

Поступило в редакцию: сентябрь 2015

УДК 547.057, 547.7/.8, 547.1'1

## Метод введения фторсодержащих заместителей в структуру порфирина путем нуклеофильного замещения атома фтора в мезо-тетракис(пентафторфенил)порфирине и пентафторбензальдегиде на полифторалифатические спирты

<sup>a</sup>Е.В. Беляева\*, <sup>a</sup>А.Л. Сиган, <sup>b</sup>Я.Э. Дружинина, <sup>a</sup>Н.С. Иконников, <sup>a</sup>Н. Д. Чкаников

<sup>a</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, д. 28  
e-mail: [faftor.belyaeva@mail.ru](mailto:faftor.belyaeva@mail.ru)

<sup>b</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Российская Федерация, 125047, г. Москва, Миусская пл., 9,  
Факс: +7-495 135-5085

**Аннотация:** Рассмотрены варианты получения мезо-тетракис(тетрафторфенил)порфиринов, дополнительно модифицированных полифторалкоксильными заместителями. Один из вариантов сборки макроцикла подразумевает синтез и конденсацию ряда полифторалкоксизамещенных бензальдегидов, полученных путем замещения атомов фтора в пара- и орто-положениях в исходном пентафторбензальдегиде на полифторалифатические спирты. В качестве альтернативного варианта осуществлено прямое замещение атомов фтора в мезо-тетракис(пентафторфенил)порфирине на остатки полифторалифатических спиртов.

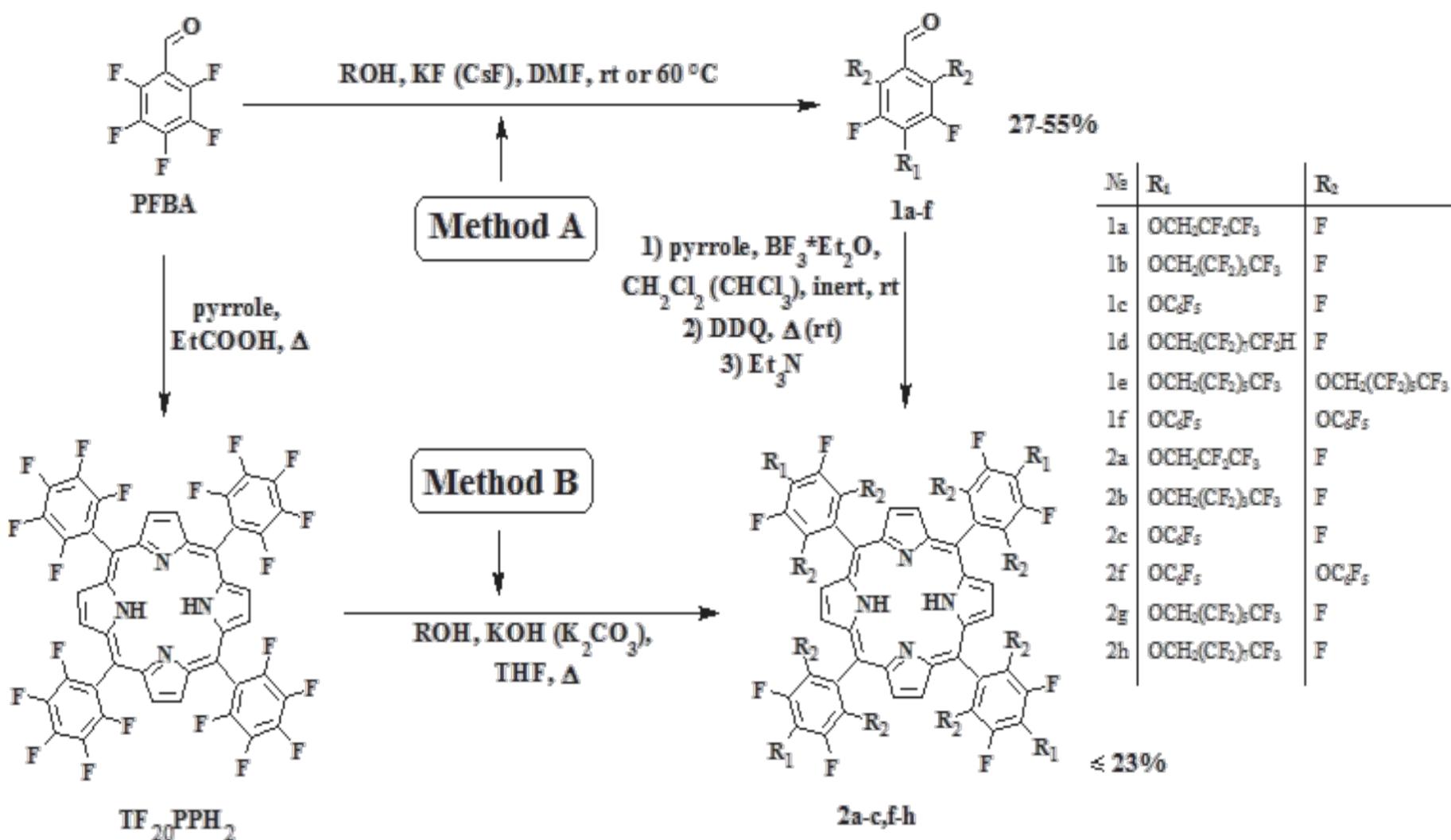
**Ключевые слова:** фторсодержащие порфирины, мезо-тетракис(пентафторфенил)порфирин, полифторалифатические спирты, пентафторбензальдегид, нуклеофильное замещение атома фтора.

Соединения порфиринового ряда играют ключевую роль во многих химических и биохимических процессах, а возможность введения в порфириновый цикл заместителей различной природы существенно расширяет рамки их потенциального применения в различных областях химической технологии в качестве катализаторов, компонентов фотоактивных материалов и лекарственных средств. В последнее время значительное внимание уделяется изучению фторсодержащих порфиринов в связи с

развитием технологии FBS (Fluorous Biphasic System) [1,2], работами над созданием фотоэлектроактивных материалов, дополнительно обладающих гидрофобными характеристиками [3,4] и расширением круга эффективных фотосенсибилизаторов, потенциально применимых в составе препаратов для фотодинамической терапии рака (ФДТ) [5]. Исследования в этих направлениях показали, что растворимость в перфторуглеродных средах и гидрофобность обеспечиваются введением в молекулу порфирина заместителей (не менее 4-х) с длиной перфторалкильной цепи 3-8 атомов углерода [1,2], в то время как на редокс-свойства заметно влияет наличие уже трифторметильных заместителей [6].

На данный момент основными способами получения фторированных порфиринов являются каталитическое алкилирование перфторалкилиодидами или введение фторсодержащих фрагментов путем нуклеофильного замещения [7]. При этом в связи с расширением области применения фторированных порфиринов поиск новых методов их синтеза не утратил своей актуальности. Наш подход к решению этой задачи заключается в использовании полифторалкильных спиртов в реакциях замещения атома/атомов фтора под действием ряда оснований в пентафторбензальдегиде с последующей конденсацией полученных соединений в макроцикл (Метод А) или же аналогичное замещение активированных атомов фтора в ароматических кольцах мезо-тетракис(пентафторфенил)порфирина (Метод Б).

### Альдегид-пиррольная конденсация полифторалкоксизамещенных бензальдегидов (Метод А)



Замещение активированного атома фтора в пара-положении пентафторбензальдегида (PFBA) ранее было продемонстрировано на примере ряда фенолов [8], где для образования соответствующих фенолятов использовались такие специфические основания как фториды калия или цезия. Данная методика была использована нами в качестве базовой для введения в молекулу PFBA остатков полифторсодержащих спиртов, обладающих как и фенолы сравнительно высокой кислотностью (рКа ~12-13). Действительно, было показано, что взаимодействие

**PFBA** с эквимольными количествами различных полифторалифатических спиртов или пентафторфенола приводит к образованию полифторалкокси- и феноксизамещенных бензальдегидов (**1a-d**). Реакции проводились в диметилформамиде при комнатной температуре до полной конверсии исходного альдегида (по данным ТСХ). Следует отметить, что в случае трехкратного избытка соответствующих спиртов в этих условиях замещение атомов фтора в *орто*-положениях **PFBA** не наблюдалось независимо от времени реакции. В то же время возможность образования соответствующих 2,4,6-замещенных бензальдегидов (**1e,f**) с хорошими выходами была продемонстрирована при повышении температуры реакции до 60°C.

Альдегид-пиррольная конденсация полученных полифторфенокси- и алкоксизамещенных бензальдегидов (**1a-c**) проводилась по классическому методу Линдси [9], рекомендуемому для синтеза порфиринов из альдегидов с объемными заместителями. Реакции проводились в дихлорметане при комнатной температуре в присутствии эфирата трехфтористого бора и с использованием DDQ в качестве окислителя. Соответствующие симметричные порфирины (**2a-c**) были получены с хорошими для этого класса соединений выходами (10-20%) и охарактеризованы методами ЯМР- и масс-спектрологии.

Согласно литературным данным наличие у бензальдегидов в 2-м и/или 6-м положении заместителей даже небольшого размера (например метил- или метокси- группы) значительно затрудняет возможность образования порфиринов по упомянутому выше методу. Конденсация *орто*-замещенных бензальдегидов с пирролом с образованием порфирина требует использования сокатализатора (этанол), что было показано на примере мезитилальдегида [10]. Использование этой методики для конденсации альдегида (**1f**) с пирролом привело к получению соответствующего порфирина (**2f**), но выход продукта не превышал 2%. Попытка провести реакцию с альдегидом (**1e**) оказалась безуспешной, что может быть связано с большим объемом заместителей (1,1-Н,Н-перфторгептилокси- по сравнению с пентафторфенокси- группой) или с низкой растворимостью промежуточных соединений в хлороформе, наблюдаемой нами в обоих случаях.

### **Замещение активированных атомов фтора в ароматических кольцах мезо-тетракис(пентафторфенил)порфирина на полифторалкоксильные фрагменты (Метод Б) [11].**

Как уже отмечалось, методом введения полифторалифатических заместителей в молекулу порфирина также может служить взаимодействие мезо-тетракис(пентафторфенил)порфирина (**TF<sub>20</sub>PPH<sub>2</sub>**) с различными фторсодержащими N,S,O-нуклеофилами под действием оснований [7]. В то же время примеров использования в этих реакциях длинноцепочечных полифторалифатических спиртов в литературе известно не было, поэтому мы взяли за основу методику, предложенную для их нефторированных аналогов [12].

Реакции замещения проводились нагреванием **TF<sub>20</sub>PPH<sub>2</sub>** в тетрагидрофуране с полифторалифатическими спиртами в присутствии гидроксида или карбоната калия (см. Схему, Метод Б). Наилучшие результаты были получены при использовании HOCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>F<sub>13</sub> и HOCH<sub>2</sub>C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>, тетразамещенные порфирины (**2g,h**) были выделены с выходами 35% и 47% соответственно. В качестве побочных продуктов данной реакции было отмечено образование моно-, ди- и три-замещенных порфиринов (по данным ЯМР и масс-спектрологии), затрудняющих выделение и очистку тетразамещенного продукта. Проведение реакции со значительным избытком полифторалифатического спирта (на примере HOCH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H) и увеличение времени

реакции не приводило к селективному получению тетра-замещенного порфирина. Однако при этом в реакционных смесях по данным масс-спектрологии наблюдались продукты замещения атомов фтора не только в пара-, но и в орто- или мета-положениях пентафторфенильных фрагментов.

## Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  регистрировали на спектрометрах Bruker AMX-400 и AMX-300 с частотой 400.13 и 376.50 МГц при 20 °С, отнесение сигналов проведено относительно сигнала остаточных протонов растворителя ( $\text{CDCl}_3$ ) и трифторуксусной кислоты (TFA) в качестве внешнего стандарта.

Масс-спектры ESI (1) и APCI (2) регистрировали на тандемном динамическом масс-спектрометре Finnigan LCQ Advantage. Распыляющий и вспомогательный газ азот с потоками 10/0 (1) и 70/10 (2). Температура испарителя 400 °С. (2). Температура трансферного капилляра 150 °С, напряжение поля между иглой и противозлектродом 4.50 (1) и 6.0 kV (2). Образцы в растворе ацетонитрила  $10^{-4}$  моль/литр вводили в ионный источник со шприцевого ввода со скоростью потока ацетонитрила 50 (1) и 350 (2) мкл/мин через инжектор Reodyne с петлей на 5 мкл. Масс-спектры (EI-DIP) регистрировали на масс-спектрометре Finnigan Polaris Q, энергия ионизирующего излучения 70эВ, способ ввода образца - прямой ввод.

Ход реакций контролировали методом ТСХ на пластинках Merck Kieselgel 60 F254. Для колоночной хроматографии использовали силикагель (MN Kieselgel 60) и окись алюминия (нейтральная, 100-200мкм). Элементный анализ был выполнен в лаборатории элементного анализа ИНЭОС РАН.

Реактивы и растворители: Тетрагидрофуран (ТГФ), триэтиламин ( $\text{Et}_3\text{N}$ ) и диметилформамид (ДМФА) осушали по стандартным методикам. Хлороформ и хлористый метилен для синтеза порфиринов осушали над  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{CaH}_2$  соответственно и перегоняли. Пиррол и эфират трехфтористого бора перегоняли перед использованием. Фториды калия и цезия прокаливали и хранили в герметичной таре. Полифторалифатические спирты и пентафторбензальдегид использовались производства фирмы "P&M Invest". Мезо-тетраakis(пентафторфенил)порфирин получали исходя из пентафторбензальдегида и пиррола по литературной методике [13].

### **4-(1,1-Н,Н-Перфторпропил-1-окси)-2,3,5,6-тетрафторбензальдегид (1a)**

К раствору 1,1-Н,Н-перфторпропан-1-ола (3.37 г, 23 ммоль) в ДМФА (40мл) прибавляли пентафторбензальдегид (2.65 г, 20 ммоль) и KF (2.65 г, 50 ммоль), перемешивали при комнатной температуре 5 часов (ход реакции контролировали по ТСХ). В реакционную массу добавляли 70мл диэтилового эфира, промывали насыщенным водным раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (2 x 40мл) и водой (2 x 40 мл). Органическую фазу сушили над  $\text{CaCl}_2$ , после удаления растворителя получали частично кристаллизирующуюся вязкую жидкость желтого цвета. После очистки продукта флеш-хроматографией (окись алюминия, гексан-хлороформ = 1:1) получали 2.77 г жидкости светло-желтого цвета (выход 38%).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 4.78 (т, 2H,  $J=12.08$  Гц,  $\text{OCH}_2$ ), 10.20 (с, 1H,  $\text{CHO}$ ).  $^{19}\text{F}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): -78.85 (с, 2F,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-F}^{\text{орто}}$ ), -68.04 (с, 2F,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-F}^{\text{мета}}$ ), -47.35 (с, 2F,  $\text{CF}_2$ ), -6.34 (с, 3F,  $\text{CF}_3$ ). Вычислено для  $\text{C}_{10}\text{H}_3\text{F}_9\text{O}_2$  (%): C, 36.83; H, 0.93; F, 52.43. Найдено (%): C, 36.48; H, 1.02; F, 52.12.

#### **4-(1,1-Н,Н-перфторпентил-1-окси)-2,3,5,6-тетрафторбензальдегид (1b)**

К раствору 1,1-Н,Н-перфторпентан-1-ола (4.21 г, 17 ммоль) в ДМФА (40мл) прибавляли пентафторбензальдегид (3.00 г, 15 ммоль) и KF (2.05 г, 30 ммоль), перемешивали при комнатной температуре 5 часов (ход реакции контролировали по ТСХ). После охлаждения в реакционную массу добавили 70мл диэтилового эфира, промывали насыщенным водным раствором NH<sub>4</sub>Cl (2 x 40мл) и водой (2 x 40мл). Органическую фазу сушили над CaCl<sub>2</sub>, после удаления растворителя получали частично кристаллизующуюся вязкую жидкость желтого цвета. После очистки продукта флеш-хроматографией (окись алюминия, гексан-хлороформ = 1:1) получали 1.97 г жидкости светло-желтого цвета (выход 27%). <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 4.82 (т, 2H, J = 2.72 Гц, OCH<sub>2</sub>), 10.23 (с, 1H, CHO). <sup>19</sup>F ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): -78.63 (д, 2F, J = 11.00 Гц, C<sub>Ar</sub>-F<sup>орто</sup>), -67.79 (дд, 2F, J<sub>1</sub> = 11.00 Гц, J<sub>2</sub> = 8.25 Гц, C<sub>Ar</sub>-F<sup>мета</sup>), -49.03 (с, 2F, CF<sub>2</sub>), -46.78 (с, 2F, CF<sub>2</sub>), -43.57 (с, 2F, CF<sub>2</sub>), -3.73 (с, 3F, CF<sub>3</sub>). Масс-спектр (EI-DIP), m/z: 477.1 [M+H]<sup>+</sup>, 459.1 [C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CFCHO C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CHF]<sup>+</sup>, 193.2 [M-C<sub>5</sub>F<sub>11</sub>CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 151.2 [CF<sub>3</sub>CFHCF<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

#### **4-(1,1,9-Н,Н,Н-нонил-1-окси)-2,3,5,6-тетрафторбензальдегид (1d)**

К раствору 1,1,9-Н,Н,Н-перфторнонан-1-ола (8.64 г, 20 ммоль) в ДМФА (20мл) прибавляли пентафторбензальдегид (3.92 г, 20 ммоль), KF (2.32 г, 40 ммоль) и перемешивали при комнатной температуре в течение 10 часов (ход реакции контролировали по ТСХ). После охлаждения в реакционную массу добавляли диэтиловый эфир (70мл), промывали насыщенным водным раствором NH<sub>4</sub>Cl (2 x 40мл) и водой (2 x 40мл). Органическую фазу сушили над CaCl<sub>2</sub>, после удаления растворителя получали частично кристаллизующуюся вязкую жидкость желтого цвета. После очистки продукта флеш-хроматографией (силикагель, элюент - этилацетат) получали 6.72 г твердого вещества бледно-желтого цвета (выход 55%). ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 4.82 (т, 2H, J<sub>1</sub> = 12.72 Гц, J<sub>2</sub> = 12.47 Гц, OCH<sub>2</sub>), 6.08 (тт, 1H, J<sub>1</sub> = 51.84 Гц, J<sub>2</sub> = 5.14 Гц, CF<sub>2</sub>H), 10.27 (с, 1H, CHO). ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): -78.03 (дд, 2F, J<sub>1</sub> = 11.97 Гц, J<sub>2</sub> = 8.98 Гц, C<sub>Ar</sub>-F<sup>орто</sup>), -67.10 (дд, 2F, J = 8.98 Гц, C<sub>Ar</sub>-F<sup>мета</sup>), -59.34 (с, 2F, CF<sub>2</sub>), -51.63 (с, 2F, CF<sub>2</sub>), -45.64 (с, 2F, CF<sub>2</sub>), -45.44 (с, 2F, CF<sub>2</sub>), -44.29 (с, 6F, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -42.92 (с, 2F, CF<sub>2</sub>). Масс-спектр (EI-DIP), m/z: 608.3 [M]<sup>+</sup>, 193.2 [M-HCF<sub>2</sub>C<sub>7</sub>F<sub>14</sub>CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

#### **4-(пентафторфенилокси)-2,3,5,6-тетрафторбензальдегид (1с)**

К раствору пентафторфенола (1.84 г, 10 ммоль) в ДМФА (10мл) прибавляли пентафторбензальдегид (1.96 г, 10 ммоль) и CsF (2.84 г, 20 ммоль) и перемешивали смесь при комнатной температуре в течение 2-х часов. Реакционную массу поместили в воду, экстрагировали этилацетатом, органическую фазу сушили над CaCl<sub>2</sub>, после удаления растворителя получали частично кристаллизующееся масло желтого цвета. После перекристаллизации полученного продукта из диэтилового эфира получено 1.81 г твердого вещества бледно-желтого цвета (выход 50%). ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 10.28 (с, 1H, CHO). ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): -83.26 (т, 2F, J = 20.53 Гц, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>O (мета-F)), -80.13 (т, 1F, J = 21.80 Гц, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>O (пара-F)), -78.12 (д, 2F, J = 10.90 Гц, C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CHO (мета-F)), -77.89 (д, 2F, J = 19.62 Гц, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>O (орто-F)), -66.52 (дд, 2F, J<sub>1</sub> = 10.90 Гц, J<sub>2</sub> = 8.72 Гц, C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CHO (орто-F)). Вычислено для C<sub>13</sub>HF<sub>9</sub>O<sub>2</sub> (%): C, 43.36; H, 0.28. Найдено (%): C, 43.25; H, 0.28.

#### **2,4,6-три(1,1-Н,Н-перфторгептил-1-окси)-3,5-дифторбензальдегид (1e)**

К раствору 1,1-Н-перфторгептан-1-ола (11.55 г, 33 ммоль) в сухом ДМФА (15мл) прибавляли пентафторбензальдегид (1.96 г, 10 ммоль) и KF (3.83 г, 66 ммоль) при интенсивном перемешивании. Реакционную смесь нагревали до 60°C и выдерживали при такой температуре 124 часа (ход реакции контролировали по ТСХ). После охлаждения в реакционную массу добавили 50 мл диэтилового эфира, промывали насыщенным водным раствором NH<sub>4</sub>Cl (2 x 30мл) и водой (2 x 20мл). Органическую фазу сушили над CaCl<sub>2</sub>, после удаления растворителя получили частично кристаллизующееся масло желтого цвета. После перекристаллизации полученного продукта из дихлорметана получили 5.01 г твердого вещества бледно-желтого цвета (выход 42%). ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 10.32 (с, 1H, CHO). ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): -69.64 (с, 2F, C<sub>Ar</sub>-F<sup>мета</sup>); -48.62 (с, 6F, CF<sub>2</sub>); -45.65 (с, 6F, CF<sub>2</sub>); -45.26 (с, 6F, CF<sub>2</sub>); -44.56 (с, 6F, CF<sub>2</sub>); -43.07 (с, 6F, CF<sub>2</sub>); -3.29 (м, 9F, CF<sub>3</sub>).

### **2,4,6-три(пентафторфенилокси)-3,5-дифторбензальдегид (1f)**

К раствору пентафторфенола (6.07 г, 33 ммоль) в сухом ДМФА (15мл) прибавляли пентафторбензальдегид (1.96 г, 10 ммоль) и KF (3.83 г, 66 ммоль) при интенсивном перемешивании. Реакционную смесь нагревали до 60°C и выдерживали при этой температуре 60 часов. Реакционную массу охлаждали, добавили 50мл диэтилового эфира, промыли насыщенным водным раствором NH<sub>4</sub>Cl (2 x 30мл) и водой (2 x 20мл). Органическую фазу сушили над CaCl<sub>2</sub>, после удаления растворителя получили частично кристаллизующееся масло желтого цвета. После перекристаллизации полученного продукта из дихлорметана 1.88 г твердого вещества бледно-желтого цвета (выход 27%). ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 10.48 (с, 1H, CHO). ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): -83.06 (т, 4F, J<sub>1</sub> = 21.36 Гц, J<sub>2</sub> = 18.31 Гц, орто-OC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>(пара-F)); -79.64 (т, 1F, J<sub>1</sub> = 21.36 Гц, J<sub>2</sub> = 24.41 Гц, пара-OC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>(пара-F)); -78.56 (д, 4F, J<sub>1</sub> = 18.31 Гц, орто-OC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>(орто-F)); -77.70 (д, 2F, J<sub>1</sub> = 18.31 Гц, пара-OC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>(орто-F)); -69.53 (с, 2F, C<sub>6</sub>F<sub>2</sub>CHO(мета-F)). Масс-спектр (EI-DIP), m/z: 520.0 [M-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 167.2 [C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>]<sup>+</sup>.

### **мезо-тетракис(4-(2,2,3,3,3-пентафторпропил-1-окси)-2,3,5,6-тетрафторфенил)порфирин (2a)**

В раствор **1a** (1.2 г, 3.7 ммоль) и пиррола (0.25 г, 3.7 ммоль) в сухом дихлорметане (400 мл) пропускали аргон в течение 30 минут при перемешивании. Затем добавляли BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O (0.14 мл, 1.1 ммоль) и перемешивали 21 час при комнатной температуре, добавляли DDQ (0.92 г, 4.07 ммоль) и кипятили 2 часа. После добавления Et<sub>3</sub>N (0.2 мл) растворитель удаляли, твердый остаток промывали холодным метанолом до бесцветного раствора. Полученный продукт очищали в 2 этапа: 1) флеш-хроматография (силикагель, хлористый метилен), 2) колоночная хроматография (силикагель, гексан - хлороформ = 1:1). Получено 0.32 г порошка фиолетового цвета (выход 23%). ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): -2.89 (с, 2H, NH); 5.02 (т, 8H, J = 12.08 Гц), 8.96 (с, 8H, Pyr-H). ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): -78.55 (м, 8F, C<sub>Ar</sub>-F<sup>орто</sup>); -59.44 (м, 8F, C<sub>Ar</sub>-F<sup>мета</sup>); -46.55 (с, 8F, CF<sub>2</sub>); -5.52 (с, 12F, CF<sub>3</sub>). Масс-спектр (APCI), m/z: 1495.8 [M+H]<sup>+</sup>.

### **мезо-тетракис(4-(1,1-Н,Н-перфторпентил-1-окси)-2,3,5,6-тетрафторфенил)порфирин (2b)**

В раствор **1b** (1.97 г, 4.43 ммоль) и пиррола (0.29 г, 4.43 ммоль) в сухом дихлорметане (500мл) пропускали аргон в течение 30 минут при перемешивании. Затем добавляли BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O (0.17 мл, 1.33 ммоль) и перемешивали 21 час при комнатной температуре, добавляли DDQ (1.11 г, 4.87 ммоль) и кипятили 2 часа. После

добавления Et<sub>3</sub>N (0.24мл) растворитель удаляли, твердый остаток промывали холодным метанолом до бесцветного раствора. Полученный продукт очищали в 2 этапа: 1) флеш-хроматография (силикагель, хлористый метилен), 2) колоночная хроматография (силикагель, гексан - хлороформ=1:1). Получено 0.23 г порошка фиолетового цвета (выход 21%). ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): -2.89 (с, 2H, NH); 5.07 (т, 8H, J = 12.87 Гц), 8.94 (с, 8H, Pyr-H). ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): -78.51 (м, 8F, C<sub>Ar</sub>-F<sup>орто</sup>); -59.44 (м, 8F, C<sub>Ar</sub>-F<sup>мета</sup>); -48.45 (с, 8F, CF<sub>2</sub>), -46.20 (с, 8F, CF<sub>2</sub>); -42.93 (с, 8F, CF<sub>2</sub>), -3.04 (с, 12F, CF<sub>3</sub>). Масс-спектр (APCI), m/z: 1895.4 [M+H]<sup>+</sup>.

### **мезо-тетракис(2,3,5,6-тетрафтор-4-(пентафторфенилокси)фенил)порфирин (2с)**

В раствор **1с** (0.72 г, 2 ммоль) и пиррола (0.18 г, 2,7 ммоль) в сухом дихлорметане (200мл) пропускали аргон в течение 30 минут при перемешивании. Затем добавили BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O (0.1 мл, 0.8 ммоль) и перемешивали 20 часов при комнатной температуре, добавляли DDQ (0,61 г, 2,7 ммоль) и кипятили 2 часа. После охлаждения растворитель удаляли, полученный продукт очищали колоночной хроматографией (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, петролейный эфир - хлороформ = 6:1), продукт дополнительно промывали холодным метанолом. Получено 150мг порошка фиолетово-коричневого цвета (выход 18%). ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): -2.88 (с, 2H, NH); 8.96 (с, 8H, Pyr-H). ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): -83.37 (т, 8F, J = 20.65 Гц, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>O (мета-F)); -80.95 (т, 4F, J<sub>1</sub> = 22.95 Гц, J<sub>2</sub> = 20.65 Гц, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>O (пара-F)); -78.66 (д, 8F, J = 18.36 Гц, C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-Porph (мета-F)); -78.07 (д, 8F, J = 18.36 Гц, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>O (орто-F)); -58.80 (д, 8F, J = 13.77 Гц, C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-Porph (орто-F)). Вычислено для C<sub>68</sub>H<sub>10</sub>F<sub>36</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (%): C, 50.08; H, 0.62; N, 3.44; F, 41.94. Найдено (%): C, 50.11; H, 0.49; N, 3.34; F, 41.65.

### **мезо-тетракис(3,5-дифтор-2,4,6-три(пентафторфенилокси)фенил)порфирин (2f)**

В раствор **1f** (0.68 г, 1 ммоль) и пиррола (0.06 г, 1 ммоль) в сухом хлороформе (100мл) с добавкой этанола (0.8 об. %) пропускали аргон в течение 30 минут при перемешивании. Затем добавляли BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O (0.05 мл, 0.4 ммоль) и перемешивали 8 часов при комнатной температуре, добавляли DDQ (0.23 г, 1 ммоль) и перемешивали 1.5 часа. После добавления Et<sub>3</sub>N (0.05 мл) растворитель удаляли, твердый остаток промывали холодным метанолом до бесцветного раствора. Полученный продукт очищали в 2 этапа: 1) флеш-хроматография (силикагель, хлороформ), 2) колоночная хроматография (силикагель, гексан - хлороформ = 5:1). Получено 10мг порошка фиолетового цвета (выход 1%). ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): -3.44 (с, 2H, NH); 9.01 (с, 8H, Pyr-H). ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): -85.65 (т, 16F, J<sub>1</sub> = 18.31 Гц, J<sub>2</sub> = 21.36 Гц, орто-OC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>(мета-F)); -84.49 (т, 8F, J<sub>1</sub> = 21.36 Гц, J<sub>2</sub> = 18.31 Гц, пара-OC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>(мета-F)); -83.27 (т, 8F, J<sub>1</sub> = 18.31 Гц, орто-OC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>(пара-F)); -81.14 (т, 4F, J = 21.36 Гц, пара-OC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>(пара-F)); -79.80 (д, 16F, J = 18.31 Гц, орто-OC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>(орто-F)), -78.55 (д, 8F, J = 21.36 Гц, пара-OC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>(орто-F)); -71.09 (с, 8F, C<sub>6</sub>F<sub>2</sub>-Porph (мета-F)).

### **мезо-тетракис(2,3,5,6-тетрафтор-4-(1,1-Н,Н-перфторгептил-1-окси)фенил)порфирин (2g)**

К раствору мезо-тетракис(пентафторфенил)порфирина (0.5 г, 0.51 ммоль) и 1,1-Н,Н-перфторгептанола-1 (2.16 г, 6.2 ммоль) в ТГФ (200 мл) прибавляли КОН (2.86 г, 51 ммоль) и кипятили в инертной атмосфере 4 часа. Упарили растворитель, остаток поместили в воду, экстрагировали диэтиловым эфиром. Органическую фазу

промывали насыщенным водным раствором  $\text{NaHCO}_3$  (2 x 40мл) и сушили над  $\text{CaCl}_2$ , После удаления растворителя полученную массу очищали колоночной хроматографией (силикагель, хлороформ). Получено 0.55 г порошка фиолетового цвета (выход 47%). ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): -2.86 (с, 2H, NH), 5.11 (т, 8H,  $J_1 = 12.79$  Гц,  $J_2 = 12.56$  Гц,  $\text{OCH}_2$ ), 8.97 (с, 8H, Pyr-H). ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): -78.48 (м, 8F,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-F}^{\text{орто}}$ ), -59.44 (дд, 8F,  $J_1 = 13.79$  Гц,  $J_2 = 8.19$  Гц,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-F}^{\text{мета}}$ ), -48.38 (м, 8F,  $\text{CF}_2$ ), -45.14 (м, 8F,  $\text{CF}_2$ ), -44.33 (м, 8F,  $\text{CF}_2$ ), -42.73 (м, 8F,  $\text{CF}_2$ ), -2.98 (т, 12F,  $J = 9.05$  Гц,  $\text{CF}_3$ ). Вычислено для  $\text{C}_{72}\text{H}_{18}\text{F}_{68}\text{N}_4\text{O}_4$  (%): C, 35.00; H, 0.43; N, 2.00; F, 56.50. Найдено (%): C, 37.68; H, 0.79; N, 2.44; F, 56.30.

### **мезо-тетракис(2,3,5,6-тетрафтор-4-(1,1-Н,Н-перфторнонил-1-окси)фенил)порфирин (2h)**

В раствор мезо-тетракис-(пентафторфенил)порфирина (0.1 г, 0.1 ммоль) в ТГФ (50мл) поместили 1,1-Н,Н-перфторнонанол-1 (1.2 г, 0.54 ммоль) и карбонат калия (1.38 г, 10 ммоль) и кипятили в инертной атмосфере 12 час, контролировали ход реакции по ТСХ (силикагель, гексан - хлороформ = 1:1). Из охлажденной реакционной смеси растворитель удалили, остаток поместили в воду, экстрагировали диэтиловым эфиром. Органическую фазу промывали насыщенным водным раствором  $\text{NaHCO}_3$ , после осушки над  $\text{CaCl}_2$  растворитель удалили. Полученный остаток очищали флеш-хроматографией (окись алюминия, гексан - хлороформ = 1:1), затем колоночной хроматографией (окись алюминия, градиентное элюирование гексан - хлороформ). Получено 95 мг порошка фиолетового цвета (выход 35%).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): -2.89 (с, 2H, NH), 5.06 (т, 8H,  $J = 12.72$  Гц,  $\text{OCH}_2$ ), 8.94 (с, 8H, Pyr-H),.  $^{19}\text{F}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): -78.47 (м, 8F,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-F}^{\text{орто}}$ ), -59.43 (м, 8F,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-F}^{\text{мета}}$ ), -48.34 (с, 8F,  $\text{CF}_2$ ), -45.17 (с, 8F,  $\text{CF}_2$ ), -44.92 (с, 8F,  $\text{CF}_2$ ), -44.07 (с, 24F,  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ ), -42.65 (с, 8F,  $\text{CF}_2$ ), -3.00 (с, 12F,  $\text{CF}_3$ ). Масс-спектр (APCI),  $m/z$ : 1834.6  $[\text{M}+\text{H}-2\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2]^+$ .

### **Список литературы**

1. DiMagno, S. G.; Dussault, P. H.; Schultz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5312–5313.
2. Pozzi, G.; Colombani, I.; Miglioli, M.; Montanari, F.; Quici, S. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 6145–6162.
3. Nakahara, H.; Liang, W.; Fukuda, K.; Wang, L.; Wada, T.; Sasabe, H. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *208*, 14–22.
4. Sun, H.; Smirnov, V. V.; DiMagno, S. G. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6032–6040.
5. Grancho, J. C. P.; Pereira, M. M.; Miguel, M. D. G.; Gonsalves, A. M. R.; Burrows, H. D. *Photochem. Photobiol.* **2002**, *75*, 249–256.
6. Goll, J. G.; Moore, K. T.; Ghosh, A.; Therien, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8344–8354.
7. Yi, W. Bin; Ma, J. J.; Jiang, L. Q.; Cai, C.; Zhang, W. *J. Fluor. Chem.* **2014**, *157*, 84–105.
8. Gryko, D.; Wyrostek, D.; Nowak-Król, A.; Abramczyk, K.; Rogacki, M. *Synthesis (Stuttg.)* **2008**, *2008*, 4028–4032.
9. Lindsey, J. S.; Schreiman, I. C.; Hsu, H. C.; Kearney, P. C.; Marguerettaz, A. M. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827–836.
10. Lindsey, J.; Wagner, R. *J. Org. Chem.* **1989**, 828–836.
11. Предварительные результаты данного исследования опубликованы в трудах - X. *German-Russian-Ukrainian Symposium on Fluorine Chemistry*, Berlin, November 26-28, **2014**, P.19 (Belyaeva, E.; Sigan, A.; Gervits, L.; Chkanikov N.). Впоследствии оказалось, что одновременно с нами данный подход исследовался в работе

немецких авторов - Golf, H. R.; Reissig, H.-U.; Wiehe, A. *European J. Org. Chem.* **2015**, *2015*, 1548–1568., которые рассмотрели взаимодействие **TF<sub>20</sub>PPH<sub>2</sub>** с несколькими фторалифатическими спиртами.

12. Figueira, A. C. B.; de Oliveira, K. T.; Serra, O. A. *Dye. Pigment.* **2011**, *91*, 383–388.
13. Hyun, M. Y.; Jo, Y. D.; Lee, J. H.; Lee, H. G.; Park, H. M.; Hwang, I. H.; Kim, K. B.; Lee, S. J.; Kim, C. *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19*, 1810.

*Статья рекомендована к публикации членом редколлегии д.х.н. проф. Н.Д. Чканиковым*