

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В МЕЗО-ПОЛОЖЕНИИ ПОРФИРИНОВОГО МАКРОЦИКЛА¹

К.П. Бирин¹, К.А. Камарова², Ю.Г. Горбунова^{1,3}, А.Ю. Цивадзе^{1,3}

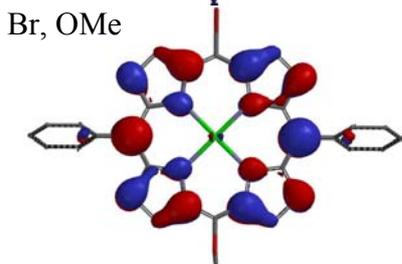
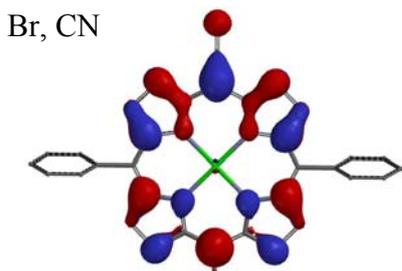
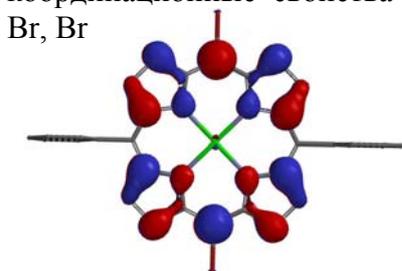
¹ Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,

119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, к. 4; e-mail: kirill.birin@gmail.com

² Химический факультет МГУ, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, ГСП-1

³ ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31

В настоящее время разработан ряд подходов к мезо- и β-функционализации порфиринов, что позволяет направленно настраивать химические, физико-химические и координационные свойства получаемых соединений. На примерах порфириновых



Локализация НСМО
дифенил-порфиринов
цинка, содер-жащих мезо-
заместители различной
природы

субстратов широко продемонстрированы возможности металл-промотируемого кросс-сочетания для формирования связей С-С, С-N и С-P. В то же время возможности С-O-кросс-сочетания существенно ограничены.¹

Нами на примере 5,15-дибром-10,20-дифенилпорфирина и его металлокомплексов разработан удобный синтетический подход, позволяющий получать мезо-алкилокси-порфирины путем О-нуклеофильного замещения атомов брома. Выходы получаемых соединений составляют ~50%, что сопоставимо с результатами применения металл-промотируемого кросс-сочетания. Показано, что вне зависимости от природы металлоцентра используемого металлопорфирина, возможно замещение только одного атома брома с сохранением второй функции. Для определения причин наблюдаемой селективности выполнен квантово-химический анализ исходных порфиринов и замещенных 5-бром-10,20-дифенилпорфиринов с использованием метода DFT/B3LYP. Изучены зависимости энергии граничных орбиталей, их локализации, а также зарядов на атомах от природы металлоцентра и заместителей порфиринового макроцикла.

При этом введение электронодонорных заместителей приводит как к увеличению энергии НСМО, так и к изменению ее локализации, что, в свою очередь, препятствует замещению второго атома брома молекулы.

Литература

1. Gao G.-Y., Colvin A.J., Chen Y., Zhang X.P. // Org. Lett. 2003. V. 5. P. 3261–3264.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (МК-1985.2012.3)