



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«МИРЭА – Российский технологический университет»

РТУ МИРЭА

Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова
Кафедра химии и технологии биологически активных соединений, медицинской и
органической химии имени Н.А. Преображенского

РАБОТА ДОПУЩЕНА К ЗАЩИТЕ

Заведующий
кафедрой

Подпись

Грин Михаил Александрович

«___» _____ 20___ г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

по направлению подготовки бакалавров

04.03.01

Код направления подготовки

Наименование

Химия

направления подготовки

На тему: Ферроценмодифицированные порфирины: синтез и изучение свойств

Обучающийся

Подпись

Варламова Дарья Алексеевна

Шифр

18X0156

Группа

ХХБО-01-18

Руководитель работы

Подпись

К.Х.Н., доц.

Ученая степень, ученое звание,
должность

Коновалова Н.В.

ФИО

Научный консультант

Подпись

К.Х.Н., с.н.с.

Ученая степень, ученое звание,
должность

Родионов А.Н.

ФИО

Москва 2022



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«МИРЭА – Российский технологический университет»

РТУ МИРЭА

Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова
Кафедра химии и технологии биологически активных соединений, медицинской и
органической химии имени Н.А. Преображенского

СОГЛАСОВАНО

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий
кафедрой _____

подпись

Грин Михаил Александрович

Фамилия, имя, отчество

«20» _____ апреля 2022 г.

Директор
института _____

подпись

Маслов Михаил Александрович

Фамилия, имя, отчество

«20» _____ апреля 2022 г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы бакалавра

Обучающийся _____

Варламова Дарья Алексеевна

Фамилия, имя, отчество

Шифр _____

18X0156

Направление
подготовки _____

04.03.01

индекс направления

Химия

наименование направления

Группа _____

ХХБО-01-18

1. Тема выпускной квалификационной работы:

Ферроценмодифицированные порфирины: синтез и изучение свойств

2. Цель и задачи выпускной квалификационной работы:

Цель работы: синтез 5,10,15,20-тетракис(1-фенил-3-ферроценил-1*H*-
пиразол-4-ил)порфирина

Задачи работы: 1) синтез 1-фенил-3-ферроценил-1*H*-пиразол-4-
карбальдегида;

2) синтез мезо-(1-фенил-3-ферроценил-1*H*-пиразол-4-
ил)дипирролилметана;

3) изучение методов синтеза

тетракис(ферроценилпиразолил)порфирина

3. Этапы выпускной квалификационной работы:

№ этапа	Содержание этапа ВКР	Результат выполнения этапа ВКР	Срок выполнения
1	Поиск научной литературы по синтезу и использованию ферроценилпорфиринов		23.04.2022
2	Синтез 1-фенил-3-ферроценил-1 <i>H</i> -пиразол-4-карбальдегида;		27.04.2022
3	Синтез <i>мезо</i> -(1-фенил-3-ферроценил-1 <i>H</i> -пиразол-4-ил)дипирролилметана		30.04.2022
4	Отработка методов получения ферроценмодифицированного порфирина		06.05.2022
5	Синтез ферроценмодифицированного порфирина в препаративных количествах		13.05.2022
6	Написание литературного обзора, оформление выпускной квалификационной работы		17.05.2022

4. Перечень разрабатываемых документов и графических материалов:

5. Руководитель выпускной квалификационной работы:

Функциональные обязанности	Должность в Университете	Фамилия, имя, отчество	Подпись
Руководитель ВКР	доцент	Коновалова Надежда Валерьевна	

Задание выдал

Задание принял к исполнению

Руководитель ВКР _____
подпись

Обучающийся: _____
подпись

« 20 » апреля 2022 г.

« 20 » апреля 2022 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	5
1. ФЕРРОЦЕН И ПОРФИРИНЫ:	5
1.1. ФЕРРОЦЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПОРФИРИНЫ	8
1.1.1. 5,10,15,20 – тетраферроценилпорфирины (H_2TFcP или $TFcP$) и их металлокомплексы ($MTFcP$ ($M = Zn, Ni, Co$ и Cu))	8
1.2.2. 5,15-бисферроценил-10,20-бисфенилпорфирины ($H_2Fc_2Ph_2P$) и их металлокомплексы (MFc_2Ph_2P ($M = Cu^{II}, Fe^{III}$))	13
1.2.3. 5,10,15-триферроценилкоррол и его медный комплекс	18
1.2.4. Окислительно-восстановительный контроль флуоресцентных переключателей на основе мезоцинка(II) ферроценилпорфирина	21
1.2.5. Углеродные нанотрубки @ 5,10,15,20-тетраферроценилпорфирин/наногибрид меди ($CNT@TFcP/Cu$)	22
1.2.6. Взаимодействие ферроценилпорфиринов с ДНК	24
1.3. ПРИМЕНЕНИЕ ФЕРРОЦЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОРФИРИНОВ	29
2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	33
2.1. 1-ФЕНИЛ-3-ФЕРРОЦЕНИЛ-1 <i>H</i> -ПИРАЗОЛ-4-КАРБАЛЬДЕГИД	33
2.2. СИНТЕЗ 5,10,15,20-ТЕТРАКИС(1-ФЕНИЛ-3-ФЕРРОЦЕНИЛ-1 <i>H</i> -ПИРАЗОЛ-4-ИЛ)ПОРФИРИНА .	37
2.2.1. Метод Адлера	37
2.2.2. Метод Линдсея	39
2.2.3. Метод Линдсея через ферроценилдипирролилметан	41
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	44
3.1. 1-ФЕНИЛ-3-ФЕРРОЦЕНИЛ-1 <i>H</i> -ПИРАЗОЛ-4-КАРБАЛЬДЕГИД	44
3.2. МЕЗО-(1-ФЕНИЛ-3-ФЕРРОЦЕНИЛ-1 <i>H</i> -ПИРАЗОЛ-4-ИЛ)ДИПИРРОЛИЛМЕТАН	45
3.3. ПОРФИРИН ПО МЕТОДУ АДЛЕРА	46
3.4. ПОРФИРИН ПО МЕТОДУ ЛИНДСЕЯ	46
3.5. ПОРФИРИН ПО МЕТОДУ ЛИНДСЕЯ ЧЕРЕЗ ФЕРРОЦЕНИЛДИПИРРОЛИЛМЕТАН	47
4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	48
5. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	49

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

H₂TFcP (TFcP) – 5,10,15,20-тетраферроценилпорфирин

MTFcP – металлокомплексы 5,10,15,20-тетраферроценилпорфирина

H₂Fc₂Ph₂P – 5,15-бисферроценил-10,20-бисфенилпорфирин

MFc₂Ph₂P – металлокомплексы 5,15-бисферроценил-10,20-бисфенилпорфирина

H₃TFcC – 5,10,15-триферроценилкоррол

CuTFcC – медный комплекс 5,10,15-триферроценилкоррола

DMF (ДМФА) – N, N – диметилформамид

TFA – трифторуксусная кислота

DPBF – 1,3-дифенилизобензофуран

M(OAc)₂ – ацетаты различных металлов

CNT – углеродные нанотрубки

ct-ДНК – ДНК тимуса теленка

SC – суперконденсатор

EDLC – электрический двухслойный конденсатор

ЯМР – спектроскопия ядерного магнитного резонанса

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

CV – циклическая вольтамперометрия

DPV – дифференциальная импульсная вольтамперометрия

GCD – гальваностатический метод заряда-разряда

Ферроценсодержащие порфирины – синтетические соединения, которые объединяют две уникальные молекулы – ферроцен и порфирин.

Порфирины вызывают большой интерес, поскольку они проявляют уникальные свойства для применения в электронике, фотосинтезе, солнечных элементах, оптической памяти, фотокатализе, фотодинамической терапии. Хорошо развитая синтетическая химия порфиринов позволяет адаптировать их физические, биологические и химические свойства путем введения заместителей в β - или мезо-позиции макроциклов и атомов металлов в центр макроцикла. [1]

Ферроценилсодержащие порфирины, тетраазапорфирины, фталоцианины, корролы и т.п. представляют собой перспективный класс макроциклических соединений, обладающих интересными окислительно-восстановительными свойствами, способностью к процессам фотоиндуцированного переноса электрона и миграции электронной плотности. Кроме того, они также интересны с практической точки зрения. Например, электронные устройства на молекулярной основе, такие как молекулярные электронные датчики и молекулярные модули, имитирующие активные центры фотосинтеза, могут найти широкое применение в современном обществе. [2]

Включение ферроценильного звена в качестве мезо-заместителя в структуру порфирина непосредственно или с помощью спейсеров, может привести к созданию перспективных систем с интересными электрохимическими свойствами. Поэтому целью данной работы является синтез ферроценмодифицированного порфирина, а также исследование его строения и физико-химических свойств.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Чтобы непосредственно углубиться в изучение структур ферроценилмодифицированных порфиринов, хотелось бы пару слов сказать об исходных субъединицах.

1. Ферроцен и порфирины:

Ферроцен (*дициклопентадиенилжелезо*) – это устойчивое кристаллическое оранжевое соединение, представитель класса металлоорганики, в котором атом железа (II) связан многоцентровыми связями с двумя кольцами цикlopентадиенила. Структуры подобного типа получили название «сэндвичевых».

Ферроцен и его производные привлекли большое внимание благодаря их потенциальному применению при лечении различных заболеваний, таких как малярия, грибковые, бактериальные инфекции, вирус иммунодефицита человека (ВИЧ), рак и т.д. [3]

Его свойства, такие как стабильность в водной и аэробной средах, способность проникать через клеточную мембрану, возможность химической модификации и окислительно-восстановительная активность делают его биологически привлекательной молекулой. Кроме того, сам ферроцен является не цитотоксичным, однако его окисленная форма – ион ферроценения, хорошо известен своей цитотоксичностью.

Ферроцен не изменяется при 400°C, устойчив по отношению к щелочам. По своим химическим свойствам более ароматическое соединение, чем бензол, в том смысле, что он имеет большую склонность к электрофильному замещению и труднее вступает в реакции присоединения.

Об устойчивости пятичленных колец ферроцена к реакциям присоединения свидетельствует тот факт, что у производных ферроцена, имеющих фенильные группы или бензольные кольца, сочлененные с

пятичленными циклами, гидрируются фенильные группы или конденсированные кольца без затрагивания ферроценовой системы. Ферроцен легко окисляется и поэтому не способен к прямому замещению под действием азотной кислоты или галоидов.

Его особая структура и химизм вызывают интерес в органических синтезах с получением веществ, богатых новыми физико-химическими свойствами и биологической активностью.

Порфирины – это важный класс макроциклических тетрапиррольных лигандов, созданных природой в долгом эволюционном процессе для осуществления важнейших биологических функций живой материи, таких как:

- фотосинтетическая;
- дыхательная;
- ферментативная и ряд других.

К настоящему времени обнаружено достаточно большое число природных порфиринов. Широкое распространение порфиринов в живой природе, несомненно, связано с многообразием их химического строения, которое обусловлено возможностью усложнения молекулы порфина – простейшего порфирина – по двум направлениям:

1) за счет замещения атомов водорода в 1–8 положениях пиррольных колец (α -пиррольное замещение) или в α -, β -, γ -, δ -положениях метиновых мостиков (мезо – замещение) макрокольца;

2) путем изменения самого макроцикла за счет введения гетероатомов, гидрирования и конденсации дополнительных циклов.

Такие преобразования приводят к возникновению новых соединений, сохраняющих главные свойства молекул порфиринов: ароматический характер, стабильность, хромофорную активность, хелатирующую способность по отношению к ионам различных металлов, которые, в конечном итоге, и определяют биологическую активность порфиринов и их производных.

Порфирины отличаются специфичностью молекулярного строения от других классов органических соединений, а именно:

- наличием сплошного замкнутого в цикл (или в циклы) контура сопряжения π -электронов;
- участием в контуре сопряжения π -электронов гетероатомов;
- наличием на периферии макроциклических молекул функциональных заместителей различной природы.

Вследствие этих причин молекулы порфиринов имеют ряд следующих особенностей: планарность макроцикла; NH-таутомерия, проявляющаяся в миграции относительно подвижных протонов в координационном центре (H_2N_4) от одного атома азота к другому; наличие макроциклического эффекта, обеспечивающего устойчивое электронное и ядерное экранирование координационного центра.

Важнейшей особенностью порфиринов является их хромофорная активность, обуславливающая наличие характерных электронных спектров поглощения в видимой области (ЭСР). Очень интенсивная полоса $Soret$, находящаяся приблизительно при 400 нм, обусловлена симметричным расположением четырех пиррольных N-атомов; она чрезвычайно характерна для тетрапиррольного макроцикла.

Одним из основных свойств порфиринов является их способность образовывать координационные соединения с различными ионами металлов; при этом порфирины выступают в роли высокоселективных лигандов. Реакции комплексообразования представляют собой замещение атомов водорода в имино-группах координационного центра порфирина на ион металла с одновременным его связыванием двумя координационными связями с третичными атомами азота двух других пиррольных колец.

На основе порфиринов созданы катализаторы, сенсоры, лекарственные средства, органические полупроводники, жидкие кристаллы и материалы для нелинейной оптики. Гем, один из представителей порфиринов, является протетической группой гемоглобина, миоглобина, цитохрома и др.

Порфириновый скелет также лежит в основе структур растительных пигментов (хлорофилла, феофитина, феофорбида), вследствие чего порфирины можно широко использовать при исследовании и моделировании некоторых стадий фотосинтеза.

Некоторые производные порфирина вызывают большой интерес с точки зрения терапии онкологических заболеваний. Так димегин, обладая высоким сродством к раковым клеткам, избирательно фотосенсибилизирует их. Благодаря этому, последующее воздействие лазерного излучения приводит к редукции опухолевой ткани.

1.1. Ферроценсодержащие порфирины

1.1.1. 5,10,15,20 – тетраферроценилпорфирины (H_2TFcP или $TFcP$) и их металлокомплексы ($MTFcP$ ($M = Zn, Ni, Co$ и Cu))

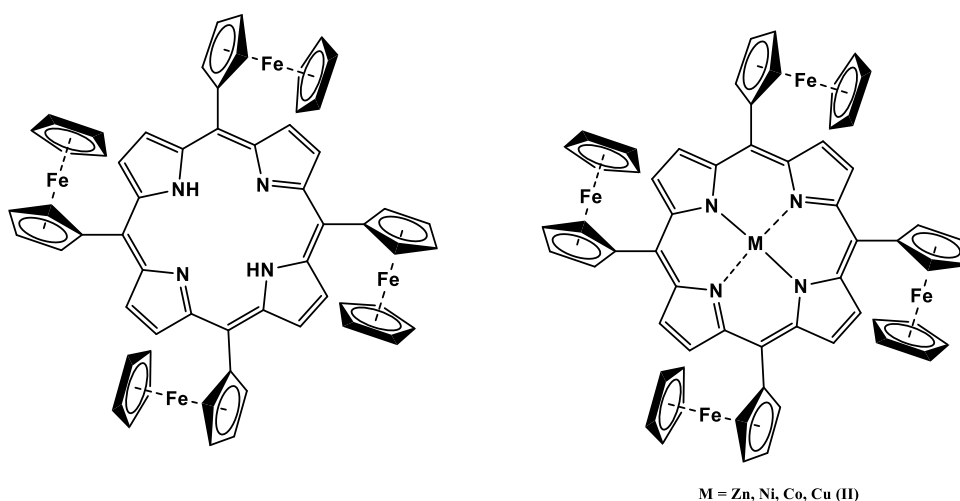


Рисунок 1. Структуры $TFcP$ и $MTFcP$

Эти молекулы интересны как с фундаментальной (т.е. множественные окислительно-восстановительные процессы, миграция неспаренной электронной плотности), так и с практической (т.е. оптоэлектронные материалы для применения в высокоскоростных фотонных или окислительно-восстановительных устройствах) точек зрения. Дополнительный интерес представляет образование состояний смешанной валентности – явление,

возникающее в многоядерных комплексах переходных металлов, особенно с ферроценовыми заместителями. [4]

Полиферроценилзамещенные молекулы являются одними из лучших кандидатов для мультиметаллических окислительно-восстановительных активных групп благодаря их хорошо известным свойствам соединения металл – металл и термической стабильности. Образование комплексов смешанной валентности, например, в бисферроценах было обнаружено давно, и влияние различных факторов на образование и стабильность состояний смешанной валентности интенсивно исследовалось. [4]

Во время исследования эффективного и быстрого переноса электронов из 5,10,15,20-тетраферроценилпорфирина цинка (ZnTFcP, сильный донор электронов) в 2-пиридил-3,4-фуллеропирролидин (акцептор электронов), результаты показали интересные особенности фотоиндуцированного переноса электронов. [4]

Выдающаяся термическая и химическая стабильность, а также возможность изменения макроциклических окислительно-восстановительных потенциалов делают порфирины и родственные соединения выдающимися кандидатами в качестве π -сопряженных структур, которые способны соединять несколько окислительно-активных ферроценильных заместителей. [4]

Конформационная гибкость ферроценовых заместителей в H_2TFcP и $MTFcP$ была подтверждена с помощью ЯМР при переменной температуре и вычислительных методов. [4]

Исследования показали, что в большинстве случаев центры атомов железа ферроценов должны располагаться на расстоянии менее 5,4 Å для достижения эффективной связи металл – металл между звеньями ферроцена в одной и той же молекуле, в то время как примеры соединений металл – металл на большие расстояния (~ 10 Å) в системах, содержащих полиферроценил, всё ещё редки. [4]

Но в 1999 г. Баррелл и его коллеги показали редкий пример образования чистого атропизомера α,α -5,15-бис(ферроценил)-2,8,12,18-тетрабутил-3,7,13,17-тетраметилпорфирина, который продемонстрировал дальнююдействующую (>10 Å) связь металл – металл между двумя ферроценильными заместителями. Такая же дальнедействующая связь металл – металл и зависимость макроцикла от металла позже наблюдались для очень похожего соединения α,α -5,15-бис(ферроценил)-2,8,12,18-тетрабутил-3,7,13,17-тетраэтилпорфирина. Обе исследовательские группы логично предположили, что вероятная причина наблюдаемых взаимодействий металл – металл обусловлена ограниченной конформационной гибкостью ферроценовых групп, поскольку, когда ферроценильные группы являются конформационно гибкими, как в 5,15-диферроценил-10,20-ди-п-толилпорфирине, связи металл-металл не наблюдалось. В соответствии с этой гипотезой сообщалось, что другие мезотетраферроценилпорфириновые системы с ферроценильными звеньями, соединенные с ядром порфирина через ароматические связующие группы, не обладают способностью образовывать комплексы смешанной валентности. [4]

В результате многочисленных экспериментов исследовательских групп было доказано, что плоскость порфирина деформируется при введении металлоценильных групп в мезопозиции. Искажение плоскости макроцикла увеличивает как кислотность протонов NH, так и основность атомов N фрагментов порфирина C_4H_2N . Следовательно, можно ожидать, что время удерживания металлоценилпорфиринов при хроматографии как на Al_2O_3 , так и на SiO_2 увеличится. [5]

Методы синтеза TFcP: может быть получен с использованием двух основных синтетических путей, описанных ранее в литературе. В первом подходе используется процедура Линдсея для синтеза мезозамещенных порфиринов (т. е. реакция при комнатной температуре между пирролом и ферроценкарбальдегидом с последующим окислением хлоранилом) с выходом 40% целевого H_2TFcP (рис. 2). [4]

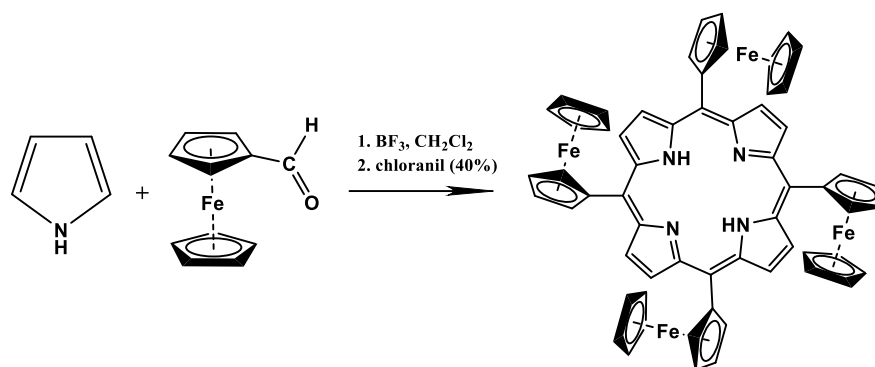


Рисунок 2. Получение TFcP методом Линдсея

Он также может быть получен с общим выходом 64% с использованием двухстадийного способа, который сначала требует получения ферроценилдипирролилметана с последующей его конденсацией с ферроценилкарбальдегидом в кислых условиях (рис. 3). [4]

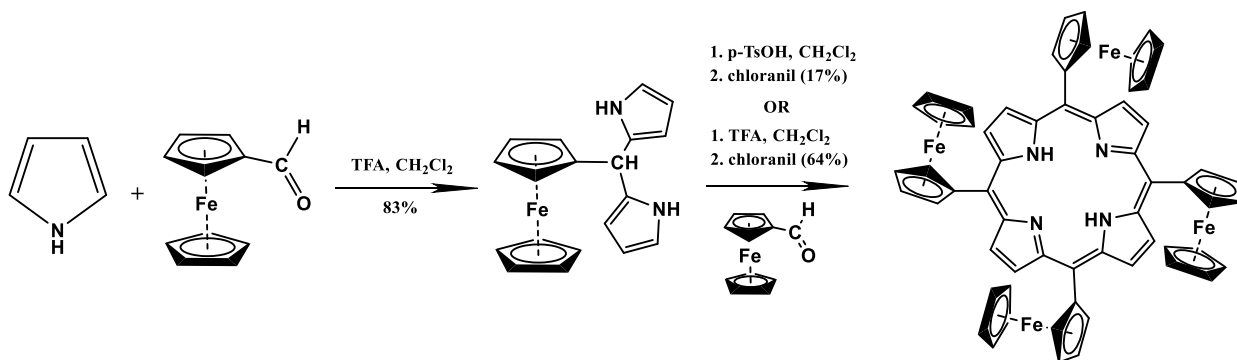


Рисунок 3. Получение TFcP двухстадийным способом

Но т.к. для двухстадийного способа требуется более одного эквивалента TFA, этого желательно избегать по экологическим соображениям и соображениям безопасности. Значит, стоит обратить внимание на использование кислоты Льюиса, такой как BF_3 . Этот катализатор менее опасен, чем TFA, и обычно используется в молярных количествах 5-10%. Также количество хлоранила нельзя изменять, поскольку более одного эквивалента вызывает окисление ферроцена, в то время как менее одного эквивалента слишком сильно замедляет реакцию. [6]

Следует отметить, что попытки исследователей выделить чистый H_2TFcP с использованием прямой конденсации ферроценкарбальдегида с пирролом в уксусной кислоте приводят к выделению соединения коричневого цвета, которое не является чистым целевым комплексом. Этот результат

неудивителен из-за относительно низкой стабильности ферроцена и ферроценсодержащих соединений в кислых средах. [4]

Методы синтеза MTFcP: H_2TFcP может быть легко преобразован в соединения MTFcP ($M = Zn, Ni, Co$ и Cu) путем реакции с соответствующими ацетатами или хлоридами металлов в хлороформе или ДМФ с выходами, указанными на рис. 4. Интересно, что в отличие от других комплексов MTFcP переходных металлов, $ZnTFcP$ также может образовываться в неполярных или хлорированных растворителях даже при комнатной температуре, вероятно, из-за лучшего соответствия между размером иона металла и координационной полостью H_2TFcP . [4]

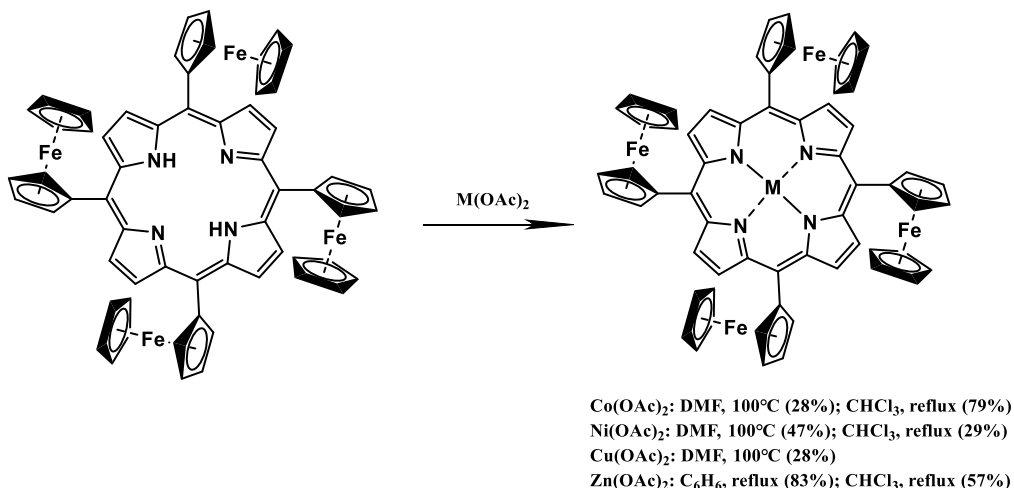


Рисунок 4. Получение MTFcP ($M = Co, Ni, Cu$ (II), Zn)

Также были попытки синтезировать и выделить комплекс кадмия, но $CdTFcP$ не был достаточно стабилен, чтобы его можно было изолировать и полностью охарактеризовать. [6]

1.2.2. 5,15-бисферроценил-10,20-бисфенилпорфирины ($H_2Fc_2Ph_2P$) и их металлокомплексы (MFc_2Ph_2P ($M = Cu^{II}, Fe^{III}$))

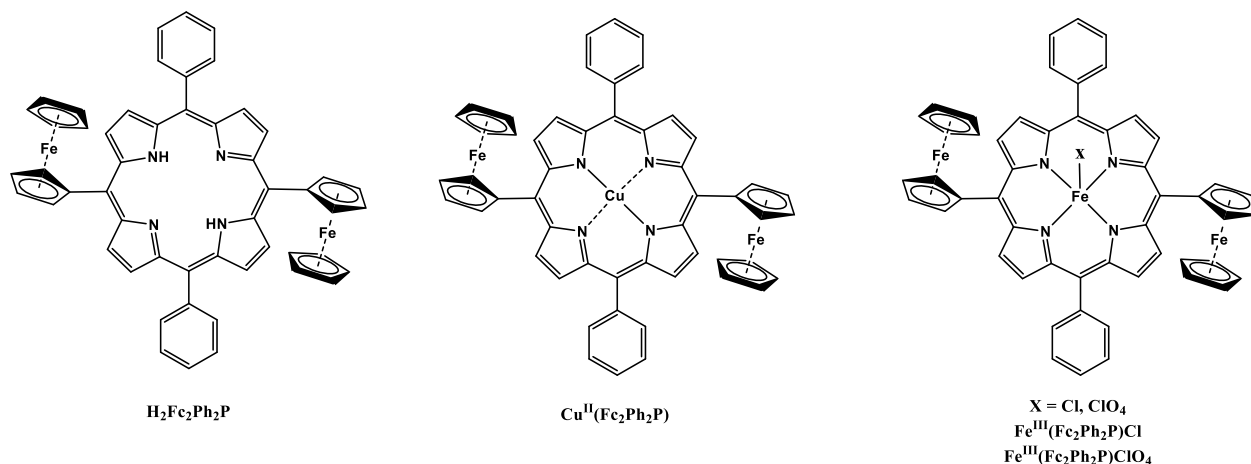


Рисунок 5. Исходный $H_2Fc_2Ph_2P$ и его металлокомплексы

Многочисленные окислительно-восстановительные активные центры имеют фундаментальное значение для разработки электронных устройств на молекулярной основе или молекулярных электрогенных датчиков. Конъюгаты ферроцен-порфирина обладают большим потенциалом в таких областях благодаря их донорно–акцепторной комплементарной и электрохимической активности. Их способность обратимо принимать и/или высвобождать несколько электронов при различных потенциалах особенно интересна в многоэлектронном окислительно-восстановительном катализе и может быть использована для хранения многобитной информации на молекулярном уровне. [7]

В литературе сообщалось о большом разнообразии ферроценилпорфиринов. Выдающаяся термическая и химическая стабильность, а также возможность настройки макроциклических окислительно-восстановительных потенциалов делают порфирины и родственные соединения выдающимися кандидатами в качестве π -сопряженных скелетов, которые способны соединять несколько окислительно-активных ферроценильных заместителей в различных доступных положениях. Можно ожидать, что два окислительно-восстановительных активных ферроценовых звена, связанных π -сопряжением,

будут демонстрировать внутримолекулярные и межмолекулярные взаимодействия, так называемую электрохимическую связь ферроценильных групп. Когда одна из двух ферроценильных групп окисляется до монокатиона, может произойти делокализация катионного заряда между ферроценом и ионом ферроцена, что приводит к смешанному валентному состоянию. [7]

Исследования выявили, по крайней мере, некоторые из факторов, влияющих на электрохимическое взаимодействие между соединенными фрагментами ферроцена, включая природу, тип и длину соединителя, и ориентацию двух фрагментов ферроцена. Примеры сильной, дальнodelействующей ($>10 \text{ \AA}$) связи металл–металл уже описаны для безметалловых, и никелевых, и марганцевых комплексов α,α -5,15-бис(ферроценил)-2,8,12,18-тетрабутил-3,7,13,17-тетраметилпорфиринов. В этих случаях чистые атропизомеры, не содержащие металлов и переходных металлов α,α -5,15-бис(ферроценил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаалкилпорфиринов, продемонстрировали дальнodelействующую связь металл – металл между двумя ферроценильными заместителями. [7]

В приведенных выше соединениях – комплексах Fe(III) и Cu(II) транс-диферроценилпорфирина, ферроценильные группы свободно вращаются из-за отсутствия заместителя в β -пиррольных положениях.

Метод синтеза и особенности $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Fc}_2\text{Ph}_2\text{P})$: раствор $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (87 мг, 0,48 ммоль) в метаноле (20 мл) добавляли к раствору хлороформа (100 мл) $\text{H}_2\text{Fc}_2\text{Ph}_2\text{P}$ под азотом. Затем смесь подвергали обратному кипячению в течение 2 ч, охлаждали до комнатной температуры и сушили в вакууме. Затем твердый остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле. Основную фракцию, элюированную хлороформом, собирали и сушили в вакууме для получения коричневого твердого вещества. Выход: 78 мг (73 %).

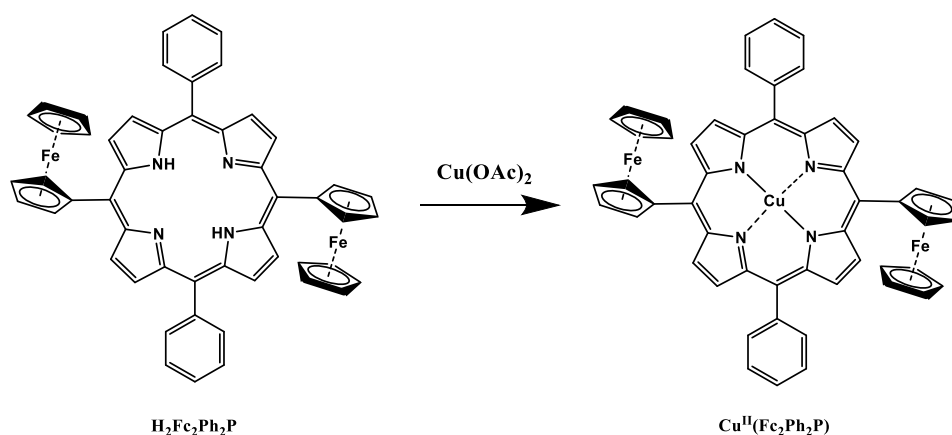


Рисунок 6. Схема получения $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Fc}_2\text{Ph}_2\text{P})$

Молекула $\text{Cu}(\text{Fc}_2\text{Ph}_2\text{P})$ имеет две ферроценильные группы в анти-конфигурации. Порфириновый скелет по существу плоский, лишь с небольшим искажением. Было обнаружено, что фенильные заместители расположены почти перпендикулярно ($75,3^\circ$) к порфириновому ядру, в то время как Sr -кольцо создает угол кручения 38° с порфириновым кольцом. Расстояние $\text{C}_{20}\text{-Fc}$, равное $1,497 \text{ \AA}$, аналогично расстоянию $\text{C}_{15}\text{-Ph}$, равному $1,506 \text{ \AA}$, что означает почти полное отсутствие сопряжения между порфириновым кольцом и ферроценильной группой. Интересно отметить, что все диферроценилпорфирины, о которых сообщалось до сих пор выровнены в син-ориентации двух ферроценильных групп, в то время как порфириновые кольца гораздо более искажены по сравнению с аналогичными в $\text{Cu}(\text{Fc}_2\text{Ph}_2\text{P})$. [7]

Циклическая вольтамперометрия $\text{Cu}(\text{Fc}_2\text{Ph}_2\text{P})$ показала единственную двухэлектронную окислительную реакцию при $0,44 \text{ В}$, связанную с окислением двух ферроценовых фрагментов, что дополнительно подтверждается с помощью спектроскопии электрохимии. Относительно более легкое окисление ферроценила можно рассматривать как следствие большой способности порфиринового кольца отдавать электроны при металлизации $\text{Cu}(\text{II})$. [7]

Метод синтеза и особенности $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Fc}_2\text{Ph}_2\text{P})\text{Cl}$: 100 мг $\text{H}_2\text{Fc}_2\text{Ph}_2\text{P}$ ($0,12 \text{ ммоль}$) растворяли в 100 мл диметилформамида; добавляли избыток FeCl_2 и смесь кипятили в течение $2,5 \text{ ч}$ в атмосфере азота. Полученный раствор затем

охлаждали и переносили в делительную воронку. К смеси добавляли 100 мл дихлорметана, который затем промывали 0,2 н HCl (3 x 200 мл). Органический слой отделяли и сушили над безводным Na₂SO₄. Полученный раствор выпаривали до полного высыхания и очищали методом колоночной хроматографии с использованием силикагеля. Основную фракцию, элюированную хлороформом, собирали и сушили в вакууме до получения коричневого твердого вещества. Выход: 80 мг (72 %).

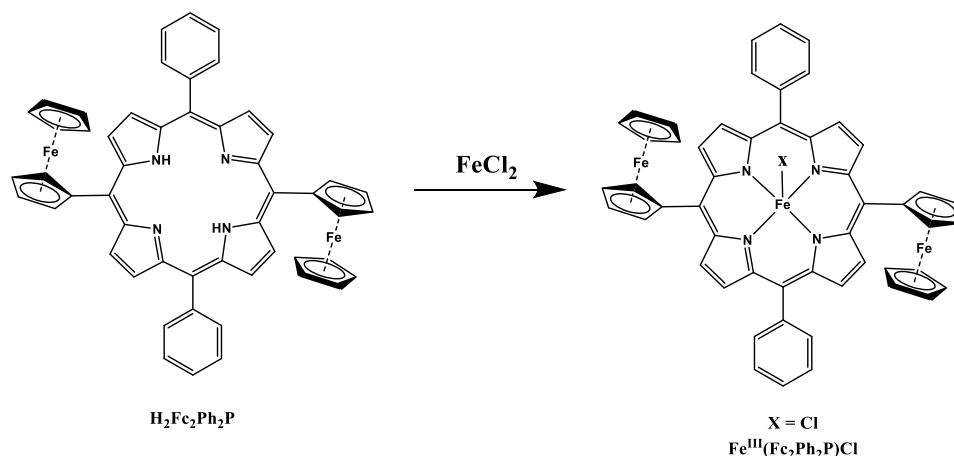


Рисунок 7. Схема получения $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Fc}_2\text{Ph}_2\text{P})\text{Cl}$

Подобно $\text{Cu}(\text{Fc}_2\text{Ph}_2\text{P})$, циклическая вольтамперометрия $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Fc}_2\text{Ph}_2\text{P})\text{Cl}$ также показала одно квазиобратимое двухэлектронное окисление при 0,72 В, что указывает на электрохимическое разделение двух ферроценильных групп. Здесь наблюдается более высокая степень окисления Fe(III), которая уменьшает тенденцию порфиринового кольца к высвобождению электронов и, таким образом, затрудняет окисление ферроцена. Однако в ядре порфирина отсутствуют заместители в β-пиррольных положениях, и поэтому ферроценильные фрагменты могут свободно вращаться.

Метод синтеза $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Fc}_2\text{Ph}_2\text{P})\text{ClO}_4$: 100 мг $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Fc}_2\text{Ph}_2\text{P})\text{Cl}$ (0,109 ммоль) растворяли в 100 мл бензола. К полученному раствору добавляли насыщенный ацетонитрильный раствор AgClO_4 (24 мг, 0,12 ммоль), который затем перемешивали в течение часа в атмосфере азота. После удаления AgCl фильтрованием добавляли гептан (10 мл), и затем раствору давали отстояться в течение ночи. Фиолетовые кристаллические продукты собирали

фильтрованием, промывали гексаном и сушили в вакууме при комнатной температуре. Выход: 70 мг (65 %).

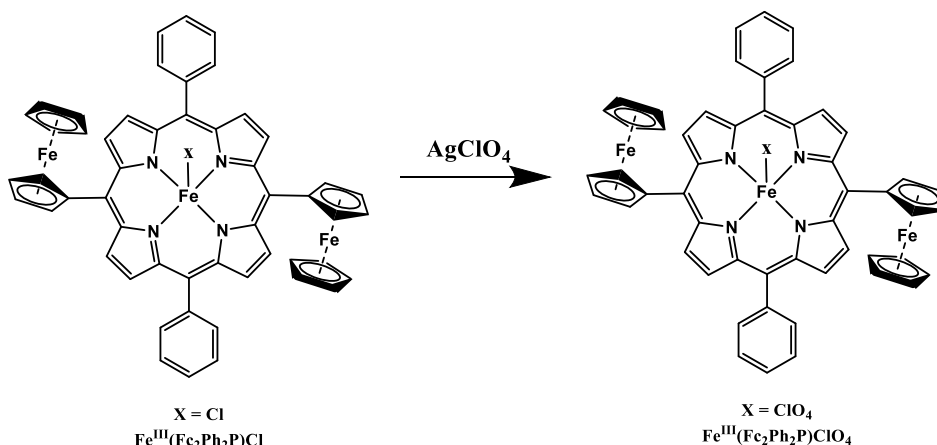


Рисунок 8. Схема получения $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Fc}_2\text{Ph}_2\text{P})\text{ClO}_4$

Таким образом, рентгеновская структура $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Fc}_2\text{Ph}_2\text{P})$ впервые показывает два фрагмента ферроцена в антиконформации по отношению друг к другу, что отличается от всех других диферроценилпорфиринов, где ферроценильное звено является «син». Было обнаружено, что фенильные заместители расположены почти перпендикулярно ($75,3^\circ$) к ядру порфирина, в то время как Cr-кольцо создает угол кручения 38° с плоскостью порфирина молекулы. Однако интересно отметить, что искажение порфиринового кольца намного меньше в $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Fc}_2\text{Ph}_2\text{P})$ по сравнению с аналогичными комплексами, описанными в литературе. [7]

Ферроценильные группы $\text{H}_2\text{Fc}_2\text{Ph}_2\text{P}$ подвергаются двум квазиобратимым одноэлектронным процессам переноса при 0,51 и 0,74 В соответственно. Однако ферроценильные группы $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Fc}_2\text{Ph}_2\text{P})$ легче окисляются с помощью одного двухэлектронного квазиобратимого процесса (при 0,44 В), чем ферроцен. Более легкое окисление ферроценила можно рассматривать как следствие большой способности порфиринового кольца отдавать электроны. Кроме того, ферроценовые субъединицы $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Fc}_2\text{Ph}_2\text{P})\text{Cl}$ окисляются с помощью одного процесса переноса двух электронов при 0,72 В, что указывает на электрохимическое разделение двух ферроценильных групп. Более высокая степень окисления Fe(III) снижает тенденцию порфиринового

кольца к высвобождению электронов и, таким образом, затрудняет окисление ферроцена. Спектроэлектрохимическое исследование выявило двухэлектронное квазиобратимое окисление ферроценовых комплексов без заметного взаимодействия ферроценовых фрагментов. Однако в порфирине отсутствуют заместители в β -пиррольных положениях, и поэтому ферроценильные фрагменты могут свободно вращаться. Таким образом, наблюдаемые электрохимические данные демонстрируют, что на окисление ферроценовой субъединицы сильно влияет порфириновое кольцо, а также центральный металл посредством расширенного π -сопряжения. [7]

1.2.3. 5,10,15-триферроценилкоррол и его медный комплекс

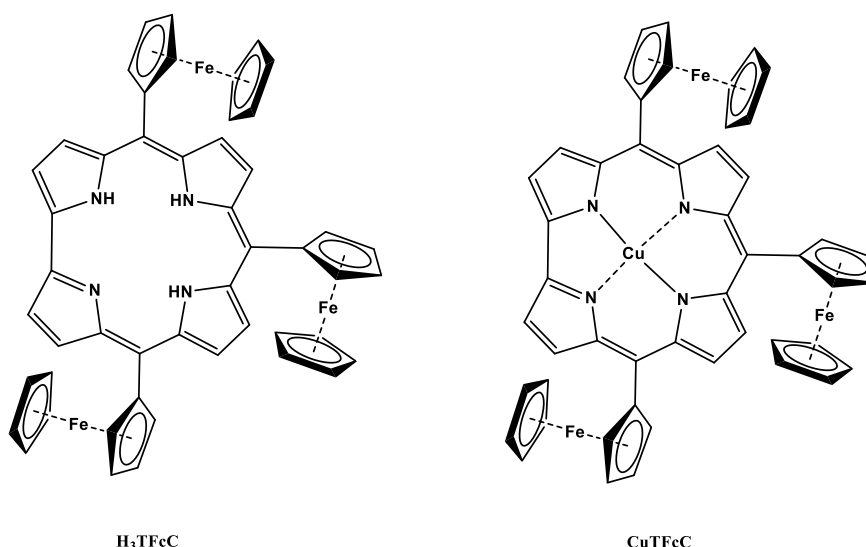


Рисунок 9. Структуры H_3TFcC и его медного комплекса

Данные соединения были исследованы и полученные результаты свидетельствуют о том, что особые свойства приобретаются при сочетании эксцентричной характеристики замещения ферроценила на макроцикле коррола. [8]

Коррол является одним из первых аналогов порфирина, о которых сообщалось в литературе, но его химия не изучалась подробно. Рост популярности коррола был обеспечен определением простых синтетических методов получения мезоарилкорролов, начиная с коммерчески доступных

пиррола и арилальдегидов. Среди различных заместителей в последние несколько лет большое внимание уделялось сочетанию свойств порфириноидного макроцикла со свойствами ферроценильных фрагментов. [8]

В области коррола в литературе сообщалось о макроцикле, содержащем одну ферроценильную группу, но в этом случае электроноакцепторные пентафторфенильные группы должны присутствовать на других мезоатомах углерода, чтобы стабилизировать соединение, уравнивая донорный эффект ферроценильной группы. С другой стороны, как для моноферроценилзамещенных порфиринов, так и для коррола, одного ферроценильного заместителя недостаточно, чтобы обеспечить значительное взаимодействие между двумя фрагментами, что наблюдается при увеличении числа ферроценильных заместителей в мезопозиции. Только когда ферроценильные группы занимают все доступные мезопозиции, получается соединение с уникальными электронными свойствами, соответствующими свойствам отдельных звеньев. [8]

Поэтому было получено и изучено соединение 5,10,15-триферроценилкорролато Cu с целью связать хорошо известный лигандный характер коррольной основы со склонностью многоядерных переходных металлов образовывать состояния со смешанной валентностью. Такая комбинация могла бы привести к образованию органических субстратов с потенциальным применением в области химии материалов. [8]

Метод синтеза CuTFcC: коррол легко окисляется, а электронодонорный характер ферроценильных групп еще больше увеличивает эту характеристику, делая соединение не очень стабильным, на что также указывает быстрое изменение цвета раствора от коричневого до зеленого. Поскольку легкое окисление H_3TFcC делает свободное основание недостаточно стабильным, исследователи попытались повысить устойчивость макроцикла путем координации ионом меди (II). Медь вводили сразу после стадии окисления путем добавления метанольного раствора $Cu(AsO)_2$ к

реакционной смеси. Эта попытка была успешной: целевой коррол был получен с улучшенным выходом 6% вместе с соответствующим порфирином в соотношении 6:4. [8]

Интересные свойства CuTFcC были подтверждены электрохимическими методами. Пять обратимых электрохимических процессов были обнаружены с помощью циклической вольтамперометрии (CV) и дифференциальной импульсной вольтамперометрии (DPV). Один из двух обнаруженных процессов восстановления приписывается кольцу коррола, в то время как другой обусловлен парой Cu(III/II) . В анодной области окисление Fc-групп происходит в соотношении 2:1, т.е. химически эквивалентные Fc-группы окисляются одновременно. Окисления неэквивалентных Fc-групп резко разделяются на 170 мВ даже при использовании обычного электролита тетрабутиламмония перхлората. В тех же экспериментальных условиях исходный CuTFcC показал широкий пик окисления из-за 4 одноэлектронных окислений, очень близких по потенциалу. Такое различие разумно объясняется более низкой симметрией коррола, что делает группы Fc химически неэквивалентными. [8]

Более того, наличие пяти обратимых, четко определенных и отдельных электрохимических процессов в небольшом потенциальном окне (2 Вольта) указывает на то, что эта молекула является очень многообещающим кандидатом в качестве активного вещества в нескольких областях применения, таких как устройства молекулярной памяти. [8]

1.2.4. Окислительно-восстановительный контроль флуоресцентных переключателей на основе мезоцинка(II) ферроценилпорфирина

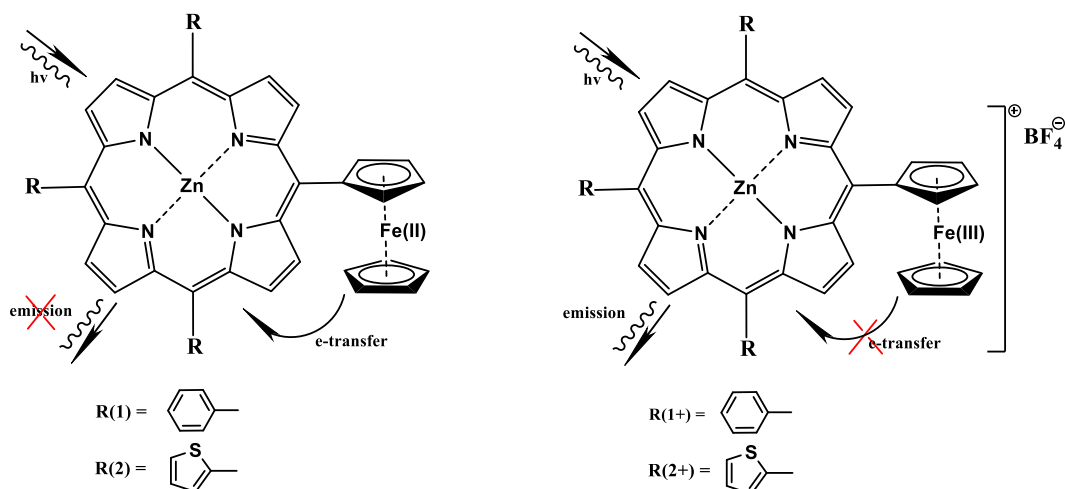


Рисунок 10. Схема включения/выключения флуоресценции диад тиенил- и фенилзамещенных порфирин-ферроценовых структур

Сильные свойства поглощения и флуоресценции вместе с синтетической универсальностью привели ферроценмодифицированных порфиринов к широкому применению в системах, начиная от простых мономеров и заканчивая крупными дендритными и многокомпонентными структурами, в таких разнообразных областях, как искусственный фотосинтез и светосборные массивы, до создания расширенных π -систем для органических полупроводников, жидких кристаллов, фотоэлектрических устройств, светодиодов, нелинейно-оптических материалов, и многочисленных биологических применений. Однако управление фотонным выходом порфиринов постсинтетическим путем остается серьезной проблемой. Окислительно-восстановительная модуляция флуоресценции с помощью ковалентно-связанного переключателя имеет особое значение для практического применения в электрооптических устройствах. [9]

Результаты данного исследования сообщают об относительно простом подходе (рис. 10) к достижению включения/выключения флуоресценции порфирина за счет использования окислительно-восстановительной пары ферроцен/ферроцен⁺. Этот подход использует тушение флуоресценции порфирина путем переноса электронов в возбужденном

состоянии от ферроцена к порфирину, процесс, который в существующих системах может быть “включен” обратимо путем окисления до иона ферроценения. [9]

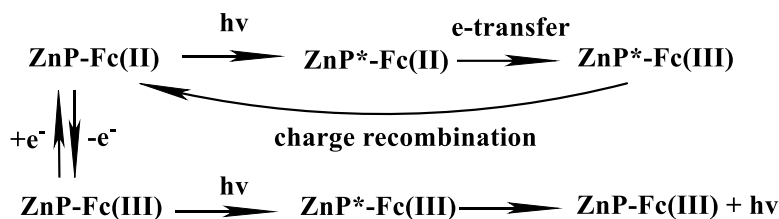


Рисунок 11. Схема процесса гашения флуоресценции с переносом электронов

Полное или почти полное гашение флуоресценции порфирина при передаче электронов может быть достигнуто путем прямого присоединения ферроценового звена к мезопозиции порфирина цинка (II). Окисление фрагмента ферроцена до состояния ферроценения приводит к восстановлению флуоресценции в порфириновом центре. Включение и выключение пути тушения переноса электронов обеспечивает эффективный окислительно-восстановительный контроль флуоресценции порфирина. [9]

1.2.5. Углеродные нанотрубки @ 5,10,15,20-тетраферроценилпорфирин/наногибрид меди (CNT@TFcP/Cu)

В связи с требованиями к экологически чистым, высокоэффективным и устойчивым энергетическим устройствам суперконденсаторы (SC) привлекли внимание для использования в различных электронных схемах. Чрезвычайно высокая плотность мощности, длительный срок службы и высокая производительность являются одними из важных преимуществ этих систем. Как электрический двухслойный конденсатор (EDLC), так и псевдоконденсатор входят в основную классификацию SC. [10]

Подходящая электропроводность, высокая площадь поверхности и хорошие механические свойства углеродных нанотрубок (CNT) являются основными причинами широкого использования этого материала в производстве EDLCs. CNT легко функционализируется за счет

взаимодействия с материалами, обладающими структурами, богатыми π - π -электронами. Порфирин, как сопряженное макрогетероциклическое соединение, обладает признанным взаимодействием на углеродной нанотрубке посредством нековалентного притяжения. [10]

Среди многих металлических наночастиц наночастицы меди (CuNPs) представляют особый интерес из-за их высокой электропроводности и широко используются в электрических устройствах, газовых датчиках, каталитических процессах, сверхпроводниках и солнечных элементах. В последние годы был разработан экологически чистый синтез наночастиц, в этих методах не используются опасные химические вещества. [10]

Ферроценилорганические соединения применялись в качестве материалов суперконденсаторов. Была исследована иммобилизация TFcP на поверхности CNT в направлении новых наногибридных структур (CNT@TFcP), и далее приготовлены CuNPs с использованием экстракта плодов Дамсона в присутствии CNT@TFcP для получения наноггибрида CNT@TFcP/Cu. [10]

Синтез CNT@TFcP/Cu: наноггибрид был получен в два этапа. Первоначально 150 мг 5,10,15,20-тетраферроценилпорфирина (TFcP) добавляли к 50 мг дисперсии CNT в ДМФ (60 мл) и смесь энергично перемешивали в течение 48 ч при 70°C. Полученную суспензию центрифугировали и снова промывали ДМФ и диэтиловым эфиром, а затем подвергали лиофильной сушке для получения наноггибрида CNT@TFcP. [9]

На следующем этапе наноггибрид CNT@TFcP/Cu был получен путем диспергирования синтезированного CNT@TFcP в 10 мл деионизированной воды в ультразвуковых условиях на водяной бане при 30°C в течение 30 минут, затем к суспензии добавили 30 мл экстракта плодов Дамсона и 100 мл $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1 мМ). Реакционную смесь нагревали до 80°C в течение 10 мин, а значение pH раствора доводили до 11 с использованием 1 М NaOH и нагревали при 80°C более 30 мин. [10]

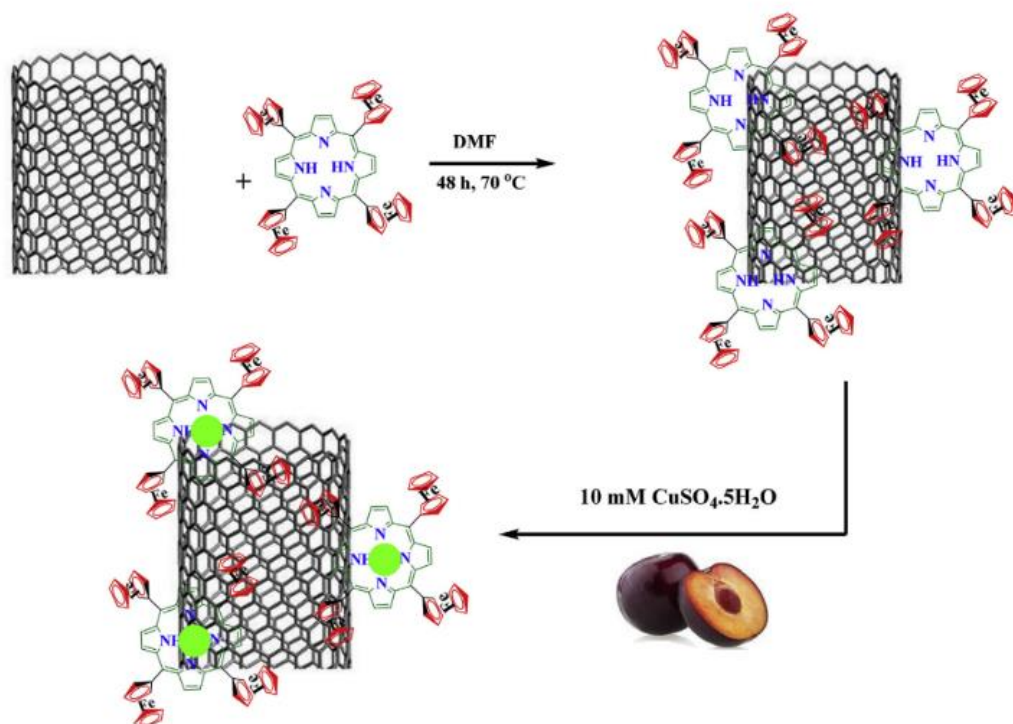


Рисунок 12. Синтез наноггибрида меди CNT@TFcP/Cu [10]

Электрохимическая эффективность наноггибридных электродов CNT@TFcP/Cu была изучена циклическим методом вольтамперометрии (CV), электрохимического импеданса (EIS) и гальваностатических методов заряда-разряда (GCD). Наноггибрид CNT@TFcP/Cu сохранил 80% своей начальной емкости после 3000 циклов циклической вольтамперометрии. Результаты показывают, что присутствие наноструктурных частиц Cu и Fc в качестве электроактивного материала улучшает емкость наноггибрида CNT @TFcP/Cu. Таким образом, тройной наноггибрид CNT@TFcP/Cu обеспечивает новый многообещающий путь для расширения высокопроизводительных электродных материалов для суперконденсаторов. [10]

1.2.6. Взаимодействие ферроценилпорфиринов с ДНК

Конструкция молекулярной системы, содержащей макроциклический хромофор и окислительно-восстановительный активный центр, представляет большой интерес для различных применений, таких как медицина, биология,

химия материалов и преобразование энергии. Электронное взаимодействие может быть настроено путем введения спейсерной группы между хромофором и окислительно-восстановительными активными частицами. В литературе сообщается о ряде исследований, в которых окислительно-восстановительные группы присоединяются в мезопозиции порфиринового кольца непосредственно или через различные спейсерные группы, такие как пентафторированные, амино- или гидроксифенильные группы. Фрагмент ферроцена в мезопозиции порфиринового кольца может индуцировать сильную электронную связь между двумя субъединицами, и, таким образом, индивидуальные характерные особенности порфирина и ферроценильных групп могут быть значительно изменены. [11]

Взаимодействие порфиринов с биомолекулами (ДНК, белками) является целью ряда исследований по разработке лекарств. В этом контексте металлоорганические комплексы являются очень важным классом соединений, которые взаимодействуют с ДНК. Фактически, особый интерес был посвящен изучению комплексов переходных металлов из-за их различной координационной геометрии и окислительно-восстановительных потенциалов, а также их способности взаимодействовать с ДНК посредством нековалентных или ковалентных типов связывания. [11]

Нековалентное связывание – это обратимое взаимодействие, при котором молекула взаимодействует с биомолекулами посредством интеркалирования, электростатических сил или связывания с фрагментами, вызывая изменения в конформации ДНК, разрывы нитей или ингибирование связывания/взаимодействия белок – ДНК. В случае ковалентных взаимодействий связывание может быть необратимым, приводящим к замене лигандов комплекса, межцепочечному и внутрицепочечному сшиванию или возможному алкилированию азотистых оснований ДНК. [11]

Фотодинамическая терапия представляет собой терапевтический метод, используемый для лечения опухолевых заболеваний и в других применениях, таких как инактивация микроорганизмов. При лечении опухолевых

заболеваний фотосенсибилизаторы обычно используются в специальных системах доставки лекарств, которые преимущественно накапливаются в клетках-мишенях. Последующее лазерное облучение очага поражения источником света приводит к разрушению клетки-мишени путем локальной генерации токсичных радикалов (механизм I типа) и/или синглетного кислорода (механизм II типа). [11]

Успех фотодинамической терапии требует оптимальной корреляции между физико-химическими параметрами фотосенсибилизатора, его фармакологическими свойствами и его фототерапевтическими свойствами *in vivo*. В этом контексте были разработаны новые фотосенсибилизирующие агенты, в которых были изменены химические свойства, включая природу периферийных групп и окислительно-восстановительных активных веществ. [11]

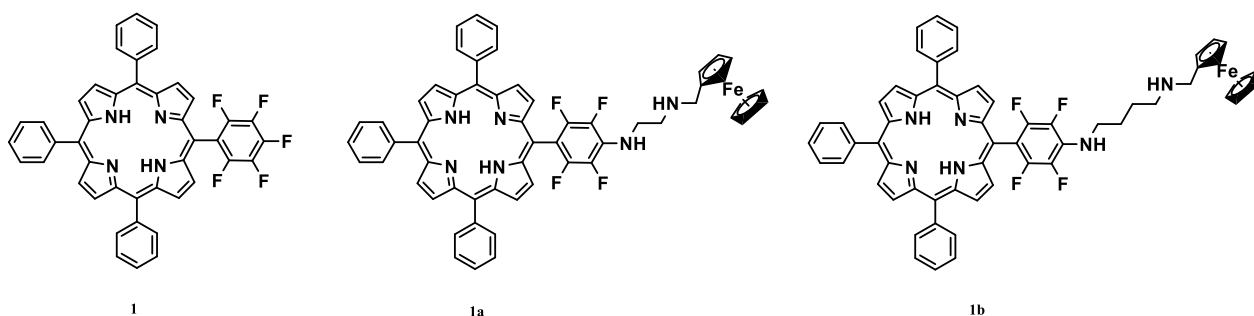


Рисунок 13. Порфирины, модифицированные ферроценильным звеном в пара-положении группы C_6F_4

В одной из исследовательских работ, научные группы синтезировали и спектроскопически охарактеризовали два новых мезоферроценилпорфирина с ферроценильным звеном, присоединенным в пара-положении группы C_6F_4 (1a и 1b; рисунок 13). Способность производных порфирина 1a и 1b связываться с ДНК тимуса теленка (ct-ДНК) определяли с использованием УФ-видимой и эмиссионной спектроскопии и сравнивали результаты со свободноосновным порфирином 1. Также были исследованы электрохимические свойства 1, 1a и 1b и их способность генерировать синглетный кислород. Электрохимические свойства соединений 1a и 1b были исследованы с целью проверки возможных

электронных взаимодействий между ферроценилом и порфирином, которые могут быть очень полезны в качестве датчиков при изучении их взаимодействия с биомолекулами, такими как ДНК и белки. [11]

Виды синглетного кислорода ($^1\text{O}_2$) и фотостабильность порфиринов 1a и 1b

Способность порфиринов 1a и 1b генерировать $^1\text{O}_2$ в растворе DMF определяли химическим методом с использованием 1,3-дифенилизобензофурана (DPBF) в качестве поглотителя O_2 . В качестве эталона использовали производное порфирина 1 (без ферроценильного звена). Порфирины 1a и 1b были хорошими генераторами синглетных форм кислорода, и при концентрации 0,50 мкМ эти молекулы разлагают 21 и 23% DPBF соответственно после 90 минут облучения красным светом (635 нм, 26 МВт см^{-2}). Оба производных ферроценила оказывают большее фотоокисляющее действие на DPBF по сравнению с соответствующим эталоном 1 (15%). Способность этих производных к фотоокислению DPBF уменьшается в порядке: 1a $\approx$ 1b > 1. Высокая фотостабильность и способность генерировать $^1\text{O}_2$ 1a и 1b после воздействия света и кислорода позволяют рассматривать их в качестве потенциальных фотодинамических сенситизаторов. [11]

Исследование взаимодействия производных порфиринов с тимусом теленка (ct-ДНК) при помощи УФ-видимой спектроскопии

Анализируя изменения спектрального титрования, можно увидеть общую тенденцию для обоих порфиринов: уменьшение поглощения полосы Core после увеличения концентрации ct-ДНК, характеризующее гипохромный эффект. [11]

Наблюдаемая гипохромность порфирина в УФ–видимых спектрах в зависимости от концентрации ДНК увеличивается в порядке: 1 < 1a < 1b. Несмотря на то, что нейтральные соединения 1, 1a и 1b не обладают потенциалом электростатического связывания с фосфатными группами ct-

ДНК, эти порфирины продемонстрировали общую тенденцию о гипохромности поглощения полосы Core. [11]

Незаряженные порфирины обладают активностью против канцерогенной репликации ДНК. Полученное значение гипохромности для порфирина 1 (около 17%) позволило предположить, что эти производные связываются с ct-ДНК неклассическими способами, включающими, скорее всего, частичную вставку кольца C_6F_5 между соседними парами оснований на ДНК. Для дальнейшего уточнения способа связывания ДНК были рассчитаны внутренние константы связывания (K_b) соединений 1, 1a и 1b. Значения K_b сопоставимы с значениями других незаряженных или заряженных порфиринов, что указывает на то, что производные ферроценила 1a и 1b могут сильно взаимодействовать с ct-ДНК, следуя возрастающему порядку константы связывания: $1 < 1a < 1b$. Гипохромный эффект для порфирина 1a был в три раза выше, чем у соответствующего предшественника C_6F_5 1. Для всех соединений после добавления ct-ДНК не наблюдалось значительного красного смещения (батохромного сдвига) полосы Core, что указывает на отсутствие интеркалирования в двухцепочечную олигонуклеотидную π -систему. [11]

Исследование взаимодействия производных порфиринов с ct-ДНК при помощи спектроскопии флуоресцентной эмиссии

По мере увеличения концентрации ct-ДНК интенсивность флуоресценции уменьшается. Наблюдаемое гашение излучения соединений порфирина после добавления растворов ДНК увеличивается в порядке: $1 < 1a < 1b$. [11]

Хорошая гипохромность и наблюдаемое подавление излучения для соединений 1a и 1b после добавления ct-ДНК продемонстрировали, что эти соединения могут взаимодействовать с ДНК в режиме без интеркаляции. Кроме того, отсутствие сдвига длины волны для поглощения и излучения соединений позволяет предположить, что эти ферроценилзамещенные порфирины не интеркалируются в ДНК. Структура производных порфирина со вставкой аминоалкилферроценильной группы в пара-положении

ароматического кольца обладает значительной гибкостью по сравнению с порфиринами, содержащими более жесткие ферроценильные группы в пара-положении, что способствует более высокой константе связывания. [11]

Таким образом, присоединение аминферроценильной цепи в пара-положение кольца C_6F_4 приводило к усилению взаимодействия с ct-ДНК по сравнению со свободным основанием порфирином 1, а соединение 1b демонстрировало самую высокую константу связывания K_b . Полученные результаты свидетельствуют о том, что взаимодействие этих систем, скорее всего, происходит посредством π -укладки и вторичного взаимодействия водорода с поверхностью, связывающейся с ct-ДНК. Кроме того, была исследована отличная способность порфиринов 1a и 1b генерировать O_2 после облучения красным светом (система светодиодных матриц). Порфирины 1a и 1b можно рассматривать как потенциальных и перспективных кандидатов в качестве биосупрамолекулярных соединений для применения во взаимодействии с ДНК в фотодинамической терапии. [11]

1.3. Применение ферроценсодержащих порфиринов

Ферроцены и порфирины уже были объединены в широкий спектр молекулярных структур для достижения совершенно разных целей. Их донорно-акцепторные свойства, например, использовались для исследования процессов фотоиндуцированного переноса электронов и для имитации активных центров фотосинтеза. Такие молекулярные структуры, содержащие множество окислительно-восстановительных активных центров, также имеют фундаментальное значение для разработки молекулярных устройств для использования в анализе или в электронике. Их способность обратимо принимать и/или высвобождать электроны при различных потенциалах особенно перспективна в сфере молекулярной электроники, поскольку каждое окислительно-восстановительное состояние может быть рассматривается как элементарное хранилище данных. [12]

Ферроценмодифицированные порфирины проявляют интересные электрохимические свойства в основном благодаря электронной связи между ферроценильными заместителями и порфириновым ядром. Это приводит к их способности отдавать и принимать множество электронов при различных потенциалах посредством обратимых и хорошо различимых процессов. [13]

Высокопроизводительные электродные материалы для суперконденсаторов. Известно, что углеродные нанотрубки широко используются в качестве материалов для суперконденсаторов. Наногибриды, включающие углеродные нанотрубки, молекулы тетраферроценилпорфирина и наночастицы меди, обладают высокой производительностью, улучшенной емкостью, длительным сроком эксплуатации, сохраняя 80% своей начальной емкости после 3000 циклов циклической вольтамперометрии. [10]

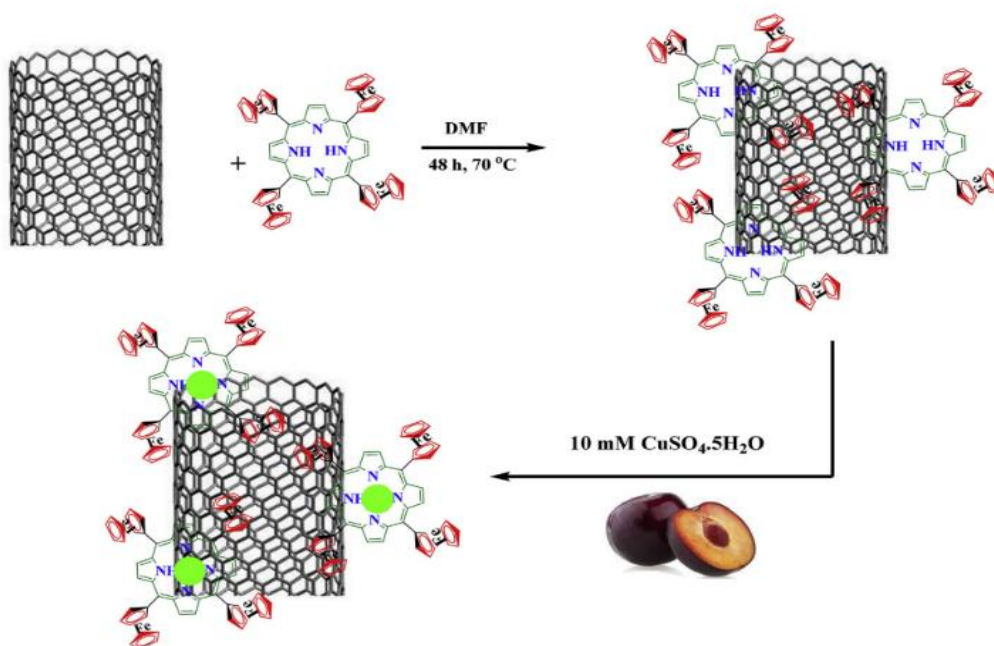


Рисунок 14. Наногибрид меди CNT@TFcP/Cu [10]

Флуоресцентные переключатели. Обратимое переключение флуоресценции порфирина в порфирин-ферроценовых конъюгатах может быть достигнуто за счет изменения степени окисления железа в ферроценовом фрагменте. При облучении порфириновый макроцикл переходит в возбужденное состояние, которое дезактивируется путем передачи электрона

от двухвалентного железа ферроценового фрагмента, в результате чего флуоресценция гасится. В окисленной форме железо в ст.ок. +3 не способно отдать электрон порфирину, поэтому при облучении порфирина наблюдается флуоресценция. [9]

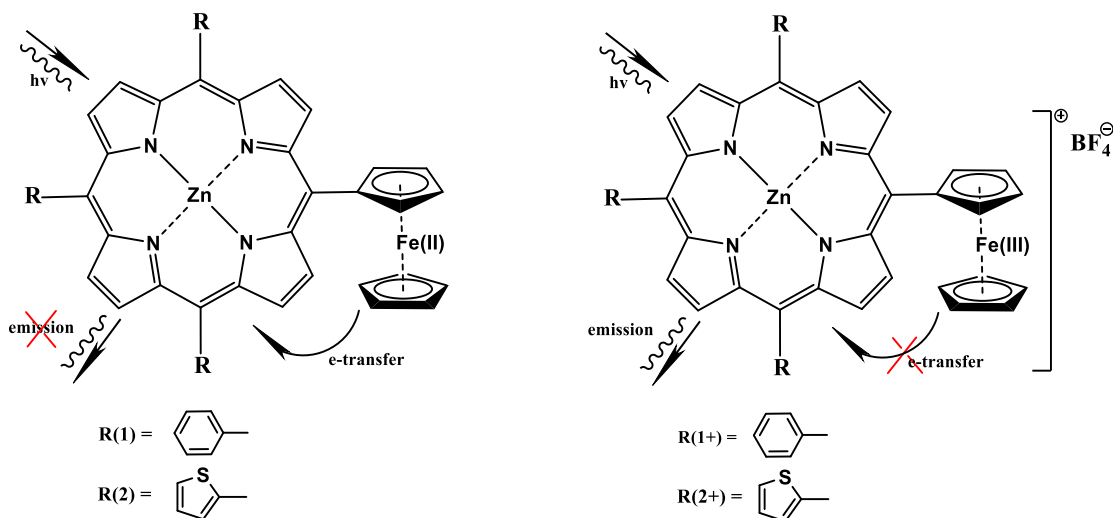


Рисунок 15. Окислительно-восстановительный контроль флуоресцентных переключателей [9]

Потенциальные фотодинамические сенсбилизаторы. Применение порфиринов с аминоферроценильным фрагментом в пара-положении кольца C_6F_4 возможно в следствие их высокой фотостабильности и способности генерировать 1O_2 1a и 1b после воздействия света и кислорода. Их можно рассматривать как потенциальных и перспективных кандидатов в качестве биосупрамолекулярных соединений для применения во взаимодействии с ДНК в фотодинамической терапии. [11]

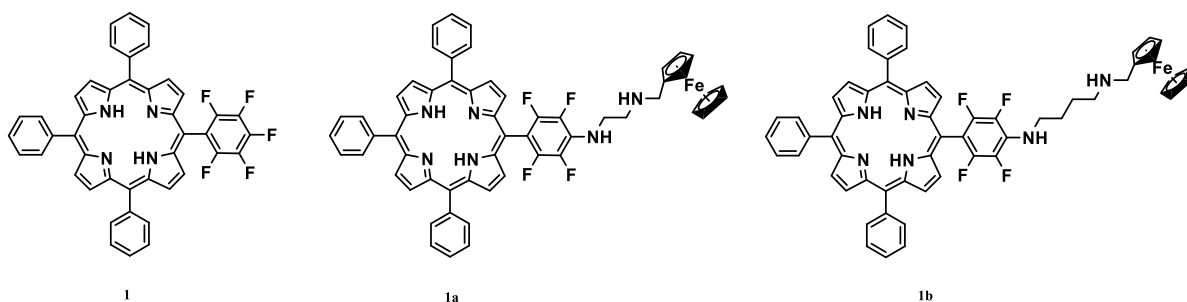


Рисунок 16. Порфирин, модифицированный аминоферроценильным фрагментом [11]

Молекулярные машины. В системе, работающей по принципу молекулярного ротора, под действием света в результате обратимой цис-транс-фотоизомеризации азо-бензольного фрагмента происходит поворот одного из цикlopентадиенильных колец ферроцена, что вызывает смещение порфириновых макроциклов друг относительно друга и вращение молекулы-ротора. [14]

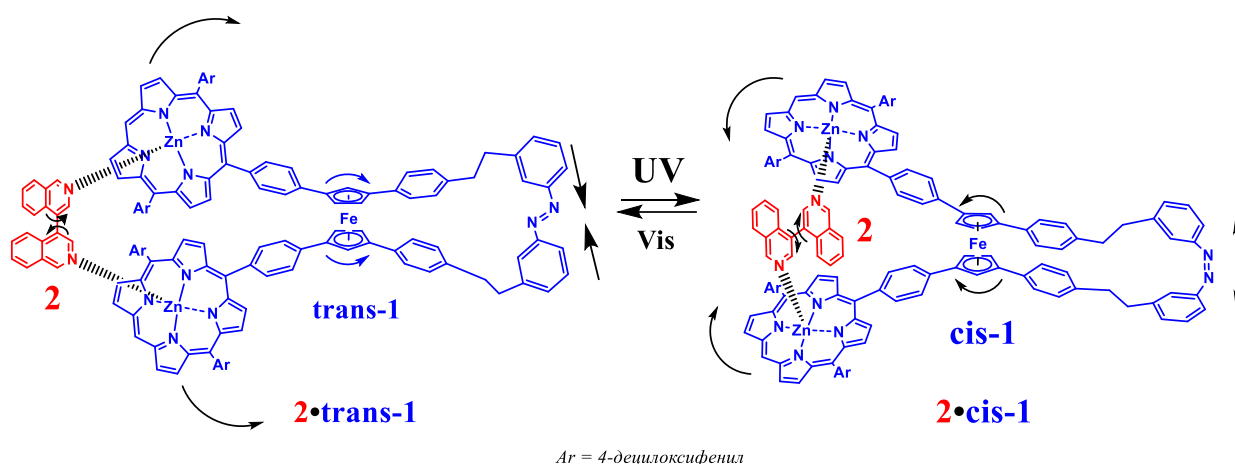


Рисунок 17. Молекулярный механизм на основе ферроценсодержащего порфирина, управляемый светом [14]

Молекулярные сенсоры и хемосенсоры. Описано использование ферроценилпорфиринов в качестве хемосенсоров для распознавания анионов. Анализируемый анион взаимодействует электростатически с ферроцениламмониевой группой и координируется центральным ионом металла порфирина, в результате чего происходит изменение в молекуле – сенсоре, которое фиксируется физико-химическими методами. [15]

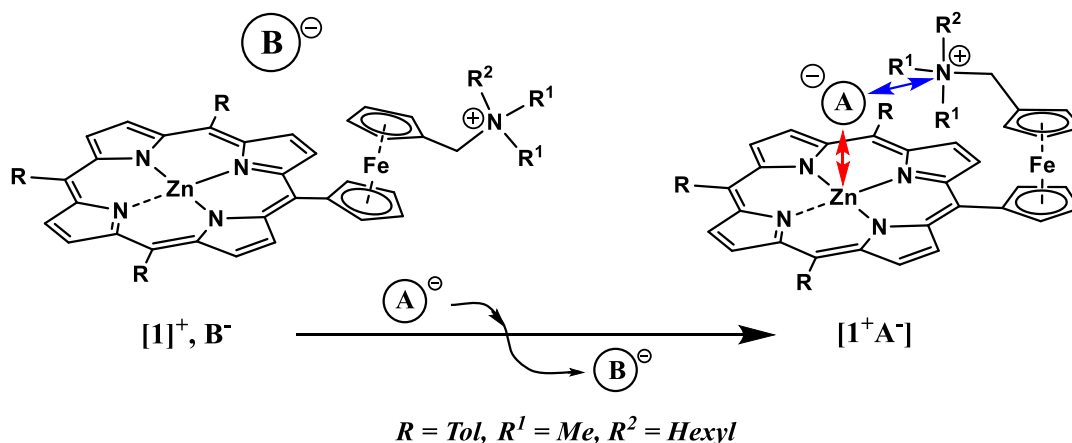


Рисунок 18. Молекулярные сенсоры и хемосенсоры [15]

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Таким образом, в ходе работы были синтезированы 1-фенил-3-ферроценил-1*H*-пиразол-4-карбальдегид, *мезо*-(1-фенил-3-ферроценил-1*H*-пиразол-4-ил)дипирролилметан и изучены условия синтеза тетраakis(ферроценилпиразолил)порфирина.

Таблица №1 – Выходы порфирина по трем методам

Метод	Время реакции, ч	Выход порфирина, %
По Адлеру	3	21
По Линдсею	20	10
По Линдсею через ферроценилдипирролилметан	25	15

Соотнося выходы, условия и время проведения реакций, можно сказать, что метод Адлера является приоритетным. Он будет использован нами далее для получения тетраakis(ферроценилпиразолил)порфирина в препаративных количествах. В дальнейшем мы планируем получить комплексы синтезированного порфирина с переходными металлами и провести исследования их электрохимических свойств.

5. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fadda A.A., El-Mekawy R.E., El-Shafei A.I. Synthesis, antiviral, cytotoxicity and antitumor evaluations of A₄ type of porphyrin derivatives // J. Porphyr. Phthalocyanines. – 2015. – Vol. 19, No. 6. – P. 753 – 768.
2. Nemykin V.N., Rohde G.T., Barrett C.D., Hadt R.G., Sabin J.R., Reina G., Floris B. Long-Range Electronic Communication in Free-Basemeso-Poly(Ferrocenyl)-Containing Porphyrins // Inorg. Chem. – 2010. – Vol. 49, No. 16. – P. 7497 – 7509.
3. Paitandi R.P., Gupta R.K., Singh R.S., Sharma G., Koch B., Pandey D.S. Interaction of ferrocene appended Ru(II), Rh(III) and Ir(III) dipyrinato complexes with DNA/protein, molecular docking and antitumor activity // Eur. J. Med. Chem. – 2014. – Vol. 84. – P. 17 – 29.
4. Nemykin V.N., Galloni P., Floris B., Barrett C.D., Hadt R.G., Subbotin R. I., Marrani A.G., Zanoni R., Loim N.M. Metal-free and transition-metal tetraferrocenylporphyrins part 1: synthesis, characterization, electronic structure, and conformational flexibility of neutral compounds // Dalton Trans. – 2008. – P. 4233 – 4246.
5. Loim N.M., Abramova N.V., Khaliullin R.Z., Lukashov Yu.S., Vorontsov E.V., Sokolov V.I. Synthesis and spectral properties of mixed meso-metallocenylporphyrins // Rus. Chem. Bull. – 1998. – Vol. 47, No. 5. – P. 1016 – 1020.
6. Tiravia M., Vecchi A., Sabuzi F., Pomarico G., Coletti A., Floris B., Conte V., Galloni P. Synthesis of tetraferrocenylporphyrin and new metal complexes: Searching for reliable synthetic procedures // J. Porphyr. Phthalocyanines. – 2016. – Vol. 20. – P. 421 – 428.

7. Sahoo D., Rath S.P. Iron(III) and copper(II) complexes of trans-bis(ferrocenyl)porphyrin: Effect of metal ions on long-range electronic communication // J. Chem. Sci. – 2015. – Vol. 127, No. 2. – P. 327 – 335.

8. Giuseppe P., Andrea V., Federica M., Olga B., Daniel O.C., Pierluca G., Roberto P. The corrole and ferrocene marriage: 5,10,15-triferrocenylcorrolato Cu // Chem. Commun. – 2014. – Vol. 50, No. 31. – P. 4076 – 4078.

9. Jonathan R., Denise A.R., Mary T.P. Redox Control of meso-Zinc(II) Ferrocenylporphyrin Based Fluorescence Switches // Inorg. Chem. – 2007. – Vol. 46, No. 18. – P. 7247 – 7249.

10. Reza T-M., Raha H., Hassan A., Elmira P., Saeed N. Green synthesis of carbon nanotubes@tetraferrocenylporphyrin/copper nanohybrid and evaluation of its ability as a supercapacitor // J. Organomet. Chem. – 2019. – Vol. 899, No. 120915.

11. Auras B.L., De Lucca M.S., da Silva M.P., Neves A., Cocca L.H.Z., De Boni L., da Silveira C.H., Iglesias B.A. Synthesis, spectroscopic/electrochemical characterization and DNA interaction study of novel ferrocenyl-substituted porphyrins // Appl. Organomet. Chem. – 2018. – Vol. 32, No. 5.

12. Devillers C.H., Milet A., Moutet J.-C., Pecaut J., Royal G., Saint-Aman E., Bucher C. Long-range electronic connection in picket-fence like ferrocene–porphyrin derivatives // Dalton Trans. – 2013. – Vol. 42, No. 4. – P. 1196 – 1209.

13. Sabuzi F., Tiravia M., Vecchi A., Gatto E., Venanzi M., Floris B., Conte V., Galloni P. Deposition of tetraferrocenylporphyrins on ITO surfaces for photocatalytic O₂ activation // Dalton Trans. – 2016. Vol. 45, No. 37. – P. 14745 – 14753.

14. Muraoka T., et al. // Nature. – 2006. - Vol. 440, – P. 512 – 515. Muraoka T., Kinbara K., Aida T. Mechanical twisting of a guest by a photoresponsive host // Nature. – 2006. – Vol. 440, No. 7083. – P. 512–515.

15. Bucher C., Devillers C.H., Moutet J.-C., Royal G., Saint-Aman E. Anion recognition and redox sensing by a metalloporphyrin–ferrocene–alkylammonium conjugate // New J. Chem. – 2004. – Vol. 28, No. 12. – P. 1584 – 1589.

16. Vukicevic. R., Joksovic. M., Ratkovic. Z., Vukicevic. M. Synthesis of 1H-3-Ferrocenyl-1-phenyl-4-substituted Pyrazoles // Synlett. – 2006. – No. 16. – P. 2581 – 2584.

17. Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. The Porphyrin Handbook Volume 1/ Synthesis and Organic Chemistry. – Academic Press. – 2000. – P. 46 – 112.

18. Травень В.Ф. Органическая химия // Лаборатория знаний. – 2020. – Том 2. – 550 с.

19. Реутов О.А. Органическая химия: учебник для вузов // Лаборатория знаний. – 2017. – Том 1. – 570 с.