно); соответствующий двугранный угол для катиона **49-Н⁺** близок к таковому для таутомера **49В**.

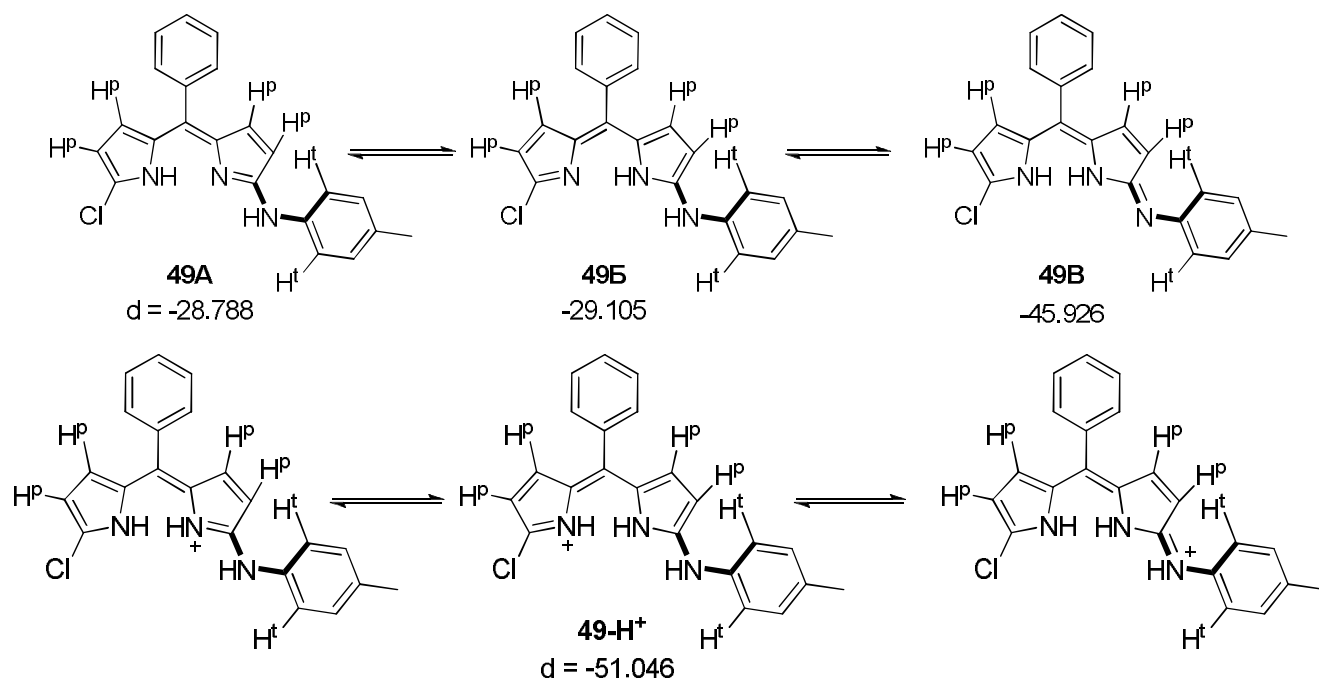


Рисунок 41. Двугранные углы между плоскостями, содержащими фрагменты дипиррина и толуола, в нейтральном **49** и катионе **49-H⁺**, найденные с помощью квантово-химических расчетов B3LYP/6-31+g(d).

Таким образом, по данным квантово-химических расчетов, при протонировании **49** происходит значительное увеличение двугранного угла между толильным заместителем и ближайшим к нему пиррольным кольцом, что вероятно, обуславливает усиление анизотропного влияния на протоны H^t *n*-толильного заместителя, приводя к сдвигу соответствующих сигналов в сильное поле.

Рассмотрение всех полученных данных позволяет также предположить, что КССВ являются мерой обеднения ядра гетероцикла (*пиррольного* или *пирроленового*) электронами. Во всех случаях КССВ протонов в нейтральных соединениях различаются на 1-1.5 Гц. При протонировании, связанном с обеднением электронной плотностью, эта константа увеличивается, тогда как в комплексах с металлами константа уменьшается на 0.5 Гц (см. раздел про комплексообразование). Поэтому мы предполагаем, что среди четырех наблюдаемых сигналов, относящихся к протонам дипиррометена, сигналы с константами порядка 4.0-4.5 Гц относятся к кольцу, которое, преимущественно, находится в *пирроленовой* форме, а сигналы порядка 3.5-4.0 Гц – в *пиррольной*.

Отмеченные закономерности в изменении свойств указывают на образование новой, асимметричной структуры с необычными свойствами. Реакция нуклеофильного замещения 1,9-дихлордипирринов с аминами открывает, таким образом, путь к получению нового типа хромофоров, свойства которых еще предстоит более полно исследовать.

3.4 Использование модифицированного дипиррина как основы каталитической системы для использования в наномембранном реакторе

При проведении каталитических реакций в гомогенном режиме исследователи сталкиваются с проблемой отделения катализатора от продуктов для его повторного использования. Одним из способов решения этой проблемы является использование наномембранных реакторов. Такие системы представляют собой реакционный сосуд с мембраной, позволяющей в режиме нанофильтрации отделять продукты реакции от катализатора. Катализатор подбирают таким образом, чтобы он задерживался на мембране, имеющей поры определенного размера.

Мы использовали способность дипирринов к комплексообразованию для формирования октаэдрического комплекса кобальта(III), а введение в дипиррометен дополнительного центра координации – фрагмента трифенилфосфина – позволило использовать эту частицу в качестве лиганда для родия(I). Так мы спроектировали молекулу **54** (рисунок 42): 1) способную связывать Rh(I) в активный каталитический комплекс, 2) имеющую достаточный размер для удерживания в виде комплекса на мембране с размером пор 2 нм, 3) обладающую хромофорными свойствами для детектирования ее в фильтрате (на этапе тестирования мембраны) [152].

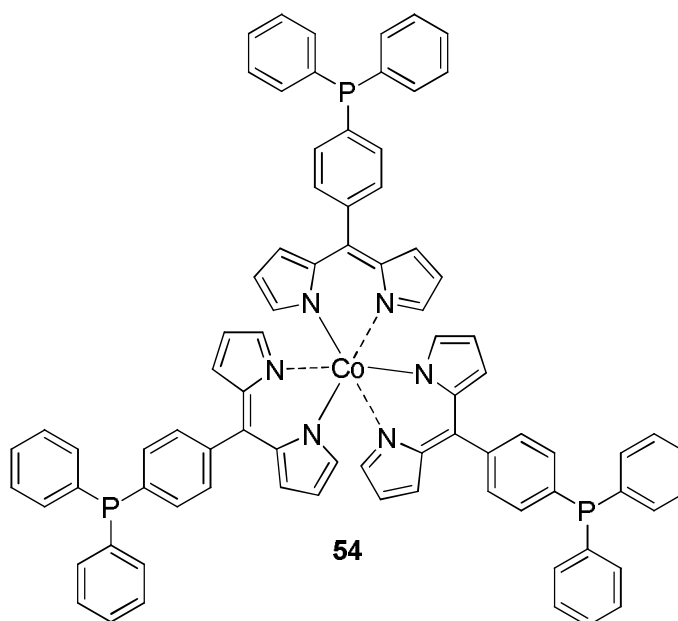


Рисунок 42. Структура *трис*-дипиррината кобальта **54** - лиганда для каталитического комплекса с Rh(I).

3.4.1 Синтез *трис*-дипирринового комплекса кобальта

Для получения дипиррина – основы лиганда гидроформилирования - мы синтезировали соответствующий фосфинсодержащий бензальдегид в конденсации с пирролом. Получили

4-дифенилфосфинобензальдегид **55** по известной методике [153] в три стадии из *n*-бромбензальдегида (рисунок 43).

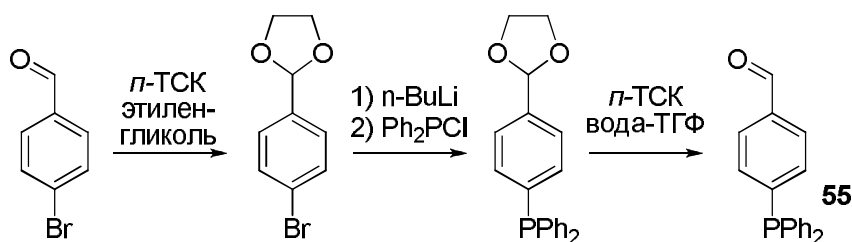


Рисунок 43. Схема получения 4-дифенилфосфинобензальдегида из *n*-бромбензальдегида [153].

Полученный альдегид **55** был успешно введен в реакцию конденсации с пирролом в присутствии трифторуксусной кислоты, и был выделен дипиррометан. Реакцию проводили как с соединением **55**, так и с побочным продуктом, содержащим окисленный фосфор **56**. Фосфиноксидный альдегид **56** с акцепторной группой в *n*-положении оказался более активным в реакции конденсации, и синтез прошел за 1 ч, взамен 3 ч для фосфинсодержащего **55**. Выделение дипиррометанов **57** и **58** проводили хроматографически на силикагеле, были получены желтые маслянистые вещества.

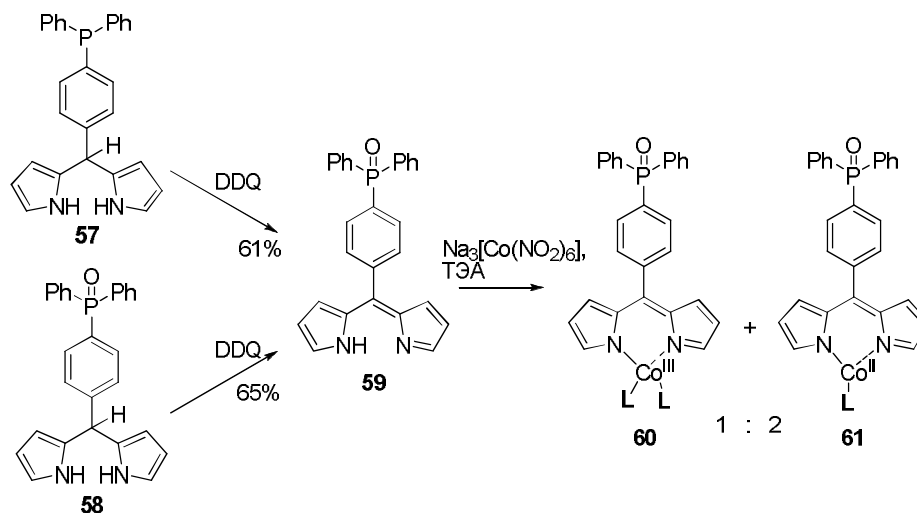


Рисунок 44. Схема синтеза дифенилфосфорилсодержащего лиганда **59** и его комплексов с кобальтом.

Окисление DDQ соединений **57** и **58** приводит к одному продукту – 5-(4-дифенилфосфорилфенил)-дипиррометену **59** (рисунок 44). Было показано, что при добавлении изомолярного количества DDQ к **57** происходит окисление фосфина до фосфиноксида, а не окисление дипиррометана в дипиррометен. Следовательно, получение неокисленного по фосфору трифенилфосфино-дипиррометена невозможно данным методом. Мы попытались восстановить соединение **59** системой трихлорсилан–триэтиламин [154]. В результате реакции образовывалась сложная смесь продуктов, характерная окраска дипиррометена исчезала, а в составе реакционной смеси методом ЯМР ^1H были обнаружены

сигналы (~ 5.2 м.д.), характерные для дипиррометанов. По-видимому, сопряженная система дипиррометена не выдерживает жестких восстановительных условий, в которых проводилась реакция.

Восстановление фосфиноксида можно было осуществить также в готовом *трис*-дипирриновом комплексе **60**. Для его получения к раствору лиганда **59** прибавляли $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ в присутствии триэтиламина как основания. Помимо целевого продукта – *трис*-дипирринового комплекса **60** – образовывалось темно-красное вещество, структуру которого не удалось установить по ЯМР. Вероятно, происходила координация кобальта двумя дипирринами, и восстановление иона металла до парамагнитного $\text{Co}(\text{II})$ – образовывался комплекс **61**. Предположение было подтверждено данными масс-спектров. Невысокий выход целевого *трис*-комплекса **60** может быть связан с природой *мезо*-заместителя в дипирриновом лиганде. Так, в работах [155, 156] было показано, что при использовании одной и той же методики получения комплексов из 5-(4-цианофенил)дипиррометена и 5-(4-пиридил)дипиррометена были достигнуты выходы 67 и 38% соответственно.

Восстановление **60** по методике [154] привело к целевому продукту **54** с выходом 48%. Восстановить *бис*-дипиррилат кобальта **61** не удалось в выбранных условиях. Попытки демеаллизовать **61** и провести повторное комплексообразование для повышения выхода *трис*-комплекса по методу из [157], не привели к желаемому результату. Вероятно, демеаллирование кобальтового комплекса протекает иначе, чем медного.

Строение синтезированного октаэдрического комплекса **54** было подтверждено спектрами ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{31}P и масс-спектрами. В спектре ЯМР ^1H сигналы протонов H(1,9) смещены относительно сигналов лиганда в слабое поле. Это связано с их попаданием в поле анизотропного влияния другого дипирринового фрагмента, что зафиксировано, например, в спектрах октаэдрических *трис*-дипиррилатов рутения [158].

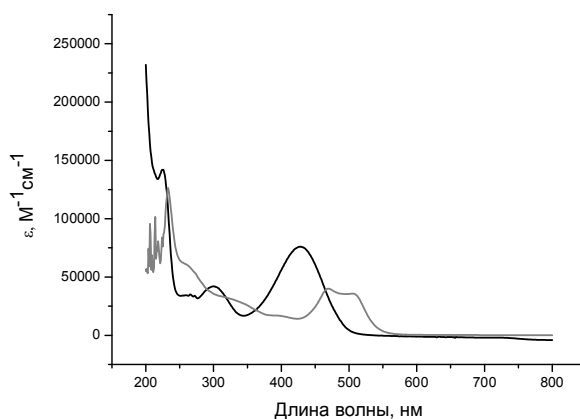


Рисунок 45. Спектры поглощения соединений **59** (черная линия) и **54** (серая линия) в хлористом метиле.

Данные электронных спектров поглощения синтезированных соединений согласуются с литературными аналогами. Так, фосфорсодержащий лиганд **59** имеет максимум поглощения при 427 нм (рисунок 45). *Трис*-дипирриновый комплекс **54** имеет характерную форму основной полосы поглощения: широкую полосу с двумя максимумами [159].

Полученное соединение **54** было исследовано в качестве лиганда для гомогенного катализатора гидроформилирования. Содержащиеся атомы трехвалентного фосфора обеспечивали центры связывания с Rh(I). Возможность применения полученного катализатора в реакторе с мембраной необходимо было оценить в растворе.

3.4.2 Каталитические опыты

Синтезированный дипиррилат **54** был исследован в качестве лиганда для Rh(I) в реакции гидроформилирования октена-1. Каталитический комплекс получали *in situ* путем добавления к раствору лиганда раствора ацетилацетонатодикарбонил родия(I). Комплексообразование проводили в смеси CDCl₃-CD₃OD (1:1), образование каталитического комплекса подтверждено исчезновением сигнала при -5.64 м.д. и появлением характерного дублета при 30.7 м.д. в спектре ЯМР ³¹P с константой спин-спинового взаимодействия 153 Гц. В спектре ЯМР ¹H наблюдали смещение сигналов фенильных групп в слабое поле.

Для применения комплекса в качестве гомогенного катализатора в системе с мембраной с размером пор 2 нм необходимо было установить радиус частиц катализатора. Для этого был использован метод двумерной ЯМР спектроскопии DOSY. Гидродинамический радиус образовавшегося комплекса с родием оценивали через коэффициент самодиффузии *D*, измеренный в ДМСО-*d*₆: log*D* -9.87, *D* 1.3·10⁻⁶ см²/с. Для сравнения в идентичных условиях коэффициент самодиффузии ПЭГ-1000 составил log*D* -9.84, *D* 1.44·10⁻⁶ см²/с, а его гидродинамический радиус в метаноле известен (измеренный методом вискозиметрии составляет примерно 0.92 нм) [160]. Замена растворителя с метанола на ДМСО дает незначительную погрешность в изменении гидродинамического радиуса молекулы. Так, коэффициент самодиффузии ПЭГ-1000 в метаноле-*d*₄ в этих же условиях (log*D* -9.24, *D* 5.72·10⁻⁶ см²/с) согласуется с коэффициентом в ДМСО-*d*₆ по уравнению Стокса-Эйнштейна с точностью 15%.

Поскольку коэффициенты самодиффузии двух веществ приблизительно равны, то мы предполагаем также близость их гидродинамических радиусов. Следовательно, в растворе диаметр комплекса [Rh(CO)₃]**54** составляет около 1.8 нм. Поэтому катализатор гидроформилирования на основе лиганда, вероятно, будет удерживаться на ультратонких мембранах с порами 2 нм.

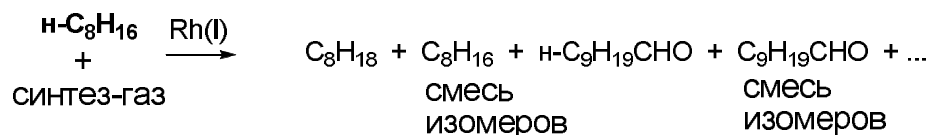


Рисунок 46. Основные продукты реакции гидроформилирования октена-1 синтез-газом на Rh(I).

Результаты пробного опыта по гидроформилированию окт-1-ена (рисунок 46) в присутствии полученного *in situ* комплекса $[\text{Rh}(\text{CO})_3] \cdot \mathbf{54}$ сравнили с результатами опытов, проведенных в идентичных условиях*. Условия экспериментов и полученные результаты представлены в таблице 21.

Таблица 21. Сравнение гидроформилирования окт-1-ена родиевым каталитическим комплексом, полученным *in situ* из различных фосфиновых лигандов

№	Катализатор	Лиганд (соотношение P/Rh)	Масса лиганда, мг (ммоль)	Слиг, ммоль/л (масс. доля фосфора в реакц. смеси, м.д.)	Содержание в смеси продуктов реакции, %				Соотношение между продуктами <i>н</i> - и <i>изо</i> -строения
					окт-1-ен	октан	<i>изо</i> -октены	альдегиды	
1 ^а	Rh(асас)(CO) ₂	без лиганда	-	-	2	4	7	89	0.6
2 ^а	0.5 мг (в толуола)	PPh ₃ (5:1)	2.5 (9.5)	5.3(200)	4	9	7	80	1
3 ^а	0.5 мл	54 (5:1)	3.8 (3.1)	1.7(200)	2	8	10	80	0.8
4 ^а	толуола)	PPh ₃ (20:1)	10 (38)	21.1(800)	1	6	10	83	2
5 ^а	C(Rh) = 1.06 ммоль	PPh ₃ (40:1)	20 (76)	42.2 (1000)	1	1	5	93	2
6 ^б	Rh(асас)(CO) ₂ 0.5 мг (в толуола)	PPh ₃ (20:1)	10(38)	29.2 (1000)	1	4	8	87	2.2
7 ^б	0.5 мл толуола) C(Rh) = 1.06 ммоль	54 (20:1)			100	-	-	-	-

Примечание. Реагенты и условия: ^а 0.3 мл (1.9 ммоль) окт-1-ена, 1 мл толуола, 80°C, 3 ч, давление синтез-газа 30 атм, объем раствора 1.8 мл, масса раствора 1.5 г; ^б 0.3 мл (1.9 ммоль) окт-1-ена, 0.5 мл толуола, 80 С, 3 ч, давление синтез-газа 30 атм, объем раствора 1.3 мл, масса раствора 1.1 г.

Данные показывают, что комплекс $[\text{Rh}(\text{CO})_3] \cdot \mathbf{54}$ по конверсии (колонка «октен»), а также по соотношению продуктов *н*- и *изо*-строения, не уступает ни свободным ионам Rh(I), ни комплексу родия с трифенилфосфином (оп. № 1–3). С другой стороны, сравнить селективность катализатора в отношении образования продукта нормального строения в условиях большого избытка низкомолекулярного фосфина не удастся, поскольку избыток соединения **54** по

* Автор работы выражает благодарность в.н.с., к.х.н. Кардашевой Юлии Сергеевне и аспиранту Горбунову Дмитрию Николаевичу (кафедра химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ) за проведение опытов по гидроформилированию.

отношению к родию приводит к образованию нерастворимого в воде комплекса, который не катализирует реакцию (оп. № 7)

* * *

Таким образом, было показано, что функционализированные дипиррометены могут выступать в качестве основы для создания новых систем с заданными свойствами, например, могут служить основой для формирования родиевых комплексов гидроформилирования, которые благодаря своим размерам способны удерживаться на нанопористых мембранах с размерами пор 2 нм.

4. Экспериментальная часть

Исходные вещества и растворители, использованные в работе, приобретали у фирм Реахим, Aldrich, Acros Organic. Все растворители были перегнаны согласно стандартным методикам [108].

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{11}B , ^{31}P регистрировали на спектрометре Bruker Avance 400 на частотах 400 МГц для ядер ^1H , 100 МГц для ядер ^{13}C и 128 МГц для ядер ^{11}B . Химические сдвиги сигналов ^1H измеряли относительно сигналов остаточных протонов растворителей CDCl_3 (7.24 м.д.), $\text{DMSO-}d_6$ (2.49 м.д.); ^{13}C – относительно сигналов CDCl_3 (77.0 м.д.), $\text{DMSO-}d_6$ (39.50 м.д.). Химические сдвиги сигналов ^{11}B определяли относительно H_3BO_3 в качестве внешнего стандарта. Химические сдвиги измеряли с точностью до 0.01 м.д., а КССВ с точностью до 0.1 Гц. Химические сдвиги сигналов, соответствующие четвертичным и вторичным атомам углерода в спектрах ^{13}C , снятых в режиме АРТ (attached proton test, тест присоединенных протонов), помечены звездочкой.

Масс-спектры с лазерной десорбционной ионизацией (LDI-TOF) регистрировали на приборе Bruker Daltonics Autoflex II при облучении азотным лазером на длине волны 337 нм, и ускоряющем напряжении 19 кВ. Теоретический расчет распределения интенсивности изотопных пиков проводили при помощи программы IsotopeViewer Version 1.0. ESI масс-спектры были получены на приборах Bruker maxis Impact и Thermo Scientific LTQ Orbitrap.

Оптическая спектроскопия. Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре Agilent-8453, рабочий диапазон 190-1100 нм. Управление спектрофотометром, сбор данных и простейшую математическую обработку данных проводили с помощью программы UV-Visible Chem. Station Rev. A.10.01, а также на приборе Флюорат-02-панорама. Спектры флуоресценции регистрировали на спектрофлюориметре Флюорат-02-Панорама.

Хроматография. Контроль с помощью ТСХ осуществляли на пластинах DC-Alufolien Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck). Колоночную хроматографию проводили на силикагеле и оксиде алюминия Kieselgel 60 0.063-0.200 мм (Merck).

Рентгеноструктурные исследования выполнены на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX II (MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) с использованием ω -сканирования. Адсорбционная коррекция была введена по измерениям интенсивностей эквивалентных отражений [161]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным анизотропным МНК по F^2 для всех неводородных атомов [162]. Во всех трех структурах все атомы водорода были помещены в рассчитанные позиции и уточнены

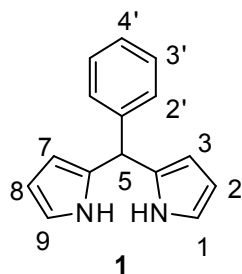
с использованием схемы «наездника». Исследования проведены к.х.н., зав. лаб. А.В. Чураковым и к.х.н., н.с. С.И. Беззубовым (ИОНХ РАН).

Для электрохимических исследований использовали потенциостат IPC-Pro М. Рабочим электродом служил стеклоуглеродный ($d=2$ мм) диск, фоновый электролит - 0.1 М раствор Vu_4NClO_4 в ДМФА, электрод сравнения - $Ag/AgCl/KCl(нас.)$, вспомогательный электрод - платиновая пластина. Поверхность рабочего электрода полировалась порошком оксида алюминия с размером частиц менее 10 микрон (SIGMA-ALDRICH). При исследовании методом ЦВА скорость развертки потенциала 200 мВ/с, при исследовании методом ВДЭ – 20 мВ/с. Потенциалы приведены с учетом iR -компенсации. Число переносимых электронов в редокс-процессах определяли сравнением величины предельного тока волны в опытах на ВДЭ с током одноэлектронного окисления ферроцена, взятого в равной концентрации. Все измерения проводили в атмосфере сухого аргона; образцы растворяли в заранее деаэрированном растворителе. Исследования проведены к.х.н., с.н.с. А.А. Моисеевой (МГУ).

Квантово-химические расчеты проводили в программе Gaussian 09, Revision B.01 [163].

4.1. Синтез исходных соединений

4.1.1. 5-фенилдипиррометан



Методика А [103, 102]: 60.7 мл (58.7 г, 937 ммоль) свежеперегнанного ($56-57^{\circ}C/50$ мм рт. ст.) пиррола перемешивали в токе аргона 10 мин. Затем вносили 3.6 мл (3.7 г, 35 ммоль) свежеперегнанного ($85-86^{\circ}C/35$ мм рт. ст.) бензальдегида и перемешивали в токе аргона еще 30 мин, прибавляли 0.27 мл (3.5 ммоль) трифторуксусной кислоты. Реакцию проводили 10 мин, затем добавили 0.3 г $NaOH(крисст.)$. Спустя 30 мин избыток пиррола отделяли от реакционной смеси в вакууме масляного насоса (10^{-2} мм рт. ст.) при нагревании колбы до $50^{\circ}C$. Полученное темно-красное масло растворяли в смеси гексан-этилацетат 4:1 и пропускали через силикагель, раствор упаривали досуха на роторном испарителе. Полученное масло возгоняли при помощи вакуумной линии с медленным (1-2 град/мин) нагреванием до $130^{\circ}C$ при выдерживании температуры возгонки 3 ч. Получили 1.97 г вещества (8.878 ммоль, 25%).

Методика Б [107]: В 100 мл 0.18 М HCl вносили 1.5 мл бензальдегида (0.015 моль, 1 экв) и 3.1 мл (0.045 моль, 3 экв) пиррола. Реакцию проводили при комнатной температуре при постоянном перемешивании 4 ч. Сырой продукт в виде пластилиноподобной массы фиолетового цвета возгоняли в вакууме масляного насоса с медленным (1-2 град/мин)

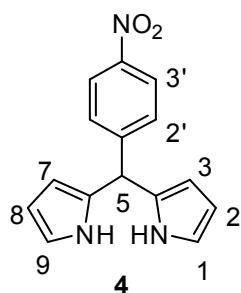
нагреванием до 130°C при выдерживании температуры возгонки 3 ч. Получили 0.544 г вещества (2.45 ммоль, 17%).

ЯМР ^1H ($\text{DMSO-}d_6$): δ , м.д. = 5.33 (1H, с, H(5)), 5.63-5.65 (2H, м, H(3)), 5.87-5.89 (2H, м, H(2)), 6.58-6.60 (2H, м, H(1)), 7.14-7.28 (5H, м, *мезо*-Ph), 10.53 (2H, уш. с, -NH-).

ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , АРТ): δ , м.д. 43.99 ($\text{C}_{\text{перв.}}$); 107.21, 108.44, 117.18, 126.99, 128.39, 128.64 ($\text{C}_{\text{трет.}}$); 132.46*, 142.06* ($\text{C}_{\text{четв.}}$).

$T_{\text{пл}} = 110^\circ\text{C}$ (лит. 108.5-110°C [105]).

4.1.2. 5-(4-нитрофенил)-дипиррометан [109]

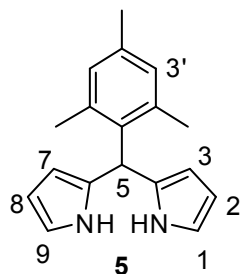


В колбу вносили раствор 3.31 г (22 ммоль, 1 экв) *n*-нитробензальдегида в свежеперегнанном (60-61°C/60-62 мм рт. ст.) пирроле (48.7 г, 727 ммоль, 33 экв). Реакционную смесь перемешивали 10 мин в токе аргона. Вносили шприцем 0.15 мл трифторуксусной кислоты (0.1 экв). Реакцию проводили 15 мин. Пиррол отгоняли, полученное масло растворяли в смеси хлористый метилен–гексан 2:1, получали зеленую смесь. В колбе выпадал желтый осадок. Без нагревания упаривали реакционную смесь вдвое на роторном испарителе, затем быстро отфильтровывали осадок на стеклянном пористом фильтре. Полученное вещество сушили при 50°C в вакууме масляного насоса. Получили 3.13 г (11.7 ммоль, 53%) зелено-желтого кристаллического вещества.

ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 5.58 (1H, с, H(5)), 5.85-5.87 (2H, м, H(3)), 6.15-6.18 (2H, м, H(2)), 6.73-6.75 (2H, м, H(1)), 7.36 (2H, д, $J = 8.8$ Гц, H(2',6')), 7.97 (2H, уш. с. -NH-), 8.16 (2H, д, $J = 8.8$ Гц, H(3',5'))).

$T_{\text{пл}} = 158^\circ\text{C}$ (совпадает с литературными данными [109]).

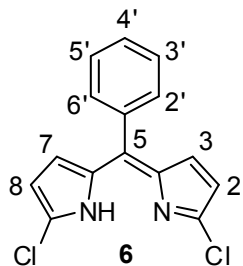
4.1.3. 5-мезитилдипиррометан [101]



50 мл (722 ммоль, 100 экв) свежеперегнанного (56-57°C/50 мм рт.ст.) пиррола перемешивали в токе аргона 10 мин. Затем внесли 1.07 г (7.22 ммоль, 1 экв) мезитилальдегида и перемешивали в токе аргона еще 30 мин, прибавляли 0.66 г (0.0036 ммоль, кат. количество) MgBr_2 . Реакцию проводили 1 ч, затем добавили 1 г NaOH (крист.). Спустя 30 мин избыток пиррола концентрировали на роторном испарителе. Продукт экстрагировали смесью этилацетата и петролейного эфира (1:4) 7×15 мл, пропускали экстракт через силикагель (2-3 см). Полученное после упаривания растворителя масло возгоняли в вакууме масляного насоса с нагреванием до 170-180°C. Получили 687 мг вещества (2.6 ммоль, 36%).

ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 2.06 (6H, с, *o*- CH_3), 2.27 (3H, с, *n*- CH_3), 5.92 (1H, с, H(5)), 6.00-6.02 (2H, м, H(3)), 6.15-6.19 (2H, м, H(2)), 6.64-6.68 (2H, м, H(1)), 6.86 (2H, с, H(3',5')), 7.92 (2H, уш. с, -NH).

4.1.4. 1,9-дихлор-5-фенилдипиррометен [101]

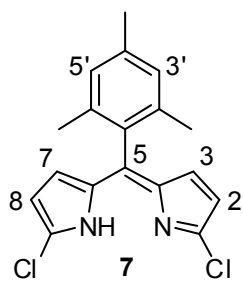


В колбу вносили раствор 0.642 г (2.9 ммоль) 5-фенилдипиррометана **1** в 22 мл ТГФ(абс.), перемешивали в токе аргона 10 мин, затем охлаждали смесь до -78°C в сильном токе аргона. Приготовленную суспензию 0.813 г NCS в 7 мл ТГФ(абс.) и добавляли в реакционную смесь, поддерживая температуру -78°C . Реакционную смесь перемешивали при поддержании температуры не выше -70°C 1.5 ч, затем – 3 ч при комнатной температуре. Добавляли 10 мл воды, экстрагировали продукт хлористым метиленом (3×10 мл). Органическую фазу сушили над Na_2SO_4 (б/в), отфильтровывали и упаривали досуха на роторном испарителе. Полученный продукт хлорирования растворяли в 25 мл CH_2Cl_2 , прибавляли 0.311 г DDQ, реакцию проводили 1 ч, упаривали растворитель досуха. Продукт выделяли методом колоночной хроматографии с сухим нанесением на силикагеле, используя тетрахлорметан в качестве элюента ($R_f = 0.7$). Получили 637 мг (2.2 ммоль, 76% для двух стадий) твердого вещества оранжевого цвета.

ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 6.24 (2H, д, $J = 4.2$ Гц, H(3,7)), 6.51 (2H, д, $J = 4.2$ Гц, H(2,8)), 7.42-7.48 (5H, м, *мезо*-Ph), 12.4 (1H, уш. с. -NH-).

ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6 , АРТ): δ , м.д. 117.87, 128.84, 130.39, 131.05, 131.57 ($\text{C}_{\text{трет.}}$); 136.08*, 139.39*, 141.12*, 142.07* ($\text{C}_{\text{четв.}}$).

4.1.5. 1,9-дихлор-5-мезитилдипиррометен [101]



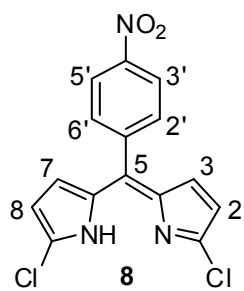
В колбу вносили 4.6 мл раствора 160 мг (0.6 ммоль) дипиррометана **5** в ТГФ(абс.). При перемешивании 10 мин пропускали аргон, затем охлаждали смесь до -78°C в сильном токе аргона. Вносили суспензию 176 мг (1.32 ммоль) NCS в 2 мл ТГФ(абс.) в реакционную смесь. Синтез проводили при температуре не выше -70°C 1.5 ч, и дополнительно 3 ч при комнатной температуре. Затем прибавляли 25 мл воды, экстрагировали продукт хлористым метиленом (3×20 мл). Органическую фракцию сушили над Na_2SO_4 (б/в), отфильтровывали осушитель и упаривали досуха на роторном испарителе. Полученное вещество растворяли в 6 мл хлористого метилена. К раствору прибавляли 128 мг (0.6 ммоль) DDQ, перемешивали реакционную смесь 3 ч при комнатной температуре, упаривали растворитель досуха. Продукт выделяли методом колоночной хроматографии на нейтральном оксиде алюминия, используя $\text{CCl}_4 + 5\% \text{Et}_3\text{N}$ в качестве элюента. Целевое соединение

содержалось в оранжевой фракции ($R_f = 0.9$). Получили 47.5 мг (0.18 ммоль, 30% для двух стадий) твердого вещества желтого цвета.

ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 2.06 (6H, с, *o*- CH_3), 2.33 (3H, с, *n*- CH_3), 6.17 (2H, д, $J = 4.2$ Гц, H(3,7)), 6.31 (2H, д, $J = 4.2$ Гц, H(2,8)), 6.90 (2H, с, H(3',5')), 12.15 (1H, уш.с, NH).

Масс-спектр LDI-TOF: m/z 303 $[\text{M}]^+$ изотопное распределение пиков совпадает с расчетным.

4.1.6. 1,9-дихлор-5-(4-нитрофенил)-дипиррометен [101]



В колбу вносили 40 мл раствора 1.5 г 5-(4-нитрофенил)-дипиррометана **4** в ТГФ (абс.). При перемешивании 10 мин пропускали аргон, затем охлаждали смесь до -78°C в сильном токе аргона. Вносили в реакционную смесь суспензию 1.54 г NCS в 20 мл ТГФ(абс.), поддерживая температуру -78°C . Синтез проводили при поддержании температуры не выше -70°C 1.5 ч, и дополнительно 3 ч при комнатной температуре. Затем прибавляли 50 мл воды, экстрагировали продукт хлористым метиленом (3×30 мл). Органическую фракцию сушили над Na_2SO_4 (б/в), отфильтровывали осушитель и упаривали досуха на роторном испарителе. Полученное вещество растворяли в 40 мл хлористого метилена. К раствору прибавляли 1.23 г DDQ, перемешивали реакционную смесь 1 ч при комнатной температуре, упаривали растворитель досуха. Продукт выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле, используя смесь гексан-этилацетат 4:1 в качестве элюента. Целевое соединение содержалось в оранжевой фракции ($R_f = 0.7$). Получили 1.52 г (4.5 ммоль, 80% для двух стадий) твердого вещества оранжево-коричневого цвета.

ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 6.27 (2H, д, $J = 4.2$ Гц, H(3,7)), 6.40 (2H, д, $J = 4.2$ Гц, H(2,8)), 7.61 (2H, д, $J = 8.6$ Гц, H(2',6')), 8.31 (2H, д, $J = 8.6$ Гц, H(3',5')), 12.26 (1H, уш.с, NH).

ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , АРТ): δ , м.д. = 117.77, 123.10, 129.44, 131.59 ($\text{C}_{\text{рег.}}$), 136.41*, 137.96*, 141.98*, 142.91*, 148.35*($\text{C}_{\text{четв.}}$).

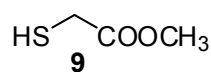
ЭСП (CH_3CN) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 448, $\epsilon_{448} = 2.4 \cdot 10^4$ л/моль·см.

Масс-спектр LDI-TOF: m/z 334 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 596 $[2\text{M}-2\text{HCl}]^+$, 631 $[2\text{M}-\text{HCl}]^+$ изотопное распределение пиков совпадает с расчетным.

4.2. Реагенты для исследования реакции нуклеофильного замещения

Метилвые эфиры трех карбоновых кислот были синтезировали по известным методикам [111-113]. Перед их использованием в синтезе получали физико-химические данные, подтверждающие чистоту используемых реагентов.

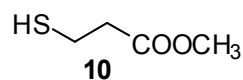
4.2.1. Метилвый эфир меркаптоуксусной кислоты [111]



Вещество синтезировали из меркаптоуксусной кислоты. Продукт этерификации выделяли перегонкой при пониженном давлении 86-88°C/90 мм рт. ст.

ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 3.73 (3H, с, $-\text{CH}_3$), 3.25 (2H, д, $J = 8.3$ Гц, $-\text{CH}_2-$), 1.99 (1H, т, $J = 8.2$ Гц, $-\text{SH}$).

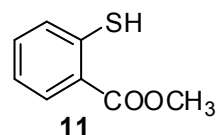
4.2.2. Метилвый эфир 3-меркаптопропионой кислоты [112]



Вещество синтезировали из 3-меркаптопропионой кислоты. Продукт этерификации выделяли перегонкой при пониженном давлении 69-71°C/22 мм рт. ст.

ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 3.69 (3H, с, $-\text{CH}_3$), 2.62-2.65 (2H, м, H(2)), 2.73-2.78 (2H, м, H(3)), 1.62 (1H, т, $-\text{SH}$, $J = 8.2$ Гц).

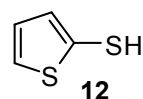
4.2.3. Метил-2-меркаптобензоат [113]



Вещество синтезировали из 2-меркаптобензойной кислоты. Продукт этерификации выделяли перегонкой при пониженном давлении 153-155°C/70 мм рт. ст.

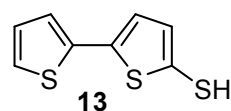
ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 3.91 (3H, с, $-\text{CH}_3$), 7.11-7.18 (1H, м, H(3)), 7.28-7.33 (2H, м, H(4,5)), 7.88-8.01 (1H, м, H(6)).

4.2.4. 2-Тиофентиол [114]



Продукт выделяли перегонкой при пониженном давлении 65°C/20 мм рт. ст. Получили 1.8 г (15.5 ммоль, 44%) желтой маслянистой жидкости. Вещество перегоняли непосредственно перед тем, как ввести в реакцию.

4.2.5. 5-Тиенил-2-тиофентиол [114]



Продукт выделяли перегонкой при пониженном давлении 107°C/ $1.7 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. Получили 455.4 мг (2.3 ммоль, 38%) желтой маслянистой жидкости. Вещество перегоняли непосредственно перед тем, как ввести в реакцию.

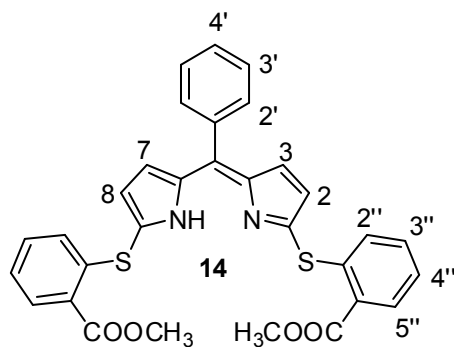
4.3. Взаимодействие 1,9-дихлордипиррометенов с S-нуклеофилами

Взаимодействие 1,9-дихлордипирринов с S-нуклеофильными агентами проводили по общей методике. В ходе работы модифицировали процесс выделения продуктов.

Общая методика нуклеофильного замещения [164]. К раствору 1,9-дихлор-5-арилдипиррометена в ацетонитриле в инертной атмосфере аргона прибавляли раствор четырехкратного избытка (по молям) нуклеофила в CH_3CN и шестикратный избыток

ТЭА (триэтиламина). Реакционную смесь нагревали до 70-75°C. Контроль протекания реакции осуществляли с помощью ТСХ на силикагеле (элюент – смесь этилацетата с петролейным эфиром 1:4). Реакционную смесь упаривали досуха. Методику выделения продукта реакции варьировали.

4.3.1. 1,9-Ди-(2-метоксикарбонилфенилтиа)-5-фенилдипиррометен



Синтез проводили по общей методике 72 ч (стр. 106), исходя из 51 мг (0.176 моль) **6** в 25 мл CH_3CN и 119 мг (0.705 ммоль) **11** и 72 мкл (1 ммоль) ТЭА. Избыток нуклеофила возгоняли в вакууме масляного насоса при нагревании до 60°C. Продукт выделяли колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – петролейный эфир-этилацетат 4:1). Получили 83 мг (0.15 ммоль, 85%) оранжево-красного маслянистого вещества.

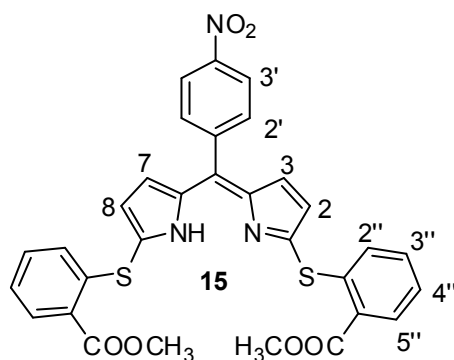
ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 3.91 (6H, с, $-\text{COOCH}_3$), 6.44 (2H, д, $J = 4.4$ Гц, H(3,7)), 6.52 (2H, д, $J = 4.4$ Гц, H(2,8)), 7.10-7.14 (2H, м, H(6'')), 7.21-7.27 (4H, м, H(4'',5'')), 7.38-7.47 (5H, мезо-Ph), 7.84-7.87 (2H, м, H(3'')), сигнал протона -NH в спектре отсутствует.

ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , АРТ): δ , м.д. = 29.70, 129.57, 134.58, 136.56, 137.14, 147.04, 166.82 ($\text{C}_{\text{перв.,трет.}}$), 52.27*, 122.66*, 126.46*, 127.72*, 128.54*, 128.76*, 130.81*, 130.86* (2C), 132.33*($\text{C}_{\text{четв.}}$).

ЭСП (CH_3CN) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 453, $\varepsilon_{453} = 1.3 \cdot 10^4$ л/(моль·см).

Масс-спектр ЛДИ: m/z 552 $[\text{M}]^+$, 553 $[\text{M}+\text{H}]^+$ изотопное распределение пиков совпадает с расчетным. HRESIMS: найдено m/z 465.1464, рассчитано для $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ Found Calculated 465.1454.

4.3.2. 1,9-Ди-(2-метоксикарбонилфенилтиа)-5-(4-нитрофенил)-дипиррометен



Синтез проводили по общей методике 2 ч (стр. 106), исходя из 16.7 мг (0.05 ммоль) **8** в 15 мл CH_3CN , 33.6 мг (0.2 ммоль) **11** и 20 мкл (0.3 ммоль) ТЭА. Избыток нуклеофила возгоняли в вакууме масляного насоса при нагревании до 60°C. Продукт выделяли колоночной хроматографией на нейтральном оксиде алюминия (элюент – петролейный эфир-этилацетат 4:1, $R_f = 0.3$). Получили 23.3 мг (0.04 ммоль, 79%) маслянистого красно-коричневого вещества.

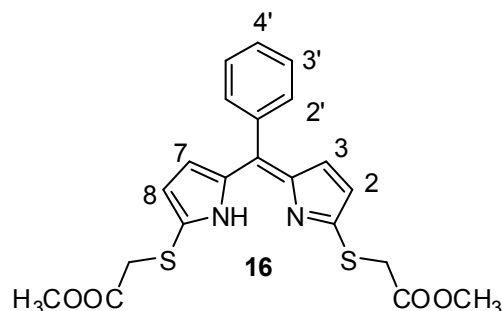
ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 3.91 (6H, с, $-\text{COOCH}_3$), 6.41 (2H, д, $J = 4.2$ Гц, H(3,7)), 6.46 (2H, д, $J = 4.2$ Гц, H(2,8)), 7.11-7.16 (2H, м, H(6'')), 7.22-7.26 (4H, м, H(4'',5'')), 7.64 (2H, д, $J = 8.8$ Гц, H(2',6'')), 7.87 (2H, д, $J = 7.6$ Гц, H(3'')), 8.30 (2H, $J = 8.8$ Гц, H(3',5')), 11.92 (1H, уш.с, NH).

ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , АРТ): δ , м.д. = 52.26 ($\text{C}_{\text{перв.}}$), 123.05, 123.38, 126.70, 127.71, 130.88, 130.95, 131.68, 132.37 ($\text{C}_{\text{трет.}}$), 129.59*, 136.75*, 142.14*, 143.28*, 148.07*, 166.72* ($\text{C}_{\text{четв.}}$).

ЭСП (CH_3CN) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 461, $\varepsilon_{461} = 3.9 \cdot 10^3$ л/(моль·см).

Масс-спектр ЛДИ: m/z 597 $[\text{M}]^+$, 598 $[\text{M}+\text{H}]^+$ изотопное распределение пиков совпадает с расчетным. HRESIMS: найдено m/z 598.1051; рассчитано для $\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_2$ 598.1101.

4.3.3. 1,9-Ди-(метоксикарбонилтиа)-5-фенилдипиррометен



Синтез проводили по общей методике 2 ч (стр. 106), исходя из 30 мг (0.1 ммоль) **6** в 15 мл CH_3CN , 44.6 мг (0.4 ммоль) **9** в 2 мл CH_3CN и 40 мкл (0.6 ммоль) ТЭА. Избыток нуклеофила возгоняли в вакууме масляного насоса при нагревании до 60°C . Остаток растворяли в хлороформе, промывали дважды равным объемом воды, сушили над Na_2SO_4 (б/в), растворитель концентрировали на роторном испарителе. Получили 37.5 мг (0.087 ммоль, 87%) маслянистого красно-коричневого вещества.

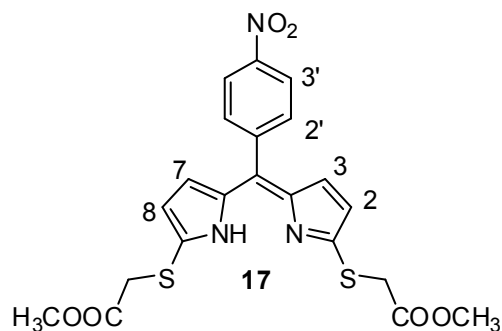
ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 3.76 (6H, с, $-\text{COOCH}_3$), 3.88 (4H, с, $-\text{CH}_2-$), 6.38 (2H, д, $J = 4.3$ Гц, H(3,7)), 6.45 (2H, д, $J = 4.3$ Гц, H(2,8)), 7.37-7.40 (5H, м, *мезо*-Ph), 12.15 (1H, уш.с, NH).

ЯМР ^{13}C (CDCl_3): δ , м.д. = 35.56, 52.76, 120.42, 127.60, 128.58, 128.79, 130.77, 134.41, 136.77, 141.76, 147.65, 170.02.

ЭСП (CH_3CN) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 453, $\varepsilon_{453} = 2.44 \cdot 10^4$ л/(моль·см).

Масс-спектр ЛДИ: m/z 429 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 467 $[\text{M}+\text{K}]^+$, изотопное распределение пиков полностью совпадает с расчетным. HRESIMS: найдено m/z 429.0921; рассчитано для $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ 429.0337.

4.3.4. 1,9-Ди-(метоксикарбонилтиа)-5-(4-нитрофенил)-дипиррометен



Синтез проводили по общей методике 21 ч (стр. 106), исходя из 50 мг (0.15 ммоль) **8** в 25 мл CH_3CN , 63.6 мг (0.6 ммоль) **9** в 2 мл CH_3CN и 116 мкл (0.9 ммоль) ТЭА. Избыток нуклеофила возгоняли в вакууме масляного насоса при нагревании до 60°C . Остаток растворяли в хлористом метиле, промывали дважды равным объемом воды, сушили над Na_2SO_4 (б/в),

растворитель концентрировали на роторном испарителе. Получили 70.0 мг (0.148 ммоль, 98%) маслянистого красно-коричневого вещества.

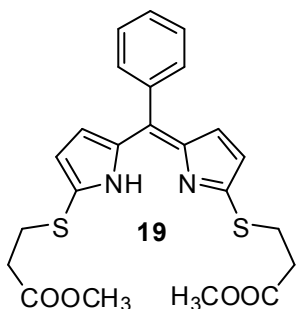
ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 3.77 (6H, с, $-\text{COOCH}_3$), 3.87 (4H, с, $\text{H}(1'')$), 6.38 (2H, д, $J = 4.3$ Гц, $\text{H}(3,7)$), 6.45 (2H, д, $J = 4.3$ Гц, $\text{H}(2,8)$), 7.60 (2H, д, $J = 8.8$ Гц, $\text{H}(2',6')$), 8.29 (2H, д, $J = 8.8$ Гц, $\text{H}(3',5')$), 12.00 (1H, уш.с, NH).

ЯМР ^{13}C (CDCl_3): δ , м.д. = 35.35, 52.75, 120.89, 122.88, 128.06, 131.13, 131.60, 140.90, 143.48, 147.84, 148.99, 169.84.

ЭСП (CH_3CN) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 458, $\epsilon_{458} = 2.1 \cdot 10^4$ л/(моль·см).

Масс-спектр ЛДИ: m/z 473 $[\text{M}]^+$, 474 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 496 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 512 $[\text{M}+\text{K}]^+$ изотопное распределение пиков совпадает с расчетным. HRESIMS: найдено m/z 474.0783; рассчитано для $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_2$ 474.0749.

4.3.5. 1,9-Ди-(3-метокси-3-оксопропилтиа)-5-фенилдипиррометен



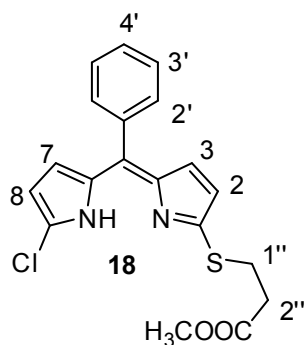
Синтез проводили по общей методике 16 ч (стр. 106), исходя из 30 мг (0.1 ммоль) **6** в 8 мл CH_3CN , 50.6 мг (0.4 ммоль) **10** в 2 мл CH_3CN и 83 мкл (0.6 ммоль) ТЭА. Избыток нуклеофила возгоняли в вакууме масляного насоса при нагревании до 60°C . Продукт выделяли колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – смесь петролейного эфира и этилацетата, 4:1, $R_f = 0.6$). Получили 28.5 мг (0.062 ммоль, 62%) маслянистого красного вещества.

ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 2.84 (4H, т, $J = 7.2$ Гц, $\text{H}(1'')$), 2.32 (4H, т, $J = 7.2$ Гц, $\text{H}(2'')$), 3.70 (6H, с, $-\text{CH}_3$), 6.35 (2H, д, $J = 4.1$ Гц, $\text{H}(3,7)$), 6.47 (2H, д, $J = 4.1$ Гц, $\text{H}(2,8)$), 7.39-7.46 (5H, м, *мезо*-Ph), 12.52 (1H, уш.с, NH).

ЯМР ^{13}C (CDCl_3): δ , м.д. = 28.87, 34.42, 51.88, 120.77, 127.72, 128.44, 128.64, 130.75, 133.61, 136.63, 141.91, 148.24, 172.06.

ЭСП (CH_3CN) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 456, $\epsilon_{456} = 1.9 \cdot 10^4$ л/(моль·см).

Масс-спектр ЛДИ: m/z 458 $[\text{M}+\text{H}]^+$ изотопное распределение пиков совпадает с расчетным. HRESIMS: найдено m/z 457.1242; рассчитано для $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ 457.1250.



4.3.6. 1-(3-Метокси-3-оксопропилтиа)-9-хлор-5-фенилдипиррометен

Синтез проводили по общей методике 16 ч (стр. 106), исходя из 30 мг (0.1 ммоль) **6** в 8 мл CH_3CN , 50.6 мг (0.4 ммоль) **10** в 2 мл CH_3CN и 83 мкл (0.6 ммоль) ТЭА. Избыток нуклеофила возгоняли в вакууме масляного насоса при нагревании до 60°C . Продукт выделяли колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – смесь

петролейного эфира и этилацетата, 4:1, $R_f = 0.3$). Получили 13.5 мг (0.036 ммоль, 36%) маслянистого красного вещества.

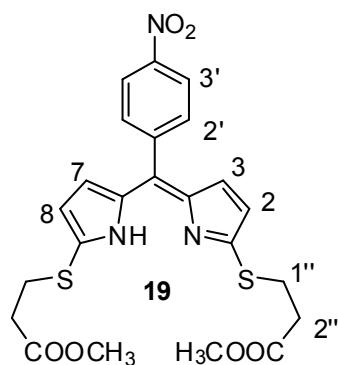
ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 2.81-2.85 (2H, т, $J = 7.2$ Гц, H(1'')), 3.29-3.32 (2H, т, $J = 7.2$ Гц, H(2'')), 3.72 (3H, с, $-\text{CH}_3$), 6.33 (1H, д, $J = 4.2$ Гц, H(8)), 6.48 (1H, д, $J = 4.2$ Гц, H(7)), 6.25 (1H, д, $J = 4.2$ Гц, H(2)), 6.54 (1H, д, $J = 4.2$ Гц, H(3)), 7.40-7.50 (5H, м, *мезо*-Ph), 12.51 (1H, уш.с, NH).

ЯМР ^{13}C (CDCl_3): δ , м.д. = 28.63, 29.28, 33.92, 51.58, 117.53, 118.64, 127.36, 128.68, 130.37, 135.62, 171.51.

ЭСП (CH_3CN) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 454, $\epsilon_{454} = 1.0 \cdot 10^4$ л/(моль·см).

Масс-спектр ЛДИ: m/z 373 $[\text{M}]^+$, 374 $[\text{M}+\text{H}]^+$ изотопное распределение пиков совпадает с расчетным. HRESIMS: найдено m/z 373.0763; вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{S}+\text{H}$ 373.0699.

4.3.7. 1,9-Ди-(3-метокси-3-оксопропилтиа)-5-(4-нитрофенил)-дипиррометен



Синтез проводили по общей методике 16 ч (стр. 106), исходя 51.2 мг (0.15 ммоль) **8** в 25 мл CH_3CN , 74 мг (0.6 ммоль) **10** в 2 мл CH_3CN и 125 мкл (0.9 ммоль) ТЭА. Избыток нуклеофила возгоняли в вакууме масляного насоса при нагревании до 60°C . Остаток растворяли в хлористом метиле, промывали дважды равным объемом воды, сушили над б/в Na_2SO_4 , растворитель концентрировали на роторном испарителе. Выделили 78 мг (0.155 ммоль, 95%) красного маслянистого вещества.

ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 2.83 (4H, т, $J = 7.1$ Гц, H(2'')), 3.32 (4H, т, $J = 7.1$ Гц, H(1'')), 3.70 (6H, с, $-\text{COOCH}_3$), 6.36-6.38 (4H, АВ-система, $J = 4.3$ Гц, H(2,3,7,8)), 7.60 (2H, д, $J = 8.8$ Гц, H(2',6')), 8.28 (2H, д, $J = 8.8$ Гц, H(3',5')), 12.42 (1H, уш.с, NH).

ЯМР ^{13}C (CDCl_3): δ , м.д. = 28.79, 34.23, 51.89, 121.25, 123.01, 127.75, 130.30, 131.59, 141.09, 143.36, 147.93, 149.61, 171.88.

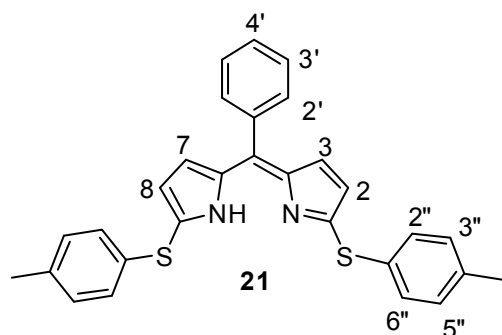
ЭСП (CH_3CN) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 463, $\epsilon_{463} = 2.1 \cdot 10^4$ л/(моль·см).

Масс-спектр ЛДИ: m/z 501 $[\text{M}]^+$, 502 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 540 $[\text{M}+\text{K}]^+$ изотопное распределение пиков совпадает с расчетным. HRESIMS: найдено m/z 501.1096; рассчитано для $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_2$ 501.1062.

4.3.8. 1,9-Ди-(4-метилфенилтиа)-5-фенилдипиррометен

Синтез проводили по общей методике 28 ч (стр. 106), исходя 21.8 мг (0.075 ммоль) **6** в 15 мл CH_3CN , 37.4 мг (0.30 ммоль) *n*-метилтиофенола в 2 мл CH_3CN и 63 мкл (0.45 ммоль) ТЭА. Избыток нуклеофила возгоняли в вакууме масляного насоса при нагревании до 60°C . Продукт выделяли из упаренной реакционной смеси хроматографически, пропуская через слой

силикагеля (2-3 см), элюент – CCl_4 , выделили 32.6 мг (0.07 ммоль, 93%) темно-красного маслянистого вещества.



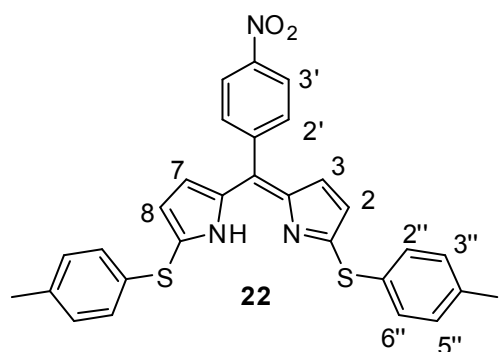
ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 2.30 (с, 6H) 6.27 (2H, д, $J = 3.6$ Гц, H(3,7)), 6.45 (2H, д, $J = 3.6$ Гц, H(2,8)), 7.14 (4H, д, $J = 6.9$ Гц, H(2',6')), 7.34 (4H, д, $J = 6.9$ Гц, H(3',5')), 7.37 – 7.44 (5H, м, *мезо*-Ph), 12.17 (1H, уш.с, NH).

ЯМР ^{13}C (CDCl_3): δ , м.д. = 21.23, 120.35, 127.64, 128.45, 128.57, 129.26*, 130.16, 130.75, 131.65, 134.46*, 136.66*, 136.66*, 138.14*, 141.91*.

ЭСП (CH_3CN) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 462, $\epsilon_{463} = 2.1 \cdot 10^4$ л/(моль·см).

Масс-спектр ЛДИ: m/z 465 $[\text{M}]^+$, 466 $[\text{M}+\text{H}]^+$ изотопное распределение пиков совпадает с расчетным. HRESIMS: найдено $[\text{M}]^+$ m/z 465.1464; вычислено для $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}_2$ 465.1454.

4.3.9. 1,9-Ди-(4-метилфенилтиа)-5-(4-нитрофенил)-дипиррометен



Синтез проводили по общей методике 19 ч (стр. 106), исходя 26.5 мг (0.08 ммоль) **8** в 15 мл CH_3CN , 40 мг (0.32 ммоль) *n*-метилтиофенола в 2 мл CH_3CN и 70 мкл (0.5 ммоль) ТЭА. При охлаждении реакционной смеси выпадал осадок продукта в виде игл. Осадок промывали петролейным эфиром. Маточный раствор упаривали досуха, избыток нуклеофила возгоняли

в вакууме масляного насоса при нагревании до 60°C . Остаток растворяли в ацетонитриле, оставляли на ночь в холодильнике, вторую порцию осадка промывали петролейным эфиром. Выделили суммарно 23.5 мг (0.046 ммоль, 58%) темно-красных игольчатых кристаллов с золотистым металлическим блеском.

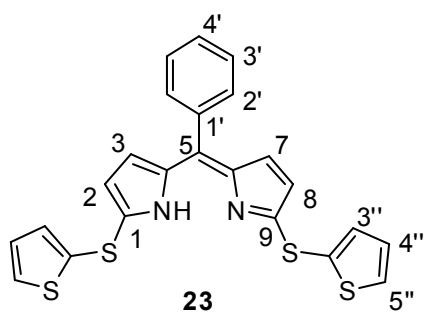
ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 2.32 (с, 6H) 6.27 (2H, д, $J = 4.2$ Гц, H(3,7)), 6.32 (2H, д, $J = 4.2$ Гц, H(2,8)), 7.15 (4H, д, $J = 7.8$ Гц, H(3'',5'')), 7.34 (4H, д, $J = 7.8$ Гц, H(2'',6'')), 7.57 (2H, д, $J = 8.6$ Гц, H(2',6')), 8.25 (2H, д, $J = 8.6$ Гц, H(3',5')), 12.05 (1H, уш.с, NH).

ЯМР ^{13}C (CDCl_3): δ , м.д. = 21.26, 120.75, 122.99, 127.76, 128.62, 130.28, 131.61, 131.93, 138.55, 141.16, 143.47, 147.95, 150.59.

ЭСП (CH_3CN) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 467, $\epsilon_{467} = 7.6 \cdot 10^3$ л/(моль·см).

Масс-спектр ЛДИ: m/z 510 $[\text{M}]^+$, изотопное распределение пиков совпадает с расчетным. HRESIMS: найдено m/z 510.1298, вычислено для $\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$ 510.1304.

4.3.10. 1,9-Ди-(тиен-2-илтиа)-5-фенилдипиррометен



Синтез проводили по общей методике 6.5 ч (стр. 106), исходя из 20 мг (0.07 ммоль) дипиррометена **6** и 32.4 мг (0.28 ммоль) тиола **12**. Продукт выделяли из упаренной реакционной смеси хроматографически, пропуская через слой силикагеля (2-3 см), элюент – четыреххлористый углерод, затем хлороформ ($R_f=0.6$, CCl_4). Получили 30 мг (0.067 ммоль, 95%) красного масла.

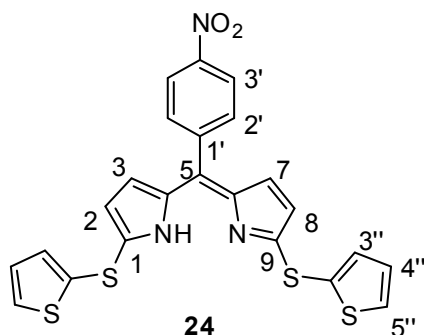
ЯМР 1H ($CDCl_3$): δ , м.д. = 6.23 (2H, д, $J = 4.2$ Гц, H(3,7)), 6.43 (2H, д, $J = 4.2$ Гц, H(2,8)), 7.09 (2H, дд, $J = 3.6, 5.3$ Гц, H(4'')), 7.30 (2H, дд, $J = 1.2, 3.6$ Гц, H(3'')), 7.36-7.45 (5H, м, мезо-Ph), 7.51 (2H, дд, $J = 1.1, 5.3$ Гц, H(5'')), 12.42 (1H, уш.с., -NH-).

ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): δ , м.д. = 118.32, 127.26, 127.45, 128.33, 128.41, 128.92, 130.33, 130.70, 134.22, 135.53, 136.07, 141.04, 149.45.

ЭСП (CH_3CN) λ_{\max} , нм: 468, $\epsilon_{468} = 2.1 \cdot 10^4$ л/(моль·см).

Масс-спектр LDI-TOF: m/z 448 M^+ , 449 $[M+H]^+$, 471 $[M+Na]^+$, 471 $[M+K]^+$ изотопное распределение пиков совпадает с расчетным. HRESIMS: найдено m/z 449.0257, рассчитано для $C_{23}H_{16}N_2S_4$ 448.0230.

4.3.11. 1,9-Ди-(2-тиенилтиа)-5-(4-нитрофенил)-дипиррометен



Синтез проводили по общей методике 7 ч (стр. 106), исходя из 50 мг (0.15 ммоль) дипиррометена **8** и 69.6 мг (0.6 ммоль) тиола **12**. Продукт выделяли из упаренной реакционной смеси хроматографически, пропуская через слой силикагеля (2-3 см), элюент – четыреххлористый углерод, затем хлороформ ($R_f=0.3$, CCl_4). Получили 65 мг (0.132 ммоль, 88%) красного твердого вещества.

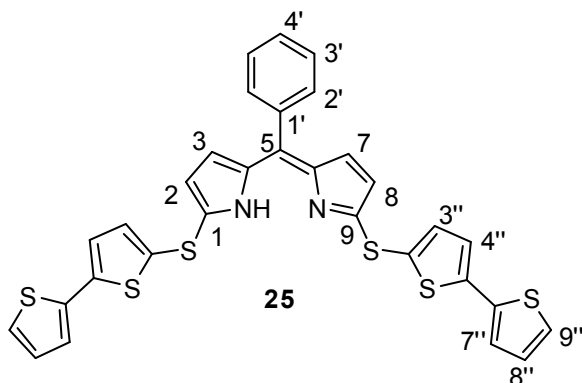
ЯМР 1H ($CDCl_3$): δ , м.д. = 6.24 (2H, д, $J = 4.3$ Гц, H(3,7)), 6.33 (2H, д, $J = 4.3$ Гц, H(2,8)), 7.11 (2H, дд, $J = 3.6, 5.3$ Гц, H(4'')), 7.31-7.32 (2H, дд, $J = 1.1, 3.6$ Гц, H(3'')), 7.55 (2H, дд, $J = 1.1, 5.3$ Гц, H(5'')), 7.56 (2H, д, $J = 8.7$ Гц, H(2',6')), 8.24 (2H, д, $J = 8.7$ Гц, H(3',5')), 12.34 (1H, ушир. с. -NH-).

ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): δ , м.д. = 122.98, 127.93, 128.11, 128.58, 131.42, 131.54, 132.55, 119.18, 134.96, 140.71, 143.17, 147.99, 151.34.

ЭСП (CH_3CN) λ_{\max} , нм: 476, $\epsilon_{476} = 2.1 \cdot 10^4$ л/(моль·см).

Масс-спектр LDI-TOF: m/z 493 M^+ , 494 $[M+H]^+$, 516 $[M+Na]^+$, 532 $[M+K]^+$, изотопное распределение пиков совпадает с расчетным. HRESIMS: найдено m/z 494.0115, рассчитано для $C_{23}H_{15}N_3O_2S_4$ 494.0081.

4.3.12. 1,9-Ди-(2-дитиенилтиа)-5-фенилдипиррометен



Синтез проводили по общей методике 9 ч (стр. 106), исходя из 40 мг (0.14 ммоль) дипиррометена **6** и 109.7 мг (0.55 ммоль) тиола **13**. Продукт выделяли из упаренной реакционной смеси хроматографически, пропуская через слой силикагеля (2-3 см), элюент – четыреххлористый углерод, затем хлористый метилен ($R_f=0.4$, CCl_4). Получили 80.3 мг (0.125 ммоль, 90%) красного масла.

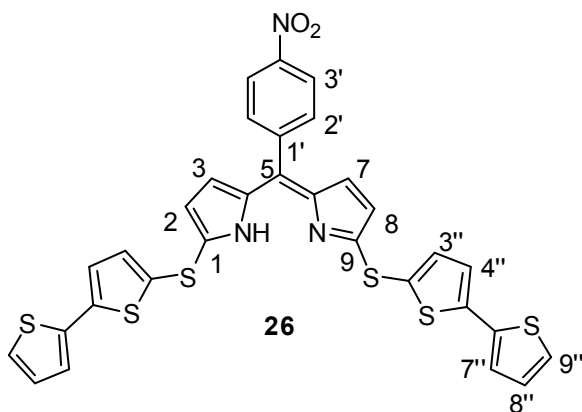
ЯМР 1H ($CDCl_3$): δ , м.д. = 6.27 (2H, д, $J = 4.3$ Гц, H(3,7)), 6.46 (2H, д, $J = 4.3$ Гц, H(2,8)), 6.97 (2H, дд, $J = 3.7, 5.1$ Гц, H(8'')), 7.10 (2H, д, $J = 3.8$ Гц, H(4'')), 7.13 (2H, д, $J = 3.8$ Гц, H(3'')), 7.17 (2H, дд, $J = 1.1, 3.7$ Гц, H(7'')), 7.17 (2H, дд, $J = 1.1, 5.1$ Гц, H(9'')), 7.37-7.44 (5H, м, мезо-Ph), 12.55 (1H, ушир. с. -NH-).

ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6): δ , м.д. = 118.67, 123.88, 124.37, 125.27, 127.13, 127.47, 127.69, 128.40, 128.58, 130.14, 135.47, 135.58, 135.66, 135.84, 141.06, 142.40, 148.96.

ЭСП (CH_3CN) λ_{max} , нм: 488, $\epsilon_{488} = 1.4 \cdot 10^4$ л/(моль·см).

Масс-спектр LDI-TOF: m/z 612 M^+ , 613 $[M+H]^+$, 635 $[M+Na]^+$, 651 $[M+K]^+$, изотопное распределение пиков совпадает с расчетным. HRESIMS: найдено m/z 613.0023, рассчитано для $C_{31}H_{20}N_2S_6+H$ 613.0029.

4.3.13. 1,9-Ди-(2-дитиенилтиа)-5-4-(нитрофенил)-дипиррометена



Синтез проводили по общей методике 5 ч (стр. 106), исходя из 40 мг (0.12 ммоль) дипиррометена **8** и 95 мг (0.48 ммоль) тиола **13**. Продукт выделяли из упаренной реакционной смеси хроматографически, пропуская через слой силикагеля (2-3 см), элюент – четыреххлористый углерод, затем хлористый метилен ($R_f=0.2$, CCl_4). Получили 72.5 мг (0.11 ммоль, 91%) темно-красного вещества.

ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 6.29 (2H, д, $J = 4.3$ Гц, H(3,7)), 6.34 (2H, д, $J = 4.3$ Гц, H(2,8)), 6.98 (2H, дд, $J = 3.6, 5.1$ Гц, H(8'')), 7.11 (2H, д, $J = 3.8$ Гц, H(4'')), 7.14 (2H, д, $J = 3.8$ Гц, H(3'')), 7.18 (2H, дд, $J = 1.1, 3.6$ Гц, H(7'')), 7.21 (2H, дд, $J = 1.1, 5.1$ Гц, H(9'')), 7.57 (2H, д, $J = 8.7$ Гц, H(2',6')), 8.26 (2H, д, $J = 8.7$ Гц, H(3',5')), 12.50 (1H, ушир. с. -NH-).

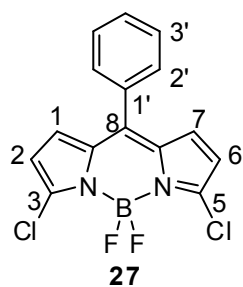
ЯМР ^{13}C (CDCl_3): δ , м.д. = 118.88, 122.63, 123.68, 124.15, 124.81, 126.86, 127.50, 127.87, 131.17, 132.28, 135.45, 136.21, 140.40, 142.65, 142.72, 147.62, 150.92.

ЭСП (CH_3CN) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 488, $\epsilon_{488} = 1.7 \cdot 10^4$ л/(моль·см).

Масс-спектр LDI-TOF: m/z 658 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 696 $[\text{M}+\text{K}]^+$, изотопное распределение пиков совпадает с расчетным. HRESIMS: найдено m/z 679.9699, рассчитано для $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_4+\text{Na}$ 679.9699.

4.4. Синтез тиатиенилсодержащих BODIPY

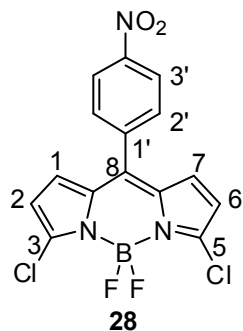
4.4.1. 3,5-Дихлор-8-фенил-BODIPY [101]



В колбу вносили 100 мг (0.35 ммоль) дихлордипиррометена **6** в 5 мл хлористого метилена. Раствор продували аргоном, шприцом вносили 0.47 мл (3.5 ммоль) триэтиламина, перемешивали 1 ч и шприцом вносили 0.88 мл (7.06 ммоль) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. Синтез проводили при комнатной температуре 2.5 ч. Контроль протекания реакции осуществляли с помощью ТСХ на силикагеле (элюент – хлористый метилен). По окончании реакции смесь промывали водой 3×75 мл. Органический слой отделяли и сушили над б/в Na_2SO_4 , раствор упаривали досуха на роторном испарителе. Продукт выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле, используя хлористый метилен в качестве элюента. Получили 91.5 мг (0.272 ммоль, 78%) красных кристаллов с металлическим блеском.

ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 6.43 (2H, д, $J = 4.1$ Гц, H(1,7)), 6.83 (2H, д, $J = 4.3$ Гц, H(2,6)), 7.45-7.55 (5H, м, мезо-Ph).

4.4.2. 3,5-Дихлор-8-(4-нитрофенил)-BODIPY [101]



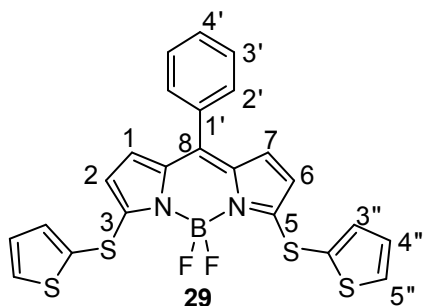
Методика аналогична синтезу **27**. Синтезировали целевое соединение, исходя из 150 мг (0.45 ммоль) дипиррометена **8**. Продукт перекристаллизовывали из этилацетата, полученное соединение содержало примесь в пределах 5%. Аналитически чистый продукт выделяли хроматографически (силикагель, петролейный эфир-этилацетат 2:1, $R_f = 0.45$). Получили 117 мг (0.31 ммоль, 68%) красно-коричневого вещества.

ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 6.47 (2H, д, $J = 3.9$ Гц, H(1,7)), 6.75 (2H, д, $J = 3.9$ Гц, H(2,6)), 7.68 (2H, д, $J = 8.3$ Гц, H(2',6')), 8.39 (2H, д, $J = 8.3$ Гц, H(3',5')).

Общая методика проведения реакции нуклеофильного замещения в BODIPY [91]. Навеску исходного субстрата (1 экв) BODIPY растворяли в ацетонитриле. Реакционную смесь продували аргоном при перемешивании 10 мин. Затем в систему вносили раствор 4 экв нуклеофила в ацетонитриле, после - дозатором 6 экв триэтиламина. Смесь повторно продували аргоном, синтез проводили при температуре 75-76°C.

Время проведения реакции, и условия выделения чистого вещества подбирали индивидуально. Контроль протекания реакции осуществляли с помощью ТСХ на силикагеле.

4.4.3. 3,5-Ди-(тиен-2-илтиа)-8-фенил-BODIPY



Методика А: Синтез проводили по общей методике 23 ч (стр. 115), исходя из 40 мг (0.119 ммоль) BODIPY **27**. Продукт выделяли из упаренной реакционной смеси методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюент – смесь хлороформа и четыреххлористого углерода (2:1) ($R_f = 0.39$). Получили 28.3 мг (0.057 ммоль, 48%) фиолетовых кристаллов с зеленым металлическим блеском.

Методика Б [5]: К раствору 20.4 мг (0.045 ммоль, 1 экв) дипиррина **23** в 10 мл толуола в инертной атмосфере аргона прибавляли 190 мкл (0.135 ммоль) триэтиламина и раствор 167 мкл (1.32 ммоль, 29 экв) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ в 3 мл толуола. Смесь перемешивали при комнатной температуре в токе аргона 1 ч, затем нагревали до 85°C. Синтез проводили 3 ч. Реакционную смесь разбавляли хлористым метиленом, промывали раствором NaHCO_3 (насыщ.), водой, рассолом. Органическую фракцию упаривали, пропускали через фильтр с силикагелем (элюент – смесь этилацетата с петролейным эфиром 1:4 с 1% триэтиламина), первую малиновую фракцию упаривали, продукт кристаллизовали из этилацетата. Получили 15.2 мг (0.028 ммоль, 62%) фиолетовых кристаллов с зеленым металлическим блеском.

ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 5.91 (2H, д, $J = 4.1$ Гц, H(7)), 6.60 (2H, д, $J = 4.1$ Гц, H(6)), 7.10-7.13 (2H, дд, $J = 3.6, 5.3$ Гц, H (4'')), 7.42-7.45 (5H, м, *мезо*-Ph), 7.45 (2H, дд, $J = 1.2, 3.6$ Гц, H(3'')), 7.57 (2H, дд, $J = 1.2, 5.3$ Гц, H(5''))

ЯМР ^{13}C (CDCl_3): δ , м.д. = 117.31, 126.16, 127.74, 127.91, 128.91, 128.93, 129.57, 129.84, 132.31, 133.19, 135.62, 137.22, 139.07.

ЯМР ^{11}B (CDCl_3): δ , м.д. = 0.72 (т).

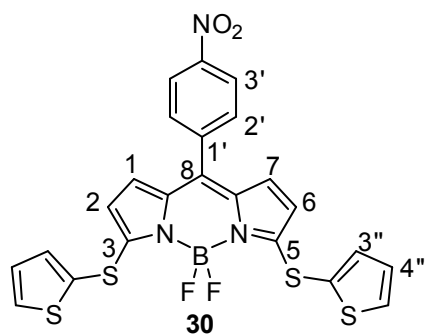
ЭСИ: (CH_3CN) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 567, $\epsilon_{567} = 0.8 \cdot 10^4$ л/(моль·см); (CHCl_3) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 576, $\epsilon_{576} = 1.7 \cdot 10^4$ л/(моль·см); (толуол) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 576, $\epsilon_{576} = 1.4 \cdot 10^4$ л/(моль·см).

Масс-спектр LDI-TOF: m/z 496 M^+ , 477 $[M-F]^+$, 519 $[M+Na]^+$, 535 $[M+K]^+$, изотопное распределение пиков совпадает с расчетным. HRESIMS: найдено m/z 496.0177, рассчитано для $C_{23}H_{15}BF_2N_2S_4$ 496.0179.

Кристаллы **29** ($C_{23}H_{15}BF_2N_2S_4$, 496.92) моноклинные, пространственная группа $C2/c$, $a = 10.9246(6)$ Å, $b = 11.2207(7)$ Å, $c = 18.6557(11)$ Å, $\beta = 90.4020(10)^\circ$, $V = 2286.8(2)$ Å³, $Z = 4$, $F(000) = 1016$.

4.4.4. Нуклеофильное замещение 8-(4-нитрофенил)-3,5-дихлор-BODIPY тиен-2-илтиолом **12**

Методика А: Синтез проводили по общей методике 6.5 ч (стр. 115), исходя из 19 мг (0.06 ммоль) BODIPY **28**. Продукт выделяли из упаренной реакционной смеси методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюент – четыреххлористый углерод, затем от 5 до 15% этилацетата в петролейном эфире. Получили 7.5 мг (0.014 ммоль, 23%) синего вещества с металлическим блеском - 3,5-тенилтиа-8-(4'-нитрофенил)-BODIPY и 10 мг (0.020 ммоль, 32%) малинового вещества с металлическим блеском - 3,5-тенилтиа-8-(4'-аминофенил)-BODIPY ($R_f = 0.6$ и 0.36 соответственно, элюент петролейный эфир – этилацетат 4:1).



3,5-Ди-(тиен-2-илтиа)-8-(4-нитрофенил)-BODIPY

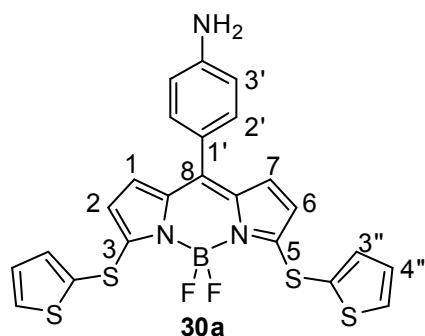
ЯМР 1H ($CDCl_3$): δ , м.д. = 5.93 (2H, д, $J = 4.5$ Гц, H(1,7)), 6.50 (2H, д, $J = 4.5$ Гц, H(2,6)), 7.13 (2H, дд, $J = 3.6, 5.4$ Гц, H(4'')), 7.45 (2H, дд, $J = 1.2, 3.6$ Гц, H(3'')), 7.60 (2H, дд, $J = 1.2, 5.4$ Гц, H(5'')), 7.61 (2H, д, $J = 8.7$ Гц, H(2',6')), 8.31 (2H, д, $J = 8.7$ Гц, H(3',5')).

ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): δ , м.д. = 118.33, 123.59, 125.90, 128.25, 128.62, 131.10, 132.99, 135.48, 135.60, 137.82, 139.96, 148.67, 159.13.

ЯМР ^{11}B ($CDCl_3$): δ , м.д. = 0.69 (т).

ЭСП ($CHCl_3$) λ_{\max} , нм: 379 ($\epsilon_{379} = 6.7 \cdot 10^3$ л/(моль·см)), 587 ($\epsilon_{587} = 4.0 \cdot 10^4$ л/(моль·см))

Масс-спектр LDI-TOF: m/z 541 M^+ изотопное распределение пиков совпадает с расчетным. HRESIMS: найдено m/z 541.0029, рассчитано для $C_{23}H_{14}BF_2N_3O_2S_4$ 541.0030.



3,5-ди-(тиен-2-илтиа)-8-(4-аминофенил)-BODIPY

ЯМР 1H ($CDCl_3$): δ , м.д. = 5.92 (2H, д, $J = 4.3$ Гц, H(1,7)), 6.69 (2H, д, $J = 8.4$ Гц, H(2',6')), 6.69 (2H, д, $J = 4.3$ Гц, H(2,6)), 7.10 (2H, дд, $J = 3.6, 5.4$ Гц, H(4'')), 7.25 (2H, д, $J = 8.4$ Гц, H(2',6')), 7.42 (2H, дд, $J = 1.2, 3.6$ Гц, H(3'')), 7.55 (2H, дд, $J = 1.2, 5.4$ Гц, H(5'')).

ЭСП ($CHCl_3$) λ_{\max} , нм: 379, $\epsilon_{379} = 3.3 \cdot 10^3$ л/(моль·см));

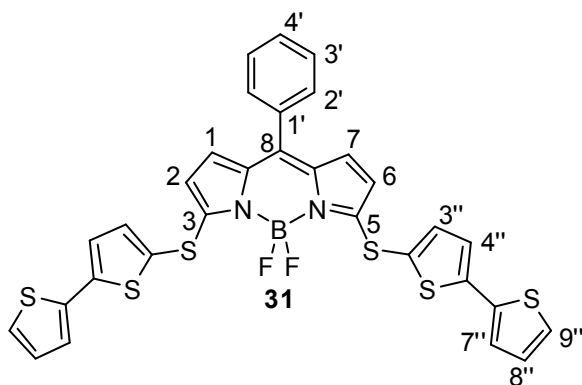
570, $\epsilon_{570} = 4.0 \cdot 10^4$ л/(моль·см)).

Масс-спектр LDI-TOF: m/z 511 M^+ изотопное распределение пиков совпадает с расчетным.

3,5-Ди-(тиен-2-илтиа)-8-(4-нитрофенил)-BODIPY

Методика Б [5]: К раствору 25.8 мг (0.052 ммоль, 1 экв) дипиррина **24** в 10 мл толуола в инертной атмосфере аргона прибавляли 50 мкл (0.36 ммоль) триэтиламина и раствор 198 мкл (1.5 ммоль, 30 экв) $BF_3 \cdot Et_2O$ в 3 мл толуола. Смесь перемешивали при комнатной температуре в токе аргона 1 ч, затем нагревали до $85^\circ C$. Синтез проводили 3 ч. Реакционную смесь разбавляли хлористым метиленом, промывали раствором $NaHCO_3$ (насыщ.), водой, рассолом. Органическую фракцию упаривали, пропускали через фильтр с силикагелем (элюент – хлористый метилен), первую фракцию упаривали, продукт кристаллизовали из этилацетата. Получили 15.4 мг (0.0285 ммоль, 55%) сине-фиолетовых кристаллов с зеленым металлическим блеском.

4.4.5. 3,5-ди-(2,2'-дитиен-5-илтиа)-8-фенил-BODIPY



Синтез проводили по общей методике (стр. 115) 36 ч, исходя из 40 мг (0.12 ммоль) BODIPY **27**. Продукт выделяли из упаренной реакционной смеси методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюент – смесь хлороформа и четыреххлористого углерода (2:1) ($R_f = 0.5$). Получили 73.8 мг (0.11 ммоль, 94%) фиолетовых кристаллов с золотистым

металлическим блеском.

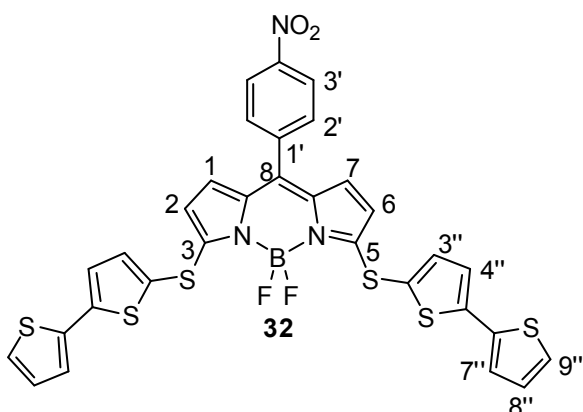
ЯМР 1H ($CDCl_3$): δ , м.д. = 6.09 (2H, д, $J = 4.3$ Гц, H(1,7)), 6.65 (2H, д, $J = 4.3$ Гц, H(2,6)), 7.03 (2H, дд, $J = 3.7, 5.1$ Гц, H(8'')), 7.15 (2H, д, $J = 3.7$ Гц, H(4'')), 7.21 (2H, дд, $J = 1.1, 3.6$ Гц, H(3'')), 7.26 (2H, дд, $J = 1.1, 5.1$ Гц, H(7'')), 7.34 (2H, д, $J = 3.7$ Гц, H(9'')), 7.44 (5H, м, -*мезо*-Ph).

ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): δ , м.д. = 117.53, 123.76, 124.36, 124.55, 125.14, 127.63, 127.95, 129.04, 129.63, 129.86, 133.16, 135.70, 135.91, 138.05, 139.25, 143.95, 156.69.

ЭСП: (CH_3CN) λ_{max} , нм: 569, $\epsilon_{569} = 6.8 \cdot 10^4$ л/(моль·см); ($CHCl_3$) λ_{max} , нм: 579, $\epsilon_{579} = 5.0 \cdot 10^4$ л/(моль·см); (толуол) λ_{max} , нм: 580, $\epsilon_{580} = 9.8 \cdot 10^4$ л/(моль·см).

Масс-спектр LDI-TOF: m/z 660 M^+ , 641 $[M-F]^+$, 683 $[M+Na]^+$, 699 $[M+K]^+$, изотопное распределение пиков совпадает с расчетным. HRESIMS: найдено m/z 682.9831, рассчитано для $C_{31}H_{19}BF_2N_2S_6Na [M+Na]^+$ 682.9831.

4.4.6. 3,5-Ди-(2,2'-дитиен-5-илтиа)- 8-(4-нитрофенил)-BODIPY



Синтез проводили по общей методике 8 ч (стр. 115), исходя из 30 мг (0.08 ммоль) BODIPY **28**. Продукт выделяли из упаренной реакционной смеси методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюент – хлороформ, продукт $R_f=0.6$. Получили 35.3 мг (0.05 ммоль, 62%) синего кристаллического вещества с желто-зеленым металлическим блеском.

ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 6.11 (2H, д, $J = 4.3$ Гц, H(1,7)), 6.53 (2H, д, $J = 4.3$ Гц, H(2,6)), 7.03 (2H, дд, $J = 3.6, 5.2$ Гц, H(8'')), 7.16 (2H, д, $J = 3.8$ Гц, H(4'')), 7.22 (2H, дд, $J = 1.1, 3.6$ Гц, H(3'')), 7.28 (2H, дд, $J = 1.1, 5.2$ Гц, H(7'')), 7.35 (2H, д, $J = 3.8$ Гц, H(9'')), 7.63 (2H, д, $J = 8.8$ Гц, H(2',6')), 8.32 (2H, д, $J = 8.8$ Гц, H(3',5')).

ЯМР ^{13}C (бензол- d_6): δ , м.д. = 118.99, 123.62, 124.87, 125.42, 125.68, 126.02, 128.68, 128.92, 129.13, 131.29, 136.37, 136.93, 139.19, 139.92, 145.20, 149.18, 159.68.

ЭСП: (CH_3CN) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 580, $\epsilon_{580} = 4.1 \cdot 10^4$ л/(моль·см); (CHCl_3) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 594, $\epsilon_{594} = 6.0 \cdot 10^4$ л/(моль·см); (толуол) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 588, $\epsilon_{588} = 5.1 \cdot 10^4$ л/(моль·см).

Масс-спектр LDI-TOF: m/z 705 M^+ , 686 $[\text{M-F}]^+$, 728 $[\text{M+Na}]^+$, 744 $[\text{M+K}]^+$, изотопное распределение пиков совпадает с расчетным. HRESIMS: найдено m/z 727.9682, рассчитано для $\text{C}_{31}\text{H}_{18}\text{BF}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_6\text{Na}$ $[\text{M+Na}]^+$ 727.9682.

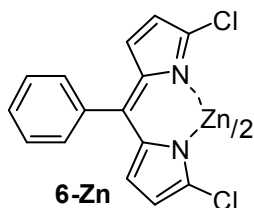
4.5. Синтез комплексов с металлами

Общая методика получения дипирринов металлов [67]. К раствору дипиррометена в смеси метанола и хлороформа (1:1) добавляли избыток триэтиламина и раствор пятикратного избытка (по молям) ацетата металла в метаноле. Реакционную смесь оставляли в колбе, закрытой септой с иглой для медленного упаривания растворителя. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали метанолом до бесцветного раствора. В случае, если кристаллы не выпадали, методику выделения подбирали индивидуально.

4.5.1 Бис-{1,9-дихлор-5-фенилдипирринат}Zn(II)*

Реакцию проводили по методике (стр. 118), исходя из 10.9 мг (0.038 ммоль) дипиррометена **6** в 3 мл смеси хлороформа и метанола, 31.5 мг (0.144 ммоль) двуводного

* Все синтезированные комплексы с металлами имеют состав ML_2 , для уменьшения размеров формул в экспериментальной части будут приведены структуры только одного лиганда из двух входящих в состав комплекса.



ацетата цинка в 0.5 мл метанола. Получили 7.2 мг (11.3 ммоль, 32%) оранжево-желтых кристаллов с характерным зеленым металлическим блеском.

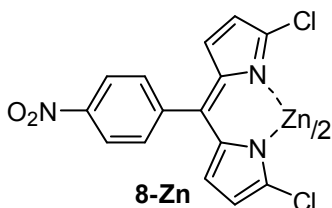
ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 6.27 (2H, д, $J = 4.1$ Гц, H(3,7)), 6.63 (2H, д, $J = 4.1$ Гц, H(2,8)), 7.42-7.49 (5H, м, -Ph).

ЭСП (CH_3CN) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 486 ($\epsilon_{486} = 3.3 \cdot 10^4$ л/(моль·см)).

Масс-спектр МАЛДИ: m/z 638 M^+ , изотопное распределение пиков совпадает с расчетным. HRESIMS: найдено m/z 638.9722; рассчитано для $\text{C}_{30}\text{H}_{19}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{Zn}$ 638.9655.

Кристаллы **6-Zn** ($\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{Zn}$) моноклинные, пространственная группа $\text{P } 2_1/n$, $a = 8.716(8)$ Å, $b = 20.706(19)$ Å, $c = 15.143(14)$ Å, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 93.626(15)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 2728(4)$ Å³, $Z = 4$.

4.5.2 Бис-{1,9-дихлор-5-(4-нитрофенил)-дипирринат} Zn(II)



Реакцию проводили по методике (стр. 118), исходя из 8.4 мг (0.025 ммоль) дипиррометена **8** в 3 мл смеси хлороформа и метанола, 23 мг (0.105 ммоль) двухводного ацетата цинка в 0.5 мл метанола.

Получили 11.8 мг (16.2 ммоль, 46%) оранжевых кристаллов с характерным зеленым металлическим блеском.

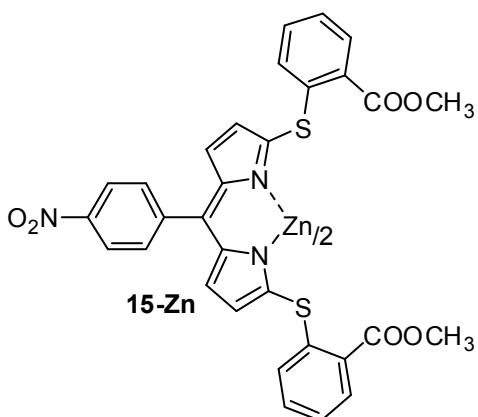
ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 6.32 (2H, д, $J = 4.2$ Гц, H(3,7)), 6.52 (2H, д, $J = 4.2$ Гц, H(2,8)), 7.67 (2H, д, $J = 8.6$ Гц, H(3,7)), 8.33 (2H, д, $J = 8.6$ Гц, H(2,8)).

ЭСП (CH_3CN) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 497 ($\epsilon_{497} = 6.0 \cdot 10^4$ л/(моль·см)).

Масс-спектр МАЛДИ: m/z 728 M^+ , изотопное распределение пиков совпадает с расчетным. HRESIMS: найдено m/z 727.9266, рассчитано для $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{N}_6\text{O}_4\text{Zn}$ 727.9249.

Кристаллы **8-Zn** ($\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{N}_6\text{O}_4\text{Zn}$) сингония тетрагональная, пространственная группа $\text{P } 4_12_12$, $a = 11.0433(7)$ Å, $b = 11.0433(7)$ Å, $c = 24.080(3)$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 2936.7(4)$ Å³, $Z = 4$.

4.5.3 Бис-{1,9-ди-(2-метоксикарбонилфенилтиа)-5-(4-нитрофенил)-дипирринат} Zn(II)



Реакцию проводили по методике (стр. 118), исходя из 8.8 мг (0.015 ммоль) дипиррометена **15** в 1.5 мл смеси хлороформа и метанола, 13.7 мг (0.063 ммоль) двухводного ацетата цинка в 0.5 мл метанола. Получили 8.4 мг (0.0067 ммоль, выход 89%) малиновых кристаллов.

ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 3.80 (6H, с, $-\text{CH}_3$), 6.13 (2H, д, $J = 4.1$ Гц, H(3,7)), 6.30 (2H, д, $J = 4.1$ Гц, H(2,8)), 6.88 (2H, д, $J = 7.8$ Гц, H(2'')), 6.95-7.0 (2H, м, H(3'')), 7.15-

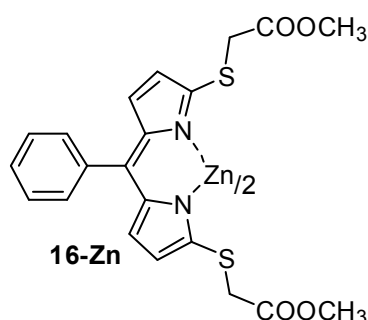
7.20 (2H, м, H(4'')), 7.72 (2H, д, $J = 7.7$ Гц, H(5'')), 7.77 (2H, д, $J = 7.8$ Гц, H(2',6')), 8.28 (2H, д, $J = 8.0$ Гц, H(3',5')).

ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , АРТ): δ , м.д. 51.98 (-CH₃, C_{перв.}), 126.82*, 140.64*, 141.29*, 142.23*, 145.18*, 147.92*, 153.25*, 166.35* (C_{четв.}), 122.19, 123.01, 124.92, 130.57, 131.92, 132.64, 132.78 (C_{трет.}).

ЭСП (CH_3CN) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 541, $\varepsilon_{541} = 4.6 \cdot 10^4$ л/(моль·см).

Масс-спектр МАЛДИ: m/z 660 $[\text{ZnL}]^+$, 1256 $[\text{ZnL}_2]^+$ изотопное распределение пиков совпадает с расчетным.

4.5.4 Бис-{1,9-ди-(метоксикарбонилтиа)-5-фенилдипирринат} Zn(II)



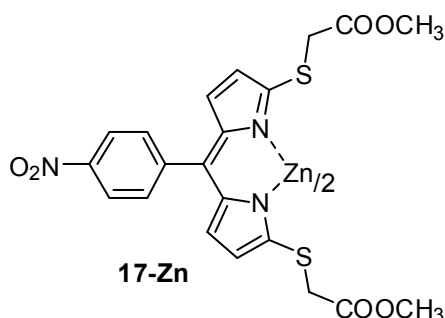
Реакцию проводили по методике (стр. 118), исходя из 20 мг (0.047 ммоль) дипиррометена **16** в 5 мл смеси хлороформа и метанола, 95.5 мг (0.70 ммоль) двухводного ацетата цинка в 2.5 мл метанола. Продукт выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент петролейный эфир-этилацетат-триэтиламин 4:1:0.3). Получили 7.5 мг (0.0081 ммоль, 35%) фиолетового вещества в виде пленки с зеленым металлическим блеском.

ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 3.39 (4H, с, H(1'')), 3.61 (6H, с, -CH₃), 6.42 (2H, д, $J = 4.2$ Гц, H(3,7)), 6.62 (2H, д, $J = 4.2$ Гц, H(2,8)), 7.38-7.53 (5H, м, *мезо*-Ph).

ЭСП (CH_3CN) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 530, $\varepsilon_{530} = 5.7 \cdot 10^4$ л/(моль·см).

Масс-спектр МАЛДИ: m/z 491 $[\text{ZnL}]^+$, 530 $[\text{ZnL}+\text{K}]^+$, 957 $[\text{ZnL}_2+\text{K}]^+$, изотопное распределение пиков совпадает с расчетным.

4.5.5 Бис-{1,9-ди-(метоксикарбонилтиа)-5-(4-нитрофенил)-дипирринат} Zn(II)



Реакцию проводили по методике (стр. 118), исходя из 37 мг (0.078 ммоль) дипиррометена **17** в 6 мл смеси хлороформа и метанола, 229 мг (1.25 ммоль) двухводного ацетата цинка в 2.5 мл метанола. Продукт выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент - хлористый метилен-этилацетат 4:1). Получили 21 мг (0.021 ммоль, 53%) фиолетового вещества в виде пленки с зеленым металлическим блеском.

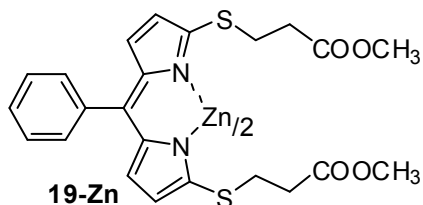
ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 3.47 (4H, с, -CH₂-), 3.64 (6H, с, -CH₃), 6.44 (2H, д, $J = 4.2$ Гц, H(3,7)), 6.52 (2H, д, $J = 4.2$ Гц, H(2,8)), 7.71 (2H, д, $J = 8.7$ Гц, H(2',6')), 8.31 (2H, д, $J = 8.7$ Гц, H(3',5')).

ЯМР ^{13}C (CDCl_3) δ , м.д. = 35.47, 52.63, 118.40, 122.54, 131.69, 132.90, 140.18, 145.14, 147.93, 156.06, 169.38.

ЭСП (CH₃CN) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 537, $\varepsilon_{537} = 4.7 \cdot 10^4$ л/(моль·см).

Масс-спектр МАЛДИ: m/z 536 [ZnL]⁺, 1010 [ZnL₂]⁺ изотопное распределение пиков совпадает с расчетным.

4.5.6 Бис-{1,9-ди-(3-метокси-3-оксопропилтиа)-5-фенилдипирринат} Zn(II)



Реакцию проводили по методике (стр. 118), исходя из 23 мг (0.05 ммоль) дипиррометена **19** в 5 мл смеси хлороформа и метанола, 136 мг (0.76 ммоль) двухводного ацетата цинка в 2 мл метанола. Продукт выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент - петролейный эфир-этилацетат 9:1). Получили 15 мг (0.015 ммоль, 62%) фиолетового вещества в виде пленки с зеленым металлическим блеском.

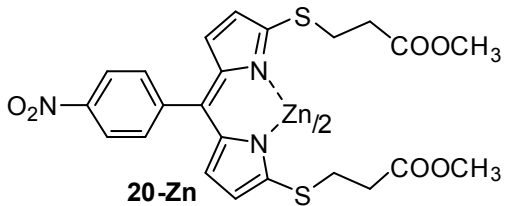
ЯМР ¹H (CDCl₃): δ , м.д. = 2.42-2.46 (4H, м, H(1'')), 2.91-2.97 (4H, м, H(2'')), 3.58 (6H, с, -CH₃), 6.36 (2H, д, $J = 4.2$ Гц, H(3,7)), 6.63 (2H, д, $J = 4.2$ Гц, H(2,8)), 7.39-7.53 (2H, м, *мезо*-Ph).

ЯМР ¹³C (CDCl₃) δ , м.д. = 28.58, 34.78, 50.97, 116.59, 118.26, 127.92, 130.01, 133.95, 138.78, 141.10, 143.14, 155.03, 171.92.

ЭСП (CH₃CN) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 532, $\varepsilon_{532} = 8.9 \cdot 10^4$ л/(моль·см).

Масс-спектр МАЛДИ: m/z 519 [ZnL]⁺, 974 [ZnL₂]⁺, 997 [ZnL₂+Na]⁺, 1013 [ZnL₂+K]⁺, 1015 [ZnL₂+K+2H]⁺ изотопное распределение пиков совпадает с расчетным.

4.5.7 Бис-{1,9-ди-(3-метокси-3-оксопропилтиа)-5-(4-нитрофенил)-дипирринат} Zn(II)



Реакцию проводили по методике (стр. 118), исходя из 42 мг (0.083 ммоль) дипиррометена **20** в 5 мл смеси хлороформа и метанола, 245 мг (1.34 ммоль) двухводного ацетата цинка в 2 мл метанола. Продукт выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент - хлористый метилен-этилацетат 4:1). Получили 37 мг (0.035 ммоль, 83%) фиолетового вещества с зеленым металлическим блеском.

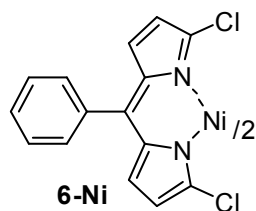
ЯМР ¹H (CDCl₃): δ , м.д. = 2.45-2.49 (4H, м, H(1'')), 2.98-3.00 (4H, м, H(2'')), 3.58 (6H, с, -CH₃), 6.40 (2H, д, $J = 4.2$ Гц, H(3,7)), 6.51 (2H, д, $J = 4.2$ Гц, H(2,8)), 7.70 (2H, д, $J = 8.7$ Гц, H(2',6')), 8.33 (2H, д, $J = 8.7$ Гц, H(3',5')).

ЯМР ¹³C (CDCl₃) δ , м.д. = 28.36, 34.70, 51.74, 117.61, 122.52, 131.68, 132.51, 139.31, 140.08, 145.39, 147.88, 156.56, 171.72.

ЭСП (CH₃CN) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 539, $\varepsilon_{539} = 6.4 \cdot 10^4$ л/моль·см.

Масс-спектр МАЛДИ: m/z 564 $[\text{ZnL}]^+$, 1064 $[\text{ZnL}_2]^+$, 1087 $[\text{ZnL}_2+\text{K}]^+$ изотопное распределение пиков совпадает с расчетным.

4.5.8 Бис-{1,9-дихлор-5-фенилдипирринат} Ni(II)



Реакцию проводили по методике (стр. 118), исходя из 100 мг (0.346 ммоль) дипиррометена **6** в 32 мл смеси хлороформа и метанола, 431 мг (1.73 ммоль) двухводного ацетата никеля в 8 мл метанола. Получили 99.2 мг (0.157 ммоль, выход 91%) оранжево-красных кристаллов с золотистым блеском.

ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 0.55, 1.39, 4.36, 5.30, 59.89.

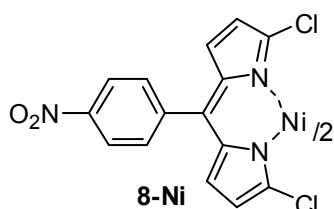
ЭСП (CHCl_3) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 513, «плечо» 449, $\varepsilon_{449} = 1.8 \cdot 10^4$, $\varepsilon_{513} = 4.0 \cdot 10^4$ л/(моль·см); 772, «плечо» 708, $\varepsilon_{708} = 7.0 \cdot 10^2$, $\varepsilon_{772} = 1.1 \cdot 10^3$ л/(моль·см).

Масс-спектр МАЛДИ: m/z 632 $[\text{NiL}_2]^+$, 633 $[\text{NiL}_2+\text{H}]^+$ изотопное распределение пиков совпадает с расчетным.

Вычислено для $(\text{C}_{30}\text{H}_{19}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{Ni})$, %: С (56.65), Н (3.01), N (8.81), Ni (9.23), найдено, %: С (55.54), Н (3.02), N (8.51), Ni (8.92).

Кристаллы **6-Ni** ($\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{Cl}_4\text{Ni}$, 634.99) моноклинные, пространственная группа $P 2_1/n$, $a = 8.8089(4)$ Å, $b = 20.8841(9)$ Å, $c = 14.7273(6)$ Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 94.3760(10)^\circ$, $V = 2701.4(2)$ Å³, $Z = 4$, $F(000) = 1288$.

4.5.9 Бис-{1,9-дихлор-5-(4-нитрофенил)-дипирринат} Ni(II)



Реакцию проводили по методике (стр. 118), исходя из 100 мг (0.3 ммоль) дипиррометена **8** в 32 мл смеси хлороформа и метанола, 374 мг (1.5 ммоль) двухводного ацетата никеля в 8 мл метанола. Получили 63.3 мг (0.087 ммоль, выход 58%) красно-коричневых кристаллов с золотистым блеском.

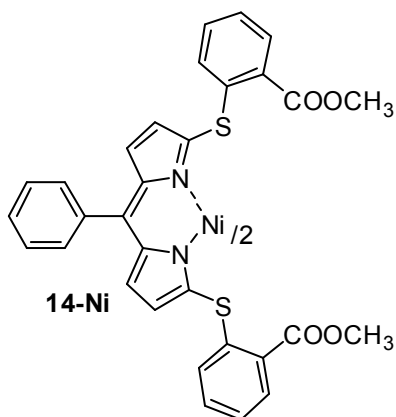
ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 0.67, 1.53, 5.28, 60.33.

ЭСП (CHCl_3) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 497, «плечо» 470, $\varepsilon_{470} = 1.6 \cdot 10^4$, $\varepsilon_{497} = 7.8 \cdot 10^4$ л/(моль·см); 826, «плечо» 755, $\varepsilon_{755} = 7.0 \cdot 10^2$, $\varepsilon_{826} = 1.1 \cdot 10^3$ л/(моль·см).

Масс-спектр МАЛДИ: m/z 654 $[\text{NiL}_2-2\text{Cl}]^+$, 722 $[\text{NiL}_2]^+$ изотопное распределение пиков совпадает с расчетным. Вычислено для $(\text{C}_{30}\text{H}_{17}\text{Cl}_4\text{N}_6\text{NiO}_4)$, %: С (49.63), Н (2.36), N (11.58), Ni (8.08), найдено, %: С (49.76), Н (2.37), N (11.49), Ni (7.94).

Кристаллы **8-Ni** ($\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{N}_6\text{O}_4\text{Ni}$) сингония тетрагональная, пространственная группа $P 4_12_12$, $a = 11.0554(2)$ Å, $b = 11.0554(2)$ Å, $c = 23.8623(9)$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 2916.49(13)$ Å³, $Z = 4$.

4.5.10 Бис-{1,9-ди-(2-метоксикарбонилфенилтиа) -5-фенилдипирринат} Ni(II)



Реакцию проводили по методике (стр. 118), исходя из 100 мг (0.18 ммоль) дипиррометена **14** в 20 мл смеси хлороформа и метанола, 225 мг (0.91 ммоль) двухводного ацетата никеля в 2 мл метанола. Получили темно-красные кристаллы с характерным зеленым металлическим блеском, масса 40 мг (0.034 ммоль, 38%).

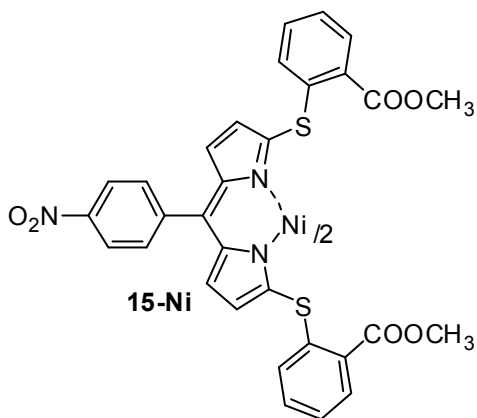
ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 2.81, 3.90, 4.46, 5.37, 7.42, 8.69, 11.00, 15.36, 58.81.

ЭСП (CH_3CN) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 557, $\varepsilon_{557} = 5.4 \cdot 10^4$ л/(моль·см).

Масс-спектр МАЛДИ: m/z 609 $[\text{NiL}]^+$, 1160 $[\text{NiL}_2]^+$, 1183 $[\text{NiL}_2+\text{Na}]^+$, 1199 $[\text{NiL}_2+\text{K}]^+$, изотопное распределение пиков совпадает с расчетным.

Кристаллы **14-Ni** ($\text{C}_{62}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{Ni}_1\text{O}_8\text{S}_4$, $M = 1161.98$) моноклинные, пр. гр. $P2_1/c$, $a = 11.7952(11)$, $b = 20.7155(19)$, $c = 45.053(4)$ Å, $\beta = 94.774(1)^\circ$, $V = 10970.3(17)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{выч}} = 1.407$ г/см³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.567$ мм⁻¹, $F(000) = 4816$.

4.5.11 Бис-{1,9-ди-(2-метоксикарбонилфенилтиа) -5-(4-нитрофенил)-дипирринат} Ni(II)



Реакцию проводили по методике (стр. 118), исходя из 12 мг (0.02 ммоль) дипиррометена **15** в 2 мл смеси хлороформа и метанола, 25 мг (0.10 ммоль) двухводного ацетата никеля в 0.5 мл метанола. Получили 12 мг (0.01 ммоль, 98%) темно-красных кристаллов с золотистым металлическим блеском.

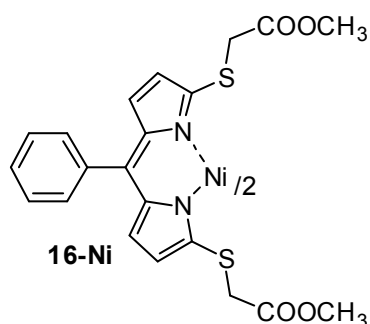
ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 3.21, 3.80, 4.64, 5.41, 8.56, 10.71, 15.24, 59.89.

ЭСП (CH_3CN) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 564, $\varepsilon_{564} = 1.9 \cdot 10^4$ л/(моль·см).

Масс-спектр МАЛДИ: m/z 628 $[\text{NiL}-2\text{CH}_3+2\text{H}]^+$, 654 $[\text{NiL}]^+$, 1250 $[\text{NiL}_2]^+$ изотопное распределение пиков совпадает с расчетным.

Кристаллы **15-Ni** ($\text{C}_{62}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{S}_4\text{Ni}$, $M = 1251.98$) моноклинные, пр. гр. $P2_1/n$, $a = 14.7536(7)$, $b = 34.7194(16)$, $c = 15.0038(7)$ Å, $\beta = 118.1260(10)^\circ$, $V = 6777.9(6)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{выч}} = 1.227$ г/см³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.469$ мм⁻¹, $F(000) = 2584$.

4.5.12 Бис-{1,9-ди-(метоксикарбонилтиа)-5-фенилдипирринат} Ni(II)



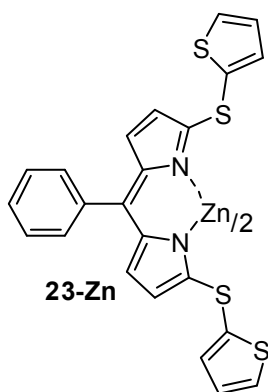
Реакцию проводили по методике (стр. 118), исходя из 15 мг (0.035 ммоль) дипиррометена **16** в 4 мл смеси хлороформа и метанола, 72.5 мг (0.56 ммоль) двухводного ацетата никеля в 1 мл метанола. Продукт выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент петролейный эфир-этилацетат 4:1). Получили 7 мг (0.0076 ммоль, 44%) фиолетового вещества в виде пленки с зеленым металлическим блеском.

ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 1.56, 3.76, 4.38, 4.67, 4.90, 5.61, 13.22, 61.92.

ЭСП (CH_3CN) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 498, $\epsilon_{498} = 2.5 \cdot 10^4$ л/(моль·см).

Масс-спектр МАЛДИ: m/z 485 $[\text{NiL}]^+$, 485 $[\text{NiL}+\text{K}]^+$, 912 $[\text{NiL}_2]^+$ изотопное распределение пиков совпадает с расчетным.

4.5.13. Бис-{1,9-ди-(тиен-2-илтиа)-5-фенилдипирринат} Zn(II)



Реакцию проводили по методике (стр. 118), исходя из 21.3 мг (0.048 ммоль) дипиррометена **23** в 5 мл смеси хлороформа и метанола, 61 мг (0.24 ммоль) двухводного ацетата цинка в 4 мл метанола. Получили 11.1 мг (0.012 ммоль, 48%) темных кристаллов с металлическим блеском.

ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 6.17 (2H, д, $J = 4.2$ Гц, H(3,7)), 6.55 (2H, д, $J = 4.2$ Гц, H(2,8)), 6.89 (2H, дд, $J = 3.5, 5.3$ Гц, H(3'')), 7.00 (2H, дд, $J = 3.5, 1.2$ Гц, H(2'')), 7.33 (2H, м, 1.2, 5.3 Гц, H(4'')), 7.34-7.47 (5H, м, мезо-Ph).

ЯМР ^{13}C (CDCl_3): δ , м.д. = 118.05, 127.06, 127.49, 128.19, 130.59, 130.79, 132.98, 134.96, 138.68, 141.05, 144.16, 156.78

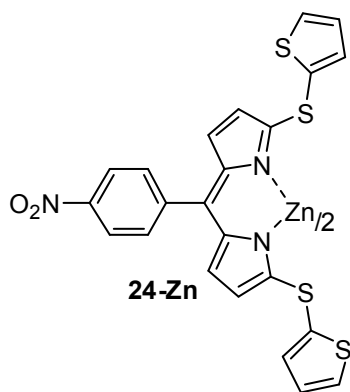
Масс-спектр МАЛДИ: m/z 511 $[\text{ZnL}]^+$, 961 $[\text{ZnL}_2]^+$ изотопное распределение пиков совпадает с расчетным.

ЭСП (CHCl_3) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 537, $\epsilon_{537} = 7.4 \cdot 10^4$ л/(моль·см).

Кристаллы **23-Zn** ($\text{C}_{46}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{S}_8\text{Zn}_1$, $M = 960.59$) триклинные, пр. гр. $P-1$, $a = 11.8367(9)$, $b = 12.2295(10)$, $c = 16.7114(13)$ Å, $\alpha = 81.412(1)$, $\beta = 83.099(1)$, $\gamma = 65.919(1)^\circ$, $V = 2179.1(3)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{выч}} = 1.464$ г/см³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.986$ мм⁻¹, $F(000) = 984$.

4.5.14. Бис-{1,9-ди-(тиен-2-илтиа)-5-(4-нитрофенил)-дипирринат} Zn(II)

Реакцию проводили по методике (стр. 118), исходя из 7 мг (0.015 ммоль) дипиррометена **24** в 2 мл смеси хлороформа и метанола, 16 мг (0.152 ммоль) двухводного ацетата цинка в 1 мл метанола. Получили 6.8 мг (0.0065 ммоль, 86%) темных кристаллов.



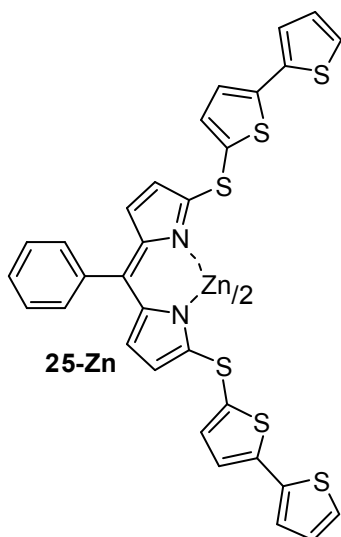
ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 6.17 (2H, д, $J = 4.3$ Гц, H(3,7)), 6.56 (2H, д, $J = 4.3$ Гц, H(2,8)), 6.94 (2H, дд, $J = 3.6, 5.3$ Гц, H(3'')), 7.06-7.08 (2H, м, H(2'')), 7.38-7.40 (2H, м, H(4'')), 7.63 (2H, д, $J = 8.4$ Гц, H(2',6')), 8.24 (2H, д, $J = 8.4$ Гц, H(3',5')).

ЯМР ^{13}C (CDCl_3): δ , м.д. = 118.49, 122.52, 127.69, 129.55, 131.15, 131.65, 132.43, 135.43, 140.12, 140.42, 145.25, 147.85, 158.42.

ЭСП (CHCl_3) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 544, $\epsilon_{544} = 6.5 \cdot 10^4$ л/(моль·см).

Масс-спектр МАЛДИ: m/z 556 $[\text{ZnL}]^+$, 1048 $[\text{ZnL}_2]^+$ изотопное распределение пиков совпадает с расчетным.

4.5.15. Бис-{1,9-ди-(2,2'-дитиен-5-илтиа)-5-фенилдипирринат} Zn(II)



Реакцию проводили по методике (стр. 118), исходя из 25 мг (0.039 ммоль) дипиррометена **25** в 8 мл смеси хлороформа и метанола, 50 мг (0.19 ммоль) двуводного ацетата цинка в 2 мл метанола. Получили 18.2 мг (0.014 ммоль, 72%) темных кристаллов с зеленым металлическим блеском.

ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 6.34 (2H, д, $J = 4.2$ Гц, H(3,7)), 6.62 (2H, д, $J = 4.2$ Гц, H(2,8)), 6.82-6.84 (2H, д, $J = 3.7$ Гц, H(2'')), 6.88 (2H, д, $J = 3.7$ Гц, H(3'')), 6.93-6.97 (2H, дд, $J = 3.7, 5.1$ Гц, H(7'')), 7.03 (2H, дд, $J = 1.1, 3.7$ Гц, H(6'')), 7.17 (2H, дд, $J = 1.1, 5.1$ Гц, H(8'')), 7.33-7.50 (5H, м, *мезо*-Ph).

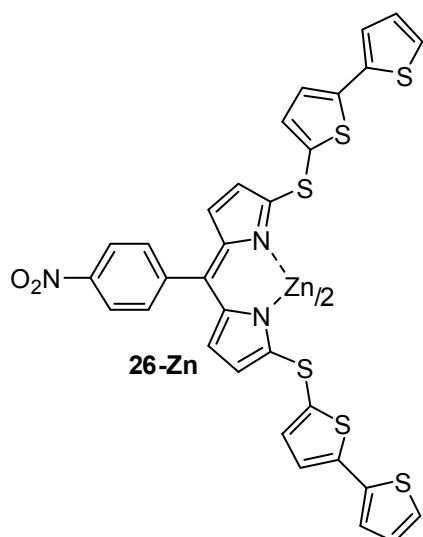
ЯМР ^{13}C (CDCl_3): δ , м.д. = 118.86, 124.03, 124.67, 127.15, 27.75, 128.29, 129.69, 130.78, 133.15, 135.27, 136.94, 136.58, 141.35, 142.00, 144.53, 156.02.

ЭСП (CHCl_3) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 541, $\epsilon_{541} = 8.4 \cdot 10^4$ л/(моль·см).

Масс-спектр МАЛДИ: m/z 959 $[\text{ZnL}_2\text{-4Th}]^+$, 1288 $[\text{ZnL}_2]^+$ изотопное распределение пиков совпадает с расчетным.

4.5.16. Бис-{1,9-ди-(2-дитиенилтиа)-5-(4-нитрофенил)-дипирринат} Zn(II)

Реакцию проводили по методике (стр. 118), исходя из 16 мг (0.024 ммоль) дипиррометена **26** в 3 мл смеси хлороформа и метанола, 27 мг (0.122 ммоль) двуводного ацетата цинка в 1 мл метанола. Получили 14 мг (0.010 ммоль, 85%) темных кристаллов с зеленым металлическим блеском.



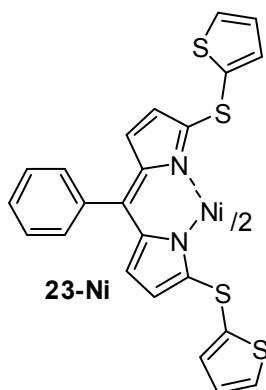
ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 6.33 (2H, д, $J = 4.2$ Гц, H(3,7)), 6.48 (2H, д, $J = 4.2$ Гц, H(2,8)), 6.89 (2H, д, $J = 3.8$ Гц, H(2'')), 6.91 (2H, д, $J = 3.8$ Гц, H(3'')), 6.95 (2H, дд, $J = 3.7, 5.0$ Гц, H(8'')), 7.04 (2H, дд, $J = 1.0, 3.6$ Гц, H(6'')), 7.19 (2H, дд, $J = 1.0, 5.0$ Гц, H(8'')), 7.63 (2H, д, $J = 8.7$ Гц, H(2',6')), 8.25 (2H, д, $J = 8.7$ Гц, H(3',5')).

ЯМР ^{13}C (CDCl_3): δ , м.д. = 119.30, 122.59, 123.70, 124.21, 124.99, 127.84, 128.47, 131.64, 132.60, 135.74, 136.63, 140.40, 140.78, 142.58, 145.11, 147.88, 157.64.

ЭСП (CHCl_3) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 541, $\varepsilon_{548} = 5.8 \cdot 10^4$ л/(моль·см).

Масс-спектр ESIMS: найдено m/z 1377.8749, рассчитано для $\text{C}_{62}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_{12}\text{Zn}$ 1375.8738.

4.5.17. Бис-{1,9-ди-(тиен-2-илтиа)-5-фенилдипирринат} Ni(II)



Реакцию проводили по методике (стр. 118), исходя из 21.3 мг (0.048 ммоль) дипиррометена **23** в 5 мл смеси хлороформа и метанола, 59 мг (0.24 ммоль) двухводного ацетата никеля в 4 мл метанола. Получили 10.5 мг (0.011 ммоль, 46%) коричневых кристаллов с зеленым металлическим блеском.

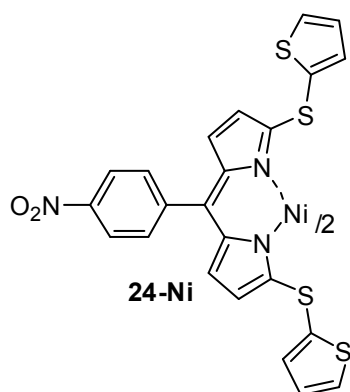
ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 1.92, 4.82, 5.08, 5.70, 8.23, 8.65, 8.76, 59.72.

ЭСП (CHCl_3) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 560, «плечо» 531, $\varepsilon_{531} = 3.5 \cdot 10^4$, $\varepsilon_{560} = 3.8 \cdot 10^4$ л/(моль·см); 822, «плечо» 749, $\varepsilon_{749} = 1.0 \cdot 10^3$, $\varepsilon_{822} = 1.2 \cdot 10^3$ л/(моль·см).

Масс-спектр ESIMS: найдено m/z 951.9581, рассчитано для $\text{C}_{46}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{NiS}_8$ 951.9590.

Кристаллы **23-Ni** ($\text{C}_{46}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{S}_8\text{Ni}$, 953.93) триклинные, пространственная группа $P\bar{1}$, $a = 11.5447(7)$ Å, $b = 12.4665(7)$ Å, $c = 16.7101(10)$ Å, $\alpha = 82.4670(10)^\circ$, $\beta = 84.6440(10)^\circ$, $\gamma = 65.6610(10)^\circ$, $V = 2170.2(2)$ Å³, $Z = 2$, $F(000) = 980$.

4.5.18. Бис-{1,9-ди-(тиен-2-илтиа)-5-(4-нитрофенил)-дипирринат} Ni(II)



Реакцию проводили по методике (стр. 118), исходя из 15 мг (0.03 ммоль) дипиррометена **24** в 3 мл смеси хлороформа и метанола, 38 мг (0.152 ммоль) двухводного ацетата никеля в 1 мл метанола. Получили 12.3 мг (0.012 ммоль, 79%) темных кристаллов.

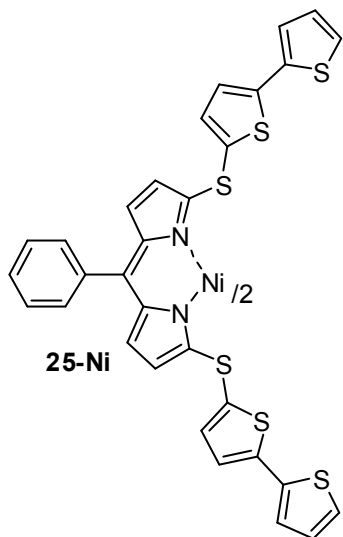
ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 1.92, 4.64, 5.68, 8.41, 8.77, 9.14, 60.48.

ЭСП (CHCl_3) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 574, «плечо» 542, $\varepsilon_{542} = 4.8 \cdot 10^4$, $\varepsilon_{574} =$

$5.4 \cdot 10^4$ л/(моль·см); 846, «плечо» 782, $\epsilon_{782} = 4.4 \cdot 10^2$, $\epsilon_{846} = 5.3 \cdot 10^2$ л/(моль·см).

Масс-спектр МАЛДИ: m/z 1042 $[\text{NiL}_2]^+$ изотопное распределение пиков совпадает с расчетным.

4.5.19. Бис-{1,9-ди-(2,2'-дитиен-5-илтиа)-5-фенилдипирринат} Ni(II)



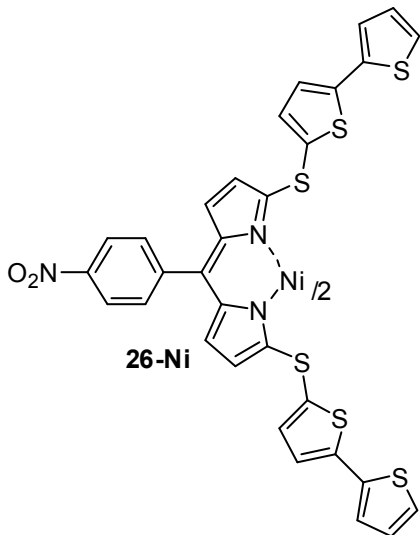
Реакцию проводили по методике (стр. 118), исходя из 25 мг (0.039 ммоль) дипиррометена **25** в 8 мл смеси хлороформа и метанола, 48 мг (0.24 ммоль) двухводного ацетата никеля в 2 мл метанола. Получили 23.4 мг (0.018 ммоль, 94%) темного порошка.

ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 2.03, 4.90, 5.76, 7.44, 7.74, 8.03, 59.72.

ЭСП (CHCl_3) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 562, «плечо» 532, $\epsilon_{532} = 5.1 \cdot 10^4$, $\epsilon_{562} = 7.6 \cdot 10^4$ л/(моль·см); 826, «плечо» 755, $\epsilon_{755} = 2.9 \cdot 10^2$, $\epsilon_{826} = 3.1 \cdot 10^2$ л/(моль·см).

Масс-спектр МАЛДИ: m/z 669 $[\text{NiL}]^+$, 1280 $[\text{NiL}_2]^+$, изотопное распределение пиков совпадает с расчетным.

4.5.20. Бис-{1,9-ди-(2,2'-дитиен-5-илтиа)-5-(4-нитрофенил)-дипирринат} Ni(II)



Реакцию проводили по методике (стр. 118), исходя из 15 мг (0.023 ммоль) дипиррометена **26** в 10 мл смеси хлороформа и метанола, 28 мг (0.114 ммоль) двухводного ацетата никеля в 5 мл метанола. Получили 7.7 мг (0.0066 ммоль, 49%) темных иглообразных кристаллов с металлическим блеском.

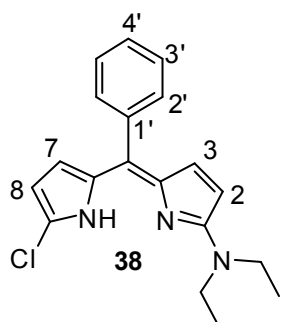
ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 2.13, 3.47, 5.65, 5.78, 7.42, 7.69, 8.17, 59.99.

ЭСП (CHCl_3) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 577, «плечо» 536, $\epsilon_{536} = 3.4 \cdot 10^4$, $\epsilon_{577} = 4.2 \cdot 10^4$ л/(моль·см); 849, «плечо» 773, $\epsilon_{773} = 3.2 \cdot 10^2$, $\epsilon_{849} = 4.9 \cdot 10^2$ л/(моль·см).

Масс-спектр МАЛДИ: m/z 714 $[\text{NiL}]^+$, 1369 $[\text{NiL}_2]^+$ изотопное распределение пиков совпадает с расчетным.

4.6. Взаимодействие 1,9-дихлордипиррометенов с N-нуклеофилами

4.6.1. 1-Диэтиламино-9-хлор-5-фенилдипиррометен



К раствору 33.5 мг (0.116 ммоль) **6** в 15 мл ДМФА в инертной атмосфере аргона прибавляли 47 мкл (0.46 ммоль) перегнанного диэтиламина и 96 мкл ТЭА. Синтез проводили при 125°C 29 ч. Упаренную реакционную смесь растворяли в 10 мл хлороформа, промывали равным объемом воды, органическую фазу сушили над б/в Na₂SO₄ и концентрировали на роторном испарителе. Остаток сушили в вакууме масляного насоса при нагревании до 40°C, затем растворяли в CCl₄, осадок отделяли. Упаривали растворитель на роторном испарителе. Получили 33.2 мг (0.102 ммоль, 88%) оранжевого твердого вещества в виде пленки.

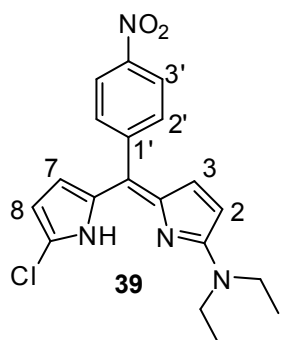
ЯМР ¹H (CDCl₃): δ, м.д. = 1.31 (6H, т, *J* = 7.1 Гц, CH₃), 3.57 (4H, кв, -CH₂-), 5.99 (2H, уш.с., H(7,8)), 6.32 (1H, д, *J* = 4.8 Гц, H(2)), 6.76 (1H, д, *J* = 4.8 Гц, H(3)), 7.34-7.44 (5H, м, мезо-Ph), сигнал протона NH дипиррометена в спектре отсутствует.

ЯМР ¹³C (CDCl₃): δ, м.д. = 13.85, 44.12, 107.89, 115.56, 116.07, 119.46, 125.99, 127.59, 127.70, 130.99, 133.41, 137.32, 137.61, 147.01, 166.28.

ЭСП (CH₃CN) λ_{макс}, нм: 442, ε₄₃₂ = 3.1·10⁴ л/(моль·см); 530, ε₅₃₀ = 0.8·10⁴ л/(моль·см).

Масс-спектр ЛДИ: *m/z* 325 [M]⁺, 326 [M+H]⁺, 338 [M+Na]⁺, изотопное распределение пиков совпадает с расчетным. HRESIMS: найдено *m/z* 326.1419, рассчитано для C₁₉H₂₁ClN₃ [M+H]⁺ 326.1424.

4.6.2. 1-Диэтиламино-9-хлор-5-(4-нитрофенил)-дипиррометен



К раствору 30 мг (0.094 ммоль) **8** в 15 мл CH₃CN в инертной атмосфере аргона прибавляли 28 мкл (0.38 ммоль) перегнанного диэтиламина и 86 мкл ТЭА. Синтез проводили при 75°C 45 ч. Упаренную реакционную смесь растворяли в 10 мл хлороформа, промывали равным объемом воды, органическую фазу сушили над б/в Na₂SO₄ и концентрировали на роторном испарителе. Продукт выделяли на фильтре с силикагелем (элюент – смесь петролейного эфира и этилацетата (17:3), затем чистый этилацетат, градиент концентраций). Упаривали растворитель на роторном испарителе. Получили 34 мг (0.09 ммоль, 97%) коричневого твердого вещества.

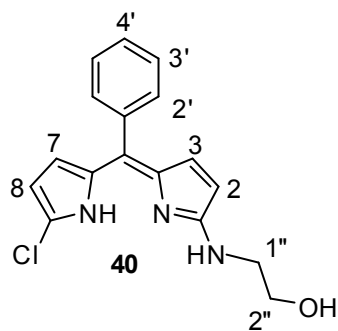
ЯМР ¹H (CDCl₃): δ, м.д. = 1.31 (6H, т, *J* = 7.1 Гц, CH₃), 3.57 (4H, кв, -CH₂-), 5.99 (2H, уш.с., H(7,8)), 6.32 (1H, д, *J* = 4.8 Гц, H(2)), 6.76 (1H, д, *J* = 4.8 Гц, H(3)), 7.34-7.44 (5H, м, мезо-Ph), сигнал протона NH дипиррометена в спектре отсутствует.

ЯМР ^{13}C (CDCl_3): δ , м.д. = 13.85, 44.12, 107.89, 115.56, 116.07, 119.46, 125.99, 127.59, 127.70, 130.99, 133.41, 137.32, 137.61, 147.01, 166.28.

ЭСП (CH_3CN) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 445, $\epsilon_{445} = 1.9 \cdot 10^4$ л/(моль·см); 525, $\epsilon_{525} = 0.4 \cdot 10^4$ л/(моль·см).

Масс-спектр ЛДИ: m/z 370 $[\text{M}]^+$, 371 $[\text{M}+\text{H}]^+$, изотопное распределение пиков совпадает с расчетным. HRESIMS: найдено m/z 371.1271, рассчитано для $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{ClN}_4\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 371.1275.

4.6.3. 1-(2-Гидроксиэтиламино)-9-хлор-5-фенилдипиррометен



К раствору **6** 15 мг (0.052 ммоль) в 8 мл CH_3CN в инертной атмосфере аргона прибавляли 16 мг (0.262 ммоль) этаноламина и 43 мкл (0.312 ммоль) ТЭА, синтез проводили при 70°C 163 ч. Упаренную реакционную смесь растворяли в 10 мл хлористого метилена, промывали 0.1 М HCl , затем равным объемом водн. NaHCO_3 (насыщ.). Органическую фазу сушили над б/в Na_2SO_4 и упаривали растворитель при пониженном давлении. Продукт выделяли колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – петролейный эфир-этилацетат 3:1, $R_f = 0.6$). Получили 7.0 мг (0.022 ммоль, 42%) твердого темно-оранжевого вещества.

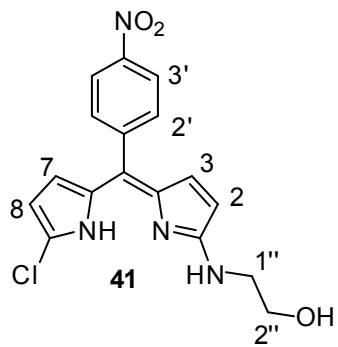
ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 3.69-3.72 (2H, м, $\text{H}(2'')$), 3.94-3.97 (2H, м, $\text{H}(1'')$), 6.00-6.02 (2H, АВ-система, $J = 4.0$ Гц, $\text{H}(7,8)$), 6.15 (1H, д, $J = 4.7$ Гц, $\text{H}(2)$), 6.71 (1H, д, $J = 4.7$ Гц, $\text{H}(3)$), 7.36-7.43 (5H, м, *мезо*-Ph), сигналы протонов NH и OH в спектре отсутствуют.

ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , АРТ): δ , м.д. = 45.7*, 62.3*, 108.19, 116.77, 117.72, 120.11*, 127.64, 127.74*, 128.03, 130.94, 132.29*, 137.04*, 137.92, 166.80*.

ЭСП (CH_3CN) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 416, $\epsilon_{416} = 1.6 \cdot 10^4$ л/(моль·см); 522, $\epsilon_{522} = 0.4 \cdot 10^4$ л/(моль·см).

Масс-спектр ЛДИ: m/z 313 $[\text{M}]^+$, 314 $[\text{M}+\text{H}]^+$, изотопное распределение пиков совпадает с расчетным. HRESIMS: найдено m/z 314.1055, рассчитано для $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{O}$ 314.1055.

4.6.4. 1-(2-гидроксиэтиламино)-9-хлор-5-(4-нитрофенил)-дипиррометен



К раствору **8** 19.4 мг (0.061 ммоль) в 10 мл CH_3CN в инертной атмосфере аргона прибавляли 19 мг (0.31 ммоль) этаноламина и 32 мкл (0.23 ммоль) ТЭА, синтез проводили при 70°C 24 ч. Упаренную реакционную смесь сушили в вакууме масляного насоса при нагревании до 70°C . Получили 19.1 мг (0.053 ммоль, 92%) темно-оранжевого маслянистого вещества.

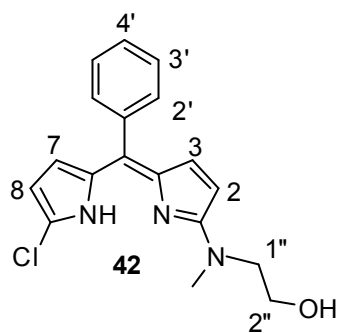
ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 3.68 (2H, м, $\text{H}(1'')$), 3.92 (2H, м, $\text{H}(2'')$), 6.04 (1H, д, $J = 4.0$ Гц, $\text{H}(7)$), 6.13 (1H, д, $J = 4.0$ Гц, $\text{H}(8)$), 6.38 (1H, д, $J = 5.1$ Гц, $\text{H}(2)$), 6.65 (1H, д, $J = 5.1$ Гц, $\text{H}(3)$), 7.56 (2H, д, $J = 8.8$ Гц, $\text{H}(2',6')$), 8.29 (2H, д, $J = 8.8$ Гц, $\text{H}(3',5')$), сигналы протонов NH и OH в спектре отсутствуют.

ЯМР ^{13}C (CDCl_3): δ , м.д. = 45.9, 61.8, 108.9, 116.5, 117.2, 118.5, 121.7, 123.1, 125.1, 130.6, 131.1, 131.8, 131.9, 137.4, 143.9, 147.8, 166.6.

ЭСП (CH_3CN) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 427, $\epsilon_{427} = 1.3 \cdot 10^4$ л/(моль·см); 526, $\epsilon_{526} = 0.3 \cdot 10^4$ л/(моль·см).

Масс-спектр ЛДИ: m/z 358 $[\text{M}]^+$, 359 $[\text{M}+\text{H}]^+$, изотопное распределение пиков совпадает с расчетным. HRESIMS: найдено m/z 359.0895, рассчитано для $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{ClN}_4\text{O}_3 + \text{H}$ 359.0905.

4.6.5. 1-(2-гидроксиэтил-N-метиламино)-9-хлор-5-фенилдипиррометен



Методика А: К раствору **6** 15 мг (0.052 ммоль) в 8 мл CH_3CN в инертной атмосфере аргона прибавляли 16 мг (0.213 ммоль) N-метилэтанолamina и 27 мкл (0.194 ммоль) ТЭА, синтез проводили при 70°C 57 ч. Упаренную реакционную смесь растворяли в 10 мл хлористого метилена, промывали NaCl (насыщ.), затем равным объемом воды. Органическую фазу сушили над б/в Na_2SO_4 и упаривали растворитель при пониженном давлении. Получили 17.0 мг (0.052 ммоль, >99%) твердого темно-оранжевого вещества.

Методика Б: К раствору **6** 40.1 мг (0.139 ммоль) в 25 мл ДМФА в инертной атмосфере аргона прибавляли 45 мкл (0.56 ммоль) N-метилэтанолamina и 116 мкл (0.834 ммоль) ТЭА, синтез проводили при 125°C 20 ч. Упаренную реакционную смесь растворяли в 15 мл хлористого метилена, промывали равным объемом воды. Органическую фазу сушили над б/в Na_2SO_4 и упаривали растворитель при пониженном давлении. Получили 45.4 мг (0.139 ммоль, >99%) твердого темно-оранжевого вещества.

ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 3.27 (3H, с, NCH_3), 3.75 (2H, т, $J = 3.8$ Гц, $\text{H}(1'')$), 3.96 (2H, т, $J = 4.0$ Гц, $\text{H}(2'')$), 6.01 (2H, АВ-система, $J = 3.9$ Гц, $\text{H}(7,8)$), 6.38 (1H, $J = 4.8$ Гц, $\text{H}(2)$), 6.77 (1H, д, $J = 4.8$ Гц, $\text{H}(3)$), 7.36-7.43 (5H, м, *мезо*-Ph), сигнал протона NH дипиррометена в спектре отсутствует.

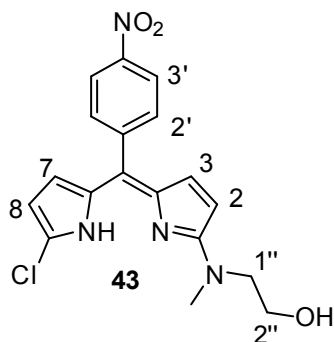
ЯМР ^{13}C (CDCl_3): δ , м.д. = 37.75, 53.96, 61.41, 108.11, 116.08, 116.32, 119.80, 127.08, 127.63, 127.92, 130.98, 132.73, 137.14, 138.25, 146.52, 168.39.

ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , АРТ): δ , м.д. = 108.11, 116.07, 116.33, 119.82*, 127.09*, 127.63, 127.91, 130.97*, 132.75*, 137.15*, 138.24, 146.55, 168.38*.

ЭСП (CH_3CN) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 432, $\epsilon_{432} = 1.9 \cdot 10^4$ л/(моль·см); 530, $\epsilon_{530} = 0.5 \cdot 10^4$ л/(моль·см).

Масс-спектр ЛДИ: m/z 327 $[\text{M}]^+$, 328 $[\text{M}+\text{H}]^+$ изотопное распределение пиков совпадает с расчетным. HRESIMS: найдено m/z 328.1207, рассчитано для $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{O}$ 328.1211.

4.6.6. 1-(2-Гидроксиэтил-N-метиламино)-9-хлор-5-(4-нитрофенил)-дипиррометен



К раствору **8** 23 мг (0.073 ммоль) в 10 мл CH_3CN в инертной атмосфере аргона прибавляли 24.3 мг (0.28 ммоль) *N*-метилэтанолamina и 38 мкл (0.270 ммоль) ТЭА, синтез проводили при 70°C 24 ч. Упаренную реакционную смесь сушили в вакууме масляного насоса при нагревании до 70°C. Получили 26 мг (0.070 ммоль, >99%) темно-оранжевого вещества в виде пленки.

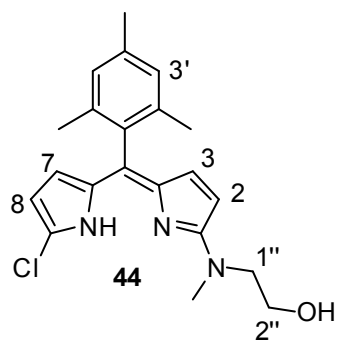
ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 3.31 (3H, с, NCH_3), 3.70-3.81 (2H, м, $\text{H}(1'')$), 3.96-3.98 (2H, т, $J = 4.0$ Гц, $\text{H}(2'')$), 5.91 (1H, д, $J = 3.9$ Гц, $\text{H}(7)$), 6.03 (1H, д, $J = 3.9$ Гц, $\text{H}(8)$), 6.45 (1H, д, $J = 4.8$ Гц, $\text{H}(2)$), 6.67 (1H, д, $J = 4.8$ Гц, $\text{H}(3)$), 7.57 (2H, д, $J = 8.8$ Гц, $\text{H}(2',6')$), 8.25 (2H, д, $J = 8.8$ Гц, $\text{H}(3',5')$), сигнал протона NH дипиррометена в спектре отсутствует.

ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , АРТ): δ , м.д. = 38.06, 54.35*, 60.81*, 108.9, 116.6, 123.0, 132.0*, 131.8*, 131.9, 134.8*, 137.8, 144.2*, 147.7*, 167.0*.

ЭСП (CH_3CN) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 441, $\epsilon_{441} = 1.6 \cdot 10^4$ л/(моль·см); 530, $\epsilon_{530} = 0.4 \cdot 10^4$ л/(моль·см).

Масс-спектр ЛДИ: m/z 372 $[\text{M}]^+$, 323 $[\text{M}+\text{H}]^+$, изотопное распределение пиков совпадает с расчетным. HRESIMS: найдено m/z 372.1001, рассчитано для $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{ClN}_4\text{O}_3$ 372.0989.

4.6.7. 1-(2-Гидроксиэтил-N-метиламино)-9-хлор-5-мезитилдипиррометен



К раствору **7** 48.5 мг (0.147 ммоль) в 28 мл CH_3CN в инертной атмосфере аргона прибавляли 47.3 мг (0.585 ммоль) *N*-метилэтанолamina и 134 мкл (0.967 ммоль) ТЭА, синтез проводили при 70°C 67 ч. Упаренную реакционную смесь сушили в вакууме масляного насоса при нагревании до 40°C. Продукт выделяли на фильтре с силикагелем (элюент – смесь этилацетата и петролейного эфира 1:1). Получили 46.5 мг (0.126 ммоль, 85%) темно-коричневого вещества в виде пленки.

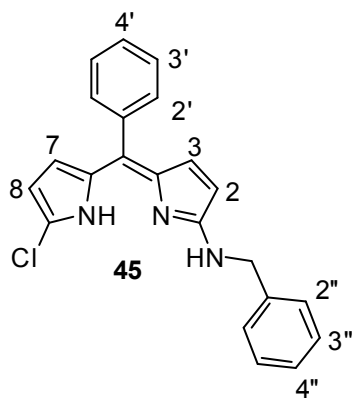
ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 2.32 (6H, с, *o*- CH_3), 2.50 (3H, с, *n*- CH_3), 3.26 (3H, с, NCH_3), 3.73 (2H, т, $J = 5.2$ Гц, $\text{H}(1'')$), 3.95 (2H, т, $J = 5.2$ Гц, $\text{H}(2'')$), 5.73 (1H, д, $J = 3.8$ Гц, $\text{H}(7)$), 5.93 (1H, д, $J = 3.8$ Гц, $\text{H}(8)$), 6.32 (1H, д, $J = 4.7$ Гц, $\text{H}(2)$), 6.54 (1H, д, $J = 4.7$ Гц, $\text{H}(3)$), 6.88 (2H, с, $\text{H}(3',5')$), сигнал протона NH дипиррометена в спектре отсутствует.

ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , АРТ): δ , м.д. = 19.91, 21.05, 29.66*, 37.62, 53.89*, 61.47*, 108.06, 114.87, 116.22, 119.14*, 125.12*, 127.70, 131.93*, 133.01*, 136.94*, 137.20, 137.65*, 168.31*.

ЭСП (CH_3CN) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 432, $\epsilon_{432} = 2.3 \cdot 10^4$ л/(моль·см); 531, $\epsilon_{531} = 0.6 \cdot 10^4$ л/(моль·см).

Масс-спектр ЛДИ: m/z 369 $[M]^+$, 370 $[M+H]^+$, изотопное распределение пиков совпадает с расчетным.

4.6.8. 1-Бензиламино-9-хлор-5-фенилдипиррометен



К раствору 35.4 мг (0.125 ммоль) **6** в 10 мл ДМФА в инертной атмосфере аргона прибавляли 52.4 мг (53 мкл, 0.49 ммоль) бензиламина в 5 мл ДМФА и 80 мкл ТЭА. Синтез проводили при 75°C 95 ч. Упаренную реакционную смесь растворяли в 10 мл хлороформа, промывали равным объемом 1.2М HCl, водой, органическую фазу сушили над б/в Na₂SO₄ и концентрировали на роторном испарителе. Остаток сушили в вакууме масляного насоса при нагревании до 40°C. Продукт выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент - CH₂Cl₂). Получили 11.3 мг (0.031 ммоль, 25%) оранжевого твердого вещества в виде пленки.

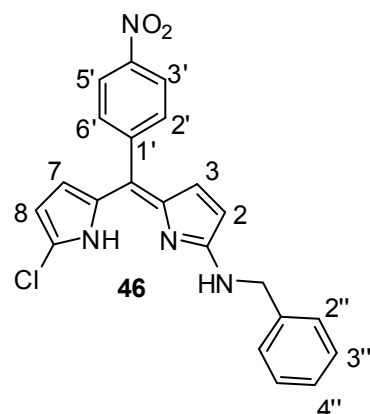
ЯМР ¹H (CDCl₃): δ, м.д. = 4.70 (2H, с, -CH₂-), 5.25 (1H, уш.с, NH заместителя), 5.99 (2H, АВ-система, $J = 4.3$ Гц, H(7,8)), 6.14 (1H, д, $J = 4.7$ Гц, H(2)), 6.71 (1H, д, $J = 4.7$ Гц, H(3)), 7.27-7.50 (10H, м, *мезо*-Ph, H(2''-6'')), сигнал протона NH дипиррометена в спектре отсутствует.

ЯМР ¹³C (CDCl₃): δ, м.д. = 29.69, 108.18, 116.71, 117.54, 120.13, 127.63, 127.76, 127.87, 127.99, 128.63, 128.84, 128.92, 130.93, 132.40, 137.05, 137.76, 138.37, 166.08.

ЭСП (CH₃CN) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 422, $\epsilon_{422} = 2.7 \cdot 10^4$ л/(моль·см); 524, $\epsilon_{524} = 0.6 \cdot 10^4$ л/(моль·см).

Масс-спектр ЛДИ: m/z 359 $[M]^+$, 360 $[M+H]^+$, изотопное распределение пиков совпадает с расчетным. HRESIMS: найдено m/z 360.1262, рассчитано для C₂₂H₁₈ClN₃ $[M+H]^+$ 360.1268.

4.6.9. 1-Бензиламино-9-хлор-5-(4-нитрофенил)-дипиррометен



К раствору 30 мг (0.09 ммоль) **8** в 15 мл CH₃CN в инертной атмосфере аргона прибавляли 40 мкл (0.36 ммоль) бензиламина и 75 мкл ТЭА. Синтез проводили при 75°C 29 ч. Упаренную реакционную смесь растворяли в 15 мл этилацетата, промывали равным объемом воды, органическую фазу сушили над б/в Na₂SO₄ и концентрировали на роторном испарителе. Продукт выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент - CH₂Cl₂). Получили 36.3 мг (0.09 ммоль, >99%) коричневого твердого вещества в виде пленки.

ЯМР ¹H (CDCl₃): δ, м.д. = 4.70 (2H, с, -CH₂-), 5.55 (1H, уш.с, NH заместителя), 5.89 (2H, д, $J = 3.9$ Гц, H(7)), 6.01 (2H, д, $J = 3.9$ Гц, H(8)), 6.21 (1H, д, $J = 4.8$ Гц, H(2)), 6.61 (1H, д, $J =$

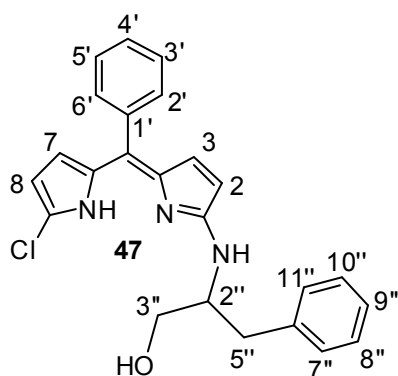
4.8 Гц, Н(3)), 7.27-7.47 (5Н, м, Н(2''-6'')), 7.56 (2Н, д, $J = 8.8$ Гц, Н(2', 6')), 8.24 (2Н, д, $J = 8.8$ Гц, Н(3', 5')), сигнал протона NH дипиррометена в спектре отсутствует.

ЯМР ^{13}C (CDCl_3): δ , м.д. = 29.68, 108.31, 115.79, 119.41, 120.24, 122.96, 124.59, 127.70, 127.73, 128.87, 131.45, 131.79, 136.91, 138.13, 144.15, 147.22, 147.51, 166.72.

ЭСП (CH_3CN) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 426, $\epsilon_{426} = 0.7 \cdot 10^4$ л/(моль·см); 522, $\epsilon_{522} = 0.1 \cdot 10^4$ л/(моль·см).

Масс-спектр ЛДИ: m/z 404 $[\text{M}]^+$, 405 $[\text{M}+\text{H}]^+$, изотопное распределение пиков совпадает с расчетным. HRESIMS: найдено m/z 405.1114, рассчитано для $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{ClN}_4\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 405.1118.

4.6.10. 1-((1-Гидрокси-3-фенилпропан-2-ил)амино)-9-хлор-5-фенилдипиррометен



К раствору 50.2 мг (0.175 ммоль) **6** в 25 мл ДМФА в инертной атмосфере аргона прибавляли 104.5 мг (0.70 ммоль) 2-амино-3-фенилпропанола-1 в 2 мл ДМФА и 146 мкл ТЭА. Синтез проводили при 75°C 48 ч. Упаренную реакцию смесь сушили в вакууме масляного насоса при нагревании до 40°C. Продукт выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент - петролейный эфир-этилацетат, 1:1). Получили 32 мг (0.079 ммоль, 45%) черного кристаллического

вещества с металлическим блеском.

ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 2.96 (1Н, дд, $J = 13.6, 8.4$ Гц, Н(5'')), 3.13 (1Н, дд, $J = 13.6, 6.1$ Гц, Н(5'')), 3.73 (1Н, дд, $J = 5.1, 11.2$ Гц, Н(3'')), 3.84 (1Н, дд, $J = 3.4, 11.2$ Гц, Н(3'')), 4.25 (1Н, м, Н(2'')), 6.03 (2Н, АВ-система, $J = 3.8$ Гц, Н(7,8)), 6.10 (1Н, д, $J = 4.7$ Гц, Н(2)), 6.69 (1Н, д, $J = 4.7$ Гц, Н(3)), 7.17-7.26 (1Н, м, Н(9'')), 7.26-7.35 (4Н, м, Н(7'', 8'', 10'', 11'')), 7.36-7.42 (5Н, м, *мезо*-Ph), сигналы протонов NH и OH в спектре отсутствуют.

ЯМР ^{13}C (CDCl_3): δ , м.д. = 37.07 С(3''), 55.89 С(2''), 63.12 С(5''), 107.92, 116.24, 117.80, 119.54, 126.26, 127.28, 127.66, 128.36, 128.93, 130.58, 132.06, 136.65, 137.31, 165.59.

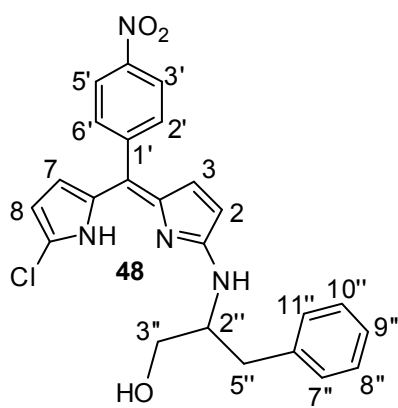
ЭСП (CH_3CN) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 418, $\epsilon_{418} = 1.9 \cdot 10^4$ л/(моль·см); 524, $\epsilon_{524} = 0.5 \cdot 10^4$ л/(моль·см).

Масс-спектр ЛДИ: m/z 403 $[\text{M}]^+$, 404 $[\text{M}+\text{H}]^+$ изотопное распределение пиков совпадает с расчетным. HRESIMS: найдено m/z 404.1524, рассчитано для $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{ClN}_3\text{O}$ 404.1535.

$T_{\text{пл}} = 110^\circ\text{C}$.

4.6.11. 1-((1-Гидрокси-3-фенилпропан-2-ил)амино)-9-хлор-5-(4-нитрофенил)-дипиррометен

К раствору 50 мг (0.150 ммоль) **8** в 25 мл ДМФА в инертной атмосфере аргона прибавляли 90.6 мг (0.70 ммоль) 2-амино-3-фенилпропанола-1 в 2 мл ДМФА и 155 мкл ТЭА. Синтез проводили при 75°C 50 ч. Упаренную реакцию смесь сушили в вакууме масляного



насоса при нагревании до 40°C. Продукт выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент - петролейный эфир-этилацетат, 9:1, затем этилацетат, этилацетат+10% метанола). Получили 49 мг (0.109 ммоль, 73%) черного кристаллического вещества с металлическим блеском.

ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 2.99 (1H, дд, $J = 8.0, 13.6$ Гц, H(5'')), 3.12 (1H, дд, $J = 6.3, 13.6$ Гц, H(5'')), 3.77 (1H, дд, $J = 5.0, 11.2$ Гц, H(3'')), 3.87 (1H, дд, $J = 3.5, 11.2$ Гц, H(3'')), 4.23 (1H, м, H(2'')), 5.93 (1H, д, $J = 3.9$ Гц, H(7)), 6.06 (1H, д, $J = 3.8$ Гц, H(8)), 6.16 (2H, д, $J = 4.7$ Гц, H(2)), 6.58 (2H, д, $J = 4.7$ Гц, H(3)), 7.21-7.26 (1H, м, H(9'')), 7.29-7.34 (4H, м, H(7'', 8'', 10'', 11'')), 7.56 (2H, д, $J = 8.8$ Гц, H(2', 6')), 8.25 (2H, д, $J = 8.8$ Гц, H(3', 5')), сигналы протонов NH и OH в спектре отсутствуют.

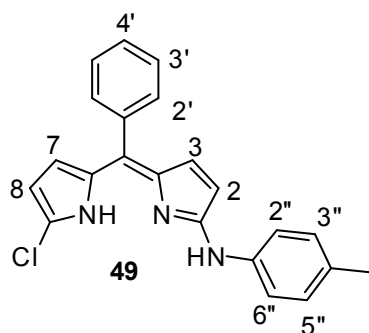
ЯМР ^{13}C (CDCl_3): δ , м.д. = 37.07 C(3''), 55.89 C(2''), 63.12 C(5''), 107.92, 116.24, 117.80, 119.54, 126.26, 127.28, 127.66, 128.36, 128.93, 130.58, 132.06, 136.65, 137.31, 165.59.

ЭСП (CH_3CN) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 421, $\epsilon_{421} = 1.5 \cdot 10^4$ л/(моль·см); 525, $\epsilon_{525} = 0.4 \cdot 10^4$ л/(моль·см).

Масс-спектр ЛДИ: m/z 448 $[\text{M}]^+$, 449 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 471 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 487 $[\text{M}+\text{K}]^+$, изотопное распределение пиков совпадает с расчетным. HRESIMS: найдено m/z 449.1362; рассчитано для $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{ClN}_4\text{O}_3$ 449.1375.

$T_{\text{пл}} = 118^\circ\text{C}$.

4.6.12. 1-(4-Метилфениламино)-9-хлор-5-фенилдипиррометен



Методика А: К раствору 34.3 мг (0.12 ммоль) **6** в 25 мл CH_3CN в инертной атмосфере аргона прибавляли 68.1 мг (0.47 ммоль) гидрохлорида *n*-толуидина в 2 мл CH_3CN и 164 мкл ТЭА. Синтез проводили при 75°C 200 ч. Заменяли растворитель на ДМФА. Проводили синтез еще 83 ч. Упаренную реакционную смесь сушили в вакууме масляного насоса при нагревании до 40°C. Продукт выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент - смесь CCl_4 - CH_2Cl_2 9:1). Получили 11.8 мг (0.033 ммоль, 27%) темно-красного твердого вещества в виде пленки.

Методика Б: К раствору 23 мг (0.08 ммоль) **6** в 6 мл пропанола-2 в инертной атмосфере аргона прибавляли 25 мг (0.174 ммоль) гидрохлорида *n*-толуидина в 4 мл пропанола-2 и 22 мкл пиридина. Синтез проводили при 75°C 2 ч. Упаренную реакционную смесь растворяли в 10 мл хлороформа, промывали равным объемом 1.2M HCl, органическую фазу сушили над б/в Na_2SO_4 и концентрировали на ротонном испарителе. Продукт выделяли на фильтре с силикагелем

(0.5 см, элюент - CCl₄, затем хлороформ и этилацетат). Получили 28.7 мг (0.08 ммоль, >99%) темно-красного твердого вещества в виде пленки.

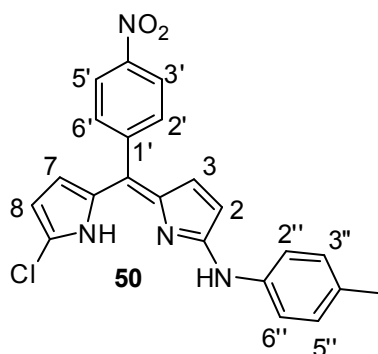
ЯМР ¹H (CDCl₃): δ, м.д. = 2.36 (3H, с, CH₃), 6.05 (1H, д, *J* = 3.8 Гц, H(7)), 6.07 (1H, д, *J* = 3.8 Гц, H(8)), 6.31 (2H, д, *J* = 4.7 Гц, H(2)), 6.77 (2H, д, *J* = 4.7 Гц, H(3)), 7.20 (2H, д, *J* = 7.6 Гц, H(2'',6'')), 7.38-7.47 (5H, м, *мезо*-Ph), 7.45 (2H, д, *J* = 7.6 Гц, H(3'',5'')), сигналы протонов NH в спектре отсутствуют.

ЯМР ¹³C (CDCl₃): δ, м.д. = 53.40, 111.41, 111.90, 122.85, 124.55, 127.95, 128.18, 128.23, 129.87, 130.32, 130.35, 131.33, 132.10, 133.84, 136.00, 137.02, 139.30, 159.50.

ЭСП (CH₃CN) λ_{макс}, нм: 441, ε₄₄₁ = 1.9·10⁴ л/(моль·см); 541, ε₅₄₁ = 0.3·10⁴ л/(моль·см).

Масс-спектр ЛДИ: *m/z* 359 [M]⁺, 360 [M+H]⁺, 382 [M+Na]⁺, изотопное распределение пиков совпадает с расчетным. HRESIMS: найдено *m/z* 360.1264, рассчитано для C₂₂H₁₉ClN₃ [M+H]⁺ 360.1268.

4.6.13. 1-(4-Метилфениламино)-9-хлор-5-(4-нитрофенил)-дипиррометен



Методика А: К раствору 33.3 мг (0.1 ммоль) **8** в 20 мл ДМФА в инертной атмосфере аргона прибавляли 57.4 мг (0.4 ммоль) гидрохлорида *n*-толуидина в 2 мл ДМФА и 81 мкл ТЭА. Синтез проводили при 125°C 83 ч. Упаренную реакционную смесь растворяли в хлористом метиле, промывали водой, сушили над б/в Na₂SO₄ и концентрировали на роторном испарителе. Продукт выделяли на фильтре с силикагелем (2.5 см, элюент - CH₂Cl₂). Получили 29.3 мг (0.067 ммоль, 67%) красно-коричневого твердого вещества в виде пленки.

Методика Б: К раствору 30 мг (0.09 ммоль) **8** в 32 мл пропанола-2 в инертной атмосфере аргона прибавляли 51.8 мг (0.36 ммоль) гидрохлорида *n*-толуидина в 3 мл пропанола-2 и 58 мкл пиридина. Синтез проводили при 75°C 2 ч. Упаренную реакционную смесь растворяли в 10 мл хлороформа, промывали равным объемом 1.2М HCl для удаления гидрохлорида нуклеофила, водой, сушили над б/в Na₂SO₄ и концентрировали на роторном испарителе. Продукт выделяли на фильтре с силикагелем (0.5 см, элюент - CCl₄, затем смесь с этилацетатом). Получили 36.4 мг (0.09 ммоль, >99%) темно-красного твердого вещества в виде пленки.

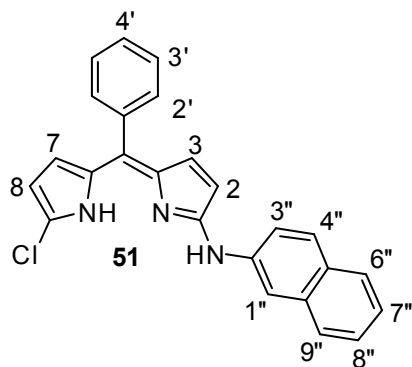
ЯМР ¹H (CDCl₃): δ, м.д. = 2.37 (3H, с, CH₃), 5.99 (1H, д, *J* = 3.9 Гц, H(7)), 6.07 (1H, д, *J* = 3.9 Гц, H(8)), 6.38 (2H, д, *J* = 4.7 Гц, H(2)), 6.67 (2H, д, *J* = 4.7 Гц, H(3)), 7.22 (2H, д, *J* = 7.6 Гц, H(2'',6'')), 7.43 (2H, д, *J* = 7.6 Гц, H(3'',5'')), 8.28 (2H, д, *J* = 8.4 Гц, H(2',6')), 7.43 (2H, д, *J* = 8.4 Гц, H(3',5')), сигналы протонов NH в спектре отсутствуют.

ЯМР ^{13}C (CDCl_3): δ , м.д. = 20.90, 109.52, 118.10, 118.95, 120.63, 123.10, 126.77, 129.88, 130.29, 131.92, 132.13, 134.62, 135.65, 136.65, 143.48, 147.86, 162.03.

ЭСП (CH_3CN) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 465, $\epsilon_{456} = 1.6 \cdot 10^4$ л/(моль·см).

Масс-спектр ЛДИ: m/z 405 $[\text{M}]^+$, 407 $[\text{M}+2\text{H}]^+$, изотопное распределение пиков совпадает с расчетным. HRESIMS: найдено m/z 405.1116, рассчитано для $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{ClN}_4\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 405.1118.

4.6.14. 1-(2-нафтиламино)-9-хлор-5-фенилдипиррометен



Методика А: К раствору 40 мг (0.138 ммоль) **6** в 20 мл CH_3CN в инертной атмосфере аргона прибавляли 79 мг (0.554 ммоль) 2-нафтиламина и 115 мкл ТЭА. Синтез проводили при 75°C 134 ч. Упаренную реакцию смесь растворяли в 20 мл хлороформа, промывали равным объемом 1.2М HCl , водой, сушили над б/в Na_2SO_4 и концентрировали на роторном испарителе. Полученный остаток растворяли в смеси петролейный эфир-этилацетат 2:1, раствор декантировали. Продукт выделяли из раствора с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент - смесь петролейный эфир-этилацетат 9:1). Получили 25.5 мг (0.064 ммоль, 47%) темно-красного твердого вещества в виде пленки.

Методика Б: К раствору 30 мг (0.108 ммоль) **6** в 15 мл пропанола-2 в инертной атмосфере аргона прибавляли 62 мг (0.43 ммоль) 2-нафтиламина в 3 мл пропанола-2 и 51 мкл пиридина. Синтез проводили при 75°C 3 ч. Упаренную реакцию смесь растворяли в 20 мл хлороформа, промывали равным объемом 1.2М HCl , водой, сушили над б/в Na_2SO_4 и концентрировали на роторном испарителе. Получили 46.7 мг (0.108 ммоль, >99%) темно-красного твердого вещества в виде гидрохлорида.

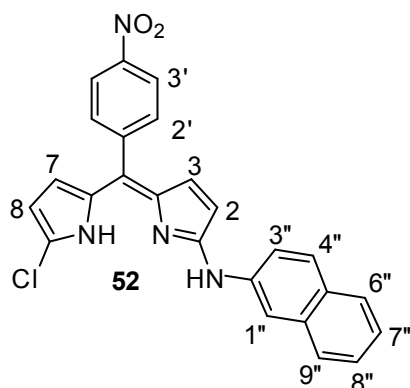
ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 6.26 (1H, д, $J = 3.9$ Гц, H(7)), 6.51 (1H, д, $J = 3.9$ Гц, H(8)), 6.58 (2H, д, $J = 5.1$ Гц, H(2)), 6.80 (2H, д, $J = 5.1$ Гц, H(3)), 7.35-7.57 (8H, м, H(2'-6', 3'', 7'', 8'')), 7.73 (1H, с, H(1'')), 7.79 (1H, д, $J = 7.7$ Гц, H(6'')), 7.81 (1H, д, $J = 7.7$ Гц, H(9'')), 7.88 (2H, д, $J = 8.7$ Гц, H(4'')), 10.91 (1H, уш.с, NH заместителя), 11.12 (1H, уш.с, NH дипиррометена).

ЯМР ^{13}C (CDCl_3): δ , м.д. 111.43, 112.45, 120.95, 123.99, 126.08, 126.98, 127.05, 127.53, 127.65, 127.81, 128.12, 128.20, 128.85, 129.79, 129.94, 131.06, 131.37, 132.54, 133.46, 134.07, 135.82, 139.01, 158.82.

ЭСП (CH_3CN) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 449, $\epsilon_{456} = 2.7 \cdot 10^4$ л/(моль·см); 536, $\epsilon_{536} = 0.3 \cdot 10^4$ л/(моль·см).

Масс-спектр ЛДИ: m/z 395 $[\text{M}]^+$, 396 $[\text{M}+\text{H}]^+$, изотопное распределение пиков совпадает с расчетным. HRESIMS: найдено m/z 396.1263, рассчитано для $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{ClN}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 396.1268.

4.6.15. 1-(2-Нафтиламино)-9-хлор-5-фенилдипиррометен



Методика А: К раствору 45.7 мг (0.138 ммоль) **8** в 20 мл CH_3CN в инертной атмосфере аргона прибавляли 79 мг (0.554 ммоль) 2-нафтиламина и 115 мкл ТЭА. Синтез проводили при 75°C 134 ч. Упаренную реакционную смесь растворяли в 20 мл хлороформа, промывали равным объемом 1.2М HCl , водой, сушили над б/в Na_2SO_4 и концентрировали на роторном испарителе. Полученный остаток растворяли в смеси петролейный эфир-этилацетат 2:1, раствор декантировали, осадок, содержащий вещество, промывали повторно петролейным эфиром. Высаживание проводили несколько раз, продукт из маточного раствора выделяли на фильтре с силикагелем (элюент – CHCl_3). Получили суммарно 49.6 мг (0.1125 ммоль, 81%) темно-красного твердого вещества в виде пленки.

Методика Б: К раствору 29.5 мг (0.089 ммоль) **8** в 15 мл пропанола-2 в инертной атмосфере аргона прибавляли 53 мг (0.37 ммоль) 2-нафтиламина и 51 мкл пиридина. Синтез проводили при 75°C 2 ч. Упаренную реакционную смесь растворяли в 20 мл хлороформа, промывали равным объемом 1.2М HCl , водой, сушили над б/в Na_2SO_4 и концентрировали на роторном испарителе. Получили 38.4 мг (0.089 ммоль, >99%) темно-красного твердого вещества в виде пленки.

ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 6.01 (1H, д, $J = 4.0$ Гц, H(7)), 6.10 (1H, д, $J = 4.0$ Гц, H(8)), 6.44 (2H, д, $J = 4.6$ Гц, H(2)), 6.72 (2H, д, $J = 4.6$ Гц, H(3)), 7.39-7.54 (4H, м, H(3'', 7'', 8'')), 7.64 (2H, д, $J = 8.5$ Гц, H(2', 6')). 7.82 (1H, д, $J = 7.9$ Гц, H(9'')), 7.86 (1H, д, $J = 8.5$ Гц, H(4'')), 7.81 (1H, д, $J = 8.2$ Гц, H(6'')), 8.29 (2H, д, $J = 8.6$ Гц, H(3', 5')), 8.32 (1H, с, H(1'')), сигналы протонов NH в спектре отсутствуют.

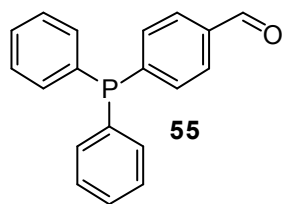
ЯМР ^{13}C (CDCl_3): δ , м.д. 108.10, 114.02, 115.60, 119.04, 119.55, 121.70, 122.65, 124.10, 124.49, 125.16, 126.20, 127.20, 128.58, 129.75, 131.54, 131.63, 133.93, 135.05, 143.44, 147.39, 148.01.

ЭСП (CH_3CN) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 456, $\epsilon_{456} = 1.0 \cdot 10^4$ л/(моль·см); 551, $\epsilon_{551} = 0.1 \cdot 10^4$ л/(моль·см).

Масс-спектр ЛДИ: m/z 440 $[\text{M}]^+$, 441 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 479 $[\text{M}+\text{K}]^+$ изотопное распределение пиков совпадает с расчетным. HRESIMS: найдено m/z 441.1115, рассчитано для $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{ClN}_4\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 441.1118.

4.7. Получение объемного фосфинсодержащего лиганда для Rh(I)

4.7.1. 4-(Дифенилфосфино)-бензальдегид

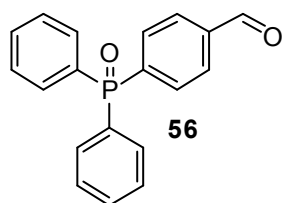


Синтезировали по методике [153] в три стадии из *n*-бромбензальдегида. Получили белые кристаллы, $T_{пл} = 65-68^\circ\text{C}$.

ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д. = 7.31-7.42 (12H, м, Ph, *m*-Ar), 7.80 (2H, дд, *o*-Ar, $J = 1.4, 8.3$ Гц), 9.99 (1H, с, -CHO).

ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ , м.д. = -4.17.

4.7.2. (4-Дифенилфосфорил)-бензальдегид

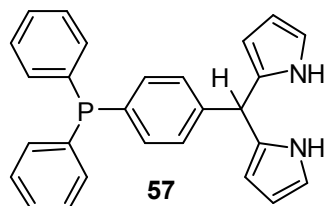


Выделили в качестве побочного продукта синтеза соединения **55** в виде белых кристаллов, $T_{пл} = 282^\circ\text{C}$.

ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 7.46-7.51 (4H, м, *m*-Ph), 7.56-7.60 (2H, м, *n*-Ph), 7.65 (4H, дд, *o*-Ph, $J = 7.0, J_{\text{P-H}} = 12.2$ Гц), 7.85 (2H, дд, $J = 8.2, J_{\text{P-H}} = 11.4$ Гц, *m*-Ar), 7.95 (2H, дд, $J = 8.4, J_{\text{P-H}} = 2.6$ Гц, *o*-Ar), 10.08 (1H, с, -CHO).

ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ , м.д. = 28.84.

4.7.3. 5-(4-Дифенилфосфинофенил)-дипиррометан



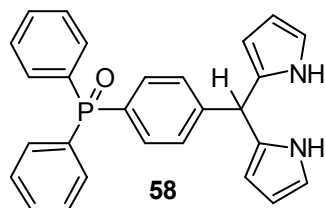
Синтезировали по методике [103]. 2 мл (1.86 г, 27.8 ммоль) пиррола перемешивали в токе аргона в течение 10 мин. Затем вносили 0.27 г (0.93 ммоль) 4-(дифенилфосфино)бензальдегида **55** и перемешивали в токе аргона еще 10 мин. Внесли 7 мкл (0.09 ммоль) трифторуксусной кислоты. Реакционную смесь перемешивали 3 ч. Добавляли несколько гранул NaOH, щелочь отфильтровали, избыток пиррола отделяли от реакционной смеси отгонкой в вакууме масляного насоса (~ 0.1 мм рт.ст.). Полученное коричневато-оранжевое маслообразное вещество растворяли в CH_2Cl_2 и пропускали через силикагель, раствор упаривали досуха на роторном испарителе. Получили 0.254 г (0.62 ммоль, 67%) светло-желтого маслянистого вещества.

ЯМР ^1H ($\text{DMFSO-}d_6$): δ , м.д. = 5.35 (1H, уш.с, *мезо*-H), 5.65-5.67 (2H, м, γ -H), 5.87-5.89 (2H, м, β -H), 6.59-6.60 (2H, м, α -H), 7.14-7.25 (8H, м, *o*-Ph, *m*-Ar), 7.35-7.39 6H, м, *m,n*-Ph), 10.57 (2H, уш.с, NH).

ЯМР ^{13}C ($\text{DMFSO-}d_6$): δ , м.д. = 43.25 (*мезо*-C), 106.18, 106.93, 116.93, 128.53 (д, $^3J_{\text{P-C}} = 7.0$ Гц), 128.71 (д, $^3J_{\text{P-C}} = 6.6$ Гц), 128.86, 131.44 (д, $^1J_{\text{P-C}} = 9.6$ Гц), 133.14 (д, $^2J_{\text{P-C}} = 19.2$ Гц), 132.68, 133.27 (д, $^2J_{\text{P-C}} = 19.2$ Гц), 133.89 (д, $^1J_{\text{P-C}} = 10.3$ Гц), 136.93 (д, $^1J_{\text{P-C}} = 11.1$ Гц), 144.91.

ЯМР ^{31}P ($\text{DMFSO-}d_6$): δ , м.д. = -7.34.

4.7.4. 5-(4-дифенилфосфорилфенил)-дипиррометан



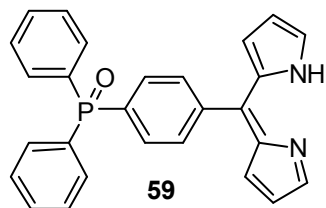
Синтезировали по методике [103]. В токе аргона к 2 мл (1.86 г, 27.8 ммоль) пиррола прибавляли 0.37 г (1.2 ммоль) 4-(дифенилфосфорил)бензальдегида **56**, перемешивали 10 мин, затем вносили 9 мкл (0.12 ммоль) трифторуксусной кислоты. Реакционную смесь перемешивали 1 ч. Добавляли несколько гранул NaOH, перемешивали 20 мин. Щелочь отфильтровывали, избыток пиррола отделяли от реакционной смеси в вакууме масляного насоса (~0.1 мм рт.ст.). Полученное темное маслообразное вещество растворяли в этилацетате. Продукт реакции выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – этилацетат + 6% этанола + 1% триэтиламина). Получили 0.32 г (0.75 ммоль, 63%) светло-желтого маслянистого вещества.

ЯМР ^1H (ДМСО- d_6): δ , м.д. = 5.41 (1H, уш.с, *мезо*-H), 5.66-5.68 (2H, м, γ -H), 5.88-5.90 (2H, м, β -H), 6.59-6.61 (2H, м, α -H), 7.31 (2H, дд, $J = 2.5, 8.2$ ц, *о*-Ar), 7.49-7.62 (12H, м, Ph, *м*-Ar), 10.58 (2H, уш.с, NH).

ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6): δ , м.д. = 43.36 (*мезо*-CH), 106.28, 106.97, 117.06, 128.38 (д, $^3J_{\text{P-C}} = 12.2$ Гц), 128.68 (д, $^3J_{\text{P-C}} = 11.8$ Гц), 130.19 (д, $^1J_{\text{P-C}} = 103.9$ Гц), 131.40 (д, $^2J_{\text{P-C}} = 9.8$ Гц), 131.42 (д, $^2J_{\text{P-C}} = 10.2$ Гц), 131.91 (д, $^4J_{\text{P-C}} = 2.6$ Гц), 132.22, 132.93 (д, $^1J_{\text{P-C}} = 102.5$ Гц), 147.98 (д, $^4J_{\text{P-C}} = 2.8$ Гц).

ЯМР ^{31}P (ДМСО- d_6): δ , м.д. = 26.38.

4.7.5. 5-(4-(дифенилфосфорилфенил)-дипиррометан



Синтезировали из 5-[4-(дифенилфосфино)]фенилдипиррометана **57** и из 5-[4-(дифенилфосфорил)]фенилдипиррометана **58** в известных условиях [109].

Методика А: Раствор 150 мг (0.37 ммоль) соединения **57** в 10 мл CH_2Cl_2 продували аргоном, охлаждали в бане со льдом, затем по каплям вносили в колбу раствор 311.7 мг (1.364 ммоль) DDQ в 4 мл CH_2Cl_2 . Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 6 ч, затем упаривали досуха. Полученное темное вещество растворяли в смеси хлороформ + 3% метанола, пропускали через фильтр с силикагелем. Получили 169.9 мг (0.086 ммоль, 65%) коричневого вещества.

Методика Б: Синтезировали из 289.7 мг (0.686 ммоль) соединения **58** и 172 мг (0.755 ммоль) DDQ. Получили 64.3 мг (0.153 ммоль, 61%).

ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 6.39 (2H, дд, $J=1.2, 4.2$ Гц, H(3,7)), 6.53 (2H, д, $J = 4.1$ Гц, H(2,8)), 7.48-7.52 (4H, м, *o*-Ph или Ar), 7.55-7.59 (4H, м, *o*-Ph или Ar), 7.64-7.66 (2H, м, H(1,9)) 7.70-7.74 (6H, м, *m,n*-Ph).

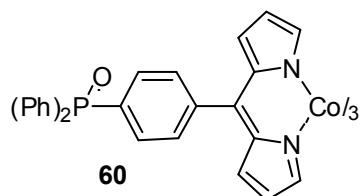
ЯМР ^{13}C (CDCl_3): δ , м.д. = 117.95, 128.61 (д, $^3J_{\text{P-C}} = 12.2$ Гц), 128.76, 130.72 (д, $^3J_{\text{P-C}} = 12.2$ Гц), 131.32 (д, $^2J_{\text{P-C}} = 10.0$ Гц), 132.04 (д, $^1J_{\text{P-C}} = 104.7$ Гц), 132.04 (д, $^2J_{\text{P-C}} = 10.4$ Гц), 132.14, 133.42 (д, $^1J_{\text{P-C}} = 102.9$ Гц), 140.17, 140.40, 140.86, 144.12.

ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ , м.д. = 30.00.

ЭСП (CH_3CN), $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 427, $\varepsilon_{427} = 7.6 \cdot 10^4$ л/(моль·см).

Масс-спектр ЛДИ: m/z 421 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Изотопное распределение пиков совпадает с расчетным.

4.7.6. Комплексообразование 5-(4-дифенилфосфорилфенил)-дипиррометена с Co(III) [155]



К раствору 35.1 мг (0.084 ммоль) соединения **59** в 15 мл смеси хлороформ – метанол, (1:1), в инертной атмосфере аргона прибавляли 0.2 мл триэтиламина и раствор 10.6 мг (0.028 ммоль) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ [165] в 3 мл смеси метанол – вода, 1:1. Реакционную смесь перемешивали сутки при комнатной температуре, затем промывали водой, отделяли органическую фазу и упаривали. Полученный осадок растворяли в хлороформе, при прибавлении петролейного эфира образовывался темно-красный осадок *бис*-дипирринового комплекса, *трис*-дипирринат Co(III) оставался в растворе.

Получили *трис*-{5-4-(дифенилфосфорил)фенилдипирринат} кобальта (III) **58** 37.5 мг (0.0285 ммоль, 34%).

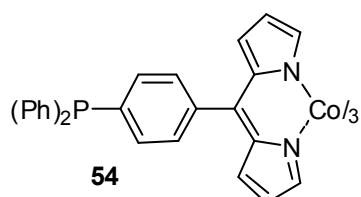
ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 6.31 (2H, дд, $J = 1.6, 4.4$ Гц, H(3,7)), 6.36-6.40 (2H, м, H(1,9)), 6.65 (2H, дд, $J = 1.3, 4.3$ Гц, H(2,8)), 7.47-7.60 (8H, м, Ar, *o*-PhH), 7.69-7.75 (6H, м, *m,n*-Ph).

ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ , м.д. = 29.33.

ЭСП (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 470, $\varepsilon_{470} = 2.6 \cdot 10^4$ л/(моль·см); 505, $\varepsilon_{505} = 2.3 \cdot 10^4$ л/(моль·см).

HRESIMS: найдено m/z 1317.3309, рассчитано для $\text{C}_{81}\text{H}_{60}\text{CoN}_6\text{O}_3\text{P}_3$ 1317.3345.

4.7.7. Трис-{5-(4-дифенилфосфинофенил)-дипирринат} Co(III)



Синтезирован из соединения **60** по методике [154]. К раствору 1 г (7.52 ммоль) трихлорсилана в 25 мл абсолютного толуола прибавляли раствор 33 мг (0.025 ммоль) соединения **60** в 5 мл толуола. При перемешивании в инертной атмосфере вносили в реакционную смесь 1 мл триэтиламина, кипятили 6 ч, затем раствор упаривали на треть, прибавляли при перемешивании 5 мл раствора NaHCO_3 (насыщ.). Полученную эмульсию

пропускали через фильтр с силикагелем. Вымывали первую оранжевую фракцию толуолом, концентрировали на роторном испарителе. Получили 15.3 мг (0.012 ммоль, 48%) оранжевого кристаллического вещества.

ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 6.31 (2H, дд, $J = 1.7, 4.2$ Гц, H(3,7)), 6.40-6.41 (2H, м. H(1,9)), 6.73 (2H, дд, $J = 1.3, 4.3$ Гц, H(2,8)), 7.32-7.39 (12H, м, ArH, Ph), 7.22 (2H, дд, $J = 1.5, 8.3$ Гц).

ЯМР ^{13}C (CDCl_3): δ , м.д. = 118.69, 128.61 (д, $^3J_{\text{P-C}} = 7.2$ Гц), 128.92, 130.53 (д, $^3J_{\text{P-C}} = 6.8$ Гц), 132.35 (д, $^2J_{\text{P-C}} = 19.2$ Гц), 132.92, 133.81 (дд, $J = 1.2$ Гц, $^2J_{\text{P-C}} = 19.8$ Гц), 135.48, 136.79 (дд, $J = 2.2$ Гц, $^1J_{\text{P-C}} = 10.7$ Гц), 137.92 (д, $^1J_{\text{P-C}} = 12.0$ Гц), 138.29, 145.66, 151.81.

ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ , м.д. = -4.46.

ЭСП (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 470, $\varepsilon_{470} 2.3 \cdot 10^4$ л/(моль·см); 505, $\varepsilon_{505} = 2.1 \cdot 10^4$ л/(моль·см).

HRESIMS: найдено m/z 1269.3470, рассчитано для $\text{C}_{81}\text{H}_{60}\text{CoN}_6\text{P}_3$ 1269.3497.

5. Выводы

1. Показано, что 5-фенил- и 5-(4-нитрофенил)-1,9-дихлордипиррометены вступают в реакцию нуклеофильного замещения с рядом S-, N-нуклеофилов. При взаимодействии с тиолами реакция приводит к замещению обоих атомов галогенов с образованием 1,9-дитиапроизводных; в случае аминов происходит замещение одного атома хлора. Спирты в реакцию не вступают.
2. Найдены оптимальные условия реакции 1,9-дихлордипиринов с ароматическими и алифатическими аминами. Установлены причины селективного моно-замещения дихлордипиррометенов азотными нуклеофилами.
3. Синтезированы новые 1,9-дитиенил-2-тиа- и 1,9-ди-(2,2'-дитиен-5-илтиа)-дипиррометены, их никелевые и цинковые комплексы, а также *F*-BODIPY с этими заместителями. Найден эффективный путь к 3,5-ди-(тиенил-2-тиа)-замещенным *F*-BODIPY из дихлордипиррометенов.
4. Для ряда соединений, содержащих фрагменты тиофена, исследованы спектры поглощения и испускания, а также электрохимические свойства методом ЦВА. Результаты электрохимических экспериментов качественно согласуются с квантово-химическими расчетами, которые предполагают, что ВЗМО и НСМО локализованы на ядре BODIPY.
5. Получены данные о структуре кристаллов 8 не известных ранее комплексов цинка и никеля с 1,9-дихлор-5-арилдипиррометенами, а также с новыми лигандами ряда дипиррометена. Показано, что наличие ароматических заместителей в положениях 1 и 9 существенно влияет на относительное расположение лигандов в комплексе.
6. На основе октаэдрического дипириинового комплекса кобальта (III) был получен объемный лиганд для проведения гомогенной реакции гидроформилирования на Rh(I), не уступающий по конверсии и выходу альдегида трифенилфосфину.

6. Список литературы

1. Loudet, A., Burgess, K. BODIPY Dyes and Their Derivatives: Syntheses and Spectroscopic Properties // *Chem. Rev.* - 2007. - V. 107. - №11. - P. 4891.
2. Ulrich, G., Ziessel, R., Harriman, A. The Chemistry of Fluorescent Bodipy Dyes: Versatility Unsurpassed // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2008. - V. 47. - №7. - P. 1184.
3. Domaille, D. W., Zeng, L., Chang, C. J. Visualizing Ascorbate-Triggered Release of Labile Copper within Living Cells using a Ratiometric Fluorescent Sensor // *J. Am. Chem. Soc.* - 2010. - V. 132. - №4. - P. 1194.
4. Khan, T. K., Ravikanth, M. 3-(Pyridine-4-thione)BODIPY as a chemodosimeter for detection of Hg(II) ions // *Dyes Pigm.* - 2012. - V. 95. - №1. - P. 89.
5. Akira, H., Hiroki, T., Sang-Hyun, S., Koji, Y., Masahiro, T., Satoshi, O., Hisashi, S. BODIPY-Based Ratiometric Fluoroionophores with Bidirectional Spectral Shifts for the Selective Recognition of Heavy Metal Ions // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* - 2013. - V. 86. - №1. - P. 37.
6. Niu, L.-Y., Guan, Y.-S., Chen, Y.-Z., Wu, L.-Z., Tung, C.-H., Yang, Q.-Z. BODIPY-Based Ratiometric Fluorescent Sensor for Highly Selective Detection of Glutathione over Cysteine and Homocysteine // *J. Am. Chem. Soc.* - 2012. - V. 134. - №46. - P. 18928.
7. Ortiz, M. J., Agarrabeitia, A. R., Duran-Sampedro, G., Prieto, J. B., Lopez, T. A., Massad, W. A., Montejano, H. A., García, N. A., Arbeloa, I. L. Synthesis and functionalization of new polyhalogenated BODIPY dyes. Study of their photophysical properties and singlet oxygen generation // *Tetr.* - 2012. - V. 68. - №2. - P. 1153.
8. Fischer, H., Orth, H. Die Chemie des Pyrrols / Fischer, H., Orth, H. - Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft, 1934.
9. Johnson, A. W., Kay, I. T. 306. Corroles. Part I. Synthesis // *J. Chem. Soc. (Resumed)*. - 1965. - P. 1620.
10. Ofner, S., Rasetti, V., Zehnder, B., Eschenmoser, A. Aufbau der Ligandsysteme des C, D-Tetradehydrocorrins und Isobakteriochlorins durch Sulfidkontraktion. Kurzmitteilung // *Helv. Chim. Acta.* - 1981. - V. 64. - №5. - P. 1431.
11. Nishide, H., Hashimoto, Y., Maeda, H., Tsuchida, E. Oxygen- and carbon monoxide-binding to a lipophilic diporphyrinatocopperiron complex solubilized in an aqueous medium with a micelle // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* - 1987. - №12. - P. 2963.
12. Woodward, R. B., Ayer, W. A., Beaton, J. M., Bickelhaupt, F., Bonnett, R., Buchschacher, P., Closs, G. L., Dutler, H., Hannah, J., Hauck, F. P., Itō, S., Langemann, A., Le Goff, E., Leimgruber, W., Lwowski, W., Sauer, J., Valenta, Z., Volz, H. The total synthesis of chlorophyll a // *Tetr.* - 1990. - V. 46. - №22. - P. 7599.

13. Yon-Hin, P., Wijesekera, T., Dolphin, D. An efficient route to vinylporphyrins // *Can. J. Chem.* - 1990. - V. 68. - N^o10. - P. 1867.
14. Bamfield, P., Harris, R. L. N., Johnson, A. W., Kay, I. T., Shelton, K. W. Synthesis of rhodoporphyrin XV diethyl ester and related porphins // *J. Chem. Soc. C.* - 1966. - P. 1436.
15. Paine, J. B., Hiom, J., Dolphin, D. Bromination of dipyrromethenes for porphyrin synthesis // *J. Org. Soc.* - 1988. - V. 53. - N^o12. - P. 2796.
16. Wijesekera, T. P., Dolphin, D. 1-Bromo-19-Methylbiladienes-ac; Useful Precursors to Porphyrins // *Synlett.* - 1990. - V. 1990. - N^o05. - P. 235.
17. Suzuki, A., Tomizawa, T., Hayashi, T., Mizutani, T., Ogoshi, H. Synthesis of Ring-Fluorinated Porphyrins and Reconstititional Myoglobins with Their Iron Complexes // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* - 1996. - V. 69. - N^o10. - P. 2923.
18. Chang, C. K., Bag, N. Phenylpyrroles by Suzuki Cross Coupling and a Synthesis of Type I Tetramethyltetraphenylporphyrin // *J. Org. Soc.* - 1995. - V. 60. - N^o21. - P. 7030.
19. Battersby, A. R., Cardwell, K. S., Leeper, F. J. Stereochemical studies on porphyrin a: assignment of the absolute configuration of a model porphyrin by degradation // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* - 1986. - P. 1565.
20. Bonnett, R., McManus, K. A. Approaches to the stepwise synthesis of benzoporphyrins and phthalocyanines. Part 1. Synthesis of opp-dibenzoporphyrins (dibenzo[g,q]porphyrins) // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* - 1996. - N^o20. - P. 2461.
21. Datta, S., Lightner, D. A. Converting dipyrinones to lactim ethers to fluorescent N,N'-difluoroboryl derivatives // *Monatsh.Chem.* - 2008. - V. 139. - N^o12. - P. 1519.
22. Falk, H., Gergely, S., Grubmayr, K., Hofer, O. Beiträge zur Chemie der Pyrrolpigmente, XV. Die Lactam-Lactim-Tautomerie von Gallenpigmenten // *Jus. Lieb. Ann.Chem.* - 1977. - V. 1977. - N^o4. - P. 565.
23. Falk, H., Leodolter, A., Schade, G. Beiträge zur Chemie der Pyrrolpigmente, 19. Mitt.: Die elektrochemische Oxidation von Pyrromethenonen und Pyrromethenen (Gallenpigment-Partialstrukturen) // *Monatsh. Chem.* - 1978. - V. 109. - N^o1. - P. 183.
24. Chepelev, L. L., Beshara, C. S., MacLean, P. D., Hatfield, G. L., Rand, A. A., Thompson, A., Wright, J. S., Barclay, L. R. C. Polypyrroles as Antioxidants: Kinetic Studies on Reactions of Bilirubin and Biliverdin Dimethyl Esters and Synthetic Model Compounds with Peroxyl Radicals in Solution. Chemical Calculations on Selected Typical Structures // *J. Org. Soc.* - 2006. - V. 71. - N^o1. - P. 22.
25. Zhao, N., Vicente, M. G. H., Fronczek, F. R., Smith, K. M. Synthesis of 3,8-Dichloro-6-ethyl-1,2,5,7-tetramethyl-BODIPY from an Asymmetric Dipyrroketone and Reactivity Studies at the 3,5,8-Positions // *Chem. Eur. J.* - 2015. - V. 21. - N^o16. - P. 6181.

26. Peters, C., Billich, A., Ghobrial, M., Högenauer, K., Ullrich, T., Nussbaumer, P. Synthesis of Borondipyrromethene (BODIPY)-Labeled Sphingosine Derivatives by Cross-metathesis Reaction // *J. Org. Soc.* - 2007. - V. 72. - №5. - P. 1842.
27. Гусева, Г. Б., Антина, Е. В., Березин, М. Б., Вьюгин, А. И., Нуранеева, Е. Н. Синтез, спектральные и термические свойства комплексов Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) и Cd(II) с иодзамещенным 2,2'-дипирролилметеном // *Ж. Общ. Х.* - 2013. - Вып. 83. - №3. - С. 545.
28. Hall, M. J., McDonnell, S. O., Killoran, J., O'Shea, D. F. A Modular Synthesis of Unsymmetrical Tetraarylazadipyrromethenes // *J. Org. Soc.* - 2005. - V. 70. - №14. - P. 5571.
29. Zhao, W., Carreira, E. M. Conformationally Restricted Aza-BODIPY: Highly Fluorescent, Stable Near-Infrared Absorbing Dyes // *Chem. Eur. J.* - 2006. - V. 12. - №27. - P. 7254.
30. Liras, M., Bañuelos Prieto, J., Pintado-Sierra, M., García-Moreno, I., Costela, Á., Infantes, L., Sastre, R., Amat-Guerri, F. Synthesis, Photophysical Properties, and Laser Behavior of 3-Amino and 3-Acetamido BODIPY Dyes // *Org. Lett.* - 2007. - V. 9. - №21. - P. 4183.
31. Arbeloa, T. L., Arbeloa, F. L., Arbeloa, I. L., García-Moreno, I., Costela, A., Sastre, R., Amat-Guerri, F. Correlations between photophysics and lasing properties of dipyrromethene-BF₂ dyes in solution // *Chem. Phys. Lett.* - 1999. - V. 299. - №3-4. - P. 315.
32. Beshara, C. S., Pearce, B. M., Thompson, A. Synthesis of dipyrins bearing chirality adjacent to the conjugated skeleton — Electron-poor pyrroles exhibit dramatically reduced nucleophilicity // *Can. J. Chem.* - 2008. - V. 86. - №10. - P. 951.
33. Swavey, S., Wang, M. Bimetallic ruthenium(II) bridged by a dipyrromethene chromophore: DNA binding and light driven reactions within the photodynamic therapy window // *Inorg. Chem. Commun.* - 2015. - V. 61. - P. 228.
34. Omori, H., Hiroto, S., Shinokubo, H. The synthesis of Ni(II) and Al(III) 10-azacorroles through coordination-induced cyclisation involving 1,2-migration // *Chem. Commun.* - 2016. - V. 52. - №17. - P. 3540.
35. Rao, P. D., Dhanalekshmi, S., Littler, B. J., Lindsey, J. S. Rational Syntheses of Porphyrins Bearing up to Four Different Meso Substituents // *J. Org. Soc.* - 2000. - V. 65. - №22. - P. 7323.
36. Rao, P. D., Littler, B. J., Geier, G. R., Lindsey, J. S. Efficient Synthesis of Monoacyl Dipyrromethanes and Their Use in the Preparation of Sterically Unhindered trans-Porphyrins // *J. Org. Soc.* - 2000. - V. 65. - №4. - P. 1084.
37. Ptaszek, M., McDowell, B. E., Lindsey, J. S. Synthesis of 1-Formyldipyrromethanes // *J. Org. Soc.* - 2006. - V. 71. - №11. - P. 4328.

38. Ding, Y., Xie, Y., Li, X., Hill, J. P., Zhang, W., Zhu, W. Selective and sensitive "turn-on" fluorescent Zn²⁺ sensors based on di- and tripyrrins with readily modulated emission wavelengths // *Chem. Commun.* - 2011. - V. 47. - N^o19. - P. 5431.
39. Shin, J.-Y., Patrick, B. O., Dolphin, D. Facile synthesis of dicyanovinyl-di(meso-aryl)dipyrromethenes via a dipyrromethene-DDQ adduct // *Org. Biomol. Chem.* - 2009. - V. 7. - N^o10. - P. 2032.
40. Ding, Y., Li, X., Li, T., Zhu, W., Xie, Y. α -Monoacylated and α,α' - and α,β' -Diacylated Dipyrins as Highly Sensitive Fluorescence "Turn-on" Zn²⁺ Probes // *J. Org. Soc.* - 2013. - V. 78. - N^o11. - P. 5328.
41. Ding, Y., Li, T., Zhu, W., Xie, Y. Highly selective colorimetric sensing of cyanide based on formation of dipyrin adducts // *Org. Biomol. Chem.* - 2012. - V. 10. - N^o21. - P. 4201.
42. Sharada, D. S., Muresan, A. Z., Muthukumar, K., Lindsey, J. S. Direct Synthesis of Palladium Porphyrins from Acyldipyrromethanes // *J. Org. Soc.* - 2005. - V. 70. - N^o9. - P. 3500.
43. Jaumà, A., Farrera, J. A., Ribó, J. M. Reactivity of pyrrole pigments, XIX. On the structure of Cu(II) and Zn(II) chelates of dipyrins in solution // *Monatsh. Chem.* - 1996. - V. 127. - N^o8. - P. 927.
44. Shin, J.-Y., Hepperle, S. S., Patrick, B. O., Dolphin, D. Oxidized forms of a tripyrrane: alpha-tripyrinone, beta-tripyrinone and a C₂ symmetric hexapyrrole // *Chem. Commun.* - 2009. - N^o17. - P. 2323.
45. Shin, J.-Y., Dolphin, D. Synthesis of a class of 5-((5-(pyrrol-2-yl-methylene)-pyrrol-2-yl)methylene)furan-2-ones and the formation of a furanone dipyrin imino ether // *New J. Chem.* - 2011. - V. 35. - N^o11. - P. 2483.
46. Liang, X., Shimizu, S., Kobayashi, N. Expanded dipyrins with electron-withdrawing substituents: broad range of absorption in the visible region // *Tetrahedron Lett.* - 2014. - V. 55. - N^o1. - P. 256.
47. Chang, T. M., Sinharay, S., Astashkin, A. V., Tomat, E. Prodigiosin Analogue Designed for Metal Coordination: Stable Zinc and Copper Pyrrolyldipyrins // *Inorg. Chem.* - 2014. - V. 53. - N^o14. - P. 7518.
48. Park, G., Tomlinson, J. T., Melvin, M. S., Wright, M. W., Day, C. S., Manderville, R. A. Zinc and Copper Complexes of Prodigiosin: Implications for Copper-Mediated Double-Strand DNA Cleavage // *Org. Lett.* - 2003. - V. 5. - N^o2. - P. 113.
49. Rastogi, S., Marchal, E., Uddin, I., Groves, B., Colpitts, J., McFarland, S. A., Davis, J. T., Thompson, A. Synthetic prodigiosenes and the influence of C-ring substitution on DNA

- cleavage, transmembrane chloride transport and basicity // *Org. Biomol. Chem.* - 2013. - V. 11. - N^o23. - P. 3834.
50. Melvin, M. S., Wooton, K. E., Rich, C. C., Saluta, G. R., Kucera, G. L., Lindquist, N., Manderville, R. A. Copper-nuclease efficiency correlates with cytotoxicity for the 4-methoxypyrrolic natural products // *J. Inorg. Biochem.* - 2001. - V. 87. - N^o3. - P. 129.
51. Melvin, M. S., Calcutt, M. W., Nofle, R. E., Manderville, R. A. Influence of the A-Ring on the Redox and Nuclease Properties of the Prodigiosins: Importance of the Bipyrrrole Moiety in Oxidative DNA Cleavage // *Chem. Res. Toxicol.* - 2002. - V. 15. - N^o5. - P. 742.
52. Melvin, M. S., Tomlinson, J. T., Saluta, G. R., Kucera, G. L., Lindquist, N., Manderville, R. A. Double-Strand DNA Cleavage by Copper·Prodigiosin // *J. Am. Chem. Soc.* - 2000. - V. 122. - N^o26. - P. 6333.
53. Yu, C., Jiao, L., Tan, X., Wang, J., Xu, Y., Wu, Y., Yang, G., Wang, Z., Hao, E. Straightforward Acid-Catalyzed Synthesis of Pyrrolyldipyrromethenes // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2012. - V. 51. - N^o31. - P. 7688.
54. Yu, C., Xu, Y., Jiao, L., Zhou, J., Wang, Z., Hao, E. Isoindole-BODIPY Dyes as Red to Near-Infrared Fluorophores // *Chem. Eur. J.* - 2012. - V. 18. - N^o21. - P. 6437.
55. Yu, C., Wu, Q., Wang, J., Wei, Y., Hao, E., Jiao, L. Red to Near-Infrared Isoindole BODIPY Fluorophores: Synthesis, Crystal Structures, and Spectroscopic and Electrochemical Properties // *J. Org. Soc.* - 2016. - V. 81. - N^o9. - P. 3761.
56. D'Alessio, R., Rossi, A. Short synthesis of undecylprodigiosine. A new route to 2,2'-bipyrrolylpyrromethene systems // *Synlett.* - 1996. - V. 1996. - N^o06. - P. 513.
57. D'Alessio, R., Bargiotti, A., Carlini, O., Colotta, F., Ferrari, M., Gnocchi, P., Isetta, A., Mongelli, N., Motta, P., Rossi, A., Rossi, M., Tibolla, M., Vanotti, E. Synthesis and Immunosuppressive Activity of Novel Prodigiosin Derivatives // *J. Med. Chem.* - 2000. - V. 43. - N^o13. - P. 2557.
58. Su, J.-C., Chen, K.-F., Chen, W.-L., Liu, C.-Y., Huang, J.-W., Tai, W.-T., Chen, P.-J., Kim, I., Shiau, C.-W. Synthesis and biological activity of obatoclax derivatives as novel and potent SHP-1 agonists // *Eur. J. Med. Chem.* - 2012. - V. 56. - N^o. - P. 127.
59. Fürstner, A., Grabowski, J., Lehmann, C. W. Total Synthesis and Structural Refinement of the Cyclic Tripyrrrole Pigment Nonylprodigiosin // *J. Org. Soc.* - 1999. - V. 64. - N^o22. - P. 8275.
60. Melvin, M. S., Tomlinson, J. T., Park, G., Day, C. S., Saluta, G. R., Kucera, G. L., Manderville, R. A. Influence of the A-Ring on the Proton Affinity and Anticancer Properties of the Prodigiosins // *Chem. Res. Toxicol.* - 2002. - V. 15. - N^o5. - P. 734.

61. Marchal, E., Rastogi, S., Thompson, A., Davis, J. T. Influence of B-ring modifications on proton affinity, transmembrane anion transport and anti-cancer properties of synthetic prodigiosenes // *Org. Biomol. Chem.* - 2014. - V. 12. - N^o38. - P. 7515.
62. Tomlinson, J. T., Park, G., Misenheimer, J. A., Kucera, G. L., Hesp, K., Manderville, R. A. Photoinduced Cytotoxicity and Thioadduct Formation by a Prodigiosin Analogue // *Org. Lett.* - 2006. - V. 8. - N^o21. - P. 4951.
63. Castro, A. J. Antimalarial Activity of Prodigiosin // *Nature.* - 1967. - V. 213. - N^o5079. - P. 903.
64. Marchal, E., Smithen, D. A., Uddin, M. I., Robertson, A. W., Jakeman, D. L., Mollard, V., Goodman, C. D., MacDougall, K. S., McFarland, S. A., McFadden, G. I., Thompson, A. Synthesis and antimalarial activity of prodigiosenes // *Org. Biomol. Chem.* - 2014. - V. 12. - N^o24. - P. 4132.
65. Marchal, E., Uddin, M. I., Smithen, D. A., Hawco, C. L. A., Lanteigne, M., Overy, D. P., Kerr, R. G., Thompson, A. Antimicrobial activity of non-natural prodigiosenes // *RSC Adv.* - 2013. - V. 3. - N^o45. - P. 22967.
66. Falk, H. *The Chemistry of Linear Oligopyrroles and Bile Pigments* / Falk, H. - Wien - New York: Springer-Verlag, 1989. - 623 P.
67. Halper, S. R., Stork, J. R., Cohen, S. M. Preparation and characterization of asymmetric alkoxy dipyrin ligands and their metal complexes // *Dalton Trans.* - 2007. - N^o. - P. 1067.
68. Wang, C., Xie, F., Suthiwangcharoen, N., Sun, J., Wang, Q. Tuning the optical properties of BODIPY dye through Cu(I) catalyzed azide-alkyne cycloaddition (CuAAC) reaction // *Sci. Chin. Chem.* - 2012. - V. 55. - N^o1. - P. 125.
69. Crawford, S. M., Thompson, A. Conversion of 4,4-Difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacenes (F-BODIPYs) to Dipyrins with a Microwave-Promoted Deprotection Strategy // *Org. Lett.* - 2010. - V. 12. - N^o7. - P. 1424.
70. Tahtaoui, C., Thomas, C., Rohmer, F., Klotz, P., Duportail, G., Mély, Y., Bonnet, D., Hibert, M. Convenient Method To Access New 4,4-Dialkoxy- and 4,4-Diaryloxy-diaza-s-indacene Dyes: Synthesis and Spectroscopic Evaluation // *J. Org. Soc.* - 2007. - V. 72. - N^o1. - P. 269.
71. Gabe, Y., Ueno, T., Urano, Y., Kojima, H., Nagano, T. Tunable design strategy for fluorescence probes based on 4-substituted BODIPY chromophore: improvement of highly sensitive fluorescence probe for nitric oxide // *Anal. Bioanal. Chem.* - 2006. - V. 386. - N^o3. - P. 621.
72. Smithen, D. A., Baker, A. E. G., Offman, M., Crawford, S. M., Cameron, T. S., Thompson, A. Use of F-BODIPYs as a Protection Strategy for Dipyrins: Optimization of BF₂ Removal // *J. Org. Soc.* - 2012. - V. 77. - N^o7. - P. 3439.

73. Lundrigan, T., Cameron, T. S., Thompson, A. Activation and deprotection of F-BODIPYs using boron trihalides // *Chem. Commun.* - 2014. - V. 50. - N^o53. - P. 7028.
74. Melanson, J. A., Smithen, D. A., Cameron, T. S., Thompson, A. Microwave-assisted reduction of F-BODIPYs and dipyrrens to generate dipyrromethanes // *Can. J. Chem.* - 2013. - V. 92. - N^o8. - P. 688.
75. Jiang, T., Zhang, P., Yu, C., Yin, J., Jiao, L., Dai, E., Wang, J., Wei, Y., Mu, X., Hao, E. Straightforward Synthesis of Oligopyrroles through a Regioselective S_NAr Reaction of Pyrroles and Halogenated Boron Dipyrrens // *Org. Lett.* - 2014. - V. 16. - N^o7. - P. 1952.
76. Lakshmi, V., Chatterjee, T., Ravikanth, M. Lewis Acid Assisted Decomplexation of F-BODIPYs to Dipyrrens // *Eur. J. Org. Chem.* - 2014. - V. 2014. - N^o10. - P. 2105.
77. Satoh, T., Minoura, M., Nakano, H., Furukawa, K., Matano, Y. Redox-Switchable 20 π -, 19 π -, and 18 π -Electron 5,10,15,20-Tetraaryl-5,15-diazaporphyrinoid Nickel(II) Complexes // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2016. - V. 55. - N^o6. - P. 2235.
78. Haugland, R. P. *The handbook A guide to fluorescent probes and labeling technologies* / Haugland, R. P. - 2005.
79. Boens, N., Leen, V., Dehaen, W. Fluorescent indicators based on BODIPY // *Chem. Soc. Rev.* - 2012. - V. 41. - N^o3. - P. 1130.
80. Thamyongkit, P., Bhise, A. D., Taniguchi, M., Lindsey, J. S. Alkylthio Unit as an α -Pyrrole Protecting Group for Use in Dipyrromethane Synthesis // *J. Org. Soc.* - 2006. - V. 71. - N^o3. - P. 903.
81. Awuah, S. G., Polreis, J., Biradar, V., You, Y. Singlet Oxygen Generation by Novel NIR BODIPY Dyes // *Org. Lett.* - 2011. - V. 13. - N^o15. - P. 3884.
82. Awuah, S. G., Das, S. K., D'Souza, F., You, Y. Thieno-pyrrole-fused BODIPY intermediate as a platform to multifunctional NIR agents // *Chem. As. J.* - 2013. - V. 8. - P. 3123.
83. Heisig, F., Gollos, S., Freudenthal, S., El-Tayeb, A., Iqbal, J., Müller, C. Synthesis of BODIPY Derivatives Substituted with Various Bioconjugatable Linker Groups: A Construction Kit for Fluorescent Labeling of Receptor Ligands // *J. Fluoresc.* - 2014. - V. 24. - N^o1. - P. 213.
84. Bandi, V., Das, S. K., Awuah, S. G., You, Y., D'Souza, F. Thieno-Pyrrole-Fused 4,4-Difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene-Fullerene Dyads: Utilization of Near-Infrared Sensitizers for Ultrafast Charge Separation in Donor-Acceptor Systems // *J. Am. Chem. Soc.* - 2014. - V. 136. - N^o21. - P. 7571.
85. Goud, T. V., Tutar, A., Biellmann, J.-F. Synthesis of 8-heteroatom-substituted 4, 4-difluoro-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacene dyes (BODIPY) // *Tetr.* - 2006. - V. 62. - N^o21. - P. 5084.

86. Leen, V., Miscoria, D., Yin, S., Filarowski, A., Molisho Ngongo, J., Van der Auweraer, M., Boens, N., Dehaen, W. 1,7-Disubstituted Boron Dipyrromethene (BODIPY) Dyes: Synthesis and Spectroscopic Properties // *J. Org. Soc.* - 2011. - V. 76. - N^o20. - P. 8168.
87. Esnal, I., Valois-Escamilla, I., Gómez-Durán, C. F., Urías-Benavides, A., Betancourt-Mendiola, M. L., López-Arbeloa, I., Bañuelos, J., García-Moreno, I., Costela, A., Peña-Cabrera, E. Blue-to-Orange Color-Tunable Laser Emission from Tailored Boron-Dipyrromethene Dyes // *ChemPhysChem.* - 2013. - V. 14. - N^o18. - P. 4134.
88. Jiao, L., Pang, W., Zhou, J., Wei, Y., Mu, X., Bai, G., Hao, E. Regioselective Stepwise Bromination of Boron Dipyrromethene (BODIPY) Dyes // *J. Org. Soc.* - 2011. - V. 76. - N^o. - P. 9988.
89. Jun, T., Kim, K., Lee, K. M., Murale, D. P., Singh, A. P., Natsagdorj, A., Liew, H., Suh, Y.-H., Churchill, D. G. The inorganic DMSO/POCl₃ reaction with BODIPY: wide product formation and implications for biological ROS sensing and neurodegenerative disease research // *J. Porph. Phthaloc.* - 2012. - V. 16. - N^o11. - P. 1201.
90. Roacho, R. I., Metta-Magana, A., Pena-Cabrera, E., Pannell, K. Unprecedented one-pot sequential thiolate substitutions under mild conditions leading to a red emissive BODIPY dye 3,5,8-tris(PhS)-BODIPY // *Org. Biomol. Chem.* - 2015. - V. 13. - N^o4. - P. 995.
91. Rohand, T., Baruah, M., Qin, W., Boens, N., Dehaen, W. Functionalisation of fluorescent BODIPY dyes by nucleophilic substitution // *Chem. Commun.* - 2006. - N^o3. - P. 266
92. Dilek, Ö., Bane, S. L. Synthesis, spectroscopic properties and protein labeling of water soluble 3,5-disubstituted boron dipyrromethenes // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* - 2009. - V. 19. - P. 6911.
93. Fron, E., Coutino-Gonzalez, E., Pandey, L., Sliwa, M., Van der Auweraer, M., De Schryver, F. C., Thomas, J., Dong, Z., Leen, V., Smet, M., Dehaen, W., Vosch, T. Synthesis and photophysical characterization of chalcogen substituted BODIPY dyes // *New J. Chem.* - 2009. - V. 33. - N^o7. - P. 1490.
94. Han, J., Burgess, K., Gonzalez, O., Aguilar-Aguilar, A., Pena-Cabrera, E. 3- and 5-Functionalized BODIPYs via the Liebeskind-Srogl reaction // *Org. Biomol. Chem.* - 2009. - V. 7. - N^o1. - P. 34
95. Leen, V., Yuan, P., Wang, L., Boens, N., Dehaen, W. Synthesis of meso-halogenated BODIPYs and access to meso-substituted analogues // *Org. Lett.* - 2012. - V. 14. - N^o24. - P. 6150.
96. Wang, H., Vicente, M. G. H., Fronczek, F. R., Smith, K. M. Synthesis and Transformations of 5-Chloro-2,2'-Dipyrins and Their Boron Complexes, 8-Chloro-BODIPYs // *Chem. Eur. J.* - 2014. - V. 20. - N^o17. - P. 5064.

97. Kim, D., Yamamoto, K., Ahn, K. H. A BODIPY-based reactive probe for ratiometric fluorescence sensing of mercury ions // *Tetr.* - 2012. - V. 68. - N^o26. - P. 5279.
98. Boens, N., Verbelen, B., Dehaen, W. Postfunctionalization of the BODIPY Core: Synthesis and Spectroscopy // *Eur. J. Org. Chem.* - 2015. - V. 2015. - N^o30. - P. 6577.
99. Bessette, A., Hanan, G. S. Design, synthesis and photophysical studies of dipyrromethene-based materials: insights into their applications in organic photovoltaic devices // *Chem. Soc. Rev.* - 2014. - V. 43. - N^o10. - P. 3342.
100. Song, H., Rajendiran, S., Kim, N., Jeong, S. K., Koo, E., Park, G., Thangadurai, T. D., Yoon, S. A tailor designed fluorescent 'turn-on' sensor of formaldehyde based on the BODIPY motif // *Tetr. Lett.* - 2012. - V. 53. - N^o37. - P. 4913.
101. Li, L., Han, J., Nguyen, B., Burgess, K. Syntheses and Spectral Properties of Functionalized, Water-Soluble BODIPY Derivatives // *J. Org. Soc.* - 2008. - V. 73. - N^o5. - P. 1963.
102. Laha, J. K., Dhanalekshmi, S., Taniguchi, M., Ambrose, A., Lindsey, J. S. A Scalable Synthesis of Meso-Substituted Dipyrromethanes // *Org. Proc. Res. Dev.* - 2003. - V. 7. - N^o. - P. 799.
103. Littler, B. J., Miller, M. A., Hung, C.-H., Wagner, R. W., O'Shea, D. F., Boyle, P. D., Lindsey, J. S. Refined Synthesis of 5-Substituted Dipyrromethanes // *J. Org. Soc.* - 1999. - V. 64. - N^o. - P. 1391.
104. Lee, C.-H., S. Lindsey, J. One-flask synthesis of meso-substituted dipyrromethanes and their application in the synthesis of trans-substituted porphyrin building blocks // *Tetr.* - 1994. - V. 50. - N^o39. - P. 11427.
105. Sobral, A. I. J. F. N., Rebanda, N. G. C. L., da Silva, M., Lampreia, S. H., Ramos Silva, M., Beja, A. M., Paixão, J. A., Rocha Gonsalves, A. M. d. A. One-step synthesis of dipyrromethanes in water // *Tetr. Lett.* - 2003. - V. 44. - N^o20. - P. 3971.
106. Král, V., Vašek, P., Dolensky, B. Green Chemistry for Preparation of Oligopyrrole Macrocycles Precursors: Novel Methodology for Dipyrromethanes and Tripyrromethanes Synthesis in Water // *Coll. Czech. Chem. Commun.* -2004. - V. 69. - P. 1126.
107. Rohand, T., Dolusic, E., Ngo, T. H., Maes, W., Dehaen, W. Efficient synthesis of aryldipyrromethanes in water and their application in the synthesys of corroles and dipyrromethenes // *ARKIVOC.* - 2007. - V. 2007. - N^o10. - P. 307.
108. Органикум: пер. с нем. 4-е издание. - Москва: Мир, 2008. - 488 с.
109. Bruckner, C., Karunaratne, V., Rettig, S. J., Dolphin, D. Synthesis of mesophenyl-4,6-dipyrins, I preparation of their Cu(II), Ni(II), and Zn(II) chelates, and structural characterization of bis[meso-phenyl-4,6-dipyrinato]Ni(II) // *Can. J. Chem.* - 1996. - V. 74. - P. 2182.

110. Golebiewski, W. M., Gućma, M. Applications of N-chlorosuccinimide in organic synthesis // *Synthesis-Stuttgart*. - 2007. - N^o23. - P. 3599.
111. Trofimov, B. A., Sobenina, L. N., Mikhaleva, A. I., Sergeeva, M. P., Nesterenko, R. N., Golovanova, N. I., Polovnikova, P. I. Addition of addition of methyl mercaptoacetate to n-vinylpyrroles // *Chem. Heterocycl. Compd.* - 1992. - V. 28. - N^o. - P. 403.
112. Loccufier, J., Schacht, E. Convenient method for the preparation of 3-(2-pyridyl dithio) propionic acid N-hydroxy succinimid ester // *Bull. Soc. Chim. Belg.* - 1988. - V. 97. - N^o7. - P. 535.
113. Novel intermediates of voriconazole and preparation method of voriconazole using the same (EP 2444298 A2) / Choi, O. K. - Boryung Pharmaceutical Co., Ltd: 2012.
114. Jones, E., Moodie, I. 2-Thiophenethiol // *Org. Synth.* - 1970. - P. 104.
115. Roncali, J. Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications // *Chem. Rev.* - 1992. - V. 92. - N^o4. - P. 711.
116. Algi, M. P., Tirkes, S., Ertan, S., Ergun, E. G. C., Cihaner, A., Algi, F. Design and synthesis of new 4,4'-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene based electrochromic polymers // *Electrochim. Acta.* - 2013. - V. 109. - N^o. - P. 766.
117. Dick, J. E., Poirel, A., Ziessel, R., Bard, A. J. Electrochemistry, Electrogenerated Chemiluminescence, and Electropolymerization of Oligothieryl-BODIPY Derivatives // *Electrochim. Acta.* - 2015. - V. 178. - N^o. - P. 234.
118. Gossauer, A., Engel, J., *Structure and Synthesis, PART B*, in *The Porphyrins*, Dolphin, D. - New York: Academic Press, 1978. - 197 p.
119. Kee, H. L., Kirmaier, C., Yu, L., Thamyongkit, P., Youngblood, W. J., Calder, M. E., Ramos, L., Noll, B. C., Bocian, D. F., Scheidt, W. R., Birge, R. R., Lindsey, J. S., Holten, D. Structural Control of the Photodynamics of Boron-Dipyrin Complexes // *J. Phys. Chem. B.* - 2005. - V. 109. - N^o43. - P. 20433.
120. Qin, W., Rohand, T., Baruah, M., Stefan, A., der Auweraer, M. V., Dehaen, W., Boens, N. Solvent-dependent photophysical properties of borondipyrromethene dyes in solution // *Chem. Phys. Lett.* - 2006. - V. 420. - N^o4-6. - P. 562.
121. Zhao, N., Xuan, S., Byrd, B., Fronczek, F. R., Smith, K. M., Vicente, M. G. H. Synthesis and regioselective functionalization of perhalogenated BODIPYs // *Org. Biomol. Chem.* - 2016. - V. 14. - N^o26. - P. 6184.
122. Wang, L., Verbelen, B., Tonnele, C., Beljonne, D., Lazzaroni, R., Leen, V., Dehaen, W., Boens, N. UV-vis spectroscopy of the coupling products of the palladium-catalyzed C-H arylation of the BODIPY core // *Photochem. Photobiol. Sci.* - 2013. - V. 12. - N^o5. - P. 835.

123. Poirel, A., De Nicola, A., Ziessel, R. Oligothiényl-BODIPYs: Red and Near-Infrared Emitters // *Org. Lett.* - 2012. - V. 14. - N^o22. - P. 5696.
124. Matano, Y., Shibano, T., Nakano, H., Imahori, H. Nickel(II) and Copper(II) Complexes of *b*-Unsubstituted 5,15-Diazaporphyrins and Pyridazine-Fused Diazacorrinoids: Metal-Template Syntheses and Peripheral Functionalizations // *Chem.-Eur. J.* - 2012. - V. 18. - P. 6208.
125. Color curable composition and method of preparing the same, color filter and method of producing the same, and solid-state image pick-up device/ Kanna S. - Japan: 2011.
126. Thoi, V. S., Stork, J. R., Niles, E. T., Depperman, E. C., Tierney, D. L., Cohen, S. M. Diamidodipyrins: Versatile Bipyrrrolic Ligands with Multiple Metal Binding Modes // *Inorg. Chem.* - 2008. - V. 47. - N^o. - P. 10533.
127. Clark, E. T., Squattrito, P. J., Rudolf, P. R., Motekaitis, R. J., Martell, A. E., Clearfield, A. Structural Investigations of the Dipyrromethene Complexes of Calcium(II), Nickel(II) and Copper(II) // *Inorg. Chim. Acta.* - 1989. - V. 166. - N^o. - P. 221.
128. Rausaria, S., Kamadulski, A., Rath, N. P., Bryant, L., Chen, Z., Salvemini, D., Neumann, W. L. Manganese(III) Complexes of Bis(hydroxyphenyl)dipyrromethenes Are Potent Orally Active Peroxynitrite Scavengers // *J. Chem. Soc.* - 2011. - V. 133. - N^o. - P. 4200.
129. Wood, T. E., Thompson, A. Advances in the Chemistry of Dipyrins and Their Complexes // *Chem. Rev.* - 2007. - V. 107. - N^o. - P. 1831.
130. 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(dipyrinato)metal Complex // *Inorg. Chem.* - 2003. - V. 42. - N^o. - P. 6629.
131. Artigau, M., Bonnet, A., Ladeira, S., Hoffmann, P., Vigroux, A. A free-base dipyrin capable of forming extended architectures comparable to those of its metal(II) complex counterparts // *CrystEngComm.* - 2011. - V. 13. - N^o. - P. 7149.
132. Коттон, Ф., Уилкинсон, Д. Химия переходных элементов / Коттон, Ф., Уилкинсон, Д.; под ред. Дяткина, М. Е. - Москва: Мир, 1969. - 593 с.
133. Eaton, D. R., Phillips, W. D. Spin Delocalization in Mixed Tetrahedral Ni II Complexes // *J. Chem. Phys.* - 1965. - V. 43. - N^o2. - P. 392.
134. Eaton, D. R., LaLanchette, E. A. Spin Delocalization in Metallo - Porphyrins and Porphyrins // *J. Chem. Phys.* - 1964. - V. 41. - N^o11. - P. 3534.
135. Sazanovich, I. V., Kirmaier, C., Hindin, E., Yu, L., Bocian, D. F., Lindsey, J. S., Holten, D. Structural Control of the Excited-State Dynamics of Bis(dipyrinato)zinc Complexes: Self-Assembling Chromophores for Light-Harvesting Architectures // *J. Am. Chem. Soc.* - 2004. - V. 126. - N^o. - P. 2664.

136. Tsuchiya, M., Sakamoto, R., Kusaka, S., Kitagawa, Y., Okumura, M., Nishihara, H. Asymmetric dinuclear bis(dipyrinato)zinc(ii) complexes: broad absorption and unidirectional quantitative exciton transmission // *Chem. Commun.* - 2014. - V. 50. - №44. - P. 5881.
137. Amiri, A., Comeau, I. M., Thompson, A. Heteroleptic zinc dipyrromethene complexes // *J. Heterocycl. Chem.* - 2006. - V. 43. - №2. - P. 431.
138. Near infrared dipyrin-based fluorogenic chelators for metal ions / Thyagarajan, S., Ghosh, B., Filatov, M. A., Moore, A. V., Cheprakov, A. V., Vinogradov, S. A. - Bellingham, WA, United States: *REPORTERS, MARKERS, DYES, NANOPARTICLES, AND MOLECULAR PROBES FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS III*, 2011.
139. Бек, М., Надьпал, М. Исследование комплексообразования новейшими методами / Бек, М., Надьпал, М. - Москва: МИР, 1989. - 413 с.
140. Ostromisslensky, I. Über eine neue, auf dem Massenwirkungsgesetz fußende Analysenmethode einiger binären Verbindungen // *Chem. Ber.* - 1911. - V. 44. - №. - P. 268.
141. Гусева, Г. В., Антипа, Е. В., Березин, М. Б., Семейкин, А. С., Вьюгин, А. И. Электронные спектры поглощения алкилзамещенных дипиррометиновых биладиенов-*a,c* в органических растворителях // *Ж. Общ. Хим.* - 2002. - V. 72. - №1. - P. 135.
142. Леванов, А. В., Антипенко, Э. Е. Введение в химическую кинетику / Леванов, А. В., Антипенко, Э. Е. - Москва: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2006. - 51 с.
143. Семиохин, И. А., Страхов, Б. В., Осипов, А. И. Кинетика химических реакций / Семиохин, И. А., Страхов, Б. В., Осипов, А. И. - Москва: Издательство МГУ, 1995. - 351 с.
144. Camarada, M. B., Jaque, P., Díaz, F. R., Valle, M. A. d. Oxidation potential of thiophene oligomers: Theoretical and experimental approach // *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* - 2011. - V. 49. - №24. - P. 1723.
145. Collado, D., Casado, J., González, S. R., Navarrete, J. T. L., Suau, R., Perez-Inestrosa, E., Pappenfus, T. M., Raposo, M. M. M. Enhanced Functionality for Donor–Acceptor Oligothiophenes by means of Inclusion of BODIPY: Synthesis, Electrochemistry, Photophysics, and Model Chemistry // *Chem. Eur. J.* - 2011. - V. 17. - №2. - P. 498.
146. Le Coustumer, G., Catel, J.-M. Synthèse Et Etude Electrochimique De Disulfures Thiopheniques // *Phos. Sulf. Silic. Rel. El.* - 2006. - V. 181. - №1. - P. 191.
147. Bamkole, T. O., Hirst, J., Onyido, I. Base catalysis of aromatic nucleophilic substitution reactions in aprotic and dipolar aprotic solvents // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* - 1982. - №8. - P. 889.
148. Kaljurand, I., Kütt, A., Sooväli, L., Rodima, T., Mäemets, V., Leito, I., Koppel, I. A. Extension of the Self-Consistent Spectrophotometric Basicity Scale in Acetonitrile to a Full Span of 28

- pKa Units: Unification of Different Basicity Scales // *J. Org. Soc.* - 2005. - V. 70. - №3. - P. 1019.
149. Ibrahim, M. F., Abdel-Reheem, H. A., Khattab, S. N., Hamed, E. A. Nucleophilic Substitution Reactions of 2,4-Dinitrobenzene Derivatives with Hydrazine: Leaving Group and Solvent Effects // *Int. J. Chem.* - 2013. - V. 5. - №3. - P. 33.
150. Um, I.-H., Min, S.-W., Dust, J. M. Choice of Solvent (MeCN vs H₂O) Decides Rate-Limiting Step in S_NAr Aminolysis of 1-Fluoro-2,4-dinitrobenzene with Secondary Amines: Importance of Brønsted-Type Analysis in Acetonitrile // *J. Org. Soc.* - 2007. - V. 72. - №23. - P. 8797.
151. Gray, C. H., Kulczycka, A., Nicholson, D. C. 442. The chemistry of the bile pigments. Part IV. Spectro-photometric titration of the bile pigments // *J. Chem. Soc. (Resumed)*. - 1961. - P. 2276.
152. Леушина, Е. А., Горбунов, Д. Н., Чешков, Д. А., Кучинская, Т. С., Анисимов, А. В., Максимов, А. Л., Теренина, М. В., Хорошутин, А. В., Э.А., К. Синтез фосфинсодержащих дипиррометеновых комплексов кобальта – перспективных лигандов для гомогенного катализа в наномембранных реакторах // *Ж. Орг. Хим.* - 2016. - V. 52. - №11. - P. 1631.
153. Hon, Y.-S., Lee, C.-F., Chen, R.-J., Szu, P.-H. Acetyltriphenylphosphonium bromide and its polymer-supported analogues as catalysts in protection and deprotection of alcohols as alkyl vinyl ethers // *Tetr.* - 2001. - V. 57. - №28. - P. 5991.
154. Friesen, C. M., Montgomery, C. D., Temple, S. A. J. U. The first fluororous biphasic hydrogenation catalyst incorporating a perfluoropolyalkylether: [RhCl(PPH₂(C₆H₄C(O)OCH₂CF(CF₃)(OCF₂CF(CF₃))_nF))₃] with n = 4–9 // *J. Fluor. Chem.* - 2012. - V. 144. - №. - P. 24.
155. Murphy, D. L., Malachowski, M. R., Campanac, C. F., Cohen, S. M. A chiral, heterometallic metal-organic framework derived from a tris(chelate) coordination complex // *Chem. Commun.* - 2005. - №. - P. 5506.
156. Halper, S. R., Cohen, S. M. Heterometallic Metal-Organic Frameworks Based on Tris(dipyrrinato) Coordination Complexes // *Inorg. Chem.* - 2005. - V. 2005. - №. - P. 486.
157. Thoi, V. S., Stork, J. R., Magde, D., Cohen, S. M. Luminescent Dipyrrinato Complexes of Trivalent Group 13 Metal Ions // *Inorg. Chem.* - 2006. - V. 45. - №. - P. 10688.
158. Li, G., Ray, L., Glass, E. N., Kovnir, K., Khoroshutin, A., Gorelsky, S. I., Shatruck, M. Synthesis of Panchromatic Ru(II) Thienyl-Dipyrrin Complexes and Evaluation of Their Light-Harvesting Capacity // *Inorg. Chem.* - 2012. - V. 51. - №3. - P. 1614.

159. Bruckner, C., Zhang, Y., Rettig, S. J., Dolphin, D. Synthesis, derivatization and structural characterization of octahedral tris(5-phenyl-4,6-dipyrinato) complexes of cobalt(III) and iron(III) // *Inorg. Chim. Acta.* - 1997. - V. 263. - №. - P. 279.
160. Dohmen, M. P. J., Pereira, A. M., Timmer, J. M. K., Benes, N. E., Keurentjes, J. T. F. Hydrodynamic Radii of Polyethylene Glycols in Different Solvents Determined from Viscosity Measurements // *J. Chem. Engin. Data.* - 2008. - V. 53. - №1. - P. 63.
161. SADABS, Program for scaling and correction of area detector data / Sheldrick, G. M. - Germany: University of Göttingen, 1997.
162. Sheldrick, G. M. A short history of SHELX // *Acta. Crystallogr. Sec. A.* - 2008. - V. 64. - №. - P. 112.
163. Gaussian 09, Revision B.01 / Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., J. A. Montgomery, J., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Keith, T., Kobayashi, R., J. Normand, Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., J. B. Cross, Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., R. E. Stratmann, Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., J. W. Ochterski, Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., G. A. Voth, Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., A. D. Daniels, Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., J. Cioslowski, Fox, D. J. - Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2010.
164. Leushina, E., Tikhomirova, K., Permyakova, A., Ilin, P., Terenina, M., Anisimov, A., Khoroshutin, A. SNAr nucleophilic substitution of 1,9-dihalodipyrins by S- and N-nucleophiles. Synthesis of new dipyrins bearing pendant substituents // *Dyes Pigm.* - 2016. - V. 129. - №. - P. 149.
165. Брауэр, Г., Герцог, С., Глемзер, О., Грубе, Г. Л., Густав, К., Змино, А., Лукс, Г., Мюллер, Х., Шварцман, Е., Швохау, К., Штреле, И. Руководство по неорганическому синтезу / Брауэр, Г., Герцог, С., Глемзер, О., Грубе, Г. Л., Густав, К., Змино, А., Лукс, Г., Мюллер, Х., Шварцман, Е., Швохау, К., Штреле, И. - Москва: Мир, 1985. - 360 с.