

На правах рукописи



Петрова Дарья Вадимовна

**Синтез и физико-химические свойства порфириноидов с искаженным
координационным центром**

02.00.03 – органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Иваново, 2021

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет».

Научный руководитель: доктор химических наук, главный научный сотрудник, профессор **Семейкин Александр Станиславович**

Официальные оппоненты: **Миронов Андрей Федорович**, доктор химических наук, проф. Кафедры химии и технологии биологически активных соединений, медицинской и органической химии имени Преображенского Н.А. РТУ МИРЭА

Пономарев Гелий Васильевич, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории синтеза физиологически активных соединений ФГБНУ Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича» (ИБМХ)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ярославский государственный технический университет»

Защита состоится «19» апреля 2021 г. в _____ на заседании диссертационного совета Д 212.063.07 при Ивановском государственном химико-технологическом университете по адресу: 153000 г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7.

Тел.:(4932)32-54-33. Факс: (4932)32-54-33. E-mail: dissovets@isuct.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 10 и на сайте университета <http://www.isuct.ru> по ссылке: https://www.isuct.ru/sites/default/files/department/ighu/dissertacionnye-sovety/files/petrova_darya_vadimovna-09122020/diss_petrova.pdf

Автореферат разослан _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.063.07



Данилова Елена Адольфовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В последние годы появился большой интерес к ароматическим тетрапиррольным аналогам порфиринов, или порфириноидам. Существует много работ посвященных их синтезу, анализу структуры и свойств, а так же применению в различных сферах науки и техники. Это связано в первую очередь с тем что, по ряду физико-химических характеристик, таких как каталитическая активность и фотодинамические свойства, порфириноиды иногда превосходят порфирины. Одними из таких порфириноидов, являются корролы - имеющие искаженное, трапециевидное строение реакционного центра, в виду отсутствия одного метиленового мостика и порфицены – изомеры порфиринов, имеющие прямоугольное строение реакционного центра за счет присутствия двух биспиррольных фрагментов связанных друг с другом двумя этилиденowymi мостиками. Ввиду своей искаженной структуры, данные соединения обладают рядом необычных и перспективных с практической точки зрения свойств, таких как, например склонность к стабилизации различных степеней окисления металлов в составе комплексов и наличия нескольких таутомерных форм, образования прочных внутримолекулярных водородных связей. В данной работе будут рассмотрены синтез и физико-химические свойства как свободных оснований корролов и порфиценов, так и их металлокомплексов.

Степень разработанности. Не смотря на значительное число работ, посвященных синтезу и физико-химическим свойствам порфириноидов, изучение корролов и порфиценов началось сравнительно недавно. В настоящее время существует пробел в сравнительном анализе свойств свободных оснований и металлокомплексов корролов и порфиценов. Не до конца изучено влияние заместителей на периферии макроцикла на особенности синтеза этих соединений.

Цель исследования. Изучение, выбор и разработка оптимальных методов синтеза и очистки различных видов корролов и 2,7,12,17-тетрафенилпорфицена, а так же их металлокомплексов. Анализ и сравнение свойств β -алкил и мезо-арилзамещенных корролов и их металлокомплексов.

Основные задачи исследования заключались в следующем:

1. Различными методами, подбирая оптимальные условия, осуществить синтез корролов, имеющих различные заместители: β -алкилзамещенные, мезо-триарилзамещенные (A_3 , A_2B , ABC -типа), и синтез тетраарилзамещенных порфиценов.

2. Изучение спектральных свойств свободных оснований полученных макроциклов (ЭСЦ, H^1 ЯМР, масс-спектрометрия).

3. Синтез металлокомплексов β -алкил- и *мезо*-арилкорролов с различными металлами. Синтез металлокомплексов порфиценов.

4. Изучение электрохимических свойств и каталитической активности корролов и металл-корролов в реакции электровосстановления молекулярного кислорода в водно-щелочных средах, устойчивость к фотоокислительной деструкции и таутомерные превращения свободных оснований β -алкилкорролов в растворах. Изучение спектральных свойств, термической устойчивости в твердой фазе порфицена и металл-порфиценов, изучение их электрохимических свойств и каталитической активности в реакции электровосстановления молекулярного кислорода в водно-щелочных средах.

Научная новизна. Получены и охарактеризованы новые β -алкилзамещенные корролы, содержащие *n*-бутильные заместители, осуществлен синтез новых ранее не изученных *мезо*-замещенных корролов АВ- и АВС-типа, содержащих различные функциональные группы. Разработан новый метод синтеза β -алкилзамещенных корролов в присутствии диоксида свинца из соответствующих дипирролилметанов или биладиенов *a,c*-дигидробромидов. В ходе синтеза порфиценов и корролов был получен ряд новых пирролов, биспирролов и дипирролилметанов. Впервые изучены таутомерные превращения свободных оснований β -алкилкорролов в растворах, проведен анализ электрохимических свойств порфиценов и корролов, устойчивости к фотоокислительной деструкции металлокомплексов β -алкил и *мезо*-арилзамещенных корролов.

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработанные методы синтеза порфиценов и корролов разных типов позволяют получать эти соединения в оптимальных условиях. Данные о каталитической активности в реакции восстановления молекулярного кислорода и фотоокислительной деструкции металлопроизводных корролов и порфиценов могут быть перспективны при создании химических источников тока.

Методология и методы диссертационного исследования. Для идентификации полученных соединений и изучения их свойств были использованы спектроскопические методы исследования (ЭСР, ИК и ^1H ЯМР). Чистота и индивидуальность соединений доказаны методом ТСХ. Методы циклической вольтамперометрии использованы при изучении электрохимических свойств полученных соединений и их металлокомплексов в реакции восстановления молекулярного кислорода (ЦВА).

Положения, выносимые на защиту. Разработка методов синтеза β -алкилзамещенных корролов и *мезо*-арилзамещенных корролов А₃, А₂В и АВС-типа, содержащие функциональные группы. Синтез 2,7,12,17-тетрафенилпорфицена, синтез

предшественников β -тетраарил-тетраметил-порфиценов. Изучение таутомерных превращений свободных оснований β -алкилкорролов в растворах. Синтез металлокомплексов корролов и порфиценов, изучение их электрохимических свойств. Изучение устойчивости свободных оснований корролов и металлокомплексов к фотоокислительной деструкции.

Степень достоверности и апробация работы. Основные результаты работы были представлены на XXXI Российском семинаре по химии порфиринов и их аналогов (Иваново - 2014), на XXVI Менделеевской конференции молодых учёных (Самара - 2016 г), на VII Международной научной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (Иваново - 2015), XI Международной школе-конференции молодых ученых по химии порфиринов и их аналогов (200 лет открытию хлорофилла) (Иваново - 2017), на XIX и XX всероссийских конференциях молодых учёных-химиков (Нижний Новгород - 2016), (Нижний Новгород - 2017), на Международном симпозиуме «Умные материалы» (Суздаль 2018), на XIII международной конференции «Синтез и применение порфиринов и их аналогов» (XII International Conference «Synthesis and Application of Porphyrins and Their Analogues». Костромская обл. – 2019), на XII Всероссийской школе - конференции молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем" (Крестовские чтения) (Иваново - 2019), на Международной научной конференции «Четырнадцатого съезда Белорусского общественного объединения фотобиологов и биофизиков» (Минск - 2020), а так же на региональных студенческих научных конференциях ДНИ НАУКИ – 2013, 2015, 2016, 2017 и 2019 гг. «Фундаментальные науки – специалисту нового века» (Иваново - 2013), (Иваново - 2015), (Иваново - 2016), (Иваново - 2017) и (Иваново - 2019).

Личный вклад автора. Заключается в изучении и анализе литературных данных, постановке задач исследования, синтезе всех полученных соединений и их металлокомплексов, выполнении электрохимических экспериментов, анализе полученных результатов, формулировке выводов.

Публикации. Материалы диссертационной работы отражены в 4 статьях, рекомендованных ВАК, а также 17 тезисах докладов конференций различного уровня.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, перечня используемых сокращений, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения и списка цитируемой литературы (305 источников). Общий объем работы составляет 183 страницы, в том числе 47 схем, 29 таблиц, 21 рисунок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении сформулированы актуальность работы, цели и задачи, её научная новизна и практическая значимость. Литературный обзор диссертации состоит из трех глав посвященных, синтезу корролов и порфиценов с различной природой периферийного замещения, а так же синтезу металлокомплексов этих соединений. В экспериментальной части описаны характеристики приборов, используемых для идентификации синтезированных соединений. Детально описано методики получения всех синтезированных нами соединений и приведены их спектральные данные. Часть, посвященная результатам и их обсуждению, состоит из шести глав: пять из которых описывают синтетические результаты работы, а последняя посвящена изучению физико-химических свойств полученных соединений.

Синтез β -замещенных корролов

Окта- и тетра- β -алкилкорролы **1** были получены окислением соответствующих биладиенов *a,c*-дигидробромидов **2**, которые в свою очередь, были получены из предварительно синтезированных нами β -замещенных дипирролилметанов **3** и пиррол карбальдегидов **4**. Для окисления биладиенов, были использованы четыре различных окислителя (схема 1, табл. 1).

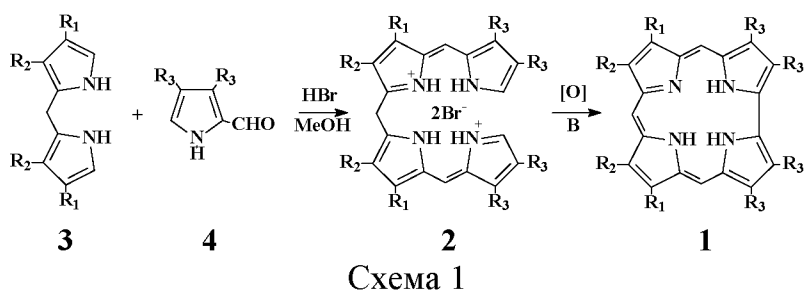


Таблица 1. Синтез β -алкилзамещенных корролов

R1	R2	R3	Окислитель	Реагент	Условия и время синтеза	Выход %
Me	Bu	Me	$K_3[Fe(CN)_6]$	NH_3	MeOH, $T_{кип}$, 5 мин	43.6
Me	Bu	Me	<i>n</i> -хлоранил	$NaHCO_3$	MeOH, $T_{комн}$, 5 мин	42.3
Me	Bu	Me		NEt_3	MeOH, $T_{комн}$, 15 мин	46.5
Me	Bu	Me	PbO_2	-	MeOH, $T_{комн}$, 30 мин	55.5
Me	Bu	Me	O_2 воздуха	<i>n</i> -толуолсульфокислота	MeOH, $T_{кип}$, 5 ч	21.5 (смесь порфиринов)
Me	Bu	H	<i>n</i> -хлоранил	$NaHCO_3$	MeOH, $T_{комн}$, 5 мин	6.0
Me	Bu	H		NEt_3	CH_2Cl_2 , $T_{комн}$, 15 мин	6.9
Me	Bu	H	PbO_2	-	MeOH, $T_{комн}$, 30 мин	4.0
Me	Et	H	<i>n</i> -хлоранил	$NaHCO_3$	MeOH, $T_{комн}$, 5 мин	6.1

Установлено, что реакция окисления проходит после перевода дигидробромид биладиена-*a,c* **2** в свободное основание под действием основного агента, а при действии кислотного агента (*n*-толуолсульфокислота) происходит ацидолиз

биладиена и вместо коррола образуется смесь соответствующих порфиринов. Наилучшие результаты для октаалкил-замещенного коррола были получены при использовании в качестве окислителя диоксида свинца(IV).

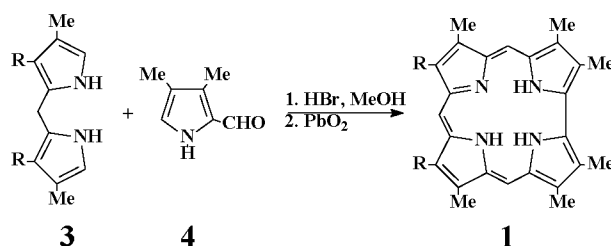


Схема 2

Был предложен одноколбовый метод синтеза окта- β -алкилзамещенных корролов **1**, конденсацией соответствующих дипирролилметанов **3** и пирролов-карбальдегидов **4** в присутствии диоксида свинца (**R** = Bu (12,8%); **R** = Et (10,5%)).

Синтез мезо-арилзамещенных корролов

В работе различными методами, с подбором наиболее оптимальных условий, были осуществлены синтезы мезо-замещенных корролов трех типов (A₃, A₂B, ABC).

Синтез корролов A₃-типа

Конденсацией пиррола **5** и ароматических альдегидов **6** в различных условиях были синтезированы три-мезо-замещенные корролы **7** (схема 3, табл. 2).

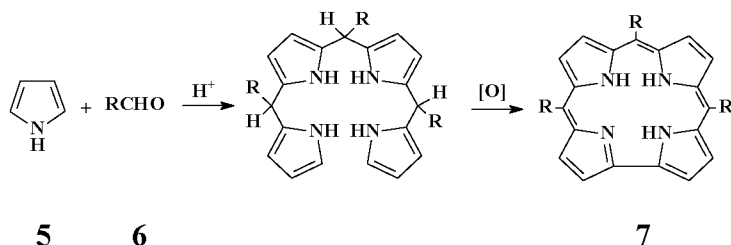
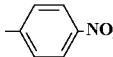


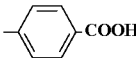


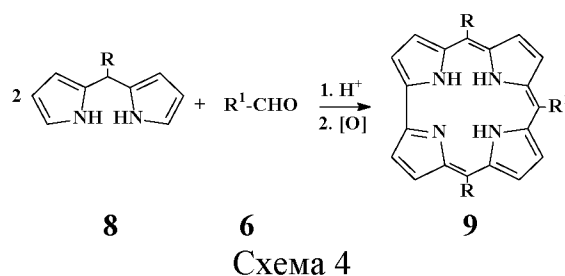
Схема 3

Таблица 2. Синтез корролов A₃-типа

R	Условия синтеза	Выход (%)
Ph	1. CF ₃ CO ₂ H, CH ₂ Cl ₂ , T _{комн} ; 2. <i>n</i> -хлоранил, T _{кип}	10,0
	1. H ₂ O:MeOH, HCl T _{комн} ; 2. <i>n</i> -хлоранил А, CHCl ₃ , T _{кип}	30,0
	1. H ₂ O:MeOH, HCl T _{комн} ; 2. <i>n</i> -хлоранил, CHCl ₃ , T _{кип}	22,4
	НОAc, T _{кип} , O ₂ (возд)	7,0 (примесь порфирина)
	1. CF ₃ CO ₂ H, CH ₂ Cl ₂ , T _{комн} ; 2. <i>n</i> -хлоранил, T _{кип}	5,0 (примесь порфирина)
	1. H ₂ O:MeOH, HCl T _{комн} ; 2. <i>n</i> -хлоранил, CHCl ₃ , T _{кип}	10,0 (примесь порфирина)

Синтез корролов A₂B- и ABC-типаСинтез корролов A₂B-типа конденсацией мезо-арилзамещенных дипирролилметанов

Корролы A₂B-типа **9** были получены конденсацией, синтезированных нами мезо-арилзамещенных дипирролилметанов **8** с ароматическими альдегидами **6**, в мягких условиях: либо с трифторуксусной кислотой в качестве катализатора, либо в водно-метанольной смеси с добавкой соляной кислоты (схема 4, табл. 3).

Таблица 3. Синтез корролов A₂B-типа

R	R ¹	Условия синтеза	Выход (%)
		1. H ₂ O:MeOH, HCl T _{комн} ; 2. <i>n</i> -хлоранил, CHCl ₃ , T _{кип}	24,2
		1. H ₂ O:MeOH, HCl T _{комн} ; 2. <i>n</i> -хлоранил, CHCl ₃ , T _{кип}	20,3 (не стабилен)
		1. H ₂ O:MeOH, HCl T _{комн} ; 2. <i>n</i> -хлоранил, CHCl ₃ , T _{кип}	Следы
		1. CF ₃ CO ₂ H, CH ₂ Cl ₂ , T _{комн} ; 2. <i>n</i> -хлоранил, T _{кип}	Следы
		1. CF ₃ CO ₂ H, CH ₂ Cl ₂ , T _{комн} ; 2. <i>n</i> -хлоранил, T _{кип}	5,0
		1. CF ₃ CO ₂ H, CH ₂ Cl ₂ , T _{комн} ; 2. <i>n</i> -хлоранил, T _{кип}	5,3
		1. CF ₃ CO ₂ H, CH ₂ Cl ₂ , T _{комн} ; 2. <i>n</i> -хлоранил, T _{кип}	Следы (основной продукт порфирин)
		1. CF ₃ CO ₂ H, CH ₂ Cl ₂ , T _{комн} ; 2. <i>n</i> -хлоранил, T _{кип}	12,2
		1. CF ₃ CO ₂ H, CH ₂ Cl ₂ , T _{комн} ; 2. <i>n</i> -хлоранил, T _{кип}	8,0
		1. CF ₃ CO ₂ H, CH ₂ Cl ₂ , T _{комн} ; 2. <i>n</i> -хлоранил, T _{кип}	Следы (основной продукт порфирин)
Ph		1. CF ₃ CO ₂ H, CH ₂ Cl ₂ , T _{комн} ; 2. <i>n</i> -хлоранил, T _{кип}	10,0

Нами было установлено что, мезо-4-нитрофенилдипирролилметан (R = 4-NO₂Ph) подвергается ацидолизу в ходе синтеза корролов и способствует образованию смеси порфиринов, при этом мезо-мезитилдипирролилметан (R = 2,4,6-Me₃Ph) более устойчив к этим процессам.

Синтез королюв АВС-типа из 5,5'-диароилзамещенных дипирролилметанов

Для синтеза королюв АВС-типа **10** нами был выбран метод, включающий три стадии: восстановление 5,5'-диароилдипирролилметана **11** боргидридом натрия до дипирролилметандикарбинола **12**; вторая стадия конденсация полученного дикарбинола с пирролом в присутствии кислотного катализатора, с образования билана **13**. Последний стадией синтеза является его циклизация и окисление в присутствии DDQ или *n*-хлоранила до соответствующего короля **10** (схема 5, табл. 4).

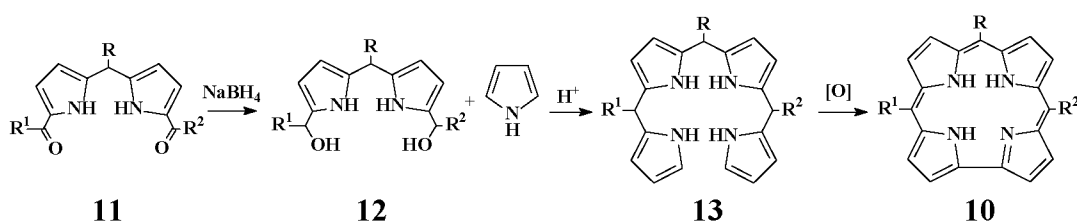


Схема 5

Для получения диароилдипирролилметанов **11** использовался метод взаимодействия *N*-магниевого производного дипирролилметана **14** (полученного взаимодействием эквимольных количеств этилмагнийбромида с дипирролилметаном) с хлорангидридами бензойных кислот, до получения моноароилдипирролилметана **15**, с повторным его ацилированием в условиях реакции Вильсмайера, взаимодействием аддуктами *N*-бензоилморфолинов с хлорокисью фосфора (схема 6, табл. 4).

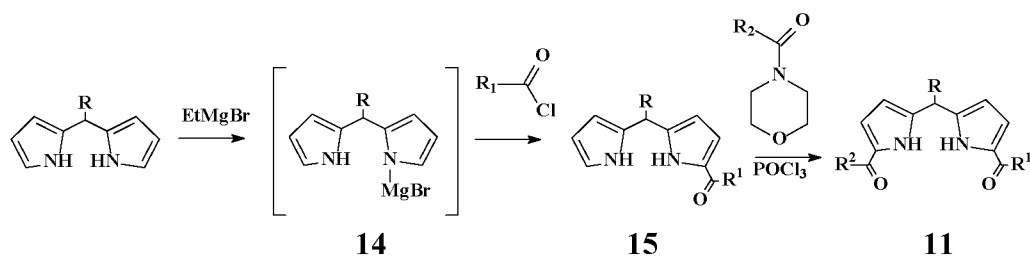





















Схема 6

Таблица 4. Синтез королюв АВС-типов и их предшественников

	R	R ₁	R ₂	Выход (%)	Результаты масс-спектрометрии
мезо-арил-5- арароилдипирролилметаны			-	79,9	MALDI-TOF-MS (m/z) найдено: 495.495 [M] ⁺ ; вычислено: 495.25
			-	21,7	MALDI-TOF-MS (m/z) найдено: 460.84 [M-H] ⁺ ; вычислено: 460.36
			-	71,7	MALDI-TOF-MS (m/z) найдено: 484.91 [M-H] ⁺ ; вычислено: 484.19
			-	29,8	MALDI-TOF-MS (m/z) найдено: 447.14 [M] ⁺ ; вычислено: 447.37
			-	44,8	MALDI-TOF-MS (m/z) найдено: 458.23 [M] ⁺ ; вычислено: 458.43

мезо-арил-5,5'-диарилди-пирролилметаны				Следы	MALDI-TOF-MS (m/z) найдено: 631,125 [M+H] ⁺ ; вычислено: 631,55
				48,8	MALDI-TOF-MS (m/z) найдено: 599.95 [M] ⁺ ; вычислено: 599.35
				59,6	MALDI-TOF-MS (m/z) найдено: 565.08 [M] ⁺ ; вычислено: 565.46
				39,6	MALDI-TOF-MS (m/z) найдено: 590.16 [M+H] ⁺ ; вычислено: 589.47.
				28,8	MALDI-TOF-MS (m/z) найдено: 625.16 [M+H] ⁺ ; вычислено: 625.37
Корролы				15,4	MALDI-TOF-MS (m/z) найдено 696.49 [M+H] ⁺ ; вычислено 696.50
				8,6	FTMS+p ESI Full ms: найдено 662.16 [M+H] ⁺ , вычислено 662.16
				Следы	FTMS+p ESI Full ms: найдено 685.43 [H] ⁺ , вычислено 685.17

Синтез металлокомплексов королюв

С целью оценки координационных свойств *мезо*-фенил- и β -алкилкорролюв проведена реакция комплексообразование солей различных металлов (Cu, Ag, Fe, Mn, Co, Sb) с *мезо*-5,10,15-трифенилкорролюм, и 2,3,6,7,13,17-гексаметил-8,12-ди-*n*-бутилкорролюм в органических растворителях. Было обнаружено, что *мезо*-5,10,15-трифенилкорролюм более активен в реакции комплексообразования чем его окта-алкилированный аналог.

Предложен метод очистки королюв от примесей побочных порфиринов, а так же стабилизации этих соединений с помощью получения медных комплексов. Был получен ряд медных комплексов некоторых A₂B-корролюв. Металл был выбран по причине быстрого и селективного протекания процесса комплексообразования, а так же из возможности последующего деметаллирования.

Попытки деметаллирования и синтеза 5,10,15-трис(4-аминофенил)корроля

Было успешно проведено восстановительное деметаллирование медь 5,10,15-трис(4-нитрофенил)-корроля (**R** = 4-NO₂Ph) в присутствии хлорида олова в соляной кислоте. В итоге было получено два продукта: медный комплекс 5,10,15-трис-(4-амино-фенил)корроля, а так же его деметаллированное свободное основание.

Синтез 2,7,12,17-тетрафенилпорфицена

Синтез 2,7,12,17-тетрафенилпорфицена **16** осуществлялся в пять стадий из пиррола Кнорра **17**, в котором радикально замещали α -метильную группу бромом и сульфурилхлоридом, с последующим гидролизом до карбоксипиррола **18**, из которого электрофильным *инсо*-замещением получали иодпиррол **19**, а далее его самоконденсацией по Ульману, тетраэфир биспиррола **20**, который декарбоксилированием и формилированием по Вильсмайеру переводили в диформил-

биспиррол **21** и восстановительной конденсацией по Мак-Мури в требуемый порфицен (схема 7).

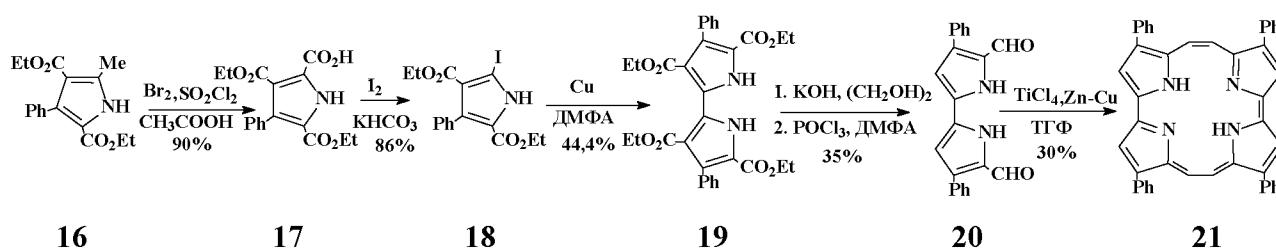
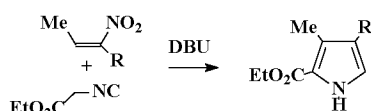


Схема 7

Синтез возможных предшественников тетраарилтетраметилпорфиценов

Из предварительно синтезированных нами нитропропенов и этилового эфира изоцианукусной кислоты, методом Бартона-Зарда, получен ряд β -замещенных пирролов **22**, которые в последующем могут быть использованы для синтеза соответствующих β -октазамещенных корролов имеющих в 2,7,12,17-положениях арильные заместители (схема 8).



R = Ph (78.9%); 4-MeOPh (74.1%); 4-NO₂Ph (61.9%)

22

Схема 8

Синтез металлокомплексов 2,7,12,17-тетрафенилпорфицена

С целью изучения координационных свойств 2,7,12,17-тетрафенилпорфицена проведена реакция комплексообразования солей различных металлов (Zn, Cu, Ni, Cd, Mn, Ag) со свободным основанием макроцикла. Были получены металлокомплексы порфицена с цинком и медью, установлено, что порфицен обладает гораздо меньшей способностью к координации, чем аналогичные ему порфирины и корролы.

Исследование физико-химических свойств корролов и порфиценов

Изучена устойчивость к фотоокислительной деструкции свободных оснований 5,10,15-трифенилкоррола и 2,3,6,7,13,17-гексаметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррола и их металлокомплексов. Установлено, что устойчивость коррола к фотоокислительной деструкции при облучении УФ-светом существенно зависит от природы функционального замещения в молекуле, при этом свободное основание 5,10,15-трифенилкоррола оказалось более устойчивым, чем свободное основание 2,3,6,7,13,17-гексаметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррола. Металлокомплексы корролов значительно устойчивее к фотоокислительной деструкции по сравнению с соответствующими свободными основаниями.

Изучена каталитическая активность свободных оснований 5,10,15-трифенилкоррола и 2,3,6,7,13,17-гексаметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррола и их металлокомплексов в реакции электровосстановления молекулярного кислорода в водно-щелочных средах. Установлено, что введение β -акильных заместителей в молекулу коррола, по сравнению с три-*мезо*-фенилкорролами, на примере координационных соединений сурьмы оказывает положительное влияние на электрокатализ реакции восстановления кислорода.

Методами абсорбционной и люминесцентной спектроскопии и квантовой химии детально исследованы молекулярная структура, электронные спектры поглощения и флуоресценции свободных оснований 2,3,7,13,17,18-гексаметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррола и 7,13-диметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррола в растворах. Показано, что спектры поглощения и флуоресценции исследованных соединений представляют собой суперпозицию спектров двух NH-таутомеров.

Изучены спектральные свойства, термическая устойчивость в твердой фазе порфицена и металл-порфиценов, проведено исследование электрохимических свойств и их каталитической активности в реакции электровосстановления молекулярного кислорода в водно-щелочных средах, обнаружено, что 2,7,12,17-тетрафенилпорфицен и его металлокомплексы превосходят аналогичный порфирин по эффективности восстановления молекулярного кислорода.

Заключение

1. Осуществлен синтез новых β -окта- и β -тетразамещенных корролов (2,3,7,13,17,18-гексаметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррола и 7,13-диметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррола), разработаны оптимальные условия их получения из исходных дипирролилметанов или биладиенов-*a, c* дигидробромидов.

2. Синтезированы *мезо*-арилзамещенные корролы, различного строения (A_3 , A_2B , ABC -типов), содержащие функциональные группы. Был осуществлен синтез ранее не известных корролов ABC -типа: 5-(4-бромфенил)-10-(перфторфенил)-15-фенилкоррола, 5-(4-нитрофенил)-10-(перфторфенил)-15-фенилкоррола.

3. Осуществлен синтез металлокомплексов β -алкил- и *мезо*-арилкорролов с различными металлами. Предложен метод очистки корролов от примесей соответствующих порфиринов, образующихся в ходе реакции, переводом их в медные комплексы. Данный метод позволяет стабилизировать неустойчивые *мезо*-замещенные корролы с электронодонорными группами.

4. Изучена устойчивость к фотоокислительной деструкции, каталитическая активность в реакции электровосстановления молекулярного кислорода в водно-щелочных средах, свободных оснований 5,10,15-трифенилкоррола и 2,3,6,7,13,17-гексаметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррола и их металлокомплексов.

5. Методами абсорбционной и люминесцентной спектроскопии и квантовой химии детально исследованы молекулярная структура, электронные спектры поглощения и флуоресценции свободных оснований 2,3,7,13,17,18-гексаметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррола и 7,13-диметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррола в растворах. Выполнено отнесение полос в спектрах поглощения и флуоресценции к определенным электронным и вибранным переходам.

6. По видоизмененной методике, включающей синтез фенилзамещенного пиррола, его превращения в биспиррольное производное и циклизацию, получен 2,7,12,17-тетрафенилпорфицен. Осуществлен синтез α -незамещенных арилсодержащих пирролов - возможных предшественников β -октазамещенных порфиценов.

7. Синтезированы металлокомплексы 2,7,12,17-тетрафенилпорфицена с Zn(II), и Cu(II).

8. Изучены спектральные свойства, термическая устойчивость в твердой фазе 2,7,12,17-тетрафенилпорфицена и металл-порфиценов, проведено исследование электрохимических свойств и их каталитической активности в реакции электровосстановления молекулярного кислорода в водно-щелочных средах.

9. Синтезированные корролы, порфицены, их прекурсоры и производные были охарактеризованы спектральными данными, а их чистота и индивидуальность доказана данными ТСХ.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

Изученные методы синтеза порфиценов и корролов, содержащих функциональные группы, открывают дальнейшие перспективы для проведения реакций модификации заместителей в фенильных кольцах макроциклов: восстановления нитрогруппы, с последующим ацилированием и диазотированием; нуклеофильного замещения; палладий катализируемых реакций бромфенил содержащих макроциклов.

Исходя из этого, рекомендуется расширить ряд соединений коррольного и порфиценового типа, содержащих функциональные группы способные к дальнейшей модификации. Актуально продолжение изучения физико-химических свойств этих соединений и их металлизированных производных.

Часть работы, посвященная синтезу ABC-корролов, была выполнена в университете Хасселта (Бельгия) в Институте Материаловедения (Institute for Materials Research IMO-IMOMEC), в группе Дизайна и синтеза органических полупроводников (Design & Synthesis of Organic Semiconductors DSOS) под руководством проф. Воутера Маеса.

Автор выражает искреннюю благодарность проф. Белорусского государственного технологического университета Н.Н. Круку, своему научному руководителю проф. ИГХТУ А. С. Семейкину, а также сотрудникам ИГХТУ и ИХР РАН проф. Д.Б. Березину, проф. М.Б. Березину, доц. Н.М. Березиной, зав. лаб. проф. Сырбу С. А. д.х.н. А. В. Любимцеву и инж. Т. В. Любимовой за всестороннюю помощь и поддержку в работе.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

Статьи в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий

1. Berezin, D. B. Synthesis and Physico-Chemical Properties of 2,7,12,17-Tetraphenylporphycene and Its Metal Complexes / D. B. Berezin, A. E. Talanova, O. V. Shukhto, S. S. Guseinov, M. A. Krest'yaninov, **D. V. Petrova**, A. S. Semeikin // Russian Journal of General Chemistry. – 2015. - V. 85. - N. 8. - P. 1874–1882.

2. Berezin, D. B. Synthesis, Stability, and Electrocatalysis by Cu(II) and Zn(II) Complexes of meso-Bridged Isomeric Porphyrinoid Tetraphenylporphycene / D. B. Berezin, Vu Thi Thao, S. S. Guseinov, O. V. Shukhto, N. M. Berezina, M. I. Bazanov, **D. V. Petrova**, A. S. Semeikin // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2017. V. 62. - N. 5. – P. 688–694.

3. **Petrova, D. V.** Synthesis and Some Physical-Chemical Properties of meso-Aryl- and β -Alkyl Substituted Corroles and their Metal Complexes / D. V. Petrova, A. S. Semeikin, N. M. Berezina, M. B. Berezin, M. I. Bazanov // Macroheterocycles. – 2019. V.12. – N. 2. – P. 119-128.

4. Аджиб, Ю. Х. Спектрально-люминесцентные свойства и NH-таутомерия свободных оснований алкилированных производных корролов / Ю. Х. Аджиб, Д. В. Клеицкий, И. В. Вершиловская, **Д. В. Петрова**, А. С. Семейкин, В. Маес, Л. Л. Гладков, Н. Н. Крук // Журнал прикладной спектроскопии. – 2020. - Т. 87. - N. 3.- С. 377-385.

Тезисы докладов на конференциях

1. **Петрова, Д. В.** Синтез 2,7,12,17- тетрафенилпорфицена / Д. В. Петрова, А. С. Семейкин // Материалы научной школы-конференции ДНИ НАУКИ – 2013 «Фундаментальные науки – специалисту нового века». Иваново, 22 апреля-20 мая, 2013. - С. 176.

2. Шухто, О. В. Синтез, спектральные данные и физико-химические характеристики 2,7,12,17-тетрафенилпорфицена и его комплексов с медью и цинком / О. В. Шухто, А. С. Семейкин, А. Е. Таланова, Д. Б. Березин, **Д. В. Петрова** // Материалы XXXI Российского семинара по химии порфиринов и их аналогов. Иваново, 16 мая, 2014г. С. 98-99.

3. **Петрова, Д. В.** Методы синтеза тетрафенилпорфиценов / Д. В. Петрова, А. С. Семейкин // Материалы научной школы-конференции ДНИ НАУКИ – 2015 «Фундаментальные науки – специалисту нового века». Иваново, 20 апреля- 22 мая, 2015. - С. 164.
4. **Петрова, Д. В.** Синтез 2,7,12,17-тетрафенилпорфицена и его металлокомплексов / Д. В. Петрова, А. С. Семейкин // Материалы XXVI Менделеевской конференции молодых учёных. Самара, 17–23 апреля, 2016. - С-84.
5. Березин, Д. Б. Синтез, устойчивость, спектральные и электрокаталитические характеристики комплексов β -тетрафенилпорфицена / Д. Б. Березин, Ву Тхи Тхао, С. С. Гусейнов, О. В. Шухто, Н. М. Березина, Р. С. Кумаев, **Д. В. Петрова**, А. С. Семейкин // Материалы VII Международной научной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». Иваново, 21-25 сентября, 2015. – С. 89.
6. **Петрова, Д. В.** Синтез 5,10,15-трифенилкоррола / Д. В. Петрова, А. С. Семейкин // Материалы студенческой научной конференции ДНИ НАУКИ – 2016 «Фундаментальные науки – специалисту нового века», Иваново, 26-28- апреля, 2016. – Т.1.– С.126.
7. **Петрова, Д. В.** Синтез замещённых 3-арилпирролов, исходных соединений для синтеза β -замещённых арилпорфиринов и порфиценов / Д. В. Петрова, А. С. Семейкин // Материалы Девятнадцатой Всероссийской конференции молодых ученых химиков. Нижний Новгород, 17-19 апреля, 2016. – С. 95.
8. **Петрова, Д. В.** Синтез мезо-арил-замещённых корролов и их металлокомплексов / Д. В. Петрова, А. С. Семейкин, С. А Сырбу // Материалы Двадцатой Всероссийской конференции молодых ученых химиков. Нижний Новгород, 18-20 апреля, 2017. – С. 168.
9. **Петрова, Д. В.** Синтез 2,3,7,13,17,18-гесаметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррола / Д. В. Петрова, А. С. Семейкин / Материалы научной школы-конференции ДНИ НАУКИ – 2017 «Фундаментальные науки – специалисту нового века». Иваново, 16-20 мая, 2017. - С. 115.
10. **Петрова, Д. В.** Синтез *мезо*-арил- и β -алкил-замещённых корролов / Д. В. Петрова, А. С. Семейкин / Материалы XI Международной школы-конференции молодых ученых по химии порфиринов и их аналогов (200 лет открытию хлорофилла) 2017. Иваново, 19-23 сентября, 2017. - С.127.
11. **Петрова, Д. В.** Синтез и электрохимическое поведение Ag^{III} , Sb^{III} и Co^{III} - *мезо*-5,10,15-трифенилзамещённых корролов / Д. В. Петрова, Н. М. Березина, А. С. Семейкин / Материалы XI Международной школы-конференции молодых ученых по

химии порфиринов и их аналогов (200 лет открытию хлорофилла). Иваново, 19-23 сентября, 2017. - С.128-129.

12. **Петрова, Д. В.** Изучение методов введения функциональных замещающих групп в *мезо*-фенильные кольца макрогетероциклов посредством модификации карбоксильных и сульфогрупп спиртами и аминами / Д. В. Петрова, А. С. Семейкин // Материалы Кластера Конференций 2018, Международный симпозиум «Умные материалы». Суздаль, 1-6 июля, 2018. - С. 441-442.

13. **Петрова, Д. В.** Синтез арил- и алкил-замещенных корролов / Д. В. Петрова / Материалы Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Фундаментальные науки – специалисту нового века» (Дни науки в ИГХТУ 2019). Иваново, 13-24 мая, 2019. – С. 646.

14. **Petrova, D. V.** The synthesis and modification of meso-monosubstituted on phenyl rings corroles / D. V. Petrova, A. S. Semeikin // Material of XII International Conference “Synthesis and Application of Porphyrins and Their Analogues. “Silver Plyos” Kostroma region, 23-28 of June, 2019. - P.124.

15. **Petrova, D. V.** The influence of the metal nature and the functional substitution of corroles on its electro catalytic properties in water-alkaline solytion / D.V. Petrova, N. M. Berezina, M. I. Bazanov, A. S. Semeikin // Material of XII International Conference “Synthesis and Application of Porphyrins and Their Analogues. “Silver Plyos” Kostroma region 23-28 of June 2019, P.143.

16. Ajeeb, Y. H. Individual spectral-luminescent properties of NH-tautomers of the alkylated derivatives of the free base corroles / Y. H. Ajeeb, **D. V. Petrova**, D. V. Klenitsky, I. V. Vershilovskaya, A. S. Semeikin, W. Maes, L. L. Gladkov, M. M. Kruk // Молекулярные, мембранные и клеточные основы функционирования биосистем [Электронный ресурс]: тезисы докладов междунар. науч. конф., XIV съезд Белорусского общественного объединения фотобиологов и биофизиков, Беларусь, Минск, 17-19 июня 2020 г. - С.159.

17. **Петрова, Д. В.** Синтез и модификация *мезо*-триарилзамещенных корролов / Д. В. Петрова, А. С. Семейкин // Материалы XII Всероссийской школы - конференции молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем" (Крестовские чтения). Иваново, 7 -11 октября, 2019. - С. 99.