

PRACA  
DOKTORSKA



Agnieszka Nowak-Król

PRACA DOKTORSKA

---

**Synteza ciekłych porfiryn i koroli o wysokim przekroju  
czynnym na absorpcję dwufotonową**

---

A-21-6  
K-C-125  
K-C-124  
K-g-180

Praca przedstawiona Radzie Naukowej  
Instytutu Chemii Organicznej  
Polskiej Akademii Nauk celem uzyskania  
stopnia doktora nauk chemicznych

Promotor:

Prof. dr hab. Daniel T. Gryko

*Król*

Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

**O-B.346/13**



90000000185724

Warszawa 2013

<https://rcin.org.pl>



B. Org. 346/13

*W tym miejscu pragnę podziękować wszystkim, którzy przyczynili się do powstania niniejszej pracy.*

*Pragnę podziękować losowi za to, że postawił na mojej drodze Profesora Daniela Gryko, a Profesorowi Danielowi Gryko dziękuję za życzliwość, cierpliwość i nieocenioną pomoc nie tylko w trakcie realizacji niniejszej pracy, ale także w życiu osobistym. To była prawdziwa przyjemność uczestniczyć w pracach Zespołu X kierowanego przez Profesora.*

*Dziękuję prof. Dorocie Gryko za wprowadzenie mnie w tajniki chemii porfiryn i cenne rady.*

*Dr Beacie Koszarnej dziękuję za wprowadzenie mnie do tematu porfirynoidów o rozszerzonym chromoforze.*

*Przyjaciółom: Anicie, Markowi, Żeni, Maćkowi, Dominikowi, Kamilasowi oraz Mareczkowi dziękuję za wspaniałe chwile, wspólne śpiewy i seanse szachowe, za wsparcie i empatię (z pominięciem Żeni), a Żeni z osobna za cierpliwość.*

*Mariuszowi Tasiorowi dziękuję za dzielenie trudów laboratoryjnych i długie rozmowy.*

*Szczególne podziękowania składam wyjątkowej osobie, dr Rafałowi Losce o nieograniczonej cierpliwości i dobroci. Dziękuję mu za pomoc w trudnych dla mnie momentach. Jest prawdziwą OLR.*

*Pragnę również podziękować rodzinie, a zwłaszcza synkowi, za wsparcie i cierpliwość.*

*Składam serdeczne podziękowania  
prof. Ewie Góreckiej, dr. Damianowi Pocieszce,  
mgr. Jerzemu Romiszewskiemu oraz dr. Mirosławowi Salamończykowi  
za cenne dyskusje, pomoc i życzliwość.*

Część doświadczalna niniejszej pracy powstała w Instytucie Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk w latach 2008-2012. Badania były finansowane ze środków projektu: Ventures/2009-4/6 pt. „Blokery optyczne oparte na porfirynach i korolach o rozbudowanym chromoforze” realizowanego w ramach programu „VENTURES” Fundacji na rzecz Nauki Polskiej (Ventures/2009-4/6).

UNIA EUROPEJSKA  
EUROPEJSKI FUNDUSZ  
ROZWOJU REGIONALNEGO



INNOWACYJNA  
GOSPODARKA  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



oraz grantu Narodowego Centrum Nauki pt. „Wydajna synteza enancjomerycznie czystych *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porfiryn i biokatalityczny rozdział alkoholi pierwszorzędowych” (UMO-2011/01/N/ST5/05633).

### Wyniki niniejszej pracy zostały częściowo zawarte w publikacjach:

- ✓ Nowak-Król, A.; Gryko, D.; Gryko, D. T., 'meso-Substituted liquid porphyrins' *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 904-909 (cover article).
- ✓ Nowak-Król, A.; Koszarna, B.; Yoo; S. Y.; Chromiński, J.; Węclawski, M. K.; Lee, C.-H.; Gryko, D. T., 'Synthesis of *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porphyrins bearing phenylethynyl substituents', *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2627-2634.
- ✓ Koszelewski, D.; Nowak-Król, A.; Gryko, D. T., 'Selective Cycloaddition of Tetracyanoethene (TCNE) and 7,7,8,8-Tetracyano-*p*-quinodimethane (TCNQ) to Afford meso-Substituted Phenylethynyl Porphyrins' *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 1887-1894.
- ✓ Nowak-Król, A.; Wilson, C. J.; Drobizhev, M.; Kondratuk, D. V.; Rebane, A.; Anderson, H. L.; Gryko, D. T., 'Amplified two-photon absorption in *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porphyrins bearing nitrophenylethynyl substituent' *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 3966-3972.
- ✓ Koszelewski, D.; Nowak-Król, A.; Drobizhev, M.; Wilson, C. J.; Haley, J. E.; Cooper, T. M.; Romiszewski, J.; Górecka, E.; Anderson, H. L.; Rebane, A.; Gryko, D. T., 'Synthesis and linear and nonlinear optical properties of low-melting  $\pi$ -extended porphyrins' *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 2044-2053.

### oraz przedstawione na konferencjach w postaci prezentacji posterowych:

- ✓ 1-6 VII 2012 Seventh International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-7) 'Liquid  $\pi$ -expanded porphyrins: synthesis, non-linear properties, and thermal behavior' (poster), 'Non-scrambling synthesis of *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-phenylethynylporphyrins' (poster), Jeju, Korea Południowa
- ✓ 11-13 III 2012 International Symposium on Electronic/Optic Functional Molecules (ISEOFM), 'Straightforward synthesis, photophysical and optical limiting properties of  $\pi$ -expanded porphyrins' (poster), Szanghaj, Chiny
- ✓ 1-6 VIII 2010 The 18<sup>th</sup> International Conference on Organic Synthesis, 'Substituted porphyrins: no longer just a solid' (poster), Bergen, Norwegia

a także na spotkaniu z przedstawicielami The European Office of Aerospace Research & Development (EOARD), Londyn, 2012.

## Spis treści

1. Założenia i cel pracy .....	1
2. $\pi$ -Rozszerzone porfiryny posiadające egzocykliczne wiązania potrójne – synteza, reaktywność i właściwości optyczne.....	5
2.1. Wstęp .....	6
2.2. Synteza $\pi$ -rozszerzonych porfiryn posiadających wiązania potrójne C-C .....	7
2.2.1. Porfiryny posiadające ugrupowania etynylowe przyłączone w pozycjach <i>mezo</i> .....	7
2.2.1.1. Porfiryny z jednym wiązaniem potrójnym C-C .....	7
2.2.1.2. Porfiryny z dwoma potrójnymi wiązaniami C-C .....	16
2.2.1.3. Porfiryny posiadające trzy wiązania potrójne C-C: A <sub>3</sub> B-porfiryny .....	25
2.2.1.4. Porfiryny posiadające cztery wiązania potrójne C-C .....	27
2.2.2. Porfiryny posiadające ugrupowania etynylowe przyłączone w pozycjach $\beta$ .....	34
2.2.2.1. Porfiryny posiadające jedno wiązanie potrójne.....	34
2.2.2.2. Porfiryny posiadające dwa podstawniki $\beta$ -etynowe.....	38
2.2.2.3. Porfiryny posiadające cztery wiązania potrójne w pozycjach $\beta$ .....	40
2.2.2.4. Porfiryny posiadające więcej niż cztery wiązania potrójne w pozycjach $\beta$ .....	41
2.3. Reaktywność porfiryn posiadających wiązania potrójne C-C.....	42
2.4. Właściwości optyczne .....	70
2.4.1. Absorpcja jednofotonowa .....	70
2.4.2. Absorpcja dwufotonowa .....	93
2.5. Zastosowanie .....	104
2.5.1. Wytwarzanie energii elektrycznej na skutek pochłaniania światła: ogniwa słoneczne sensybilizowane barwnikami (ang. <i>Dye-Sensitized Solar Cells</i> , DSSC).....	105
2.5.2. Terapia fotodynamiczna.....	105
2.6. Podsumowanie.....	107
3. Badanie własne.....	109
3.1. Synteza ciekłych porfiryn: wolne zasady .....	109
3.2. Synteza ciekłych porfiryn: kompleksy metali .....	121
3.3. Synteza porfiryn z rozgałęzionymi grupami alkilowymi .....	123
3.4. Synteza <i>trans</i> -A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> -bis(fenylotynylo)porfiryn metodą kondensacji [2+2] aldehydów propargilowych z dipirometanami.....	125
3.4.1. Synteza bloków budulcowych .....	128
3.4.2. Synteza <i>trans</i> -A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> -bis(fenylotynylo)porfiryn w acetonitrylu i toluenie .....	130



3.5. Synteza <i>trans</i> -A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> -porfiryn metodą kondensacji [2+2] w $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorometylobenzenie .....	138
3.6. Synteza <i>trans</i> -A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> -porfiryn posiadających podstawniki fenyloetynylowe w układzie rozpuszczalnik organiczny/woda.....	139
3.7. Synteza <i>trans</i> -A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> -fenyloetynyloporfiryn posiadających grupy alkilowe i glikolowe. Badania strukturalne otrzymanych związków .....	152
3.8. Synteza <i>trans</i> -A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> -tetrakis(fenyloetynylo)porfiryn.....	161
3.9. Synteza <i>trans</i> -A <sub>2</sub> BC-porfiryn z jednym podstawnikiem fenyloetynylowym z bilanu i aldehydu propargilowego .....	164
3.10. Synteza bis-porfiryn .....	168
3.10.1. Synteza bis-porfiryn z łącznikiem 1,4-butadiynodiylowym .....	168
3.10.2. Reakcja bis-porfiryny posiadającej łącznik 1,4-butadiynyłowy z TCNE.....	171
3.10.3. Synteza bis-porfiryny z mostkiem diketopirolopirolowym .....	175
3.11. Rozszerzenie chromoforu w reakcji oksydacyjnego sprzężania aminoporfiryn i eterów porfiryn .....	180
3.12. Synteza koroli z podstawnikami zwiększającymi rozpuszczalność .....	199
3.13. Próby syntezy etynylokoroli.....	204
3.13.1. Kondensacja 5-arylodipirometanów z aldehydami fenylopropargilowymi.....	204
3.13.2. Próba otrzymania etynylokorolu poprzez pośredni <i>trans</i> -A <sub>2</sub> B-korol z podstawnikiem tiadiazolilowym .....	209
3.14. Absorpcja jednofotonowa.....	212
3.15. Absorpcja dwufotonowa.....	215
3.15.1. Wprowadzenie .....	215
3.15.2. Absorpcja dwufotonowa wybranych <i>trans</i> -A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> -bis(fenyloetynylo)porfiryn....	215
3.15.3. Absorpcja dwufotonowa bis-porfiryny z łącznikiem diketopirolopirolowym....	222
3.15.4. Badanie długości życia wybranych porfiryn w stanie trypletowym .....	223
4. Podsumowanie i wnioski.....	226
4. Część eksperymentalna .....	230
4.1. Uwagi ogólne.....	230
4.2. Substraty do syntezy .....	231
4.3. Opis syntezy i charakterystyka otrzymanych związków .....	231
5. Literatura .....	308

## Wykaz skrótów stosowanych w pracy:

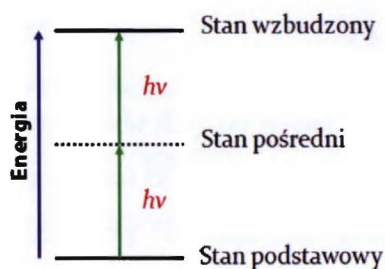
Ac	-	acetyl
acac	-	acetyloaceton
Ar	-	podstawnik arylowy
BAIB	-	[bis(acetoksy)-jodo]benzen
Bn	-	benzyl
BINAP	-	2,2'-bis(difenylofosfino)-1,1'-binaftyl
Bu	-	butyl, jeśli nie zaznaczono inaczej <i>n</i> -butyl
<i>n</i> -Bu	-	<i>n</i> -butyl
<i>t</i> -Bu	-	<i>t</i> -Bu
DDQ	-	2,3-dichloro-5,6-dicyjanobenzochinon
DMAP	-	4- <i>N,N</i> -dimetyloaminopirydyna
DMF	-	dimetyloformamid
DMSO	-	dimetylosulfotlenek
dppf	-	bis(difenylofosfino)propylen
DSC	-	skaningowa kalorymetria różnicowa
$\epsilon$	-	molowy współczynnik absorpcji
Et	-	etyl
LiHMDS	-	heksametylodisilazan litu
Me	-	metyl
MTBE	-	eter metylo- <i>tert</i> -butylowy
NMR	-	magnetyczny rezonans jądrowy
Ph	-	fenyl
PIDA	-	[bis(acetoksy)-jodo]benzen
PIFA	-	PhI(CO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<i>i</i> -Pr	-	<i>izo</i> -propyl
Py	-	pirydyna
TBAHS	-	wodorosiarczan tetrabutylamoniowy

TCNE	-	tetracyjanoetylen
TCNQ	-	tetracyjanochinodimetan
TFA	-	kwask trifluorooctowy
THF	-	tetrahydrofuran
TIPS	-	tri-(izo-propylo)silil
TLC	-	chromatografia cienkowarstwowa
TMS	-	trimetylosilil
Ts	-	tosyl, <i>p</i> -toluenosulfonyl
XRD	-	rentgenografia strukturalna

## 1. Założenia i cel pracy

Wynalezienie laserów w latach 60-tych ubiegłego wieku stanowiło bez wątpienia przełom w nauce, technologii i medycynie. Od tego czasu, w następstwie intensywnego rozwoju techniki, urządzenia te zaczęto powszechnie stosować w procesach technologicznych w przemyśle, medycynie (chirurgia laserowa, lasery biostymulacyjne), nauce, kosmetyce, telekomunikacji (światłowody) oraz technologiach wojskowych (dalmierze, mierniki i systemy naprowadzające cel). Popularne stały się one również w przedmiotach codziennego użytku, takich jak odtwarzacze i nagrywarki CD, czytniki kodów kreskowych czy drukarki laserowe. Warto również wspomnieć o wykorzystaniu światła laserowego podczas rozmaitych projekcji w celu osiągnięcia określonego efektu wizualnego.

Chociaż trudno sobie wyobrazić współczesny świat bez laserów, z łatwością można wskazać negatywny aspekt ich użytkowania. Intensywne promieniowanie laserowe może prowadzić przypadkowo lub też intencjonalnie do poważnych uszkodzeń elementów optycznych, sensorów, a także ludzkich oczu. Stąd bierze się potrzeba opracowania urządzeń, które będą działały jak pewnego rodzaju bufor, osłabiając działanie szkodliwego promieniowania i przepuszczając przez obiekt wiązkę o niższej intensywności, nieszkodliwą dla elementów optycznych. Materiały te oraz skonstruowane z nich urządzenia nazywamy „blokerami optycznymi”. „Blokery optyczne” to urządzenia, w których transmitancja materiału maleje w odpowiedzi na wzrost intensywności wiązki światła padającego.<sup>1,2</sup> Mogą one działać według różnych mechanizmów. Do najczęściej wykorzystywanych efektów nieliniowych w projektowaniu tego typu urządzeń należy absorpcja dwufotonowa (ang. *two-photon absorption*, 2PA, TPA).<sup>3-5</sup> Zjawisko to polega na równoczesnej absorpcji dwóch fotonów, której rezultatem jest przejście cząsteczki ze stanu podstawowego do stanu wzbudzonego (Rys. 1). Ideę tego procesu po raz pierwszy opisała Maria Göppert-Mayer w roku 1931.<sup>6</sup> Trzydzieści lat później, dzięki wynalezieniu lasera, zjawisko to zostało eksperymentalnie zweryfikowane przez Kaisera i Garretta.<sup>7</sup>



Rys. 1

Aby substancja mogła być efektywnym blokerem optycznym, po absorpcji dwufotonowej musi nastąpić efektywne przejście międzysystemowe ( $S_1 \rightarrow T_1$ ), a następnie absorpcja ze stanu trypletowego (ang. *reverse saturable absorption*, RSA).

Efektywne „blokery optyczne” powinny charakteryzować się zarówno wysokim przekrojem czynnym na absorpcję dwufotonową ( $\sigma^{(2)}$ ) w zakresie podczerwonym (ze względu na najczęściej stosowane typy laserów), jak również długim czasem życia w trypletowym stanie wzbudzonym (ze względu na mechanizm RSA). Tymczasem związki charakteryzujące się wysoką wartością  $\sigma^{(2)}$  zazwyczaj posiadają krótki czas życia w stanie trypletowym. Z kolei molekuly, które wykazują długi czas życia w stanie trypletowym, cechują się niską wartością  $\sigma^{(2)}$ . Jedną z niewielu klas związków spełniających wymagania stawiane „blokerom optycznym” opartych na kombinacji obu wymienionych procesów fotofizycznych są porfiryny oraz ich analogi, takie jak ftalocyjaniny.<sup>8</sup>

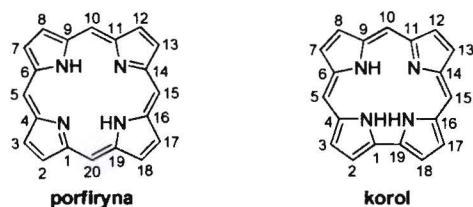
Celem mojej pracy jest zaprojektowanie i otrzymanie cząsteczek z grupy porfiryroidów charakteryzujących się dużym  $\sigma^{(2)}$ . Proste porfiryny wykazują z reguły niską wartość  $\sigma^{(2)}$  (1-10 GM).<sup>9</sup> Może być ona jednak znacznie zwiększona poprzez modyfikację struktury elektronowej tych makrocykli. Należy jednocześnie podkreślić, że kluczową kwestią decydującą o przydatności danego związku do konstrukcji urządzeń chroniących przed intensywnym promieniowaniem jest, poza odpowiednią budową ugrupowania chromoforowego, postać fizyczna związku. A mianowicie, substancja aktywna dwufotonowo powinna być zastosowana w bardzo wysokim stężeniu lub jeszcze lepiej w postaci cieczy lub żelu, ponieważ efektywność blokowania zależy nie tylko od właściwości mikroskopowych, ale również od ilości cząsteczek na drodze światła.<sup>10</sup> Tymczasem rozpuszczalność większości związków organicznych aktywnych dwufotonowo, znanych w momencie rozpoczęcia przeze mnie badań, była bardzo niska.

W konsekwencji jednym z moich najważniejszych zadań obejmowało zidentyfikowanie motywów strukturalnych, które pozwoliłyby na otrzymanie porfiryn

ciekłych w temperaturze pokojowej oraz syntezę związków z tej grupy o takiej budowie, która zapewniałaby dużą wartość  $\sigma^{(2)}$ . Planowałam zastosować dwie strategie rozszerzania chromoforu porfiryn. Pierwsza z nich miała polegać na wprowadzeniu wiązań potrójnych C-C sprzężonych z rdzeniem makrocyklu, druga natomiast – na utworzeniu pierścieni skondensowanych na skutek wewnątrzcząsteczkowej reakcji aromatycznego oksydacyjnego sprzężenia aminoporfiryn i eterów porfirynylo-arylowych.

Drugą część swojej pracy planowałam poświęcić syntezie koroli. Związki te stanowią analogi porfiryn, posiadające w miejscu jednego z mostków metinowych bezpośrednie wiązanie pirol-pirol.<sup>11</sup> Badania prowadzone na prostych *mezo*-arylokorolach wykazały, że związki te charakteryzują się wyższą wartością  $\sigma^{(2)}$  niż odpowiednie porfiryny.<sup>12</sup> W świetle tych wyników interesującym wydało się otrzymanie koroli o rozszerzonym układzie wiązań  $\pi$ . Cel ten zamierzałam zrealizować poprzez wprowadzenie do struktury ugrupowań fenyloetynylowych przyłączonych bezpośrednio do rdzenia makrocyklu. Oczekiwałam, że tak zaprojektowane korole będą charakteryzować się wysokim  $\sigma^{(2)}$ .

Struktury porfiryny i koroli wraz z numeracją atomów węgla podałam na Rys. 2.



Rys. 2

Należy jednak podkreślić, że dostępne metody syntetyczne pozwalają na otrzymanie koroli wyposażonych w klasyczne podstawniki aryłowe. Synteza bardziej wyrafinowanych struktur, w tym koroli posiadających ugrupowanie fenyloetynylowe stanowi wyzwanie. Warto zwrócić uwagę, że do tej pory korole o tego typu strukturze nie są znane. Niniejsza praca obejmuje zatem próby rozwiązania licznych problemów syntetycznych, które pojawiły się podczas realizacji postawionych celów.

Reasumując, wyznaczyłam następujące kierunki badawcze mojej pracy doktorskiej:

- znalezienie motywu strukturalnego, który pozwoli otrzymać porfiryny będące cieciami w temperaturze pokojowej
- opracowanie efektywnej metody syntezy aldehydów arylopropargilowych

- c) otrzymanie biblioteki *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-bis(fenylotynylo)porfiryn z przeznaczeniem do badań absorpcji dwufotonowej
- d) synteza *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porfiryn posiadających cztery wiązania potrójne C-C
- e) synteza porfiryn z jednym ugrupowaniem aryloetylowym
- f) synteza bis-porfiryn, w których rdzenie makrocycliczne połączone będą mostkiem butadienowym
- g) aromatyczne oksydatywne sprzężenie porfiryn z podstawnikami aminowymi i fenoksyłowymi w pozycjach *mezo*
- h) synteza A<sub>3</sub>- oraz *trans*-A<sub>2</sub>B-koroli posiadających podstawniki elektronoakceptorowe i elektronodonorowe z długimi łańcuchami alifatycznymi
- i) synteza *trans*-A<sub>2</sub>B-koroli posiadających podstawnik aryloetylowy w pozycji *mezo*-10
- j) zbadanie właściwości optycznych otrzymanych związków (absorpcja jednofotonowa i emisja wybranych związków w zakresie UV/vis)
- k) analiza wyników pomiarów absorpcji dwufotonowej i ustalenie zależności pomiędzy strukturą a wartością przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową

W zamierzeniach moja praca badawcza miała obejmować syntezę porfiryn i koroli, zarówno z aryłowymi podstawnikami, jak również o rozszerzonym układzie wiązań  $\pi$  z wykorzystaniem jednej z dwóch strategii: tworzenia pierścieni skondensowanych lub wprowadzania ugrupowań fenylotyniowych. Zdecydowałam się jednak, że przegląd literaturowy poświęcę grupie związków, którą zajmowałam się najdłużej, tj. etynioporfirynom.

Pragnę również zwrócić uwagę, że równolegle z syntezą porfiryn i koroli prowadzono pomiary metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej (ang. *differential scanning calorimetry*, DSC), których wyniki miały decydujący wpływ na kierunek podjętych przeze mnie prac. Dlatego też wyniki te postanowiłam umieścić bezpośrednio przy opisie syntezy poszczególnych makrocycli. Z drugiej strony, wyniki pomiarów absorpcji jednofotonowej oraz dwufotonowej wraz z ich analizą umieściłam dla przejrzystości pracy w podrozdziałach 3.14 i 3.15.

## **2. $\pi$ -Rozszerzone porfiryny posiadające egzocykliczne wiązania potrójne – synteza, reaktywność i właściwości optyczne**

Odkrycie reakcji Sonogashiry w roku 1975 zmieniło obraz chemii układów poliaromatycznych oraz barwników funkcjonalnych. Ten bezpośredni sposób tworzenia wiązania węgiel-węgiel stał się jednym z ważniejszych narzędzi syntetycznych wykorzystywanych w “modułowej” strategii syntezy złożonych cząsteczek zawierających wiązania potrójne. Dzięki możliwości szybkiego budowania bibliotek związków i względnej prostocie wykonania reakcja ta zyskiwała coraz więcej zwolenników. Temu trendowi poddały się również  $\pi$ -rozszerzone porfiryny, chociaż warto zaznaczyć, że metoda ta, jakkolwiek atrakcyjna, nie jest rozwiązaniem uniwersalnym. Unikalne właściwości optyczne porfiryn udekorowanych wiązaniami potrójnymi C-C, jak również perspektywa zastosowania ich w praktyce, stały się motywacją naukowców do zgłębiania wiedzy na temat tych interesujących cząsteczek, co zaowocowało licznymi publikacjami. Obecnie synteza tego typu porfiryn osiągnęła pewną dojrzałość. Szeroki wachlarz dostępnych metod pozwala otrzymać te cząsteczki w stosunkowo prosty sposób.

Niniejszy przegląd literaturowy opisuje postęp, jaki został poczyniony w tej dziedzinie w ciągu ostatnich trzydziestu lat, koncentrując się na najbardziej praktycznych i użytecznych metodologiach syntetycznych i stanowi krytyczne porównanie rozmaitych strategii opisanych w literaturze. Obszernej charakterystyce zostały poddane przede wszystkim metody wiodące do *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-di(aryloetynylo)porfiryn. Rozszerzenie chromoforu porfiryny przez przyłączenie sprzężonych wiązań potrójnych węgiel-węgiel prowadzi do wyraźnej zmiany właściwości optycznych, zarówno liniowych jak i nieliniowych. Dane zgromadzone w literaturze pozwalają zaobserwować subtelną zależność pomiędzy strukturą drugiego aromatycznego ugrupowania przyłączonego do porfiryny a właściwościami fotofizycznymi otrzymanego barwnika. Z reguły obserwuje się silne batochromowe przesunięcie absorpcji oraz zwiększenie przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową.

Krótko zostanie również omówione zastosowanie tytułowych porfiryn w dziedzinach wykorzystujących ich właściwości fotofizyczne.



## 2.1. Wstęp

Porfiryny są heterocyklicznymi makrocyklami złożonymi z czterech zmodyfikowanych podjednostek pirolowych połączonych za pomocą mostków metinowych ulokowanych pomiędzy pirolowymi atomami węgla  $\alpha$ . Te aromatyczne związki wykazują unikalne właściwości fotofizyczne, elektrochemiczne i supramolekularne. Te cechy, w połączeniu ze stabilnością termiczną, czynią porfiryny atrakcyjnym celem syntetycznym.

Typowe *mezo*-aryloporfiryny znalazły szerokie zastosowanie w wielu obszarach badań, wliczając w to terapię fotodynamiczną (ang. *photodynamic therapy*, PDT),<sup>13,14</sup> katalizę,<sup>15-17</sup> jak również organiczne ogniwa fotowoltaiczne.<sup>18-22</sup> W cząsteczkach tych pierścienie arylowe są prawie prostopadle zwrócone w stosunku do rdzenia porfiryny (60-90°) ze względu na zawadę steryczną pomiędzy tymi podstawnikami a atomami wodoru w pozycjach  $\beta$ . Powoduje to zmniejszenie oddziaływań elektronowych pomiędzy poszczególnymi częściami molekuly, w konsekwencji czego zmiana podstawników na obrzeżach makrocyklu ma jedynie ograniczony wpływ na właściwości porfiryny. Mogą być one jednak w znacznym stopniu efektywnie modyfikowane poprzez wydłużenie sprzężonej ścieżki delokalizacji. Konceptyjnie, istnieje kilka możliwości osiągnięcia tego celu bez ingerowania w konstrukcję rdzenia porfiryny, tj. bez zmiany liczby podjednostek pirolowych i mostków metinowych. Pierwsza koncepcja oparta jest na ulokowaniu co najmniej jednego pierścienia aromatycznego lub heteroaromatycznego bezpośrednio na dwóch sąsiednich pozycjach  $\beta$  tetrapirolowego makrocyklu.<sup>23-27</sup> Inny sposób rozszerzenia układu  $\pi$  wynika z faktu, że porfiryny, jako cząsteczki bogate w elektrony, mogą ulegać między- oraz wewnątrzcząsteczkowym reakcjom aromatycznego oksydatywnego sprzęgania. Postęp i najnowsze osiągnięcia w tej dynamicznie rozwijającej się dziedzinie chemii porfiryn zostały ostatnio opisane w artykule przeglądowym.<sup>28</sup> Komplementarna koncepcja łączy obie wyżej wymienione strategie. W tej strategii powiększenie układu  $\pi$  porfiryny jest osiągnięte poprzez bezpośrednie połączenie sąsiednich podstawników w pozycjach  $\beta$ .<sup>29</sup>

Następny pomysł obejmuje rozszerzenie chromoforu porfiryny poprzez przyłączenie do niej jednostek aromatycznych (w tym porfiryn) za pomocą wiązań potrójnych lub też podwójnych. To podejście było intensywnie badane w ciągu ostatniej dekady, zarówno teoretycznie, jak i praktycznie.

Porfiryny o sprzężonym układzie  $\pi$  rozszerzonym za pomocą wiązań podwójnych można spotkać w przyrodzie. Jednym z najlepiej znanych przykładów jest hem – pigment porfirynewy zawierający żelazo, który występuje w czerwonych krwinkach. Jest on zarówno kofaktorem białka hemoglobiny, jak również grupą prostetyczną mioglobiny.<sup>30</sup> Częsteczka hemu posiada dwa terminalne wiązania podwójne C-C w dwóch pozycjach  $\beta$  rdzenia porfirynewego. Z drugiej strony, wszystkie znane do tej pory porfiryny posiadające ugrupowanie etynyłowe przyłączone bezpośrednio w pozycjach *mezo* lub  $\beta$  są produktem syntezy przeprowadzonej przez człowieka.

W celu uzyskania jeszcze większego sprzężenia układu  $\pi$  korzyści płynące z poszczególnych strategii mogą być zawarte w jednej molekuale. Kombinację rozwiązań, opartych na rozszerzeniu chromoforu poprzez wiązania potrójne oraz na umiejscowieniu pierścieni aromatycznych na atomach węgla  $\beta$  jednostek pirolowych, odnotowano w kilku publikacjach.<sup>31-33</sup> Podobnie, znaczące przesunięcie batochromowe widma absorpcyjnego uzyskano poprzez połączenie dwóch jednostek porfirynewych za pomocą trzech wiązań C-C (*mezo-mezo*,  $\beta$ - $\beta$ ,  $\beta$ - $\beta$ ) i wprowadzenie jednostki aryloetynyłowej w pozycję *mezo* jednego komponentu porfirynewego,<sup>34</sup> lub poprzez połączenie porfirynewy z węglowodorem aromatycznym i sprzęgnięcie z aryloacetylenem.<sup>35</sup>

Szczegóły dotyczące syntezy i właściwości porfiryn posiadających wiązania podwójne C-C w pozycjach *mezo* or  $\beta$  zostały opisane w kilku artykułach przeglądowych i monografiach.<sup>36,37</sup> Niniejszy przegląd literaturowy obejmuje syntezę i reaktywność porfiryn posiadających ugrupowania etynyłowe przyłączone bezpośrednio do rdzenia porfirynewy w pozycjach *mezo* lub  $\beta$ , jak również wybrane właściwości fotofizyczne i istotne przykłady zastosowania tych interesujących cząsteczek.

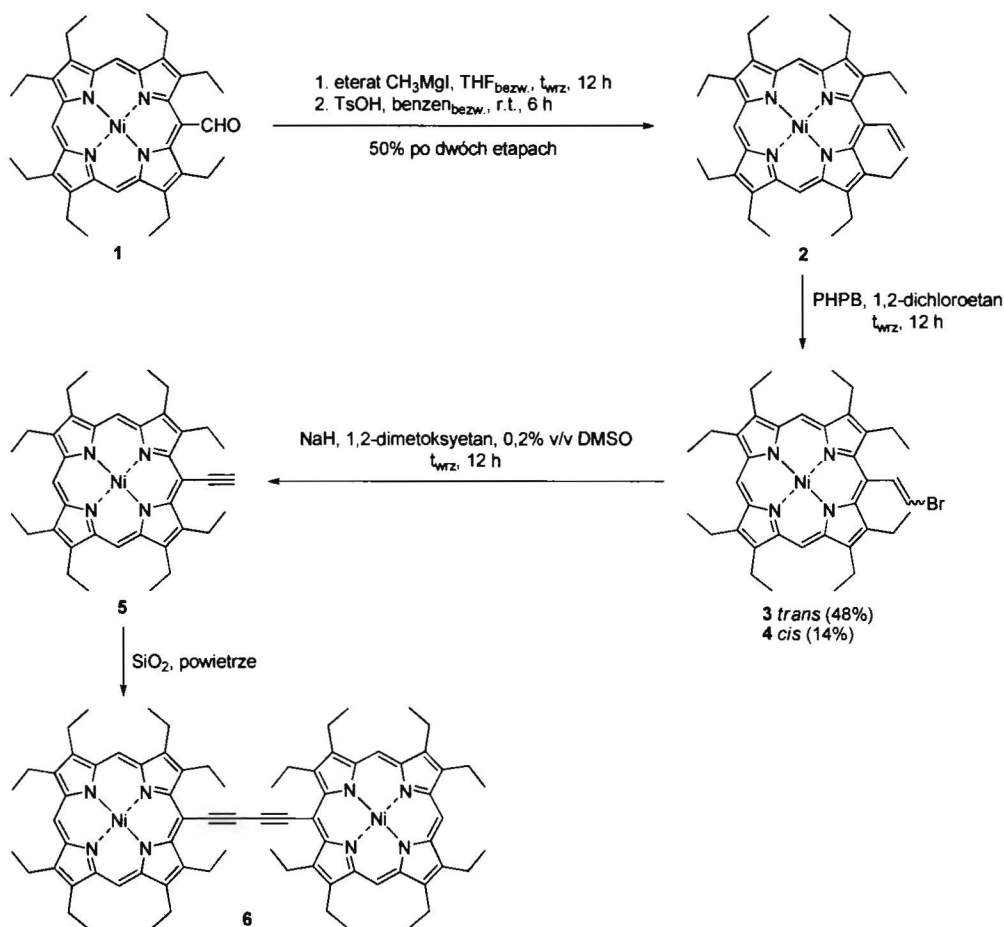
## **2.2. Synteza $\pi$ -rozszerzonych porfiryn posiadających wiązania potrójne C-C**

### **2.2.1. Porfiryny posiadające ugrupowania etynyłowe przyłączone w pozycjach *mezo***

#### **2.2.1.1. Porfiryny z jednym wiązaniem potrójnym C-C**

Pierwsza *mezo*-etynyloporfirynewa została otrzymana w 1978 r. przez Johnsona i współpracowników.<sup>38</sup> Bromowanie *mezo*-winyloporfirynewy **2** (przygotowanej albo w reakcji Wittiga na drodze metylenowania formyloporfirynewy **1**,<sup>39</sup> albo w wyniku addycji związku Grignarda i katalizowanej kwasem eliminacji cząsteczki wody)<sup>38</sup> za pomocą

adduktu  $\text{Py} \cdot \text{HBr} \cdot \text{Br}_2$  (PHPB) pozwoliło otrzymać pochodną *trans*-bromowinyłową **3** jako główny produkt z wydajnością 48%, razem z izomerem *cis* **4** (14%). Następca eliminacja HBr z mieszaniny obydwu diastereoizomerów za pomocą wodoru sodu we wrzącym 1,2-dimetoksyetanem prowadziła do powstania związku **5**, który szybko ulegał utlenieniu podczas chromatografii na silikażelu do zielonej substancji, zidentyfikowanej jako odpowiedni diacetylenowy dimer **6** (Schemat 1).

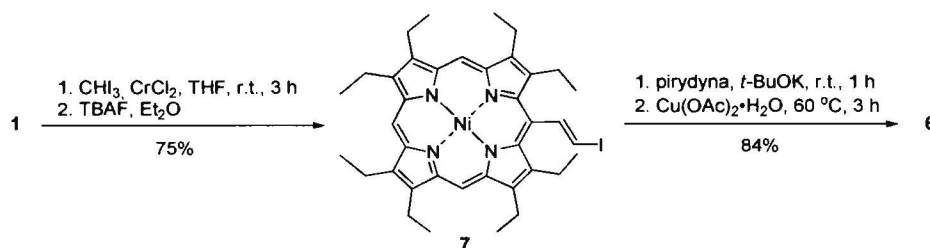


Schemat 1

Zoptymalizowana synteza **5** bazująca na tej koncepcji rozpoczynała się od bromometylenowania w reakcji Wittiga aldehydu **1** zachodzącego z wysoką wydajnością.<sup>40</sup> Dodatkowo, obserwowano jedynie śladowe ilości izomeru *cis*. Następnie dehydrobromowanie wymagało uważnego monitorowania, ponieważ przekroczenie optymalnego czasu reakcji skutkowało powstaniem kilku produktów ubocznych (będących rezultatem reakcji z 1,2-dimetoksyetanem) trudnych do usunięcia od pożądanej porfiryny **5**.

Niestety, w tych warunkach miała również miejsce promowana butylolitem (używanym od generowania ylidu) wymiana metal-halogen. Powstały w wyniku tego

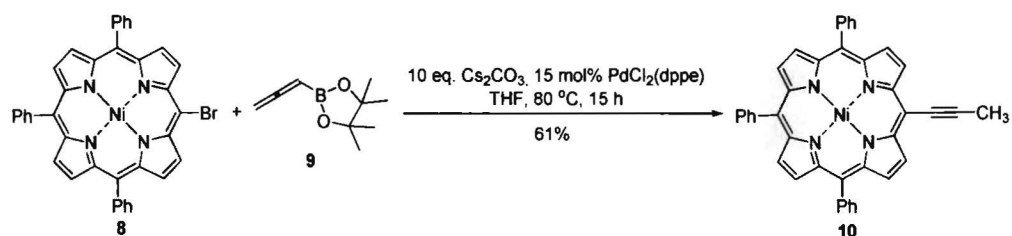
procesu litowany ylid metylenowy, ulegał reakcji z aldehydem **1**, dając związek **2**, którego nie można było efektywnie oddzielić ani od porfiryny **3**, ani od związku **5**. Tej reakcji udało się całkowicie uniknąć, gdy BuLi został zastąpiony słabszą zasadą - *t*-BuOK, a eliminację przeprowadzono w THF w temperaturze  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Porfiryne **5** powstawała z wydajnością 53% bez wykrywalnych zanieczyszczeń pochodzących od **2**.<sup>41</sup> Kolejne znaczące ulepszenie uzyskano poprzez zastosowanie jodoalkenylowania Takai.<sup>42,43</sup> Użycie kombinacji jodoform/chlorek chromu(II) pozwoliło otrzymać jodek *E*-alkenylowy **7** z dużą wydajnością (Schemat 2). Ponadto, dehydrojodowanie i następcze sprzężenie oksydacyjne przeprowadzono w jednym naczyniu, uzyskując porfiryne **6** z znakomitą wydajnością wynoszącą 84%.<sup>41</sup>



**Schemat 2**

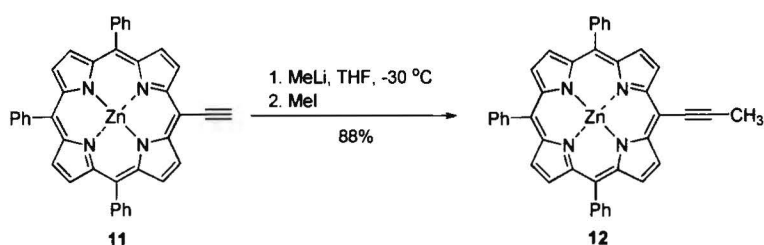
Warto nadmienić, że ta metoda otrzymywania etynyloporfiryn jest ograniczona do pochodnych niklowych, jako że zarówno jodoalkenylowanie Takai, jak i bromoalkenylowanie Wittiga zawodzi kompletnie w przypadku cynkowych i miedziowych analogów aldehydu **1**.

Intrygująca metoda otrzymywania *mezo*-etynyloporfiryn została opisana wiele lat później przez Senge i współpracowników.<sup>44</sup> Należy podkreślić, że ich badania były ukierunkowane na syntezę *mezo*-alleniloportiryn. W tym celu autorzy zaproponowali użycie pinakolowego estru kwasu alleniloboronowego **9** jako partnera metalowanej porfiryny **8** w sprzężeniu Suzuki. Nieoczekiwanie odkryli oni, że wynik reakcji jest bardzo wrażliwy na zastosowane warunki i w zależności od zasady oraz metalu w luce makrocyclicznej porfiryny, można było otrzymać albo wyłącznie *mezo*-alleniloportirynę, (1-propynylo)porfiryne **10** (Schemat 3), lub (2-propynylo)porfiryne z rozsądną wydajnością. Optymalne warunki preferujące tworzenie *mezo*-etynyloportiryn obejmowały kompleks nikłowy porfiryny, dziesięciokrotny nadmiar  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  oraz  $\text{PdCl}_2(\text{dppe})$ .



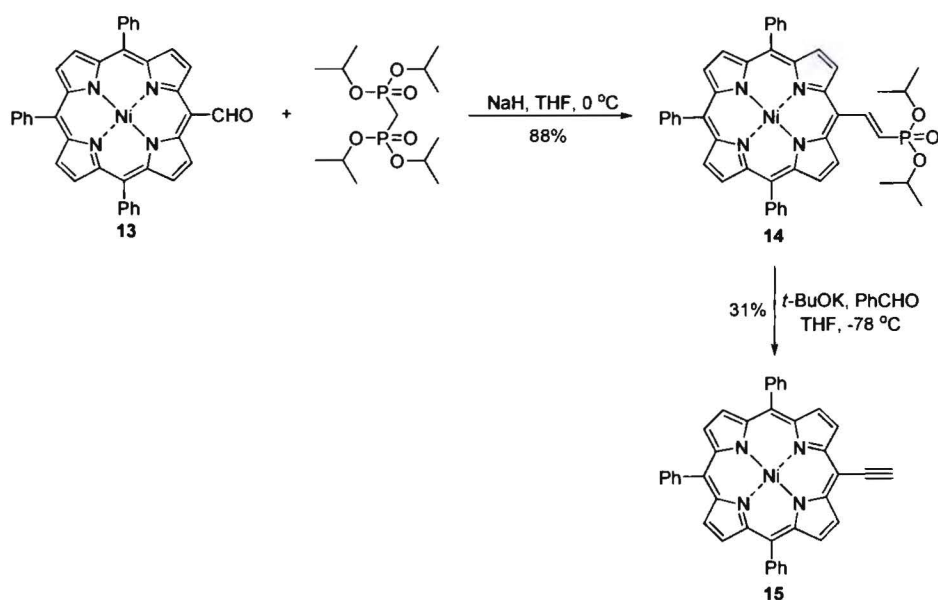
**Schemat 3**

Alternatywnie, (1-propynylo)porfiryne **12** można otrzymać poprzez potraktowanie alkinu **11** mocną zasadą i następcze pułapkowanie karboanionowego produktu pośredniego czynnikiem alkilującym (Schemat 4).<sup>44</sup>



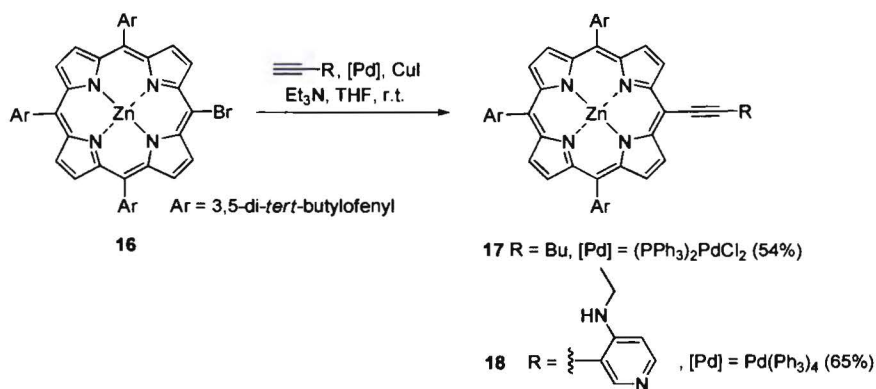
**Schemat 4**

Podczas tych badań autorzy przetestowali również inną metodę syntezy allenylporfiryń. Wychodząc z *mezo*-formylporfiryryny **13**, otrzymali alkenylofosfonian **14** w reakcji Hornera-Wadswortha-Emmonsa. Niespodziewanie, zastosowanie w kolejnym etapie słabo nukleofilowej zasady w postaci *t*-BuOK doprowadziło do częściowej eliminacji cząsteczki fosfonianu diizopropylu, w wyniku czego otrzymano niewielką ilość alkinyloporfiryryny **15** (Schemat 5). Reakcja ta jednakże nie została zoptymalizowana, ponieważ zasadniczym celem badań było opracowanie metody syntezy *mezo*-allenylporfiryryń.



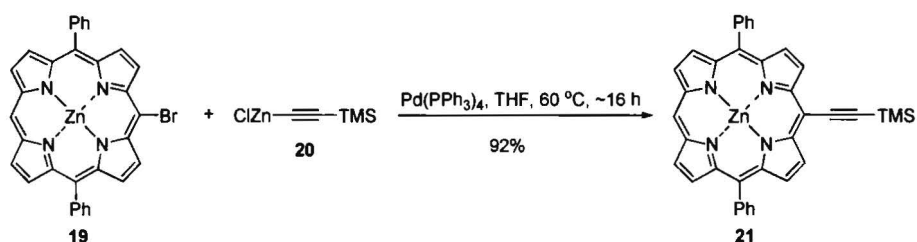
**Schemat 5**

Pomimo iż obecnie dostępnych jest wiele metod syntezy etynyloporfiryń, najpowszechniej używanym narzędziem w tym celu wydaje się być reakcja Sonogashiry bromo- lub jodoporfiryń z terminalnymi alkinami (Schemat 6). Szeroki wachlarz stosowanych substratów obejmuje alkilo-,<sup>45-47</sup> sililo-,<sup>48-65</sup> jak również karbo-<sup>35,51,52,58,60,63,66-79</sup> i heteroareno-podstawione<sup>76,80-85</sup> acetyleny. Inny wariant tej reakcji polega na uwalnianiu *in situ* alkinu z odpowiedniego związku zabezpieczonego grupą TMS za pomocą zawiesiny  $\text{K}_2\text{CO}_3$  w metanolu. Ta zmodyfikowana procedura pozwala uzyskać produkty sprzęgania z wyższą wydajnością, prawdopodobnie dzięki ograniczeniu reakcji ubocznych, wynikającym z niskiego stężenia wolnego alkinu podczas reakcji.<sup>63</sup>



**Schemat 6**

Mniejszą popularnością cieszy się reakcja Negishi pomiędzy chlorkiem etynylocynku (np. **20**) i halogenoporfiryną (np. **19**) (Schemat 7).<sup>84,86,87</sup>

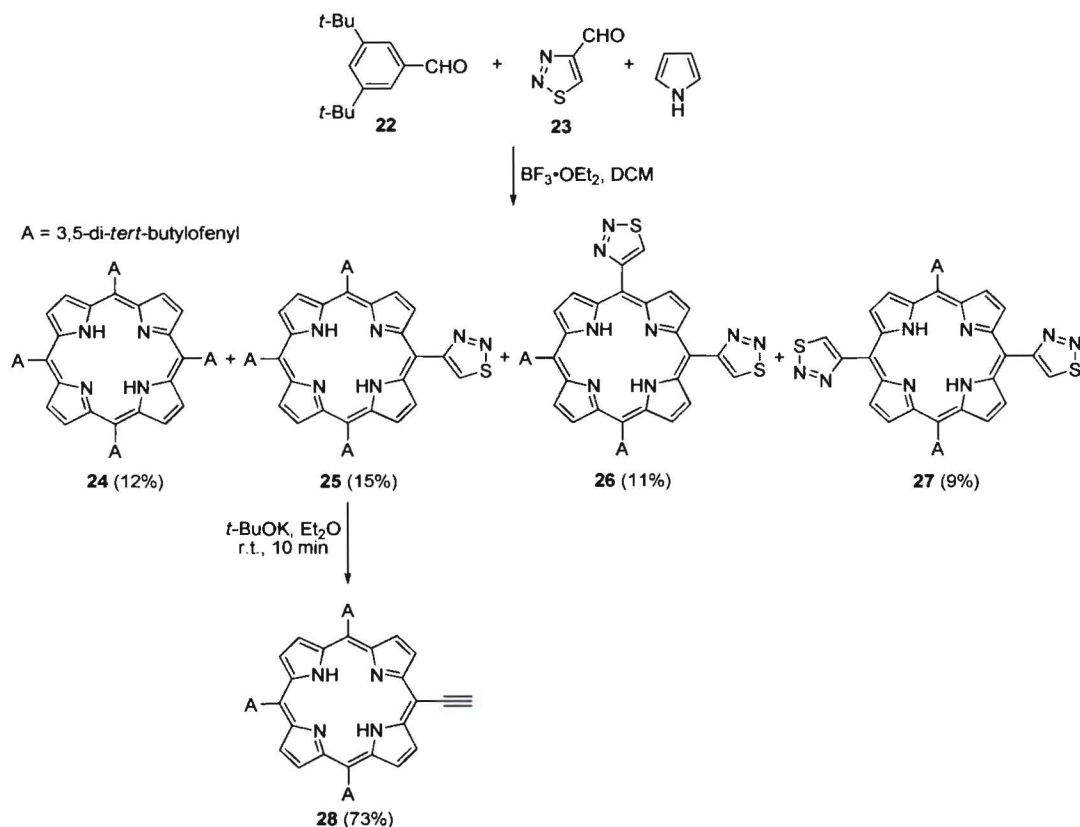


Koncepcyjnie najprostszą drogą wiodącą do mono-*mezo*-etynyloporfiryn jest kondensacja pirolu z dwoma różnymi aldehydami, w wyniku czego tworzy się mieszanina sześciu porfiryn: A<sub>4</sub>, A<sub>3</sub>B, *cis*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>, *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>, AB<sub>3</sub>, B<sub>4</sub>.<sup>88-91</sup> Przy stosunku ilości obu aldehydów 1:1 statystyczny rozkład tego zbioru porfiryn jest następujący: 6,25%, 25%, 25%, 12,5%, 25%, 6,25%. Należy podkreślić, iż wynik ten zakłada jednakową reaktywność obu aldehydów na każdym etapie reakcji.

Jest rzeczą oczywistą, że strategia ta nie jest odpowiednia dla syntezy A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porfiryn. Najczęściej jest ona używana do przygotowania A<sub>3</sub>B-porfiryn, w tym etynyloporfiryn. Naturalnie, aby zmaksymalizować wydajność pożądanej porfiryny, należy dobrać odpowiedni stosunek ilości obu aldehydów. Ponownie zakładając jednakową reaktywność obu bloków budulcowych, przy stosunku molowym 3:1, w wyniku reakcji otrzymujemy mieszaninę porfiryn o następującym składzie: A<sub>4</sub> (31.6%), A<sub>3</sub>B (42.2%), *cis*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub> (14.1%), *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub> (7.0%), AB<sub>3</sub> (4.7%); B<sub>4</sub> (0.4%). Jednakże optymalny stosunek obu aldehydów jest ściśle zależny od reaktywności tych reagentów.<sup>92</sup> W tej koncepcji mieści się również mieszana kondensacja pomiędzy dwoma różnymi aldehydami i dipirometanem, prowadząca do *trans*-A<sub>2</sub>BC-porfiryn.<sup>93,94</sup>

Ogólnie, korzyści płynące z syntetycznej prostej mieszanej kondensacji są pomniejszone przez wymagające i z reguły czasochłonne oczyszczanie metodą chromatografii kolumnowej. Warto w tym miejscu zaznaczyć, że wprowadzenie podstawników etynylowych zazwyczaj prowadzi do zmniejszenia rozpuszczalności porfiryn, czyniąc izolacjężądanego produktu ze złożonej mieszaniny porfiryn (z których niektóre również posiadają wiązanie potrójne) wyjątkowo trudnym i żmudnym zadaniem. Skutecznym obejściem tego problem może być rozwiązanie zaprezentowane przez Smeetsa i Dehaena,<sup>95</sup> dotyczące syntezy monoetynyloporfiryny przez pośrednią aryloporfirynę. Metoda ta łączy zalety płynące z prostoty mieszanej kondensacji i z faktu, że rozdział *mezo*-aryloporfiryn jest z reguły znacznie mniej problematyczny za sprawą lepszej rozpuszczalności tych związków. Podstawniki *mezo*-arylowe są skręcone

względem płaszczyzny makrocyklu, w związku z czym agregacja nie jest tak silna jak w przypadku ich etynylowych odpowiedników. Mieszana kondensacja 3,5-bis(*tert*-butylo)benzaldehydu (**22**), 4-formyloctiadiazolu (**23**) (w stosunku 2:1) z pirolem prowadziła do powstania mieszaniny czterech porfiryn: A<sub>4</sub> **24** (12%), A<sub>3</sub>B **25** (15%), *cis*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub> **26** (11%) oraz *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub> **27** (9%). Pożądaną A<sub>3</sub>B-etynyloporfirynę **28** uzyskano poprzez transformację tiadiazolu w terminalne wiązanie potrójne pod wpływem *tert*-butanolanu potasu (Schemat 8).



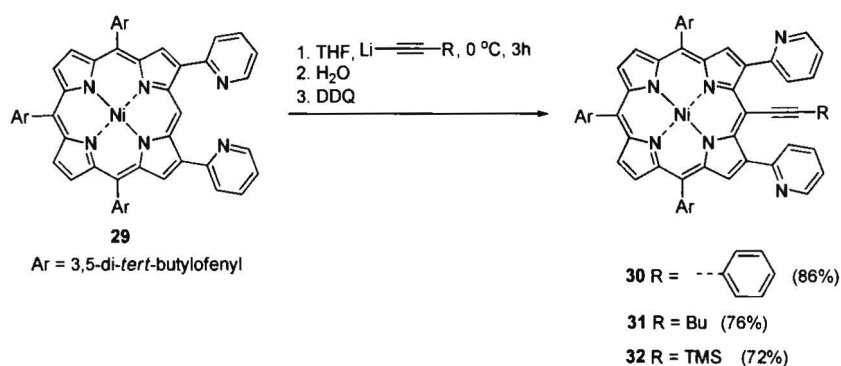
**Schemat 8**

Mieszana kondensacja aldehydów stanowi również nieocenione narzędzie syntetyczne w przypadku, gdy dany związek nie jest osiągalny żadną inną metodą. Ponadto, rozwiązanie to stosowane jest do otrzymywania A<sub>2</sub>B- or A<sub>3</sub>-aryloporfiryn, które po wprowadzeniu atomu halogenu służą jako prekursor etynyloporfiryn. Znacznie wydajniejszą metodę syntezy tych związków pośrednich przedstawili Senge i współpracownicy.<sup>46,96-98</sup> Opierała się ona na nukleofilowej substytucji z udziałem odczynników arylo- lub alkilolitych w wolnej pozycji *mezo*, po której następowało protonowanie przez wodę (prowadzące do powstania tzw. floryny) i dalsze utlenienie za pomocą DDQ. Pomimo ogromnej wartości praktycznej tej metody, pozwalającej na



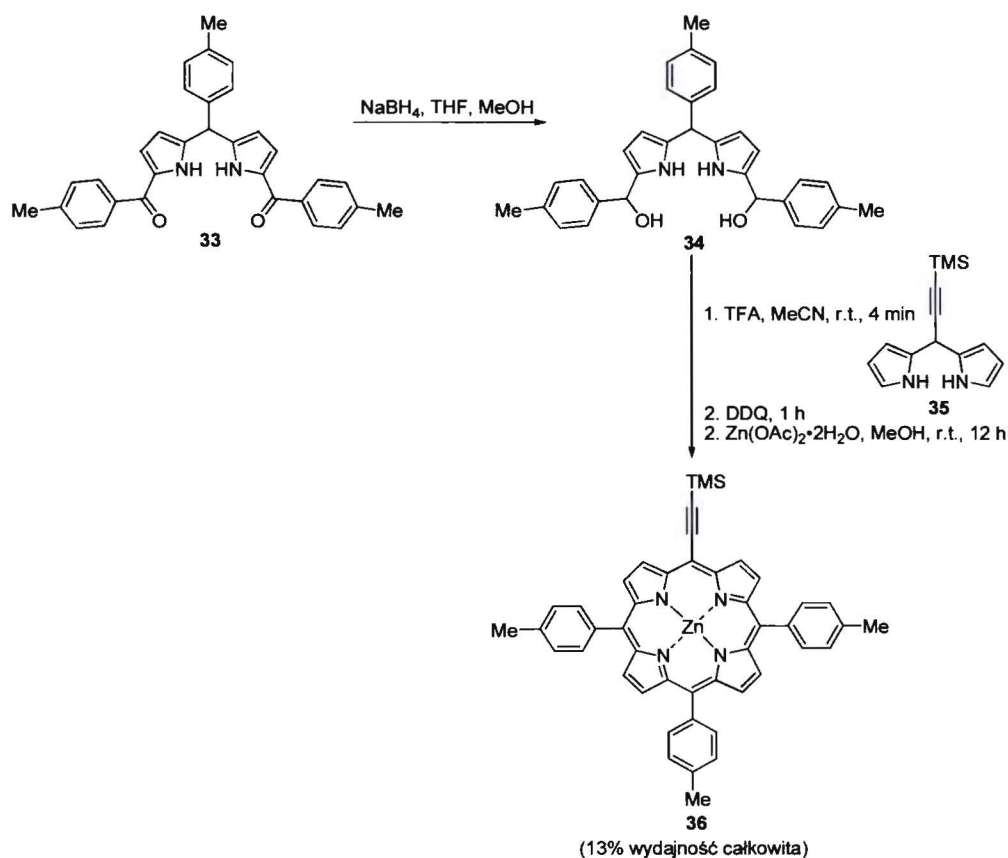


otrzymanie różnorodnie podstawionych asymetrycznych porfiryn z dużą wydajnością, do niedawna była ona nieodpowiednia do syntezy etynyloporfiryn. Sytuację tę zmieniła publikacja Osuki i współpracowników,<sup>99</sup> którzy wykorzystali metodę opracowaną przez Senge i, stosując wyżej wymienione warunki, z powodzeniem przeprowadzili sprzężanie kompleksu niklowego  $\beta,\beta$ -di-2-pirydyloporfiryny **29** z szeroką gamą partnerów acetylenowych, w tym arylo-, alkilo- i silyloetynami (Schemat 9). Ustalono, że dwie jednostki pirydylowe wspomagają reakcję, przypuszczalnie poprzez podwójną koordynację do reagenta organolitowego. W przypadku gdy substrat porfirynowy pozbawiony był tych grup, reakcja przebiegała wolniej oraz wymagała wyższej temperatury i wydłużonego czasu reakcji. Godnym uwagi jest fakt, iż kompleks cynkowy, jak również wolna zasada okazały się niereaktywne w omówionych warunkach.



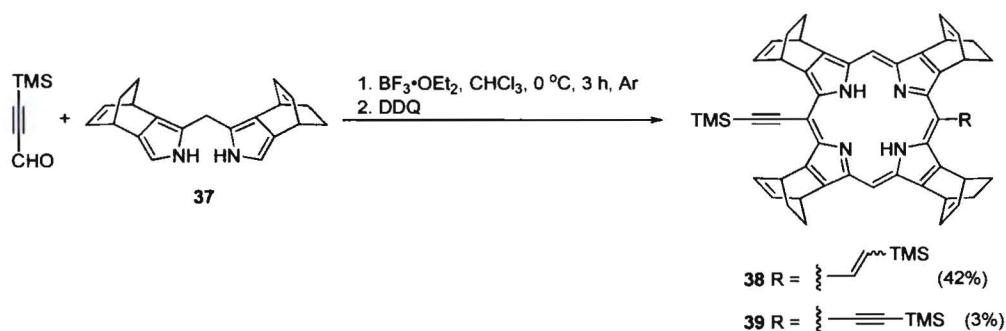
**Schemat 9**

Ciekawą alternatywą dla statystycznego rozkładu produktów mieszanej kondensacji jest metoda opracowana przez Lindseya,<sup>100-102</sup> która zakładała wykorzystanie wysoce reaktywnych dipirometano-dikarbinoli (np. **34**) otrzymanych z 1,9-diacylodipirometanów (np. **33**) (Schemat 10). Jest ona jednak bardziej złożona, jako że wymaga przygotowania diacylodipirometanów z dipirometanów.<sup>103,104</sup>



**Schemat 10**

Inna metoda syntezy, pozwalająca otrzymać specyficzny typ monoetynyloporfiryń została odkryta przypadkowo w roku 2006.<sup>31</sup> Autorzy mieli na celu zsyntetyzowanie wysoce sprzężonych porfiryń drogą kondensacji [2+2] dipirometanu **37** z 3-(trimetylosililo)propynalem i następczej konwersji bicyklo[2.2.2]oktadienylowej (BCOD) pochodnej dialkinyloporfiryń **39** do tetrabenzoporfiryń w wyniku reakcji retro-Dielsa-Aldera. Nieoczekiwanie, oprócz pożądaney porfiryń **39**, w wyniku reakcji powstała niesymetryczna 5-alkenylo-15-alkinyloporfiryń **38** (Schemat 11).



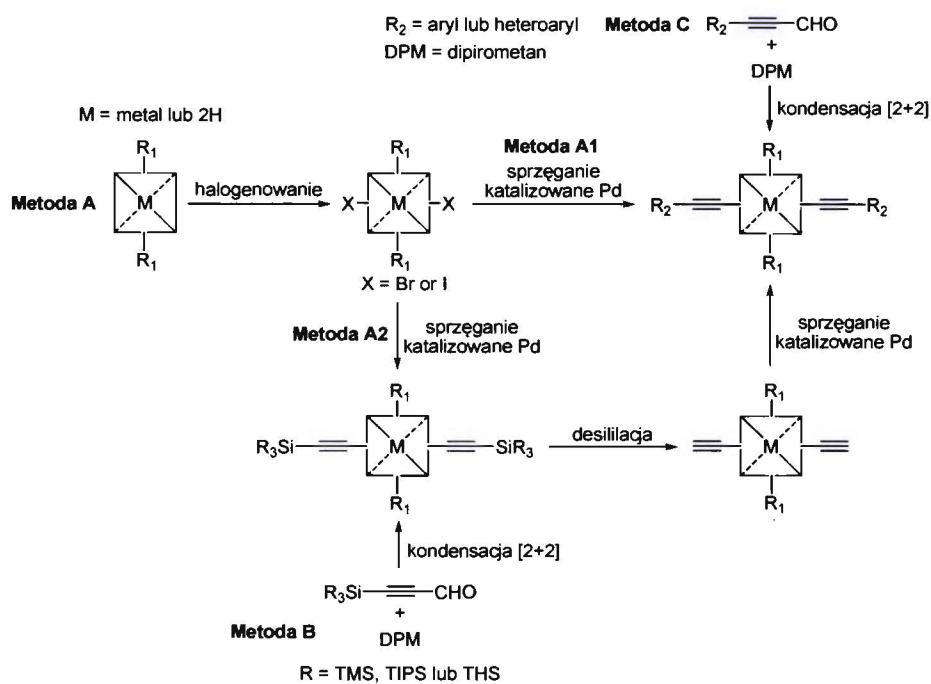
**Schemat 11**

Należy podkreślić, że wynik reakcji jest ściśle uzależniony od rodzaju rozpuszczalnika. W  $\text{CHCl}_3$  głównym produktem jest związek **38** (42%) (Schemat 11), podczas gdy w MeOH – powstaje **39** (66%) i zaledwie 4% związku **38**. Przepuszczalny mechanizm<sup>31,105</sup> zakłada protonowanie węgla etynylowego porfirynogenu w pozycji  $\alpha$  względem TMS-u, po którym następuje przeniesienie anionu wodorkowego z pozycji metinowej porfirynogenu do węgla  $\beta$  względem grupy trimetylosililowej. Było to zgodne z wynikami eksperymentu przeprowadzonego w  $\text{CHCl}_3$  w obecności  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  i z dostępem powietrza, w wyniku czego powstał głównie związek **39** (53%) i znacznie mniej produktu **38** (12%). Sugerowało to, że utlenienie porfirynogenu następowało równoległe z protonowaniem ugrupowania alkinowego, powodując zmniejszenie wydajności **38**. Z drugiej strony, odwrócenie wydajności reakcji w MeOH w porównaniu do reakcji w  $\text{CHCl}_3$  prowadzonej w atmosferze argonu, może wynikać z solwatacji przez MeOH protonów generowanych w układzie, co w efekcie sprzyjało tworzeniu się produktu **39**. Zbadano również uniwersalność tej metody<sup>31,105</sup> i ustalono, że substraty takie jak TIPS-propynal, fenylopropynal oraz  $\beta$ -tetraetylodipirometan wprawdzie ulegają tej reakcji, jednak w każdym przypadku wydajność 5-alkenyl-15-alkinylporfiryny była niższa niż bisetynyloporfiryny. Wyniki te dowodzą, że obecność zarówno grupy TMS, stabilizującej kationowy produkt pośredni, jak również pierścienia BCOD, są kluczowe z punktu widzenia powstawania 5-alkinyl-15-alkenylporfiryn. Te atrakcyjne bloki budulcowe, które można wykorzystać do dalszego rozszerzania chromoforu, zostały uprzednio otrzymane jedynie za pomocą wieloetapowej syntezy<sup>74</sup> lub przez częściową sprzężoną addycję do wiązania potrójnego.<sup>106</sup>

### **2.2.1.2. Porfiryny z dwoma potrójnymi wiązaniami C-C**

#### **2.2.1.2.1. Mezo-podstawione *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porfiryny**

Opracowano trzy ogólne strategie syntezy *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porfiryn posiadających dwa podstawniki aryloetynylowe (Schemat 12).



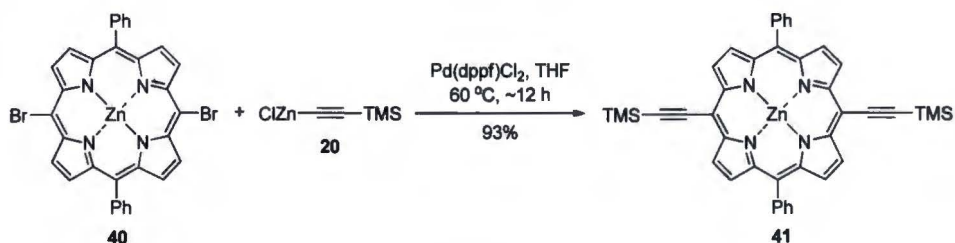
Schemat 12

Koncepcja syntezy ciesząca się największą popularnością obejmuje otrzymywanie *trans*-A<sub>2</sub>-porfiryn niepodstawionych w dwóch pozycjach *mezo*, następnie bromowanie lub jodowanie (i metalowanie, gdy zachodzi taka potrzeba) oraz sprzężenie Sonogashiry (Metoda A, Schemat 12).<sup>48-50,66,69,80,81,83,107-118</sup> Ta metoda była intensywnie wykorzystywana przez Andersona i współpracowników.<sup>119-122</sup> Klasyczne warunki Sonogashiry mogą być zastąpione przez zmodyfikowaną procedurę<sup>63</sup> opartą na uwalnianiu terminalnego alkinu *in situ*.<sup>123</sup> Metodę A stosuje się również do otrzymywania dialkiloetynyloporfiryn.<sup>47</sup>

*Mezo*-diaryloetynyloporfiryny mogą być otrzymane bezpośrednio poprzez sprzężenie dihalogenoporfiryn z arylo- lub heteroaryloacetylenami (Metoda A1, Schemat 12)<sup>66,69,80,81,83</sup> lub przez reakcję Sonogashiry z sililoetynyloacetylenem, następczym usunięciem zabezpieczenia sililowego i kolejnym sprzężeniem, tym razem z halogenkiem arylowym (Metoda A2, Schemat 12).<sup>64,107,108,124</sup> Inne przykłady dotyczą przedstawionych przez Diedericha<sup>125</sup> sprzężonych cząsteczek posiadających łącznik *E*-1,2-dietynyloetenowy z dwoma bocznymi łańcuchami (*t*-Bu)Me<sub>2</sub>SiOCH<sub>2</sub> przyłączonymi do centralnego ugrupowania olefinowego.

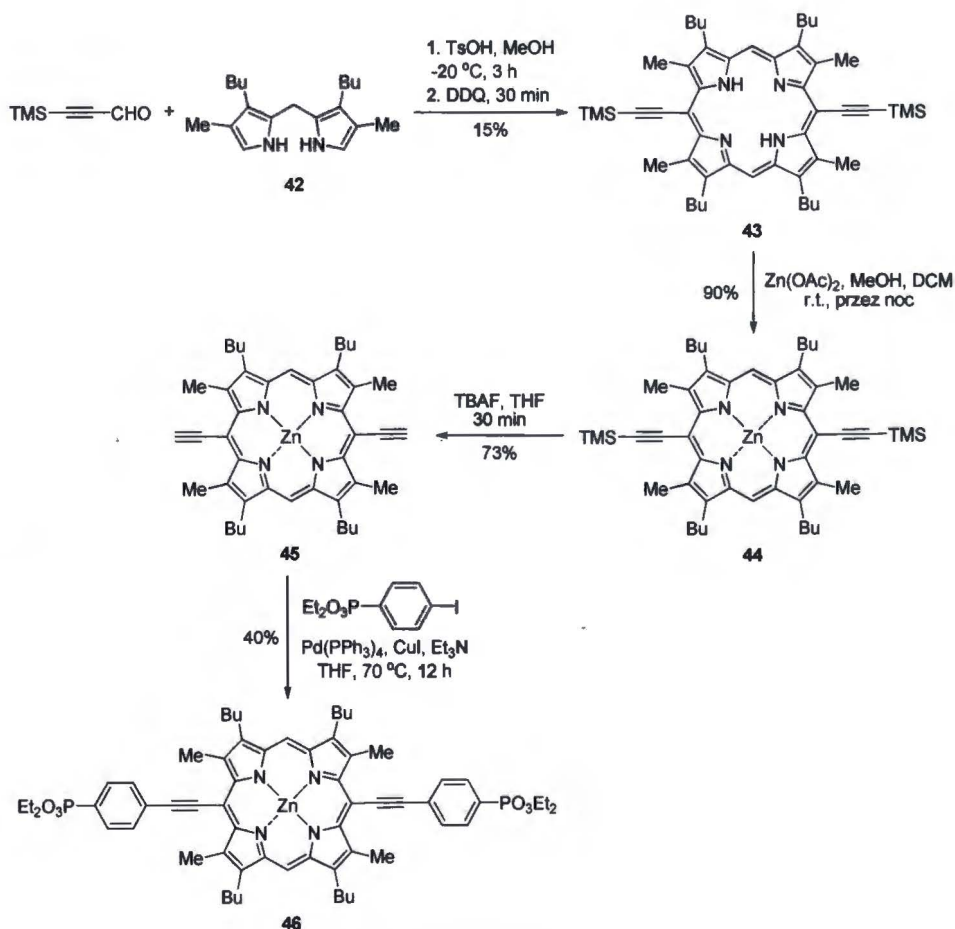
Zabezieczone grupą sililową etynyloporfiryny otrzymane w wyniku reakcji Sonogashiry służą również jako prekursorzy bardziej złożonych układów.<sup>49,50,66,108,110-112,115,120-122</sup>

Kolejny wariant tej strategii wykorzystuje sprzężenie Negishi dibromoporfiryn z reagentami organocynkowymi, np. macrocyklu **40** ze związkem **20** (Schemat 13).<sup>84,86,87,126-128</sup>



Schemat 13

Alternatywna metoda (Metoda B, Schemat 12) wiodąca do aryloetynyloporfiryn rozpoczyna się kondensacją aldehydów propargilowych, zabezpieczonych grupą siliłową, z dipirometanami, po której następuje usunięcie grupy zabezpieczającej i sprzężenie Sonogashiry (lub inne reakcje katalizowane palladem) z różnymi halogenoarenami (Schemat 14).<sup>129-133</sup>

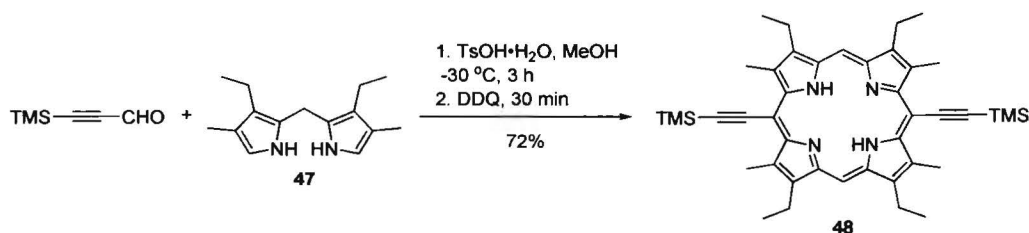


Schemat 14

Terminalne *trans*-diacetyleny porfiryne otrzymywane w wyniku usunięcia grup sililowych poddawane są również innym reakcjom sprzężania w zależności od celu badań. Sprawia to, że po tę metodę syntezy sięga się wyjątkowo często.<sup>127,128,134-143</sup>

Zasadniczo, obydwie omówione wyżej metody są wszechstronne i zazwyczaj pozwalają otrzymać docelowe związki z dużą wydajnością całkowitą. Zostały one wykorzystane do konstrukcji złożonych struktur porfiryne.<sup>144</sup>

Pierwsze doniesienie literaturowe na temat syntezy *trans*-dietynyloporfiryne metodą kondensacji [2+2] pojawiło się w roku 1992.<sup>106</sup> Zastosowane przez Andersona warunki Guntera i Mandera<sup>145</sup> pozwoliły otrzymać porfiryne **48** z dużą wydajnością (72%) z 3-(trimetylosililo)propynalu i dipirometanu **47** (Schemat 15).

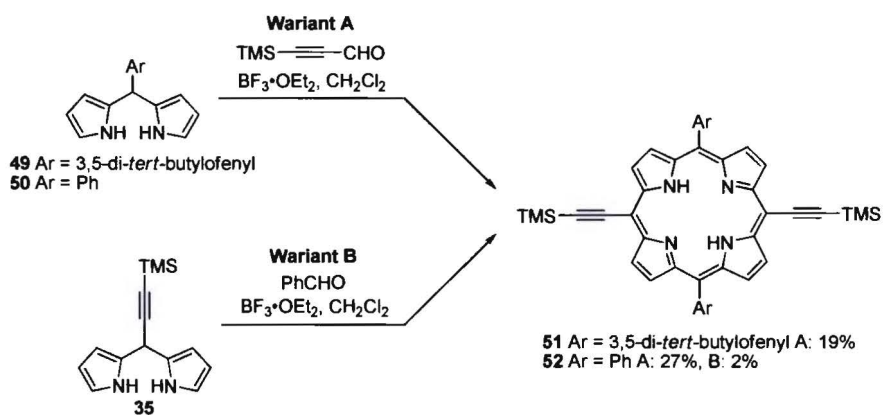


**Schemat 15**

Wydajność drastycznie spadła do 19%, kiedy analogiczną reakcję przeprowadzono na dipirometanie funkcjonalizowanym grupami estrowymi.

Analiza retrosyntetyczna wskazuje na dwie możliwe drogi syntezy *trans*-dietynyloporfiryne metodą kondensacji [2+2] (Schemat 16). Pierwsza (wariant A) jest oparta na kondensacji 5-arylodipirometanu z aldehydem propargilowym. Druga droga (wariant B) przewiduje wykorzystanie 5-etynylodipirometanu oraz aldehydu aryłowego.

Eksperymenty przeprowadzone przez Wilsona i Andersona<sup>146</sup> dowiodły wyższości pierwszego podejścia nad drugim. Podczas gdy kondensacja dipirometanów **49** oraz **50** z 3-(trimetylosililo)propynalem pozwalała otrzymać porfiryne **51** i **52** z dobrą wydajnością (odpowiednio 19% and 27%), drugi sposób prowadził do powstania związku **52** z zaledwie dwuprocentową wydajnością. Najprawdopodobniej był to rezultat deaktywacji dipirometanu przez podstawnik sililoetynowy.



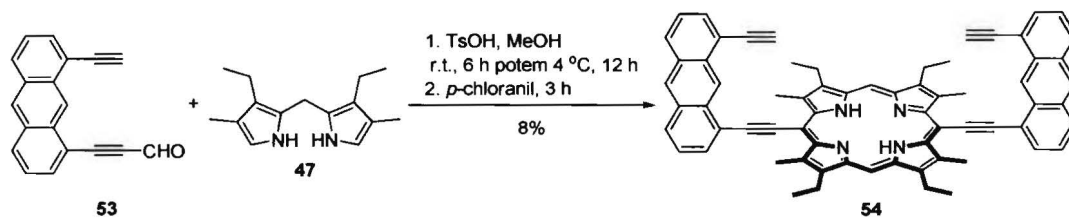
**Schemat 16**

Inne interesujące prace dotyczące syntezy *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porfiryn z 3-(trimetylosililo)propynalu,<sup>124,127,128,134,135,137,139,141-143,147-149</sup>

3-(triizopropylsililo)propynalu<sup>124,150</sup> oraz 3-(triheksylosililo)propynalu<sup>151,152</sup> zostały opublikowane przez grupy Andersona, Jonesa, Platera, Theriena, Yamamoto, Liu, Huppa, Nguyena, a także Andronova. Z publikacji tych wynika, że reakcje te były wrażliwe na zastosowane warunki i otrzymywaniu docelowych porfiryn z reguły towarzyszyło powstawanie niepożądanych produktów przegrupowania (*scramblingu*). W jednym przypadku, reakcja 3-(triizopropylsililo)propynalu z dużym objętościowo dipirometanem nieoczekiwanie prowadziła do [1.1.1.1.1.1]heksafiryny, której ilość znacznie przewyższała ilość pożądaną porfiryny.<sup>153</sup> Po zastąpieniu 3-(triizopropylsililo)propynalu aldehydem 3,5-di-*tert*-butylobenzoesowym lub 3,5-dimetoksybenzaldehydem powstawania heksafiryny nie obserwowano. Skłonność TIPS-propynalu do tworzenia heksafiryny należałoby przypisać elektronoakceptorowej naturze podstawnika TIPS-etynylowego.<sup>153</sup>

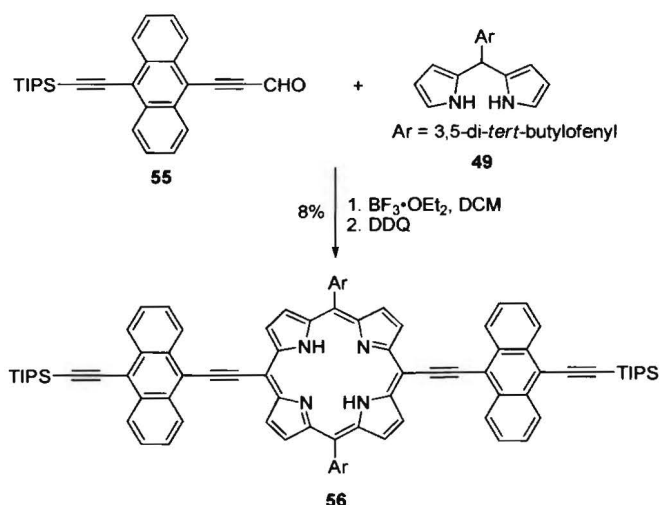
Trzecia możliwa strategia syntezy *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porfiryn, bazująca na wykorzystaniu aldehydów fenylopropargilowych, została najslabiej przebadana (Metoda C, Schemat 12). Dostępna literatura na ten temat jest stosunkowo uboga. Do momentu rozpoczęcia przeze mnie pracy doktorskiej ukazało się zaledwie kilka publikacji, w których synteza ww. związków opierała się na tej koncepcji.

Marx i Breitmaier<sup>154</sup> opisali reakcję pomiędzy monoaldehydem **53** i dipirometanem **47** w metanolu w obecności katalitycznej ilości kwasu *p*-toluenosulfonowego, zgodnie z procedurą Guntera i Mandera<sup>145</sup> (Schemat 17). Następujące po niej utlenienie za pomocą *p*-chloranilu pozwoliło otrzymać produkt **54** z wydajnością 8%.



Schemat 17

Anderson i współpracownicy podążyli tą drogą, syntetyzując bis(aryloetynylo)porfiryne **56** (Schemat 18).<sup>132</sup> Warto wspomnieć, że reakcja ta jest podatna na katalizowany kwasem *scrambling* prowadzący do powstania mieszaniny porfiryń. W celu zminimalizowania tego niepożądanego zjawiska, czas pierwszego etapu skrócono do 3 min.



Schemat 18

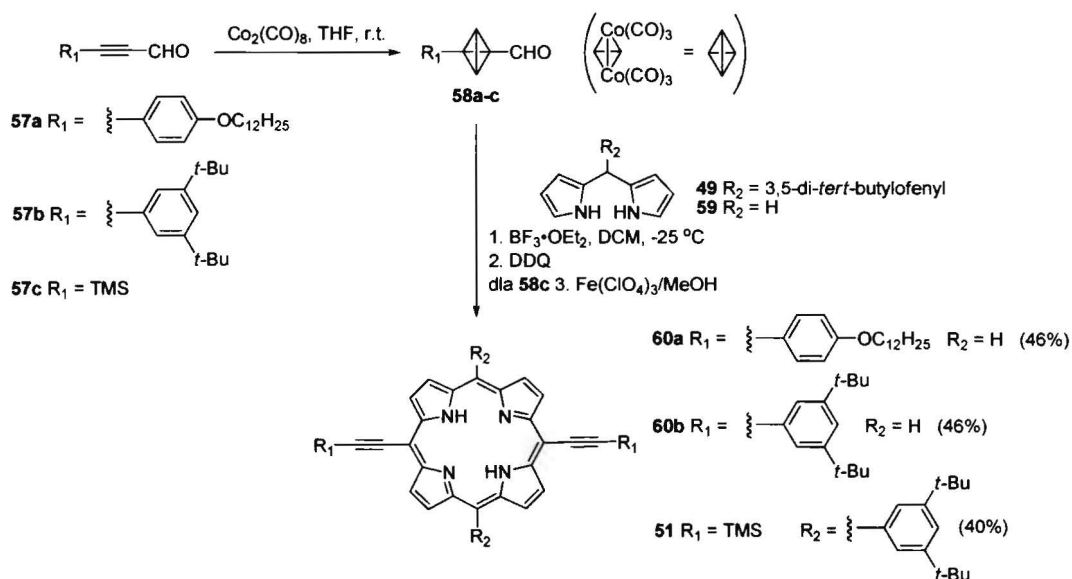
Tę strategię zastosowano do syntezy różnych *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porfiryń,<sup>124</sup> ale w świetle niekorzystnego zjawiska *scramblingu*, Metody A i B (Schemat 12) uznano za bardziej korzystne od wariantu kondensacji [2+2] z udziałem arylopropynali.

Alternatywnie, aldehydy propargilowe można zastąpić odpowiednimi acetalami w reakcji kondensacji z dipirometanami.<sup>155</sup>

Interesującą ideę zaprezentował Milgrom.<sup>156</sup> Przedstawiona przez niego metoda początkowo została opracowana dla A<sub>4</sub>-tetrakis(aryloetynylo)porfiryń i dopiero później rozszerzona na A<sub>2</sub>- oraz A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-dietynyloporfiryń. Zakładała ona tymczasowe maskowanie wiązania potrójnego przez oktakarbonek dikobaltu. Aldehydy arylo- i sililopropargilowe **57a-c** potraktowano Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>, otrzymując odpowiednio pochodne **58a-c** z zabezpieczonym ugrupowaniem etynylowym (Schemat 19). Związki te następnie



poddano katalizowanej kwasem kondensacji z dipirometanami **49** lub **59** i utlenianiu, co w konsekwencji doprowadziło do powstania porfiryn z grupami etynylowymi zabezpieczonymi ugrupowaniem  $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ . Makrocykle te podczas utlenia porfirynogenów ulegały spontanicznemu usunięciu grupy zabezpieczającej prowadzącemu do związków **60a,b** oraz **51**, chociaż odbezpieczenie bis(sililoetynylo)porfiryny przebiegało wolniej. W tym przypadku zastosowanie dodatkowego utleniacza w postaci chloranu(VII) żelaza (III) wspomogło przekształcenie związku **58c** w **51**. Godnym podkreślenia jest fakt, że metoda ta pozwoliła zsyntetyzować porfirynę **51** z ok. dwukrotnie wyższą wydajnością w porównaniu do wydajności otrzymanej przez Andersona<sup>146</sup> z niezabezpieczonego aldehydu (trimetylosililo)propargilowego. Wydajność  $\text{A}_2$ -porfiryn była nawet wyższa. Nie mniej jednak, *scramblingu* nie udało się uniknąć. Został on jedynie częściowo ograniczony dzięki obniżeniu temperatury i skróceniu czasu reakcji.

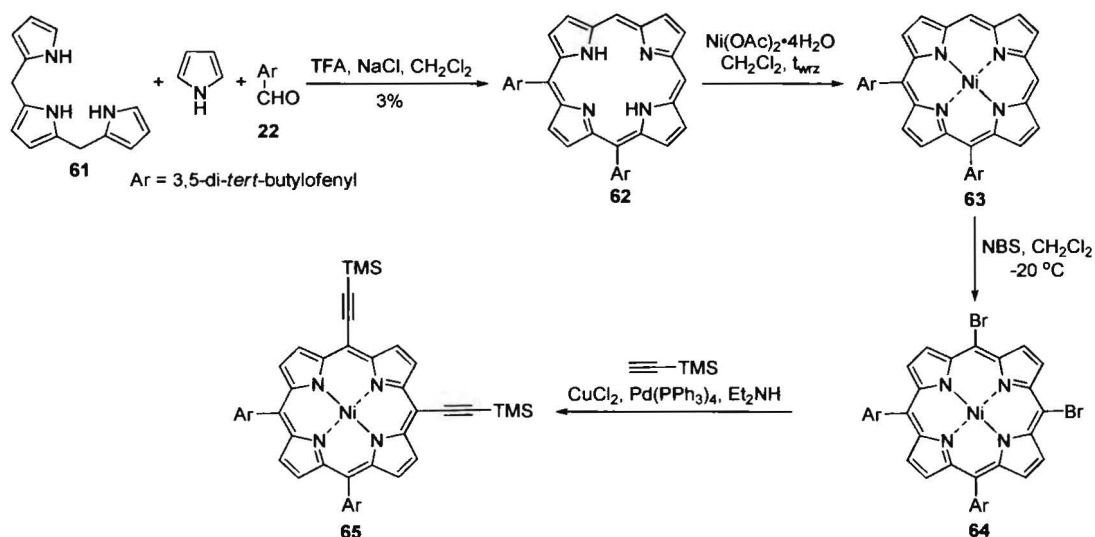


**Schemat 19**

Koncepcyjnie podobne podejście oparte na uwolnieniu docelowej cząsteczki dopiero po utworzeniu makrocyklu zaprezentował później Dehaen (patrz 2.2.1.1).<sup>95</sup> Produkt mieszanej kondensacji - *trans*-porfiryna **27** (Schemat 8) pod wpływem *tert*-butanolanu potasu ulegała przekształceniu do odpowiedniej bisetynyloporfiryny z wydajnością 29%.

2.2.1.2.2. *Cis*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porfiryny

Otrzymywanie *cis*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-dietynyloporfiryń jest znacznie bardziej wymagające niż ich odpowiedników *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>. Etapem syntezy odpowiedzialnym za znaczne obniżenie całkowitej wydajności jest reakcja statystyczna, np. pomiędzy aldehydem, pirolem i tripiranem, prowadząca do mieszaniny produktów, spośród których pożądana *cis*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porfiryńa jest tylko jednym z komponentów. Tę strategię zastosowano w syntezie związku **65**,<sup>157</sup> w której pierścień makrocykliczny (porfiryńa **62**) otrzymano z zaledwie trzyprocentową wydajnością. Dalsze metalowanie i reakcje funkcjonalizacji, takie jak bromowanie lub wprowadzenie grup acetylenowych przebiegało bez problemów (Schemat 20).



Schemat 20

Metodę opartą na kondensacji [3+1], która decyduje o relatywnie małej wydajności syntezy asymetrycznych porfiryń, zastosowano do przygotowania rozmaitych *cis*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>- lub *cis*-A<sub>2</sub>BC-porfiryń, <sup>158-160</sup> w tym niezwyklej cząsteczki makrocyklicznej składającej się z dwunastu jednostek porfiryńowych.<sup>161</sup>

Nowatorską koncepcję otrzymywania *cis*-A<sub>2</sub>-porfiryń, kluczowych związków pośrednich w wyżej opisanej syntezie, wprowadził Senge i współpracownicy.<sup>159,160</sup> Metoda ta przewidywała aromatyczną substytucję nukleofilową (S<sub>N</sub>Ar) związków litoorganicznych do niepodstawionej porfiryńy. Pozwala to przygotować *cis*-A<sub>2</sub>-porfiryńy z wysoką wydajnością, eliminując jednocześnie problematyczną i żmudną chromatografię, podczas gdy atrakcyjność omówionej wcześniej strategii manifestuje się dostępnością i większą tolerancją wobec różnych podstawników.<sup>159</sup>

Jak wspomniano w podrozdziale 2.2.1.1, dietynyloporfiryny o tym szkielecie mogą być otrzymane w wyniku mieszanej kondensacji z udziałem 4-formylotiadiazolu **23**, w której prekursor docelowej *cis*-dietynyloporfiryny, związek **26**, powstaje razem z kilkoma innymi komponentami porfirynowymi.<sup>95</sup> Pożądany produkt uzyskuje się po usunięciu tiadiazolowej grupy zabezpieczającej.

### 2.2.1.2.3. *Trans*-A<sub>2</sub>BC-dietynyloporfiryny

Standardowo, *trans*-A<sub>2</sub>BC-dietynyloporfiryny są otrzymywane w wyniku sprzęgania Sonogashiry dibromoporfiryn z dwoma różnie podstawionymi acetylenami. Synteza porfiryn z dwoma różnymi podstawnikami etynyłowymi może być przeprowadzona sekwencyjnie, z izolacją monoetynylowego produktu<sup>51,64,70,77,79,162-166</sup> lub przez poddanie surowego produktu kolejnej reakcji Sonogashiry.<sup>67</sup> Alternatywny wariant to procedura typu „*one-pot*” z równoczesnym użyciem obu alkinów.<sup>67,68,167-169</sup>

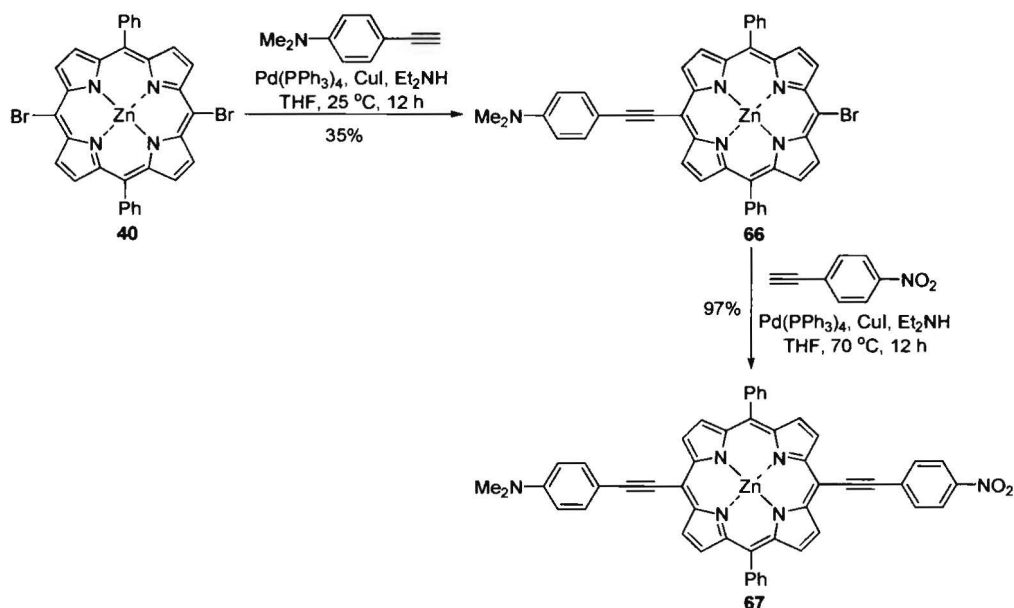
Planując reakcje sprzęgania, należy wziąć pod uwagę reaktywność alkinów. Związki te podstawione grupami elektroakceptorowymi wykazują mniejszą reaktywność względem bromoporfiryn w reakcji Sonogashiry niż ich analogi z grupami elektronodonorowymi. Prowadzi to często do powstania monoetynyloporfiryny jako głównego produktu, pomimo wydłużonego czasu reakcji. Dlatego też substrat powinno się poddać w pierwszej kolejności sprzęganiu z partnerami posiadającymi grupy akceptorowe, a dopiero później, po wyizolowaniu produktu mono-podstawienia, można powtórzyć reakcję z udziałem alkinów bogatych w elektrony. Niemniej jednak, często zdarza się, że reakcje sprzęgania przeprowadzane są w odwrotnej kolejności.<sup>70</sup>

Preferencja w kierunku tworzenia produktu mono-sprzęgania jest wyraźnie widoczna w reakcjach dibromoporfiryny z TMS-acetylenem<sup>48</sup> lub TIPS-acetylenem.<sup>51</sup> Związki te, jak również inne analogi silyloetynylowe, po reakcjach sprzęgania, usunięcia zabezpieczenia silylowego oraz następnego sprzęgania dają dostęp zarówno do szerokiej gamy *trans*-A<sub>2</sub>BC-diaryloetynyloporfiryn, jak również do bardziej złożonych układów.<sup>51,84,164</sup> Alternatywnie, synteza ta może być przeprowadzona przy zastosowaniu dłuższej sekwencji etapów. Pierwszy wariant zakłada odbezpieczenie obu grup silylowych bis(silyloetynyl)porfiryny i ponowne zabezpieczenie jednej z nich, podczas gdy drugi - częściowe odbezpieczenie prowadzące w jednym etapie do monosilyloetynyloporfiryny. Związek pośredni otrzymany jedną z tych metod jest następnie poddawany reakcji Sonogashiry, usunięciu grupy silylowej i kolejnemu sprzęganiu.<sup>107,108,151,168,170</sup> Inna

metoda obejmuje przygotowanie asymetrycznej *trans*-A<sub>2</sub>BC-porfiryny posiadającej dwie różne grupy silyloetynowe albo w wyniku statystycznej reakcji sprzęgania,<sup>167,168</sup> lub drogą mieszanej kondensacji dipirometanu z dwoma różnymi silylopropynalami<sup>93</sup> i selektywnym odbezpieczeniu bardziej labilnej grupy silylowej.

Syntezę *trans*-A<sub>2</sub>BC-porfiryn można również przeprowadzić, sprzęgając 5,15-dietynyloporfiryne z dwoma dihalogenoarenami w jednym naczyniu.<sup>171,172</sup>

Znaczący wkład w syntezę tego typu *trans*-dietynyloporfiryń wnieśli Therien i współpracownicy.<sup>51,64,79,84,166,173</sup> Otrzymali oni bogatą bibliotekę porfiryń typu „*push-pull*”, stosując sekwencyjne sprzęganie Sonogashiry (Schemat 21).



**Schemat 21**

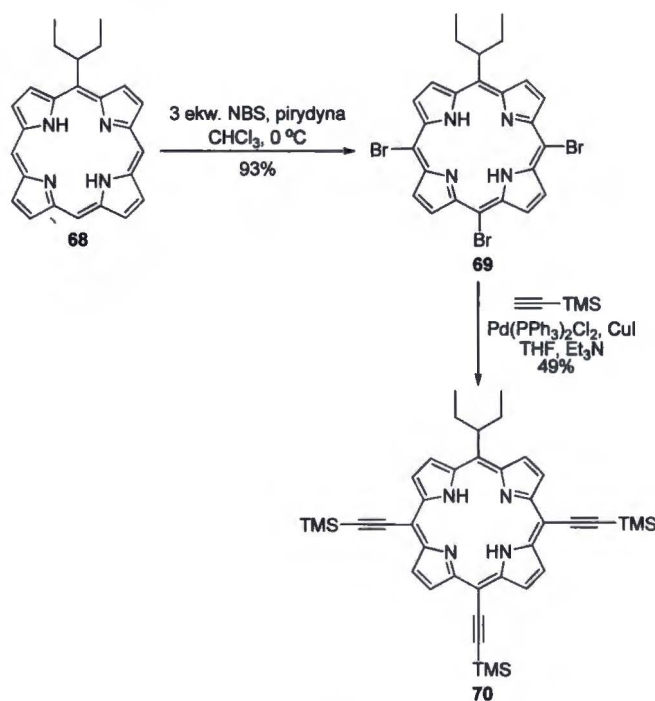
Chociaż mieszana kondensacja nie jest powszechnie stosowana w syntezie *trans*-A<sub>2</sub>BC-dietynyloporfiryń (np. porfiryń posiadających dwa ugrupowania silyloetynowe), w literaturze tematu można spotkać doniesienia, opisujące ten sposób otrzymywania wspomnianych wyżej związków.<sup>93</sup>

Mieszana kondensację wykorzystano również do syntezy *trans*-AB-diaryloporfiryń - prekursorów *trans*-dietynyloporfiryń.<sup>174-176</sup>

### 2.2.1.3. Porfiryny posiadające trzy wiązania potrójne C-C: A<sub>3</sub>B-porfiryny

Porfiryny posiadające trzy ugrupowania etynylowe, przyłączone do pozycji *mezo*, mogą być potencjalnie otrzymane jako produkty ukierunkowanej syntezy. Jednakże, prawdopodobnie przez wzgląd na jej złożoność oraz trudności występujące na

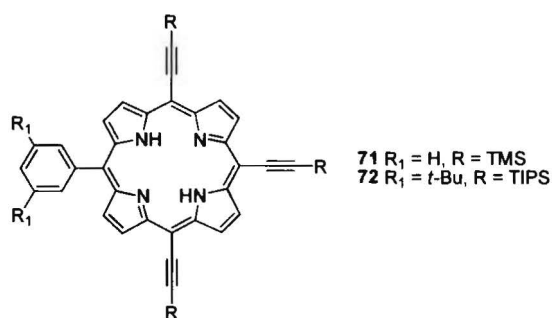
poszczególnych etapach, liczba doniesień literaturowych na ten temat jest skąpa. Senge i współpracownicy<sup>49,50</sup> opisali syntezę trietynyloporfiryny **70** ze związku **68** (Schemat 22). Jako wyjściowy materiał zastosowali porfiryne przygotowaną w wyniku mieszanej kondensacji pomiędzy dipirometanem, pirolo-2-karboksyaldehydem i 2-etylobutanalem.<sup>177</sup> Kluczowym związkiem pośrednim serii przekształceń zorientowanych na syntezę etynyloporfiryń o układzie podstawienia typu 5,10,15 była porfiryne **69**. Wydajność tego związku wahała się w zależności od użytego nadmiaru NBS. Przy mniejszej ilości czynnika bromującego, spadała ona na korzyść monobromowanej porfiryny.<sup>49,50</sup> Następnym etapem – sprzężaniem Sonogashiry, pozwolił otrzymać związek **70** z zadowalającą wydajnością. Makrocykl **70** posłużył później jako prekursor tetramerycznego układu porfiryńowego.<sup>49</sup>



**Schemat 22**

Stosunkowo bogatą bibliotekę porfiryń o tej strukturze zsyntetyzowali Yahioğlu i współpracownicy. Zaprezentowana przez nich koncepcja obejmowała kondensację pomiędzy dipirometano-dikarbinolami i niepodstawionym dipirometanem, po której następowało wprowadzenie trzech atomów jodu, metalowanie oraz reakcja Sonogashiry z różnymi terminalnymi acetylenami.<sup>178</sup>

Inne przykłady odnotowane w literaturze, są produktami *scramblingu* zachodzącego podczas tworzenia pierścienia *trans*- $\text{A}_2\text{B}_2$ -porfiryń w kondensacji [2+2] aldehydów z dipirometanami (Rys. 3).<sup>124,146</sup>



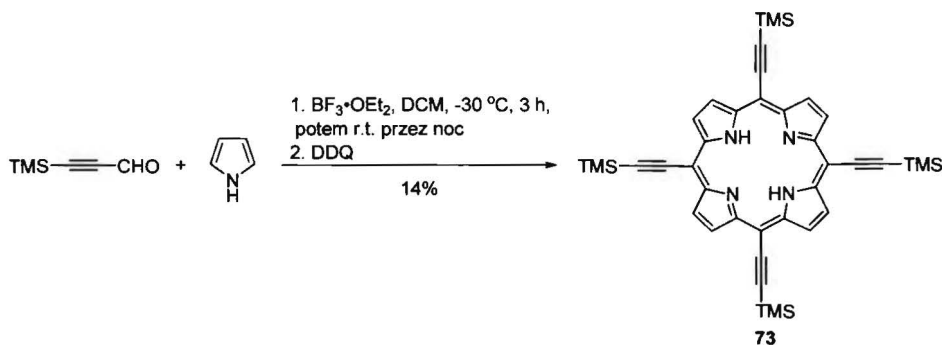
Rys. 3

#### 2.2.1.4. Porfiryny posiadające cztery wiązania potrójne C-C

##### 2.2.1.4.1. A<sub>4</sub>-porfiryny

Anderson<sup>106</sup> i Hevesi<sup>179</sup> niezależnie jako pierwsi donieśli o syntezie A<sub>4</sub>-porfiryn posiadających cztery łączniki etynylowe w pozycjach *mezo*.

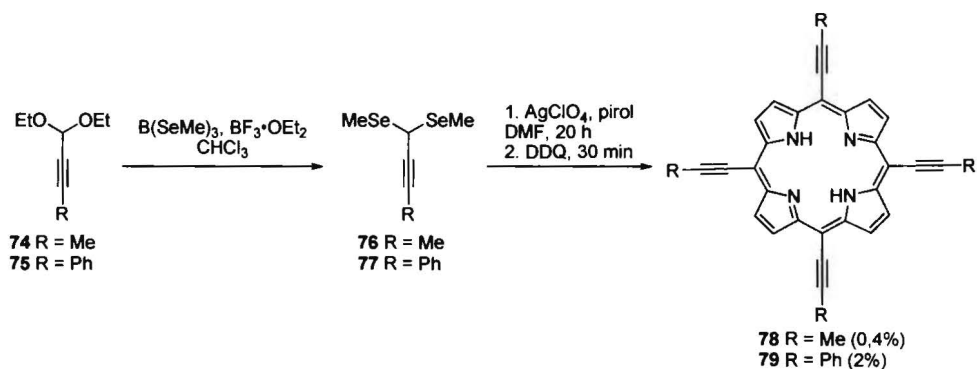
Anderson przeprowadził syntezę A<sub>4</sub>-porfiryny drogą bezpośredniej kondensacji 3-(trimetylosililo)propynalu z pirolem w warunkach opracowanych przez Lindseyya,<sup>180</sup> otrzymując pożądany produkt z umiarkowaną wydajnością 14% i z akceptowalną rozpuszczalnością (Schemat 23).<sup>106</sup>



Schemat 23

Podczas gdy Anderson pracował z sililowymi tetraetynioporfirynami, Hevesi prowadził badania nad syntezą *mezo*-tetraalkinylo- oraz *mezo*-tetra(fenyletynilo)porfiryn z wykorzystaniem selenoacetalu (Schemat 24).<sup>179</sup> Związki **76** i **77** otrzymano z dobrą wydajnością przez transacetalizację (O,O)-acetalu **74** i **75** za pomocą  $B(SeMe)_3$ . Kolejna reakcja z pirolem przebiegała poprzez kation seleno-2-alkinylowy, prowadząc do porfiryn **78** oraz **79** z bardzo niską wydajnością wynoszącą odpowiednio 0,4% i 2%. Ten niezadowolający wynik reakcji może być pochodną niestabilności pośrednich dipirometanów oraz małej szybkości reakcji pierwszego etapu,

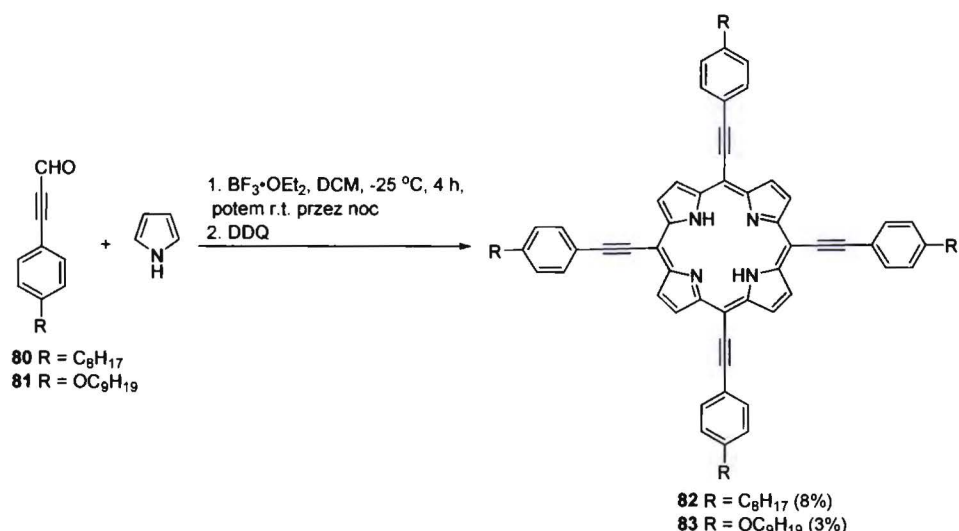
tj. tworzenia się porfirynogenu. Interesującym jest fakt, że w przypadku podobnych reakcji przeprowadzonych na (O,O)-acetalach w warunkach kondensacji Lindseya<sup>180</sup> w ogóle nie obserwowano powstawania pożądaných produktów.<sup>179</sup>



**Schemat 24**

Badania prowadzone przez Havesiego wskazują, że procedura oparta na wykorzystaniu selenopropargilowych kationowych związków pośrednich jest nieskuteczna w syntezie tetrakis(fenylotynylo)porfiryn. Tego typu porfiryny można właściwie otrzymać, wychodząc z porfiryny **73** poprzez odbezpieczenie i następcze sprzężanie z halogenkiem fenylowym. Metoda ta ma jednak pewne wady - usunięcie wszystkich czterech grup silylowych prowadzi do powstania nierozpuszczalnego i trudnego w obróbce materiału.<sup>106</sup> Niemniej jednak, jest ona stosunkowo często stosowana, zazwyczaj z wykorzystaniem surowej tetraetynyloporfiryny.

W świetle powyższego, synteza tetrakis(fenylotynylo)porfiryn bezpośrednio z fenylpropynali może stanowić wartą rozważenia alternatywę. Jako pierwsi to podejście zaprezentowali Milgrom i Yahioğlu (Schemat 25).<sup>181</sup> Kondensacja podstawionych aldehydów fenylpropargilowych **80** i **81** z pirolem prowadziła do powstania docelowych porfiryn **82** i **83**, jednak ze stosunkowo małą wydajnością (odpowiednio 8% i 3%). Warto zwrócić uwagę na to, że metoda ta powinna być stosowana raczej w odniesieniu do substratów zaopatrzonych w grupy zwiększające rozpuszczalność, które pozwoliłyby oddzielić pożądaną porfiryne od produktów ubocznych. Interesujące jest to, że aldehydy fenylpropargilowe i dipirometany z nich przygotowane, poddane kondensacji [2+2] pozwoliły otrzymać rzeczne A<sub>4</sub>-porfiryny ze znacznie wyższą wydajnością (> 22%).<sup>182,183</sup> Z drugiej strony, podobna reakcja przeprowadzona z udziałem TMS-propynalu i dipirometanu **35** prowadziła do powstania porfiryny **73** z rozczarowującą wydajnością wynoszącą 2%.<sup>146</sup>



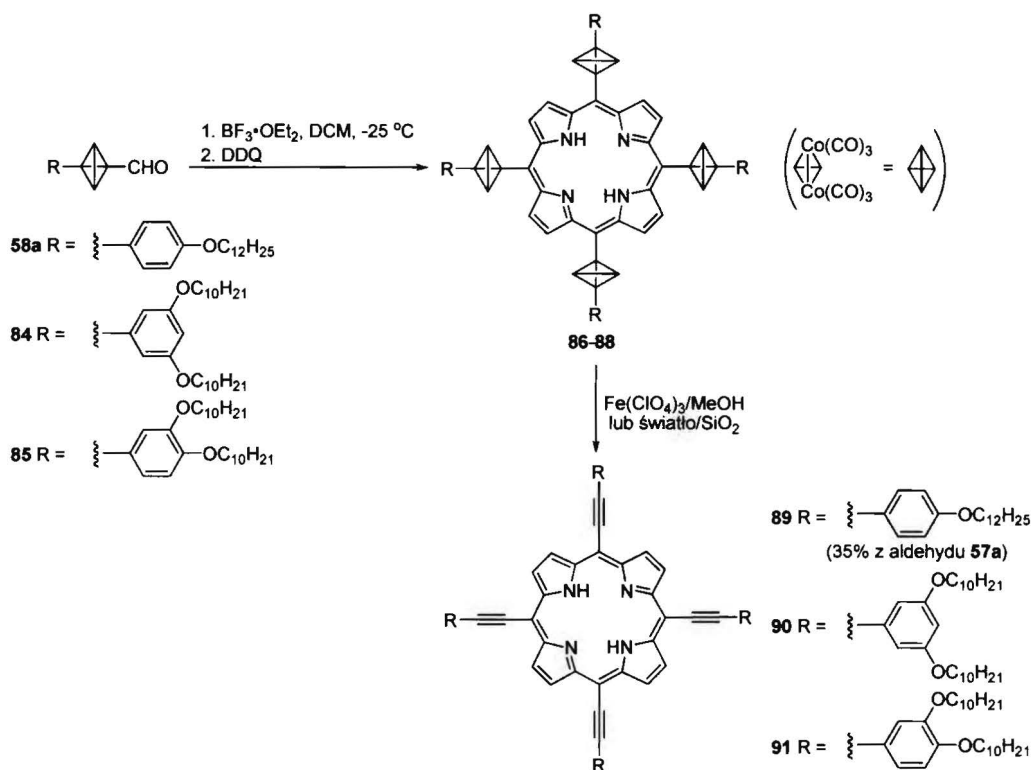
Schemat 25

Większą wydajność (20%) uzyskano, gdy pirol poddano reakcji z 3-(4-*n*-butylofenylo)propynalem.<sup>184</sup>

Jak wspomniano wcześniej, eleganckie rozwiązanie opracowane przez Milgroma<sup>156</sup> opierało się na reakcji pirolu z aldehydami **58a**, **84**, oraz **85** z fragmentem etynylowym zabezpieczonym ugrupowaniem  $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ , po której przeprowadzono utlenianie za pomocą DDQ do porfiryń **86-88** (Schemat 26). W przeciwieństwie do *trans*- $\text{A}_2\text{B}_2$ -porfiryń, transformacja **86-88** w **89-91** nie zachodziła spontanicznie. „Zabezpieczenie kobaltowe” usuwano oksydacyjnie przez działanie chloranu(VII) żelaza(III) lub fotochemicznie na skutek wystawienia makrocykli na światło w obecności żelaz krzemionkowego. Metoda ta pozwoliła podwyższyć wydajność *mezo*-tetrakis(aryloetynylo)porfiryń do 35%.

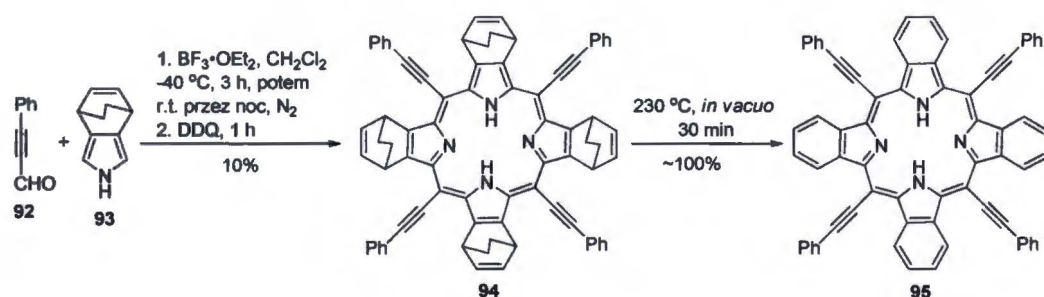
Wprowadzenie czterech podstawników aryloetynylowych do rdzenia porfiryny znacznie obniża rozpuszczalność tych makrocykli. Stąd, korzyść omówionej wyżej koncepcji manifestuje się obniżeniem oddziaływania  $\pi$ - $\pi$  pomiędzy cząsteczkami porfiryny na skutek wprowadzenia rozbudowanych przestrzennie grup zabezpieczających  $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ , co skutkuje zwiększeniem rozpuszczalności tych związków i tym samym ułatwia oczyszczanie porfiryń na etapie zabezpieczonych grup etynylowych.





**Schemat 26**

Rozpuszczalność ulega jeszcze większemu obniżeniu, kiedy cztery ugrupowania etynylowe wprowadza się do tetrabenzoporfiryn, czyniąc oczyszczenie wyjątkowo trudnym zadaniem. Aby pokonać te trudności, można zastosować rozwiązanie oparte na idei podobnej do tej, która została opisana dla porfiryn z zabezpieczeniem w postaci  $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ . Oznacza to, że synteza prowadziłaby do porfiryn o założonym szkielecie poprzez prekursor zaopatrzony w rozbudowane przestrzennie podstawniki, które poprzez zahamowanie tworzenia agregatów, wpływałyby na podwyższenie rozpuszczalności tych związków i ułatwiałyby ich izolację z mieszaniny reakcyjnej. Ostatni etap polegałby na konwersji do słabo rozpuszczalnych sprzężonych porfiryn. Strategia ta została zastosowana przez Uno, Ono i współpracowników<sup>33</sup> w syntezie tetrakis(fenyloetynylo)tetrabenzoporfiryn drogą kondensacji dihydroizoindolu **93** z aldehydem fenylopropargilowym (**92**). Otrzymany w ten sposób prekursor **94** poddano następnie reakcji retro-Dielsa-Aldera w wysokiej temperaturze w próżni, czego efektem było powstanie porfiryny **95** (Schemat 27). Lepszą wydajność uzyskano, kiedy pochodną izoindolu **93** zastąpiono 3,4-dietylopirolem (20%).<sup>33</sup>

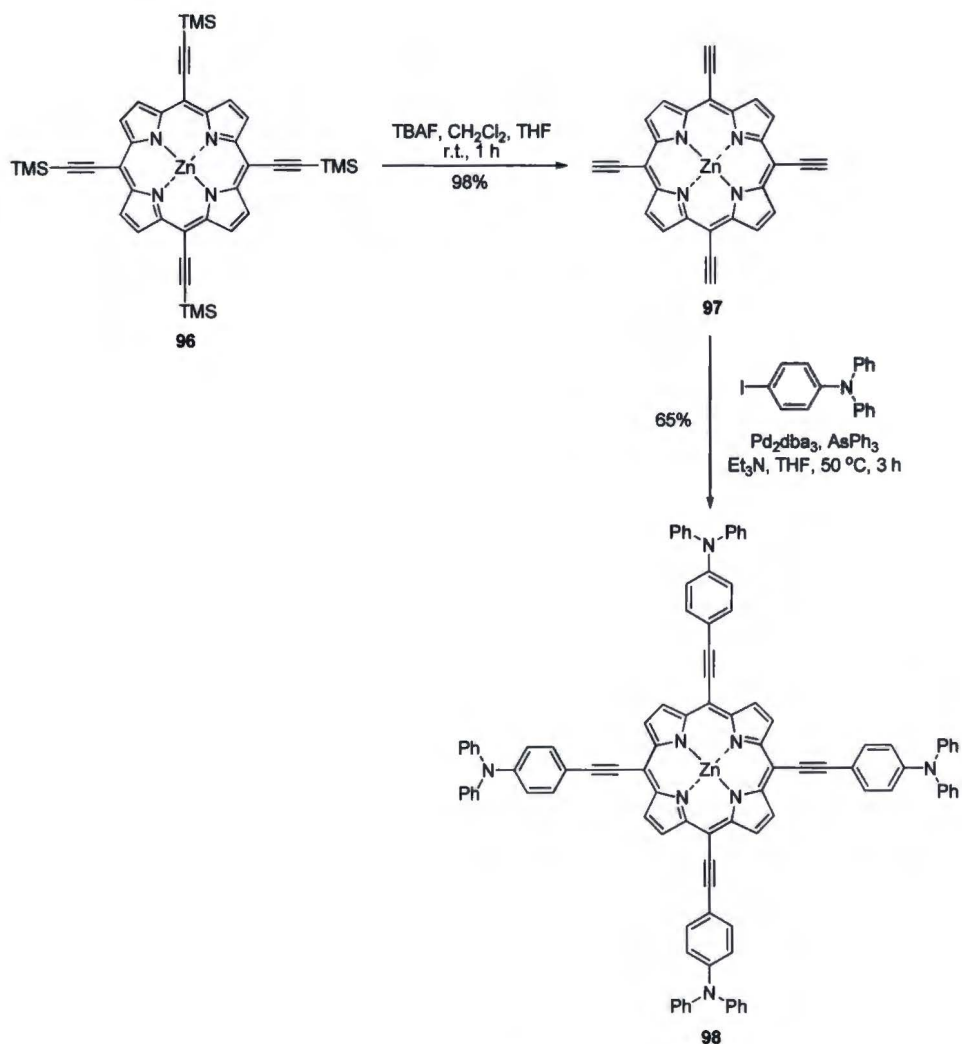


**Schemat 27**

Niemniej jednak, kondensacja pochodnych aldehydu propargilowego z pochodnymi pirolem posiadającymi aromatyczne pierścienie skondensowane w pozycjach  $\beta$  również jest możliwa, jak to pokazał Lash,<sup>32</sup> chociaż wydajność była bardzo mała (3%).

Omówione wyżej reakcje dotyczą głównie syntezy  $A_4$ -porfiryn z aldehydów arylopropargilowych. Osobną grupę stanowią reakcje z udziałem silylopropynali. Zadowalające rezultaty uzyskano, stosując kondensację pomiędzy TIPS-propynalem i pirolem (27%),<sup>124,150</sup> podczas gdy reakcje z udziałem propynali zabezpieczonych innymi grupami silylowymi prowadziły do powstania pożądaných związków z umiarkowaną wydajnością.<sup>106,124</sup> Wyniki te wskazywały na to, że prawdopodobnie podczas reakcji zachodziła sprzężona addycja do wiązania potrójnego konkurencyjna do ataku na grupę karbonylową. Nieoczekiwanie, w następstwie kondensacji Rothemunda pomiędzy TIPS-propynalem i 3,4-dietylopirolem (zastosowanym zamiast pirołu), obok pożądaney  $A_4$ -porfiryny, powstawała szeroka gama zmniejszonych i rozszerzonych porfirynoidów, takich jak trifiryna, korol, pentafiryna oraz heksafiryna, jak również dwa tripirany.<sup>185</sup> Wynik reakcji zmienił się na korzyść trifiryny, gdy eterat trifluorku boru zastąpiono kwasem trifluoroctowym.<sup>185</sup>

Silyloetynyloporfiryny są powszechnie stosowane jako prekursorzy mezo-tetraetynyloporfiryny, która, pomimo swojej niskiej rozpuszczalności, jest podstawowym substratem wykorzystywanym do rozszerzania chromoforu poprzez reakcje sprzęgania z halogenkami aryłowymi.<sup>133,186-191</sup>

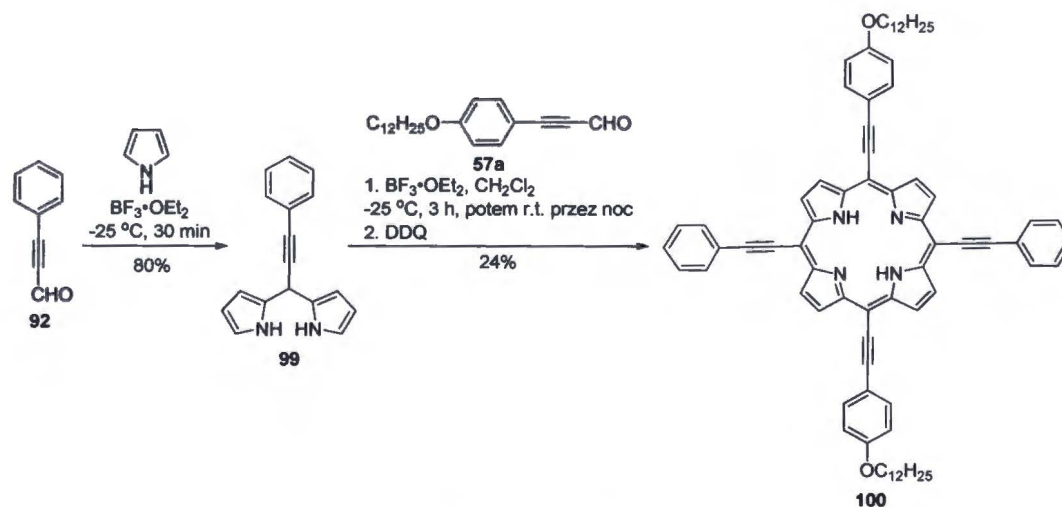


**Schemat 28**

Kluczowym związkiem pośrednim w tej syntezie jest porfiryne **97**, która, zgodnie z doniesieniami literaturowymi, stanowi nierozpuszczalny i trudny w obróbce materiał.<sup>181</sup> Jednakże, Yeh i współpracownicy udowodnili, że może on być z powodzeniem poddany reakcji Sonogashiry z jodkami aryłowymi, prowadzącej do powstania tetrarjloetynyloporfiryne, np. **98**,<sup>186</sup> z zadowalającą wydajnością (Schemat 28). Reakcję prowadzono w THF w obecności  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  oraz  $\text{AsPh}_3$  jako ligandu. Należy podkreślić, że zastąpienie jodków bromkami skutkowało powstaniem niedającej się rozdzielić mieszaniny porfiryne. Ponadto, nie zaleca się stosowania  $\text{CuI}$  z powodu tworzenia nierozpuszczalnych związków, będących najprawdopodobniej produktami „homosprzęgania” związku **97**.<sup>187</sup>

### 2.2.1.4.2. *Trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porfiryny

Oprócz bogatej literatury opisującej otrzymywanie tetraetyloporfiryn posiadających cztery identyczne podstawniki, można znaleźć kilka publikacji odnoszących się do syntezy *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porfiryn podstawionych dwoma różnymi grupami aryloetynyłowymi. Podobnie do ich odpowiedników dietynylowych, związki te mogą być zsyntetyzowane według różnych koncepcji. Najbardziej bezpośrednia z nich polega na kondensacji [2+2] aldehydów propargilowych z dipirometanami otrzymanymi z tego typu aldehydów (Schemat 29).<sup>182</sup> Metoda ta została zastosowana do syntezy tetrakis(aryloetynylo)porfiryn, porfiryn zaopatrzonych w dwie jednostki aryloetynyłowe oraz dwie silyloetynyłowe,<sup>182</sup> jak również porfiryn posiadających dwa typy grup silyloetynyłowych położonych *trans* względem siebie,<sup>146</sup> które mogą być prekursorami bardziej złożonych struktur. Pierwsze dwie grupy wyżej wymienionych związków zostały otrzymane ze stosunkowo dużą wydajnością,<sup>182</sup> przekraczającą 20%, podczas gdy wydajność mieszanej pochodnej TIPS-TMS **101** (wolna zasada związku **154**, patrz Schemat 43) była raczej niska (5%).<sup>146</sup>



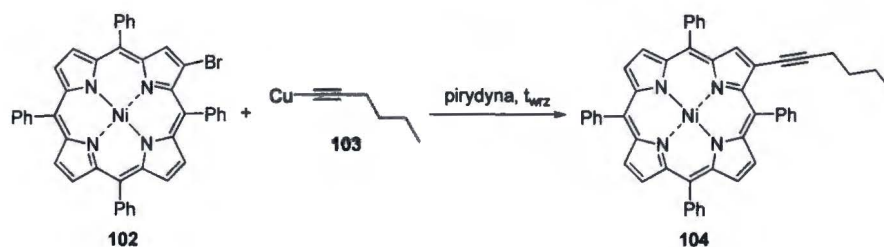
Schemat 29

Alternatywnie, porfiryny o tym szkielecie mogą być przygotowane według dłuższej, ale równie efektywnej drogi, obejmującej sekwencyjne reakcje sprzęgania.<sup>119,192,193</sup>

## 2.2.2. Porfiryny posiadające ugrupowania etynylowe przyłączone w pozycjach $\beta$

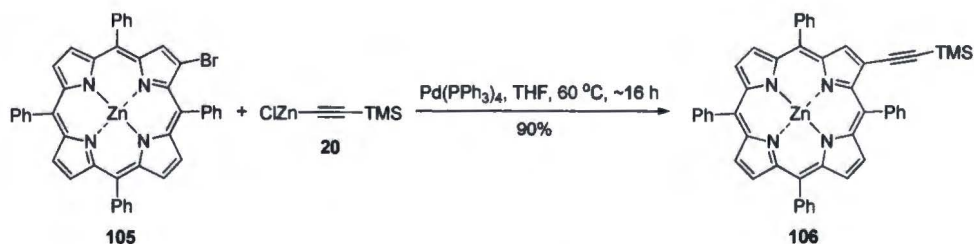
### 2.2.2.1. Porfiryny posiadające jedno wiązanie potrójne

Pierwsza  $\beta$ -etynyloporfiryra została otrzymana przez Callot w roku 1973 w wyniku sprzęgania Castro-Stephensa.<sup>194</sup> Kompleks nikiel(II) 1-bromotetrafenyloporfiryny (**102**) poddano reakcji z acetylenkiem miedzi(I) **103** we wrzącej pirydynie, otrzymując (heksyn-1-yl)porfiryne **104** (Schemat 30).



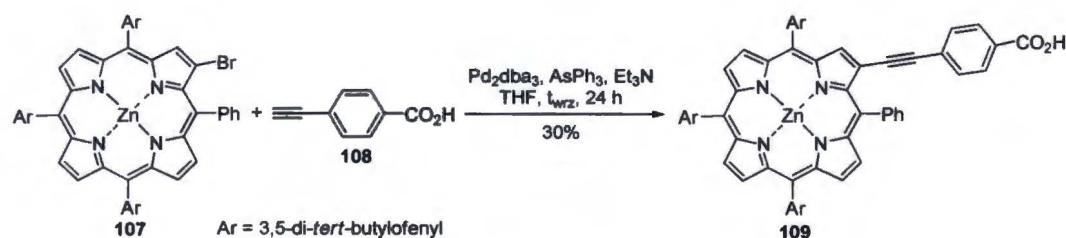
Schemat 30

Wkrótce potem metoda ta została zastosowana w syntezie innych porfiryn posiadających podstawniki  $\beta$ -etynylowe.<sup>195</sup> Wydajna metoda otrzymywania mono- $\beta$ -etynyloporfiryn oparta na sprzęganiu Negishi została opracowana przez Theriena i współpracowników (Schemat 31).<sup>86,87,126-128</sup>



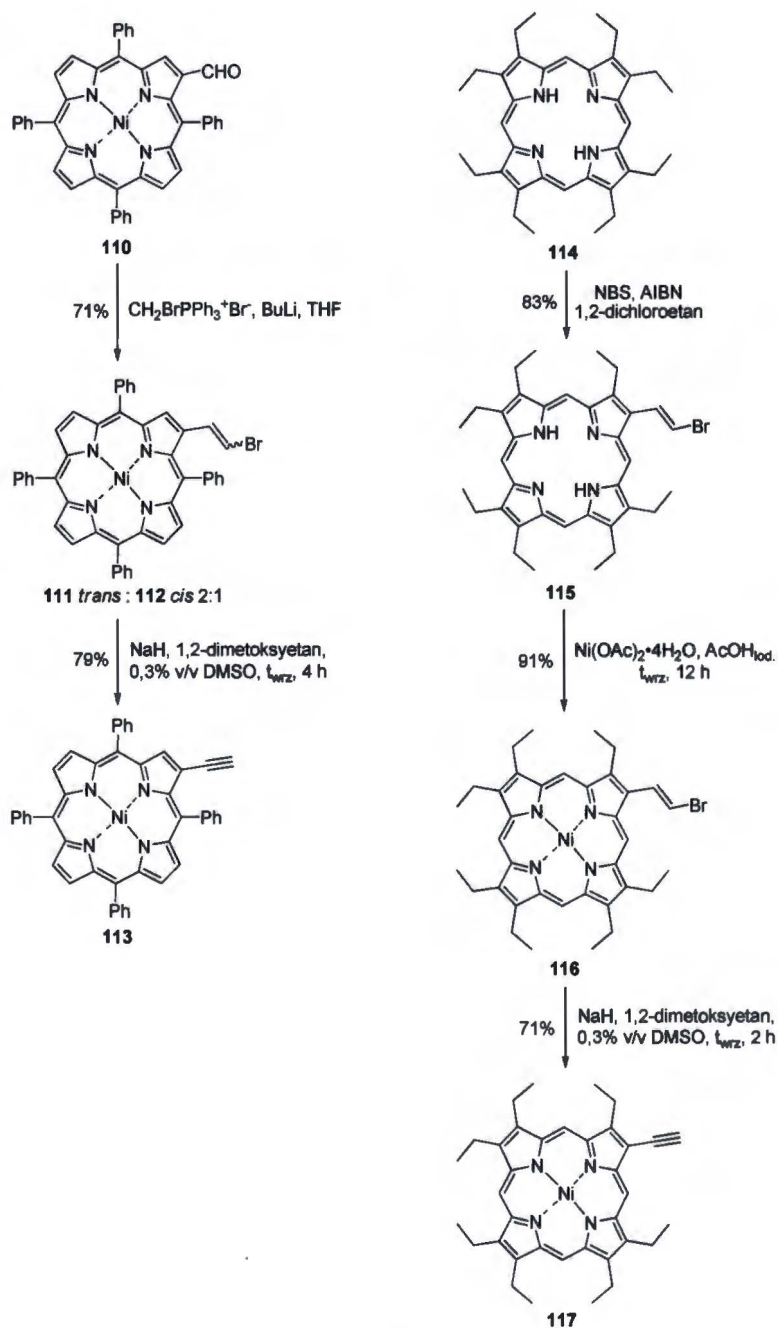
Schemat 31

Dostęp do tych porfiryn zapewnia również reakcja Sonogashiry pomiędzy  $\beta$ -bromoporfiryne<sup>57,67,68,75,169,196-199</sup> (Schemat 32),  $\beta$ -jodoporfiryne<sup>60</sup> lub pochodną tryflanową<sup>200</sup> a terminalnymi alkinami. Dwa ostatnie doniesienia są szczególnie interesujące, ponieważ opisują syntezę  $\beta$ -etynyloporfiryn z prekursorów posiadających jedną wolną pozycję *mezo*. Preparatyka odpowiednich  $\beta$ -podstawionych związków pośrednich zakłada użycie rozbudowanych przestrzennie grup (jodu lub pinakolanu boru (Bpin)), które preferencyjnie ulokowują się na będącej mniej sterycznie zatłoczonej pozycji  $\beta$ , podczas gdy brom z reguły przyłącza się do pozycji *mezo*.



Schemat 32

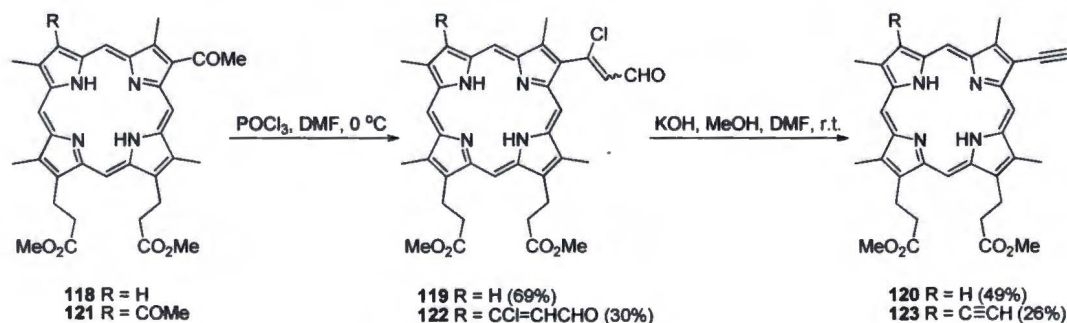
Alternatywną metodę syntezy terminalnych etynyloporfiryn przedstawili Arnold i Nitschinsk.<sup>40</sup> Przeprowadzili oni tę samą sekwencję reakcji, którą zastosowali do otrzymania *mezo*-etynyloporfiryny. Kompleks niklowy porfiryny **113** uzyskano w dwóch etapach, składających się z bromometylowania Wittiga odpowiedniej formyloporfiryny **110** z wytworzeniem mieszaniny izomerów *trans* **111** i *cis* **112** w przybliżonej proporcji 2:1 z wydajnością 71%, oraz następczej eliminacji HBr (79%) (Schemat 33). Wymiennie można zastosować jodoalkenyłowanie Takai, pozwalające otrzymać mieszaninę *E*- i *Z*- $\beta$ -jodowinyłowych pochodnych z wydajnością 87%.<sup>41</sup> W przeciwieństwie do porfiryny **5**, powstały alkin **113** wykazywał większą stabilność i nie ulegał spontanicznej dimeryzacji.  $\beta$ -Etynyloporfiryny można również otrzymać w prosty sposób z wolnej zasady oktaetyloporfiryny. Potraktowanie związku **114** *N*-bromosukcynoimidem w obecności AIBN prowadzi do powstania *trans*-(2-bromowinył)porfiryny **115** z dużą wydajnością.<sup>201</sup> W następczej reakcji z octanem niklu(II) powstaje kompleks **116**, który w wyniku dehydrobromowania tworzy alkin **117** (Schemat 33).<sup>40</sup>



**Schemat 33**

$\beta$ -Etynyloporfiryny można otrzymać nie tylko z bromoalkenów czy jodoalkenów, ale również z chloroalkenów, jak to zaprezentowali Gosper i Ali.<sup>202</sup> Analog związku **110** zaopatrzony w dodatkowe grupy zwiększające rozpuszczalność został przekształcony w mieszaninę chloroalkenów *Z* i *E* z praktycznie ilościową wydajnością na skutek działania na ten związek jodkiem (chlorometylo)trifenylfosfoniowym oraz jednym ekwiwalentem *tert*-butanolanu potasu w THF. Dalsza eliminacja do  $\beta$ -etynyloporfiryny przebiegała bezproblemowo. Warto wspomnieć, że dehydrochlorowanie może być przeprowadzone *in situ* podczas reakcji Wittiga, w przypadku użycia nadmiaru zasady.

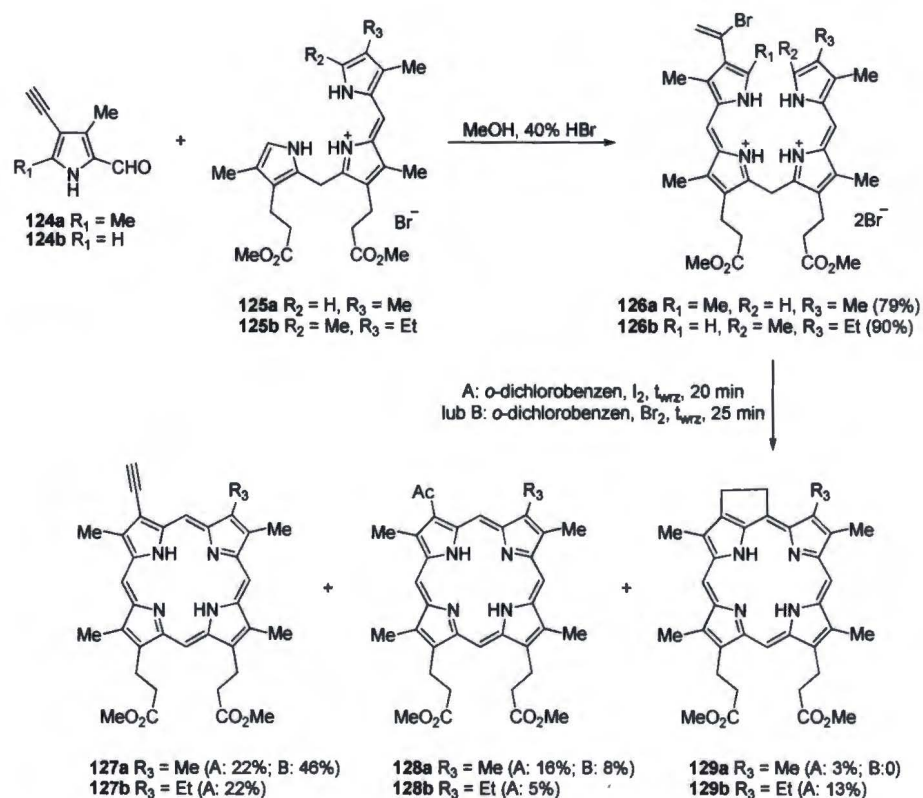
W ich ślady poszli Jiang i Smith,<sup>203,204</sup> którzy przygotowali  $\beta$ -monoetynyloporfiryne 120 w dwóch etapach z estru dimetylowego 8-acetylodeuteroporfiryny IX 118, jak również pochodną dietynylową 123 z porfiryny 121 (Schemat 34). Związek 118 poddano początkowo reakcji Vilsmeiera, otrzymując 8-(1-chloro-2-formylowinylo)porfiryne 119 z wydajnością 69% jako mieszaninę izomerów geometrycznych. Następnie produkt ten przekształcono za pomocą KOH w DMF w monoetynyloporfiryne 120 z wydajnością 49% (po reestryfikacji). Ta sekwencja etapów stosowana była również do otrzymania innych pochodnych  $\beta$ -etynylowych, np. etynyloheptaetyloporfiryny.<sup>205</sup>



**Schemat 34**

Trzeci sposób otrzymywania  $\beta$ -monoetynyloporfiryń, chociaż niezwykle rzadko używany, obejmuje kondensację 4-etynylopirolo-2-karboksyaldehydów 124a,b z tripirenami 125a,b do biladienów 126a,b oraz cyklizację tych ostatnich do  $\beta$ -etynyloporfiryń 127a,b (Schemat 35).<sup>206</sup>



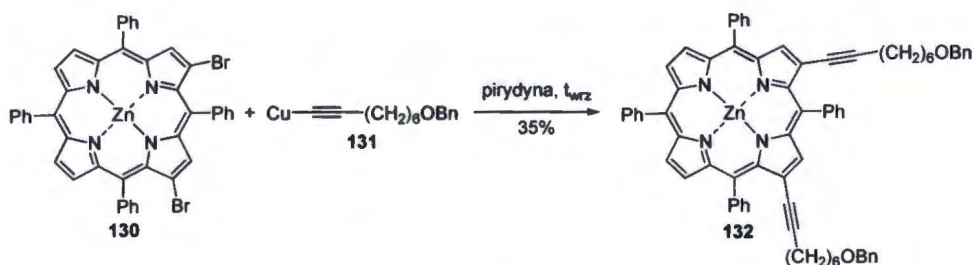


**Schemat 35**

Podczas podstawowej reakcji pirolu **124a,b** ze związkami **125a,b** zachodziła jednocześnie addycja elektrofilowa HBr do wiązania potrójnego z utworzeniem  $\alpha$ -bromowinylowych pochodnych. Następny etap prowadzony był albo w obecności I<sub>2</sub> lub Br<sub>2</sub>, albo mieszaniny obu utleniaczy. W każdym przypadku, obserwowano tworzenie acetyloporfiryń **128a,b** jako produktów ubocznych. Kiedy reakcja prowadzona była przy użyciu jedynie I<sub>2</sub>, tworzeniu docelowych porfiryń towarzyszyło powstawanie interesujących produktów ubocznych w postaci cyklopentylowych pochodnych **129a,b**.

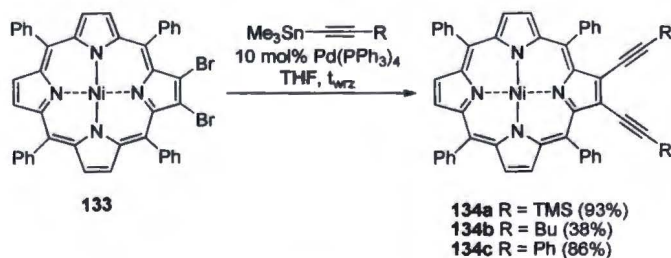
#### 2.2.2.2. Porfiryny posiadające dwa podstawniki $\beta$ -etynylowe

Standardowo porfiryny tego typu otrzymuje się w wyniku katalizowanego palladem sprzęgania. Pierwszą  $\beta,\beta$ -dietynyloporfiryne zsyntetyzował Callot w roku 1973<sup>195</sup> w warunkach Castro-Stephensa (Schemat 36).



**Schemat 36**

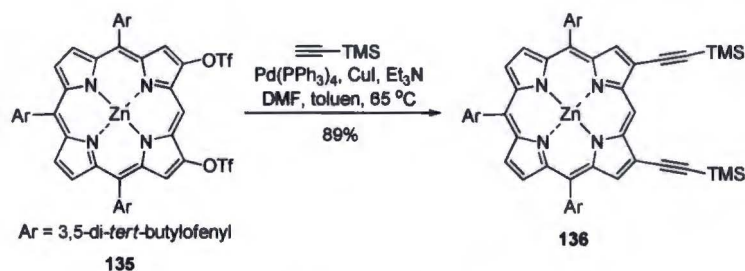
Porfiryny o tym samym układzie podstawników acetylenowych (3,8-podstawione pochodne deuteroporfiryny) zostały również zsyntetyzowane w wyniku sprzęgania Sonogashiry.<sup>207,208</sup> W obu przypadkach reakcja przebiegała efektywnie dla dijdopochodnych, natomiast dla analogów dibromo jej wynik był negatywny. Z drugiej strony 2,7-dibromotetrafenyloporfiryne (w mieszaninie z 2,12-dibromoizomerem) z powodzeniem poddano reakcji sprzęgania zarówno z arylo-, jak i z alkiloacetylenami.<sup>199</sup> Jedną z klasycznych reakcji sprzęgania, powszechnie stosowaną w chemii  $\beta$ -podstawionych porfiryń, jest reakcja Stille'a, np. reakcja (2,3-dibromoporfirinato)niklu(II) 133 z różnymi alkinylotrimetylostannanami (gdzie R = silil, alkil, aryl) pozwoliła otrzymać odpowiednie porfiryny 134a-c z dobrą lub nawet znakomitą wydajnością (Schemat 37).<sup>209</sup>



**Schemat 37**

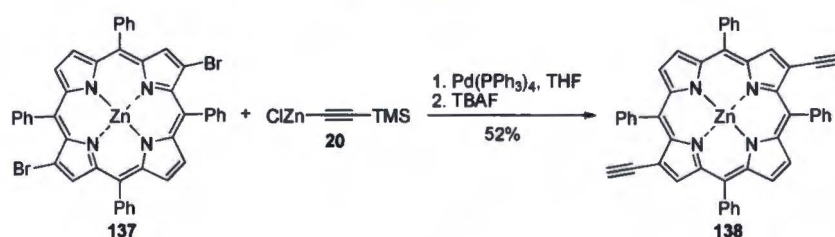
Ta metoda była później eksploatowana przez Zaleskiego i współpracowników.<sup>210-</sup>  
<sup>213</sup> Inny przykład dotyczy otrzymywania 2-formylo-12,13-bis(fenylotynylo)tetrafenyloporfiryń w reakcji Stille'a, poprzedzonej selektywnym bromowaniem formyloporfiryń.<sup>214</sup>

2,18-Dietyloporfiryń<sup>200</sup> (Schemat 38) są dostępne jako produkty reakcji Sonogashiry pomiędzy terminalnymi acetylenami i funkcjonalizowanymi porfiryńami.



**Schemat 38**

Therien i współpracownicy zastosowali warunki sprzęgania Negishi w celu otrzymania 2,12-dietynyloporfiryny **138** (Schemat 39).<sup>87,215</sup>



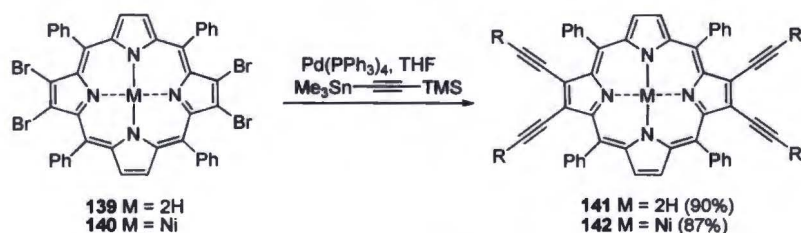
**Schemat 39**

Inne porfiryny o tej architekturze, jak również odpowiedniki 2,13-dietynyłowe zostały otrzymane w reakcji Sonogashiry.<sup>199</sup>

Oprócz katalizowanych palladem reakcji krzyżowego sprzęgania halogenoporfiryn ze związkami metaloorganicznymi,  $\beta$ -dietynyloporfiryny można zsyntetyzować w procesach wieloetapowych. 2,17- $\beta,\beta$ -Dietynyloporfirynę **123** otrzymano w dwóch etapach, z diacetyloporfiryny **121**, stosując analogiczną sekwencję reakcji do tej, opisaną dla monoetynyloporfiryny **120** (Schemat 34).<sup>203,204</sup> Jednakże, dla tej drugiej serii obserwowano niższą wydajność.

### 2.2.2.3. Porfiryny posiadające cztery wiązania potrójne w pozycjach $\beta$

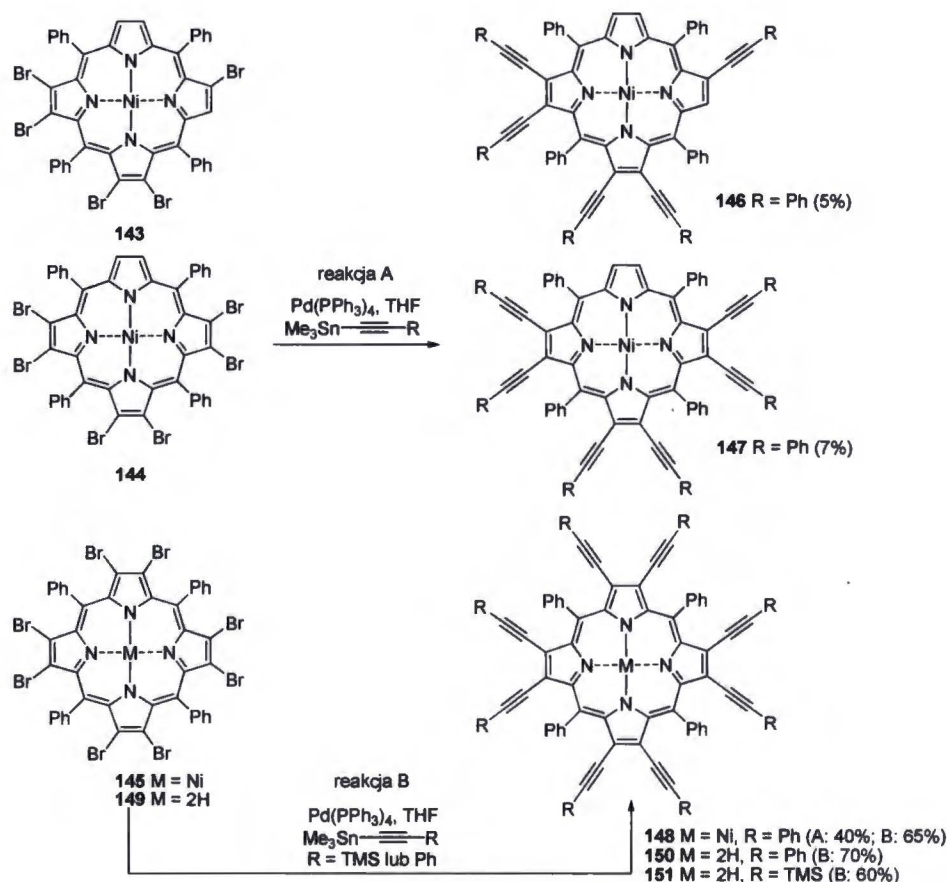
Porfiryny posiadające cztery jednostki etynyłowe otrzymano bez trudu, poddając w pierwszej kolejności selektywnemu bromowaniu tetrafenyloporfirynę (TPP), w wyniku czego atomy halogenu przyłączyły się do antypodalnych pozycji  $\beta$ .<sup>216</sup> Przeprowadzone następnie sprzęganie wolnej zasady **139** lub chelatu metalu **140** z trimetylo(trimetylostannanyloetynylo)silanem prowadziło do powstania związków **141** oraz **142** z wysoką wydajnością (Schemat 40).



Schemat 40

#### 2.2.2.4. Porfiryny posiadające więcej niż cztery wiązania potrójne w pozycjach $\beta$

W ramach badań nad porfirynewymi enediynami Zaleski i współpracownicy<sup>217</sup> otrzymali serię pochodnych TPP, w których więcej niż cztery pozycje  $\beta$  były podstawione przez grupy etynylowe. Bromowanie TPP prowadziło do mieszaniny pochodnych posiadających 5, 6 lub 8 atomów bromu jako wynik niepełnej konwersji. Następnie związki te przekształcono w kompleksy niklowe 143-145, które poddano reakcji Stille'a z (fenyloetynyl)trimetylostannanem, otrzymując odpowiednio porfiryny 146-148 z grupami fenyloetynylowymi. Całkowicie zbromowaną porfiryne 145, nierozpuszczalną w CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, wyizolowano ze złożonej mieszaniny reakcyjnej poprzez wyekstrahowanie tym rozpuszczalnikiem hekso- i pentabromo pochodnych TPP. Stałą pozostałość poddano następnie reakcji ze stannanem, co pozwoliło uzyskać 148 ze znacznie lepszą wydajnością (reakcja B, Schemat 41) w porównaniu do reakcji przeprowadzonej z udziałem mieszaniny (reakcja A, Schemat 41). Niezależnie przygotowana czysta wolna zasada 149 posłużyła jako prekursor okta(fenyloetynyl)porfiryny 150 oraz oktakis[(trimetylosililo)etynyl]porfiryny 151 (Reakcje B, Schemat 41).



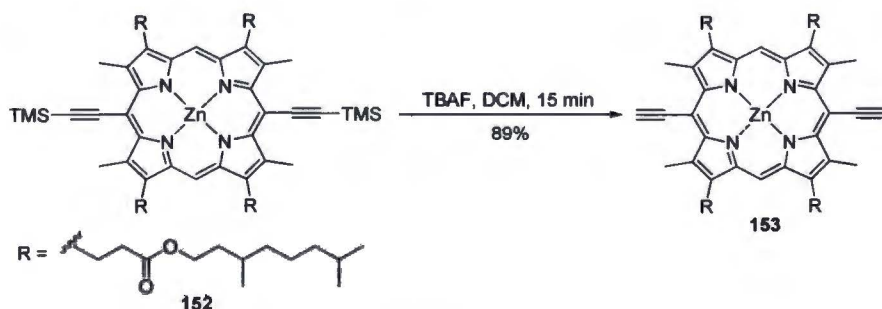
Schemat 41

### 2.3. Reaktywność porfiryn posiadających wiązania potrójne C-C

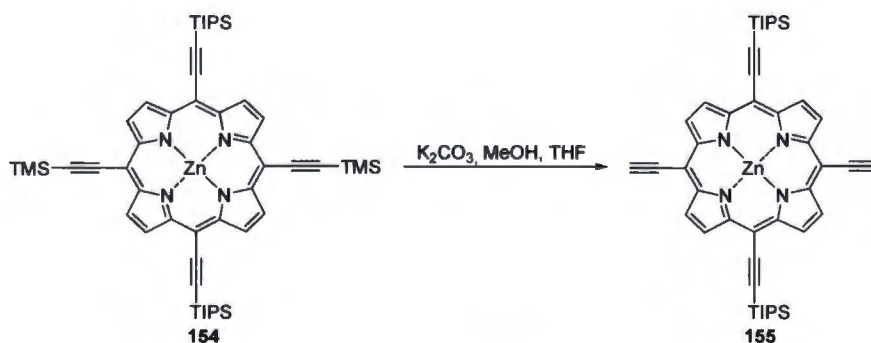
Porfiryny podstawione ugrupowaniami etynylowymi przyłączonymi bezpośrednio do rdzenia zawiązują duże zainteresowanie badaczy swojemu potencjałowi syntetycznemu przejawiającemu się łatwością manipulowania funkcjami alkinowymi. Pośród reakcji przeprowadzanych na tej grupie związków wyróżnić można transformacje z udziałem terminalnego atomu węgla wiązania potrójnego C-C, które odbywają się z zachowaniem tego wiązania, a także reakcje przebiegające na wiązaniu potrójnym C-C, w wyniku czego obydwaj atomy węgla tego wiązania zostają włączone w bardziej złożone podjednostki. Transformacje etynylporfiryn, w których wiązanie potrójne C-C nie jest miejscem aktywnym reakcji, wykraczają poza zakres niniejszego przeglądu literaturowego.

Reakcje typowe dla etynylporfiryn prowadzą do makrocykli, w których wiązanie potrójne jest zachowane. Związki te są albo związkami pośrednimi w bardziej złożonej syntezie (np. porfiryny posiadające terminalną jednostkę acetylenową), albo produktami

końcowymi (np. aryloetynyloporfiryny). Wiodącym przykładem jest odbezpieczenie wiązania potrójnego, które odnosi się do pierwszej i drugiej ogólnej metody (Metoda A2 oraz Metoda B, Schemat 12) otrzymywania *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-aryloetynyloporfiryn o rozszerzonym chromoforze (patrz 2.2.1.2). Najbardziej popularnymi grupami silylowymi są: TMS, TIPS oraz triheksylosilil. Podobnie jak w ogólnej chemii organicznej najczęściej stosowanymi do tego celu są reagenty będące źródłem anionu fluorkowego, takie jak TBAF.<sup>52,54,55,66-68,84,86,115,139-142,147,186,193,215</sup>



Aby usunąć grupę TMS, wystarczy zastosować słabą zasadę w postaci K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> w THF, MeOH lub THF<sup>31,57,63,94,119,200,209,213,216,218</sup> lub też wodnego roztworu NaOH w mieszaninie MeOH/THF lub w THF.<sup>93,167-169</sup> Pozwala to na selektywne rozszczepienie wiązań TMS-C w obecności wiązań TIPS-C (Schemat 43). Ta właściwość wykorzystywana jest w projektowaniu syntezy rozbudowanych, wysoce sprzężonych cząsteczek.<sup>119</sup>



Alternatywną grupę zabezpieczającą stanowi dimetylokarbinol wprowadzany do cząsteczek poprzez sprzężanie bromoporfiryny z komercyjnie dostępnym 2-metylobut-3-yn-2-olem.<sup>53,198</sup> Zapewnia on radykalne zróżnicowanie polarności właściwego produktu względem innych produktów (np. produktów mono i bis) oraz substratu, w ten sposób

ułatwiają znacznie oczyszczanie. Jednakże usunięcie tej grupy wymaga ostrzejszych warunków (NaOH we wrzącym toluenie lub gotowanie z KOH w mieszaninie benzenu i MeOH), sama reakcja natomiast jest z reguły wolniejsza i prowadzi do powstania terminalnego alkinu z mniejszą wydajnością w porównaniu do reakcji usuwania funkcji silylowych. W miejsce dimetylokarbinolu można zastosować grupę triheksylosililową, która również zapewnia dogodny rozdział produktów metodą chromatografii kolumnowej.<sup>53,54</sup> Z drugiej strony jednak, odpowiedni alkin nie jest dostępny handlowo, zaś synteza tego odczynnika obejmuje kilka etapów. Porfiryny posiadające terminalne wiązania potrójne są następnie poddawane różnym reakcjom sprzęgania, prowadzącym do monomerów, dimerów lub wyższych oligomerów, a nawet produktów polimerycznych i wielkich układów porfiryńowych w kształcie koła.

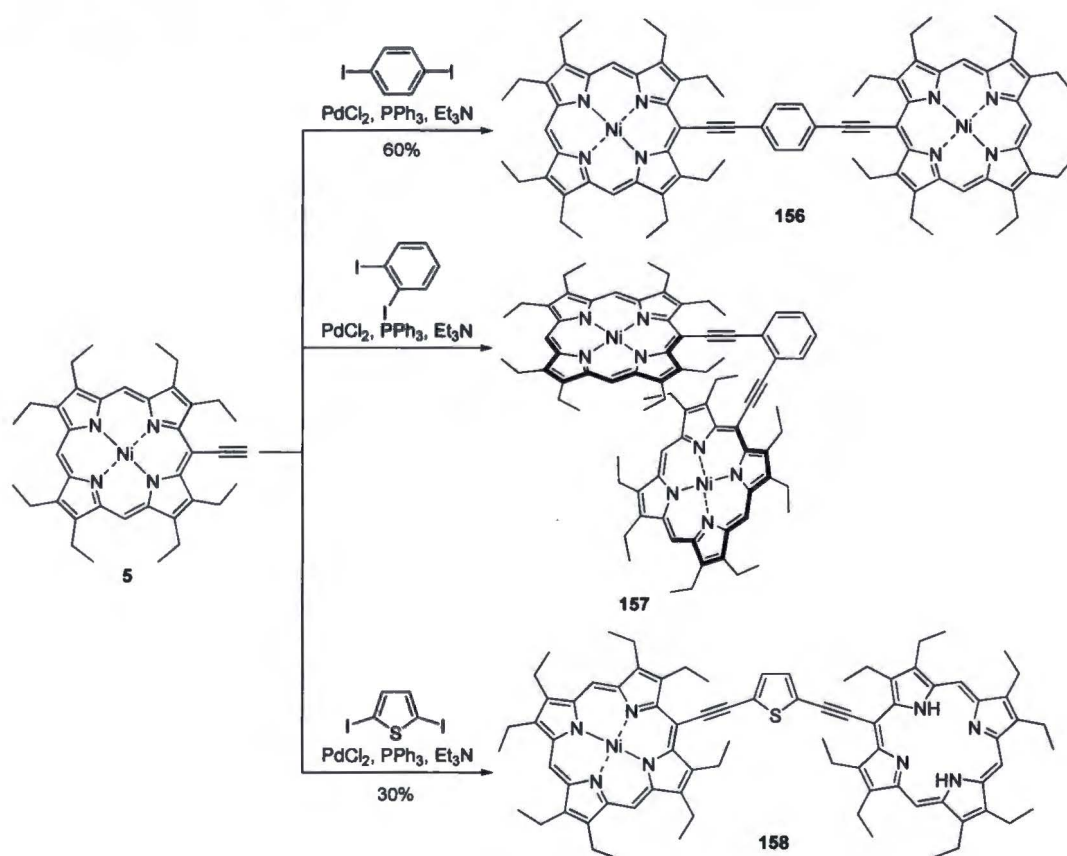
Katalizowane palladem reakcje sprzęgania (w tym reakcja Sonogashiry) etynyloporfiryń z halogenkami aryłowymi pozwalają otrzymać makrocykle o rozszerzonym chromoforze.

Najbardziej popularne jest sprzęganie Sonogashiry,<sup>51,61,64,65,78,84,107,108,124,129-131,133,151,164,170,172,219,220</sup> które prowadzi się w obecności soli miedzi. Jednakże warunki te są ograniczone do porfiryń zawierających metal w luce makrocyklicznej, ponieważ podczas reakcji może dojść do niepożądanego insercji miedzi do luki porfiryńowej z powstaniem chelatu miedzi. W celu usunięcia tego metalu z porfiryńowej, należy zastosować silnie kwasowe warunki. Z kolei powszechnie stosowany mocny kwas (stęż. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> w temperaturze pokojowej)<sup>221</sup> może prowadzić do jednoczesnego uwodnienia wiązania potrójnego.<sup>208</sup> Niemniej jednak, usunięcie miedzi może być z powodzeniem przeprowadzone poprzez ostrożne dobranie warunków reakcji.<sup>208</sup>

Aby zapobiec tej sytuacji, można zastosować warunki opracowane przez Lindsey'a i współpracowników,<sup>222</sup> które eliminują potrzebę stosowania soli miedzi.<sup>49,58,83,91,186-189,223</sup> Warunki te (Pd(0)/bez udziału miedzi) są również stosowane wobec zmetalowanych porfiryń<sup>67,68,90,164,166,168,169,171,190,191,193,219,224-227</sup> w celu ograniczenia tworzenia dimerycznego produktu ubocznego (sprzęganie Glasera). Gdy reakcja Sonogashiry prowadzona jest z udziałem dihalogenku aryłowego lub heteroaryłowego, powstającym produktem jest odpowiedni dimer.

Jako pierwsi reakcje sprzęgania krzyżowego katalizowane palladem do otrzymywania tego typu układów zastosowali Arnold i Nitschinsk.<sup>228</sup> Otrzymali oni 1,4-fenyleno- oraz 1,2-fenyleno- bis-porfiryńowe pochodne **156** i **157** z porfiryńowego partnera alkinowego **5** oraz odpowiednio 1,4-dijodobenzenu oraz 1,2-dijodobenzenu

(Schemat 44). Należy zwrócić uwagę na fakt, że synteza porfiryny **157** (wydajności nie podano) stanowiła znacznie większe wyzwanie niż związku **156** z powodu naprężeń sterycznych, które utrudniały drugą reakcję sprzężenia, a także powodowały obniżenie stabilności produktu dimerycznego **157** w porównaniu do **156**. Natomiast synteza izomeru 1,3-fenylenowego przebiegała raczej bez problemu, prowadząc do powstania pożądanego dimeru z akceptowalną wydajnością (30%).<sup>229</sup>

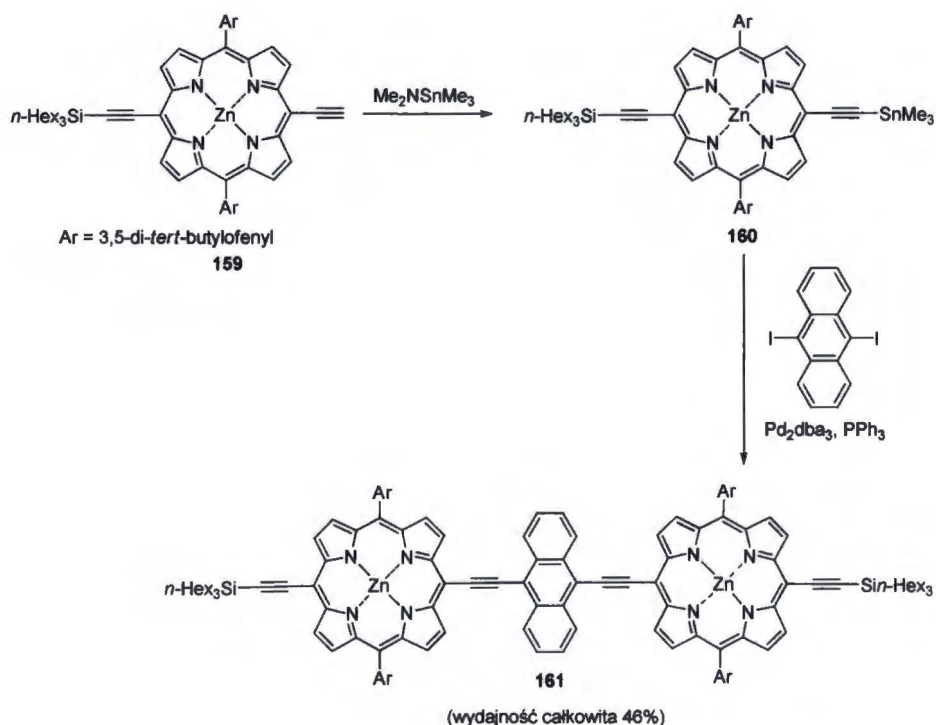


**Schemat 44**

Ten sam układ katalityczny zastosowano do otrzymywania dimeru **158** ze związku **5** oraz 2,5-dijodotiofenu (Schemat 44).<sup>230</sup>

W ślady Arnolda poszli Anderson i współpracownicy, którzy wprowadzili jednostkę 9,10-antracenyłową w nadziei na uzyskanie lepszego sprzężenia pomiędzy rdzeniami porfiryny połączonymi w pozycjach *mezo*.<sup>132</sup> W odróżnieniu od poprzedników, przeprowadzili oni reakcję Stille'a pomiędzy stannanem **160** (otrzymanym przez stannylację terminalnego alkinu **159**) a 9,10-dijodoantracenem, otrzymując dimer **161** (Schemat 45). W podobny sposób zsyntetyzowali dimery z mostkiem 1,4-fenylenowym oraz 2,5-tienylenowym.<sup>132</sup>





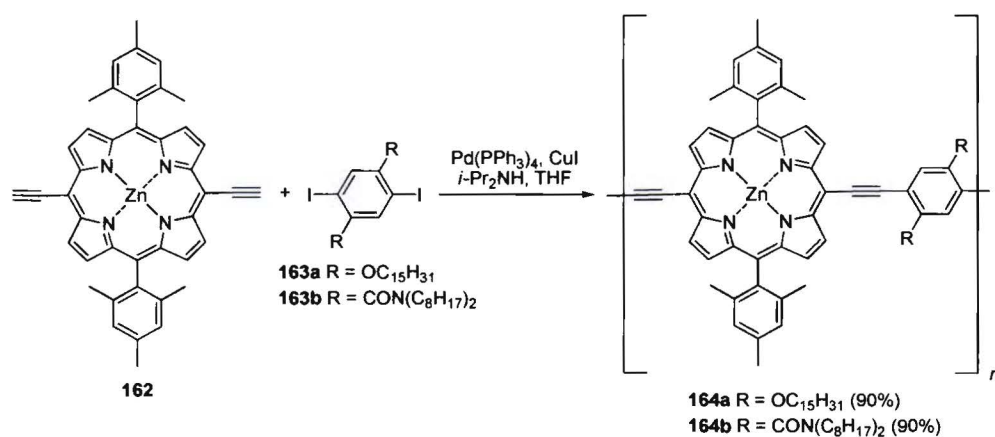
**Schemat 45**

Klasyczną reakcję Sonogashiry przeprowadzono pomiędzy kompleksem cynkowym związku **28** (patrz Schemat 8) i 1,4-dijodobenzenem z wytworzeniem odpowiedniej bis-porfiryny z wydajnością 94%.<sup>95</sup> Interesujący dimer z łącznikiem składającym się z jednostki metylenocykloheksanowej został opublikowany przez Shultzę i współpracowników.<sup>63</sup> W tym przypadku uwolnienie alkinu *in situ* pozwoliło uniknąć niekorzystnej reakcji Glasera. Z kolei Therien i współpracownicy<sup>166,231</sup> poddali sprzęganiu etynyloporfirynę z 4,8-dibromobenzo[1,2-*c*:4,5-*c'*]bis([1,2,5]tiadiazolem), jak również z innymi halogenkami, otrzymując dimery oraz wyższe oligomery. Inna cząsteczka o wyszukanej strukturze składa się z dwóch pierścieni porfiryny mostkowanych za pomocą dwóch jednostek dietyloindolokarbazolowych w celu utworzenia makrocyklicznego gospodarza dla anionów.<sup>115</sup>

Reakcję Sonogashiry bez udziału miedzi wykorzystano do sprzęgania etynyloporfiryny z 1,3,5-trijodobenzenem w celu otrzymania templaty w kształcie gwiazdy, tworzącego supramolekularny układ z makrocyklicznym heksamerem złożonym z jednostek tetraaryloporfirynowych<sup>94</sup> (i później wykorzystany do syntezy tego ostatniego).<sup>93</sup> Podobne reakcje przeprowadzono z 1,3-dijodobenzenem,<sup>90</sup> pochodną 2,7-dijodofluorenu,<sup>56</sup> tris(4-jodofenilo)aminą,<sup>91</sup> 4,9-dibromo-6,7-dimetylo[1,2,5]tiadiazolo[3,4-*g*]chinoksaliną,<sup>166,231</sup> a także do otrzymywania dimerów,

trimerów oraz tetrameru, w których jednostki porfiryne są połączone były sobą za pomocą kompleksów bis(terpirydyl)rutenu(II).<sup>227</sup> Wieloetapową syntezę zrealizowano w celu otrzymania niesymetrycznych dimerów, nieliniowych trimerów oraz oligomerów w kształcie gwiazdy.<sup>193</sup>

W przypadku gdy monoetynyloporfiryne zostanie zastąpiona bisetynyloporfiryne, reakcja może prowadzić do oligomeru lub polimeru. Warunki Hecka-Sonogashiry zostały zastosowane w reakcji **162** ze związkiem **163a** oraz **163b**, pozwalając w efekcie otrzymać polimery, odpowiednio **164a** i **164b** (Schemat 46). Charakteryzowały się one dużą rozpuszczalnością w mediach organicznych, co zawdzięczały długim łańcuchom alkilowym przyłączonym do jednostek arylowych, jak również podstawnikom mezytylowym makrocyklu porfiryneowego.<sup>135</sup>

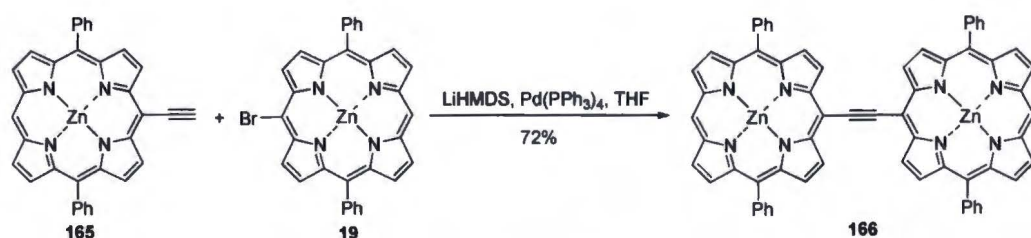


**Schemat 46**

Kopolimery liniowe składające się z pierścieni porfiryne i merów ditienotiofenowych połączonych za pomocą grup etynylowych zostały zsyntetyzowane z zastosowaniem dwóch różnych strategii.<sup>111</sup> Pierwsza z nich polegała na sprzęganiu cynkowego chelatu dietynyloporfiryne z dibromoditienotiofenem, podczas gdy druga - zakładała wykorzystanie monomerów z odwrotnie ułożonymi grupami funkcyjnymi. Pierwszy sposób okazał się bardziej korzystny, jako że powstały kopolimer charakteryzował się większym średnim ciężarem cząsteczkowym, większą czystością i widmem absorpcyjnym bardziej przesuniętym w kierunku niższych energii. Mniejszy średni ciężar cząsteczkowy, jak również gorsze właściwości drugiego polimeru należy przypisać niepożądanym reakcjom oksydacyjnego „homospzęgania” dietynyloditienotiofenu, które zachodziły szybciej w porównaniu do analogicznych reakcji z udziałem porfiryne, jako efekt mniejszej zawady sterycznej pomiędzy jednostkami ditienotiofenowymi.

W literaturze można spotkać również inne intrygujące doniesienia, dotyczące polimerów otrzymanych w reakcji Sonogashiry, które składają się z segmentów etynyloporfirynewych.<sup>112,126-128,147,232</sup>

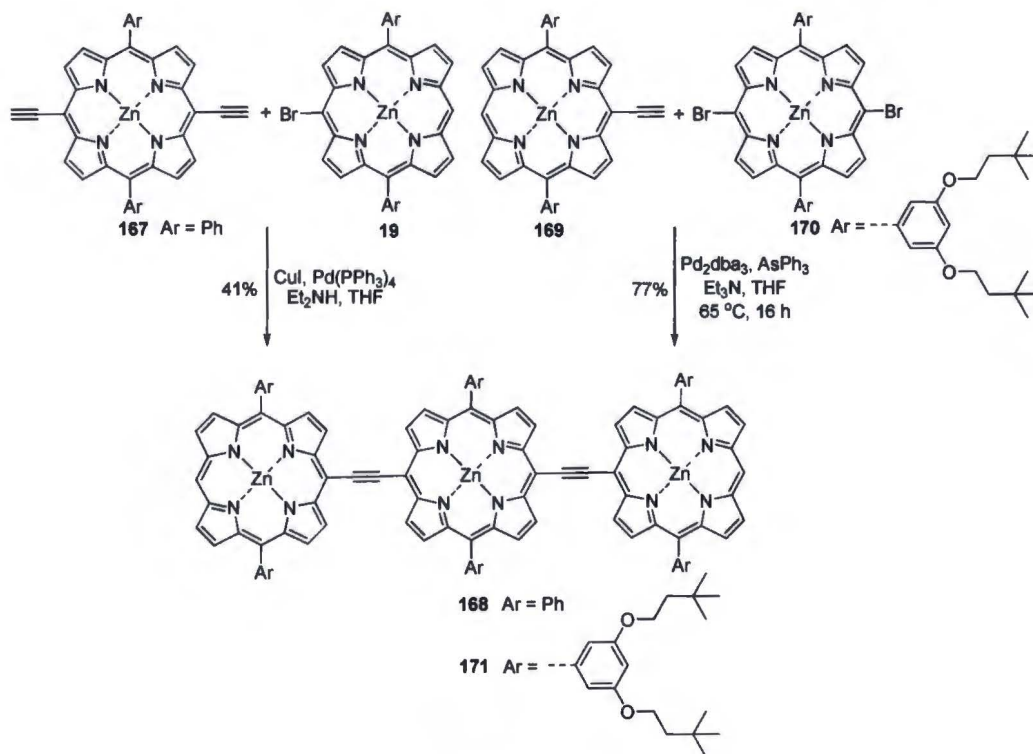
Katalizowana związkami palladu reakcja sprzęgania jest efektywnym narzędziem do otrzymywania bis-porfiryn (*mezo-mezo*,  $\beta$ - $\beta$  lub *mezo- $\beta$* ), jak również układów złożonych z porfiryny i heteroporfiryny,<sup>198</sup> w których poszczególne pierścienie są połączone ugrupowaniem etynylowym, w wyniku sprzęgania monohalogenoporfiryny z porfiryłą posiadającą jedną niezabezpieczoną grupą etynylową (Schemat 47).<sup>34,49,52,59,75,86,87,127,128,137,166,167,169,215,218,224-226,233-236</sup>



**Schemat 47**

Tego typu dimer został również zsyntetyzowany z zadowalającą wydajnością przez Osukę i współpracowników<sup>99</sup> w reakcji sprzęgania etynyloporfiryny wyposażonej w dwie pirydylowe jednostki w bliskim sąsiedztwie wolnej pozycji *mezo*, z wykorzystaniem heksametylodisilazydki litu (LiHMDS). Reakcja Stille'a pomiędzy monobromoporfiryłą i bis(tributylostannylo)etynem okazała się mniej efektywna.<sup>237</sup>

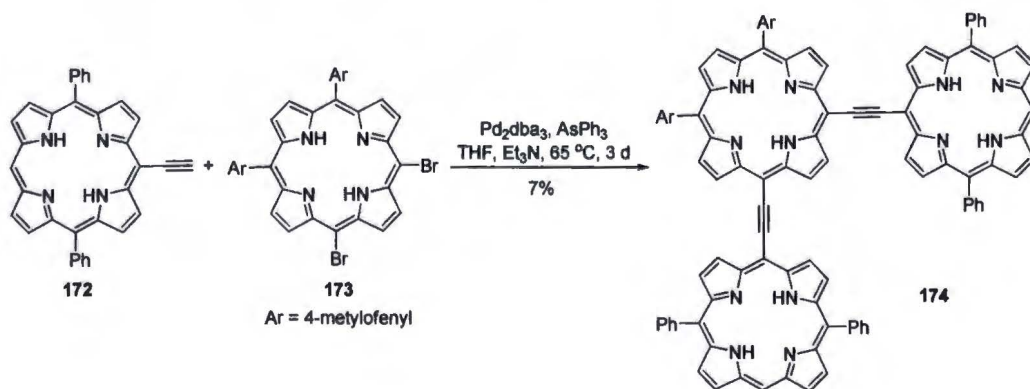
Analogiczne liniowe trimery można w prosty sposób otrzymać w wyniku sprzęgania 1 ekw. dihalogenoporfiryny i  $\geq 2$  ekw. monoetynyloporfiryny lub alternatywnie - 1 ekw. dietynyloporfiryny i  $\geq 2$  ekw. monohalogenoporfiryny (Schemat 48).<sup>49,86,87,127,128,137,166,215,218,226,233,235</sup>



**Schemat 48**

Wyższe liniowe oligomery posiadające łącznik etynylowy pomiędzy każdym rdzeniem lub też bardziej złożone struktury są osiągalne drogą sekwencyjnego sprzęgania Sonogashiry.<sup>127,128,137,166,167,233</sup>

Wychodząc z 5,10-dibromoporfiryny 173 oraz etynylporfiryny 172, Senge i współpracownicy<sup>49</sup> otrzymali trimer 174 w kształcie litery L, w którym poszczególne jednostki porfiryne były połączone ugrupowaniami etynylowymi (Schemat 49).



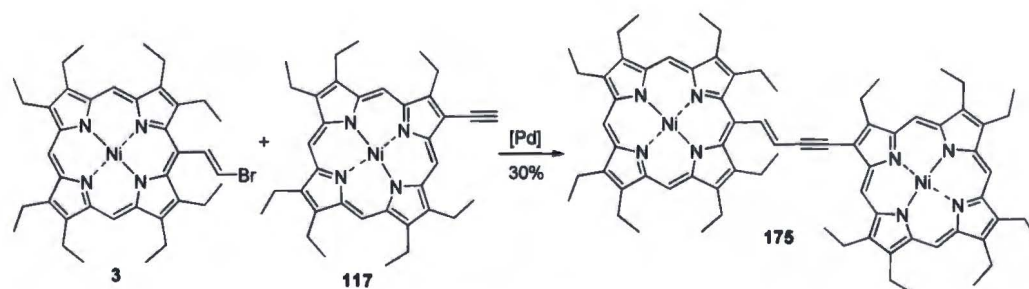
**Schemat 49**

Wiązanie potrójne C-C służyło również jako łącznik w pentamerze w kształcie gwiazdy, otrzymanym w wyniku sukcesywnych reakcji Sonogashiry.<sup>218</sup> Ta cząteczka

została później otrzymana w bardziej bezpośredni sposób, obejmujący sprzężenie tetrakis(aryloetynylo)porfiryny **97** z odpowiednim jodkiem.<sup>187</sup>

Kolejnym mostkiem łączącym dwa makrocykle porfiryne jest ugrupowanie 1,4-fenylenoetynylowe występujące w układach zaprojektowanych z przeznaczeniem do badań tzw. sztucznej fotosyntezy. W celu otrzymania bis-porfiryn z tym łącznikiem, bromoporfirynę poddano reakcji sprzężania z etynylofenylenoporfiryną.<sup>69</sup> Ten typ mostka zastosował również Osuka, który otrzymał tris-porfirynę z dwoma grupami fenyleneoetynyłowymi.<sup>238</sup>

Sprzężanie katalizowane palladem może być również wykorzystane w syntezie dimerów z ugrupowaniem butenynowym. Pierwsza wzmianka o tego typu połączeniu pojawiła się w pracy Arnolda i Nitschinsk z 1993 (Schemat 50).<sup>228</sup> Innym interesującym przykładem są dimery i trimery posiadające mostek *E*-1,2-dietynyloetenowy.<sup>125</sup> Grupa Arnolda wzbogaciła bibliotekę tych związków o nowe dimery z łącznikiem *mezo*- $\beta$ - i *mezo*-*mezo*-butenynowym, jak również o bis-porfiryny połączone dłuższymi sprzężonymi mostkami nienasyconymi.<sup>229</sup> Warto zwrócić uwagę na fakt, że reakcja pomiędzy związkiem **5** a tetrajodoetylenem prowadziła do powstania w jednym etapie dimeru z mostkiem heksatriynodiylowym zamiast 1,2-dijodo-1,2-bis(porfirynoetynylo)etylenu.<sup>229</sup>

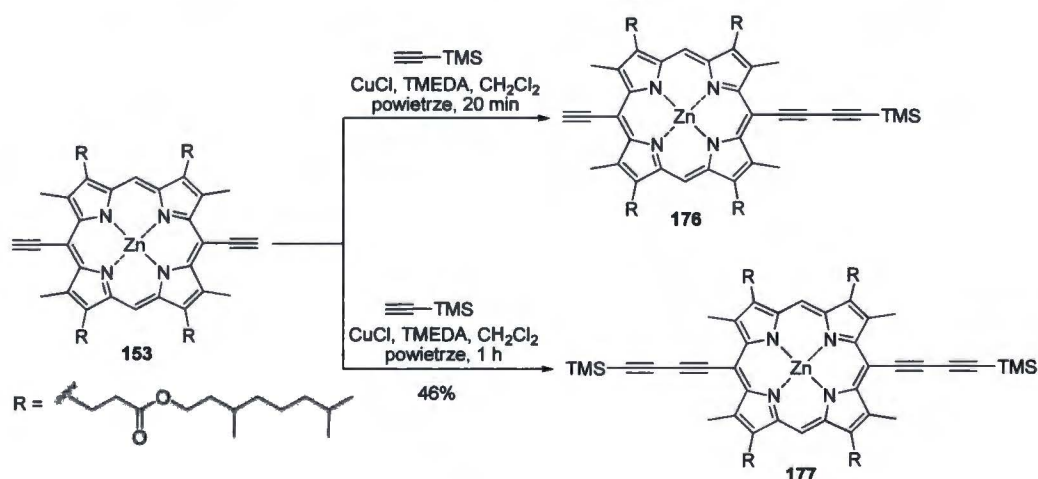


**Schemat 50**

Inną popularną reakcją przebiegającą z udziałem terminalnego wiązania potrójnego C-C jest sprzężanie Glasera. Obejmuje ono katalizowane solą miedzi(I) sprzężanie dwóch lub większej liczby terminalnych etynyloporfiryn w obecności zasady i utleniacza, takiego jak na przykład tlen obecny w powietrzu. Podobna do sprzężania Glasera jest reakcja Eglintona, która polega na oksydatywnym sprzężaniu terminalnych alkinów w obecności stechiometrycznej ilości soli miedzi(II) w pirydynie. W takiej formie reakcje te ograniczają się jednak do metalowanych porfiryn, ponieważ ich wolne zasady mogą ulegać w tych warunkach niepożądanemu wprowadzeniu miedzi do luki

makrocyklicznej. W celu uniknięcia tego zjawiska stosuje się warunki nieuwzględniające związków miedzi (standardowo Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> w połączeniu z trifenyloarsyną).

Kiedy reakcję prowadzi się z udziałem monoetynyloporfiryny, oczekiwanym produktem jest dimer. W przypadku dietynyloporfiryń, może ona prowadzić do liniowych oligomerów (trimeru, tetrameru lub wyższych), polimeru lub cyklicznego oligomeru, w zależności od typu podstawienia. Naturalnie, dietynyloporfiryny można poddać reakcjom krzyżowego sprzęgania z innymi monoetynyloporfirydami z wytworzeniem dimeru lub trimeru, lub z nieporfiryrowymi acetylenami, otrzymując mono- lub bis-butadiynyloporfiryny (Schemat 51).<sup>134</sup>



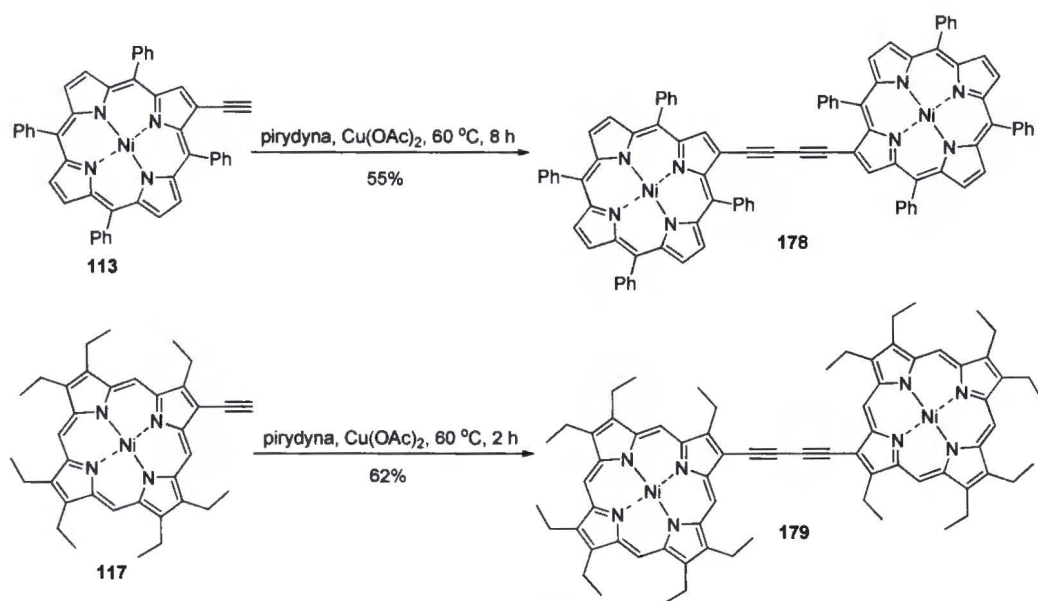
**Schemat 51**

Na reakcje te niekorzystnie wpływa jednak tworzenie się produktów „homospzęgania”, co ogólnie stanowi podstawowy problem reakcji krzyżowego sprzęgania, w których substraty posiadają niezróżnicowane funkcje. Z tego względu, aby z sukcesem przeprowadzić sprzęganie porfiryny 153 z (trimetylosililo)acetylenem, użycie dużego nadmiaru acetyleny okazało się nieodzowne.<sup>134</sup> Rozwiązaniem tych problemów mogłyby być reakcje pomiędzy substratami z odpowiednio umiejscowionymi funkcjami, np. reakcja Cadiot-Chodkiewicza. Jednak w omawianym przypadku sprzęganie z bromo(trimetylosililo)acetylenem przebiegało mniej czysto.<sup>134</sup> Z drugiej strony, reakcja porfiryny 5 z (bromoetynylo)benzenem przebiegała bez problemu, pozwalając otrzymać pożądany produkt butadiynyłowy z wydajnością 34%.<sup>229</sup> Podobnie, odpowiednią [(trimetylosililo)butadiynylo]porfiryne otrzymano z jodo(trimetylosililo)acetyleny i wyizolowano bez uciążliwej chromatografii, chociaż reakcja pomiędzy 5 i (trimetylosililo)acetylenem pozwalała uzyskać znacznie większą wydajność (67% vs. 26%).<sup>229</sup>

Sprzęganie Glasera zastosowano również z powodzeniem do otrzymywania innych porfiryn z podstawnikiem butadiynyłowym,<sup>197,205,239</sup> jak również heksatriynyloporfiryn.<sup>229</sup>

Zaskakująco, nawet przy dużym nadmiarze acetylenu, reakcja biegnie preferencyjnie w kierunku produktu mono-butadiynyłowego **176**. Odpowiedni produkt bis **177** tworzył się 30 razy wolniej niż jego odpowiednik mono, co może być przypisane deaktywacji drugiej grupy etynyłowej przez elektronoakceptorową grupę (trimetylosililo)butadiynyłową. Interesujące przykłady takich *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-bis(butadiynylo)porfiryn zostały opisane przez Ogawę i współpracowników, którzy poddali sprzęganiu dietynyloporfirynę z [4-(*S*-acetylotiometylo)fenylo]etynem oraz 2-pirenyloetynem.<sup>240</sup>

Pierwszy dimer porfiryny z łącznikiem *mezo-mezo*-butadiynodiylowym został przedstawiony przez Johnsona w roku 1978.<sup>38</sup> Produkt bis-acetylenowy **6** otrzymano w wyniku oksydacyjnego sprzęgania monoetynylozwiązku **5** w warunkach reakcji Eglintona (pirydyna, octan miedzi(II)) z rozsądną wydajnością wynoszącą 53% (wychodząc z pochodnych bromowinyłowych<sup>38</sup> **3** i **4**, wydajność po dwóch etapach) lub 80%<sup>40</sup> w udoskonalonej syntezie. Badania te rozszerzono później na dimery  $\beta,\beta$ -butadiynodiylowe.<sup>40</sup> Reakcje prowadzone w warunkach podobnych do syntezy związku **6** przebiegały efektywnie, prowadząc do porfiryn **178** oraz **179** z wydajnością odpowiednio 55% i 62% (próbki o analitycznej czystości nie udało się uzyskać z powodu niestabilności produktu) z odpowiednich monomerów (Schemat 52). Należy podkreślić, że znacznie większą wydajność związku **178** uzyskano, kiedy reakcja prowadzona była w mieszaninie tetrakis(trifenylfosfina)palladu(0), chloroacetonu, jodku miedzi(I) oraz trietyloaminy w benzenie w atmosferze azotu w temperaturze pokojowej (86%, 45 min). Interesujący jest fakt, że czas reakcji znacząco się wydłużył, kiedy podstawniki fenyłowe zastąpiono grupami 3,5-di-*tert*-butylofenyłowymi (50%, kilka dni).<sup>202</sup> W reakcji Eglintona otrzymano również analog cynkowy związku **178** z zadowalającą wydajnością.<sup>86</sup>



**Schemat 52**

Z powodzeniem zrealizowano katalizowaną miedzią(II) dimeryzację Glasera kompleksu cynkowego triarylmonoetynyloporfiryny **28** (patrz Schemat 8), otrzymując dimer z wydajnością 90%.<sup>95</sup>

W syntezie tego typu cząsteczek powszechnie stosowane są klasyczne warunki Glasera lub modyfikacja Glasera-Haya, która bazuje na wykorzystaniu kompleksu miedzi-ΓMEDA. Znacznie mniejszą popularnością cieszą się warunki bez udziału miedzi (Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>, AsPh<sub>3</sub>), które zasadniczo stosuje się do sprzęgania wolnych zasad porfiryn.<sup>224,241</sup> Warto podkreślić, że warunki bezmiedziowe obejmujące stosowanie katalizatora palladowego, w którym Pd znajduje się na zerowym stopniu utlenienia, są ogólnie stosowane w zupełnie innym celu – aby zmniejszyć wydajność tego typu dimerów, będących niepożądanymi produktami ubocznymi w syntezie dimerów z łącznikiem etynylowym, np. **166** lub w syntezie aryloetynyloporfiryn z etynylporfiryn i halogenków arylowych. Uważa się, że tworzenie butadiynowych dimerów zachodzi podczas redukcji palladu(II) do palladu(0).

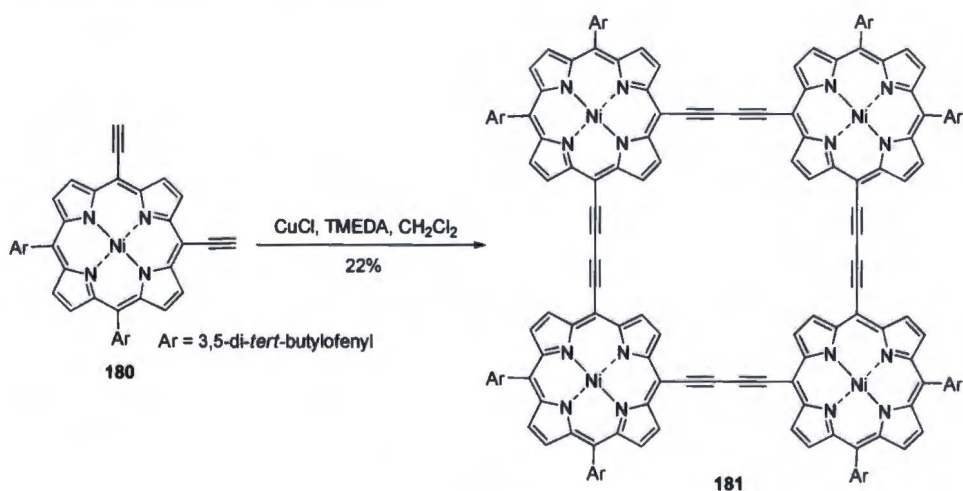
Sprzęganie Glasera oraz pokrewne reakcje prowadzą do powstania dimerów, trimerów oraz wyższych oligomerów, w których jednostki porfirynowe w różnym ułożeniu połączone są łącznikiem butadiynodiylowym,<sup>53-55,60,62,87-89,108,110,121,140,141,143,148,170,174,215,219,240,242-244</sup> jak również dimerów z mostkiem tetraalkylenowym.<sup>229,239</sup> Inne interesujące prace dotyczą syntezy polimerów oraz syntezy oligomerów w kształcie pasa z zastosowaniem templatowania, w tym reakcje z udziałem kompleksów Verniera,<sup>119-122,126-128,139,142,245-247</sup> jak również ciekawego



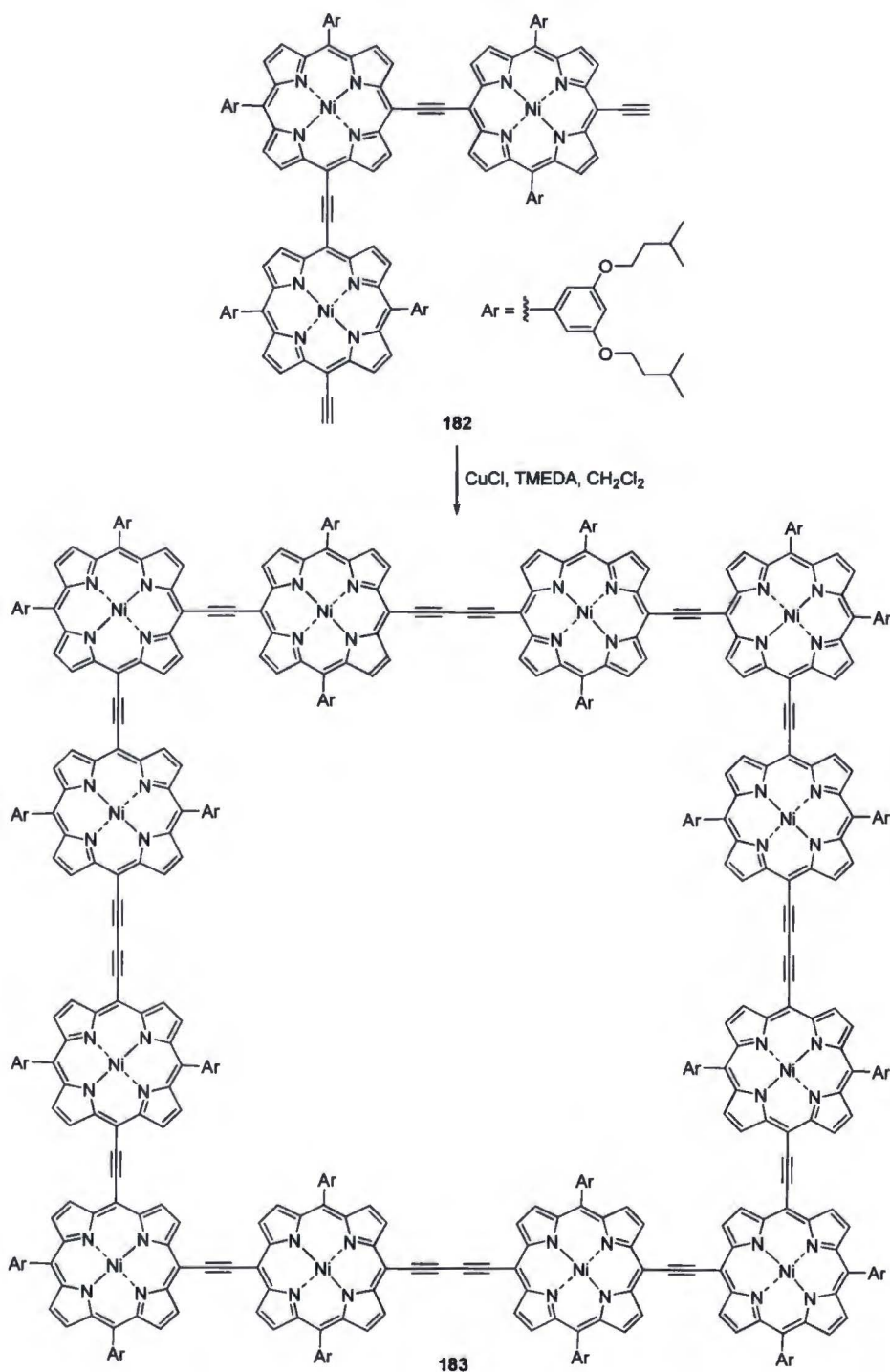
przykładu dimeru z podwójnym łącznikiem 1,3-butadienodiowym pomiędzy atomami pirolowymi  $\beta$  pierścieni porfiryny,<sup>200</sup> a także dimerów z mostkiem w postaci ugrupowań diheksylobitiofenodibutadiyniowych.<sup>248</sup>

Pośród tris-porfirynowych układów można wyróżnić cząsteczki liniowe oraz nieliniowe. Znacznie większe wyzwanie stanowi synteza trimerów w kształcie litery L, jako że wymaga ona przygotowania porfiryny posiadającej dwie wolne pozycje *mezo* w bliskim sąsiedztwie. Standardowo, reakcje, których celem jest otrzymanie porfiryn o tym szkielecie charakteryzują się małą wydajnością,<sup>157-160</sup> o ile nie zostanie zastosowane podejście bazujące na wykorzystaniu związków litoorganicznych (patrz 2.2.1.2). Ponadto, metoda oparta na mieszanej kondensacji tripiranu, pirolu i aldehydu zazwyczaj wymaga czasochłonnej chromatografii, która jest tym bardziej uciążliwa, im mniejszą rozpuszczalność wykazują porfiryndy powstałe podczas reakcji. Jednakże rekompensatą za powyższe trudności może być potencjał tych bloków budulcowych jako kluczowych substratów do konstrukcji bardziej złożonych cząsteczek, takich jak cykliczne oligomery.<sup>161</sup>

Klasyczne przykłady cyklicznych oligomerów to wysoce sprzężony tetramer porfirynowy w kształcie kwadratu, otrzymany w reakcji Glasera-Haya z *cis*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porfiryny posiadającej dwa ugrupowania etynylowe przyłączone do sąsiednich pozycji *mezo* (Schemat 53),<sup>157</sup> a także dodekamer będący produktem reakcji Glasera z udziałem trimeru w kształcie litery L (Schemat 54).<sup>161</sup>

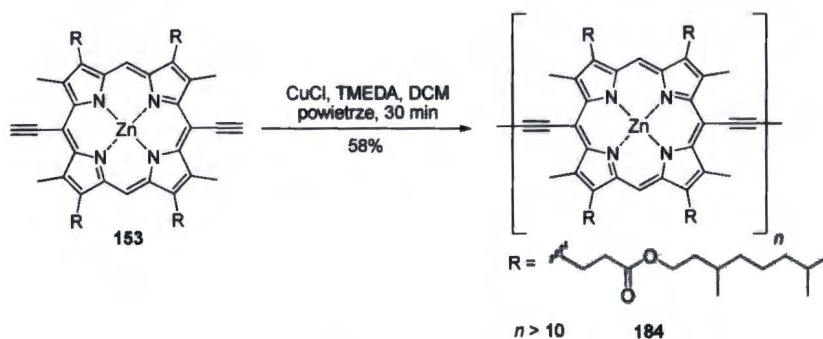


**Schemat 53**



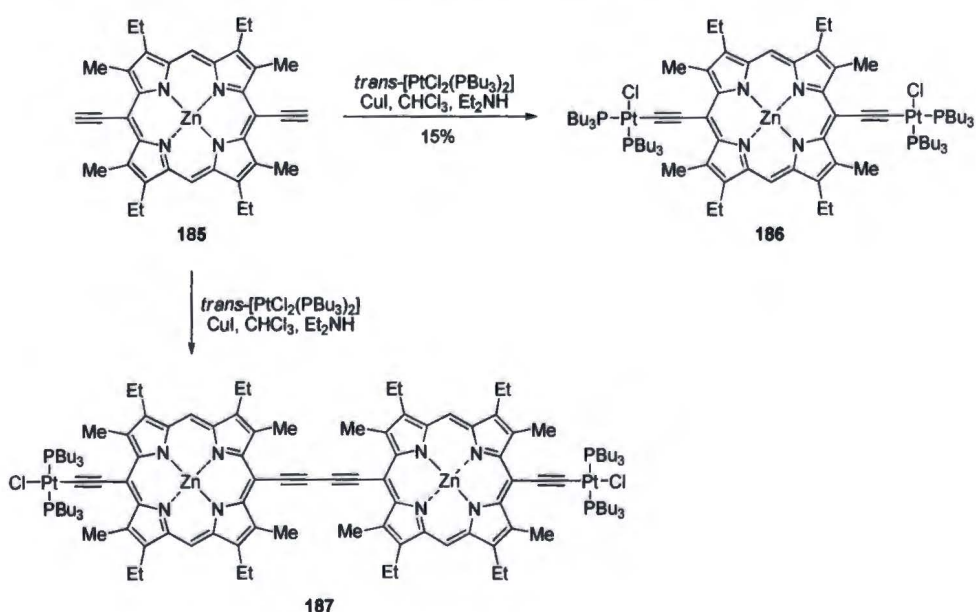
**Schemat 54**

Pierwsze doniesienie dotyczące sprzężonego polimeru składającego się z jednostek porfiryńowych połączonych łącznikiem butadiynodiłowym pojawiło się w roku 1994.<sup>136</sup> Ten liniowy układ  $\pi$  został otrzymany w reakcji Glasera-Haya kompleksu cynku(II) *mezo*-dietynyloporfiryny **153** (Schemat 55).



**Schemat 55**

Bardziej wyrafinowane monomery, dimery i wyższe oligomery zostały zsyntetyzowane przez Polzonettiego i współpracowników.<sup>249-252</sup> Powszechnie wiadomo, że związki palladu w warunkach bezmiedziowych katalizują powstawanie układów z łącznikiem etynylowym, w których nie występują wiązania  $\sigma$  z metalami Grupy X. Postanowili oni jednak zbadać możliwość wykorzystania tych reakcji do insercji Pt w procesie otrzymywania układów porfiryńowych Pt/wolna zasada, w których obie te jednostki byłyby połączone łącznikiem etynylowym. Ustalono, że reakcja nie zachodziła bez dodatku katalitycznej ilości CuI. W konsekwencji, użycie metalowanych prekursorów porfiryńowych okazało się nieodzowne w celu uniknięcia chelatowania miedzi (Schemat 56). Sprzęganie cynkowej dietyloporfiryńy **185** z kompleksem platyny pozwoliło otrzymać, m. in. **186** oraz **187**. Jednakże, po dodaniu CuI zachodzi częściowa wymiana chloru na jod po obu stronach molekuł, przy czym synteza ukierunkowana na otrzymanie produktów diiodo-podstawionych wymaga wydłużonego czasu reakcji.

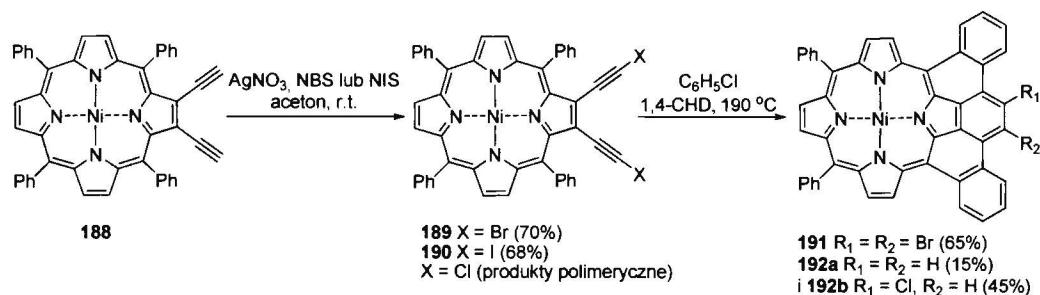


**Schemat 56**

Ten typ cząsteczek został również otrzymany i badany pod kątem właściwości fotofizycznych przez Harveya i współpracowników.<sup>253</sup>

Z perspektywy syntezy organicznej reakcje, które pozwalają wprowadzić nowe funkcje, tak w celu modulowania właściwości porfiryn, jak i otrzymania substratów do dalszych transformacji, są szczególnie atrakcyjne. Klasycznym przykładem jest halogenowanie alkinów, które może być źródłem reagentów na przykład do reakcji Cadiota-Chodkiewicza.

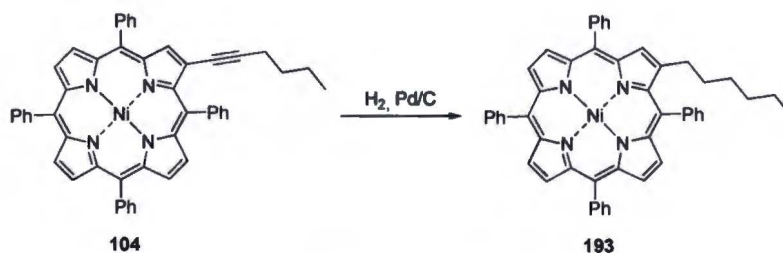
W roku 2003 Zaleski i współpracownicy<sup>211</sup> wykorzystali halogenowanie kompleksu niklowego terminalnej etynyloporfiryny w celu modyfikacji właściwości elektronowych enedienu. Reakcję przeprowadzono pomiędzy **188** a *N*-bromo- lub *N*-jodosukcynoimidem (NIS) w bezwodnym acetonie w obecności AgNO<sub>3</sub>, otrzymując 2,3-bis(haloetynylo)-5,10,15,20-tetrafenyloporfiryny z wydajnością odpowiednio 70% (**189**) i 68% (**190**) (Schemat 57). Analogiczne chlorowanie zakończyło się niepowodzeniem. Zamiast pożądaných produktów, wydzielono jedynie związki polimeryczne. W kolejnym etapie cyklizacja Bergmana β,β-dietynyloporfiryn **189** i **190** pozwoliła otrzymać odpowiednio di- (**191**) lub mono-halogenowane picenoporfiryny (**192b**), stanowiące atrakcyjne bloki budulcowe do dalszego rozszerzania chromoforu.



Schemat 57

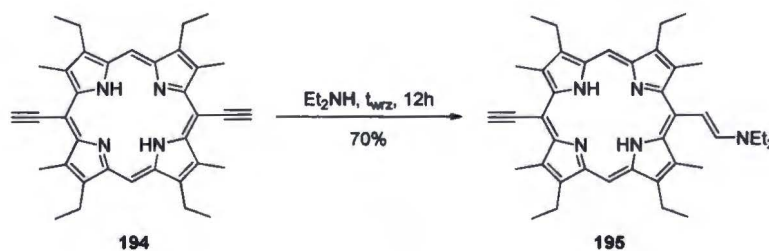
Etynyloporfiryny jako związki posiadające grupy nienasycone mogą ulegać redukcji do alkiloporfiryn; np. heksyloporfiryna **193** została otrzymana w wyniku katalizowanego Pd/C uwodornienia heksynyloporfiryny **104**<sup>194</sup> (Schemat 58), podobnie jak mono- i bis-8-benzylloksyoktyloporfiryna z odpowiednich etynyloporfiryn,<sup>195</sup> natomiast β-etyloporfiryna z β-etynyloporfiryny **127b** w wyniku redukcji katalizowanej czernią palladową.<sup>206</sup> Co ciekawe, próby uwodornienia łącznika butadiynodiylowego w dimerze **6** w temperaturze 100 °C i pod ciśnieniem 100 atm przez 4 h w obecności niklu Raneya zakończyły się niepowodzeniem, prawdopodobnie z powodów efektów

sterycznych wywieranych na ugrupowanie butadiynodiłowe przez duże pierścienie porfiryne.<sup>38</sup>



Schemat 58

Etynyloporfiryny łatwo ulegają atakowi nukleofilowemu, np. związek **194** reaguje chętnie z dietyloaminą, pozwalając otrzymać mono-enaminę **195** z ponad 90% wydajnością, jak oszacowano za pomocą NMR (wydajność po oczyszczeniu - 70%) (Schemat 59).<sup>106</sup>



Schemat 59

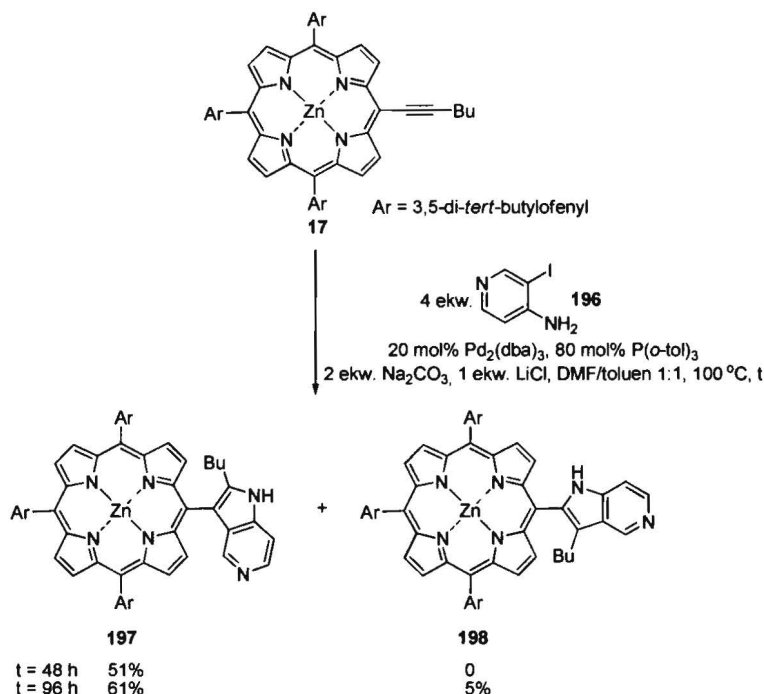
Należy podkreślić, że addycja Michaela do wiązania potrójnego znajdującego się po przeciwnej stronie cząsteczki jest zahamowana, przypuszczalnie z powodu elektronodonorowego charakteru pierwszego enaminowego podstawnika.<sup>106</sup> Inny przykład sprzężonej addycji odnotowano dla kompleksu niklu(II) 5-etynylooktaetyloporfiryny, która ulegała atakowi piperolidyny z wytworzeniem 2-oksoetylopo pochodnej po kwasowym przerobieniu.<sup>229</sup> Zaskakujące jest to, że wynik reakcji był negatywny, kiedy 2-etynyloheptaetyloporfirynę **117** ogrzewano z BuNH<sub>2</sub> w toluenie.<sup>204</sup>

Terminalne etynyloporfiryny poddane działaniu mocnej zasady tworzą anionowe związki pośrednie. Następcze wyłapywanie tych indywidualów za pomocą rozmaitych reagentów pozwala otrzymać *mezo*-etynyloporfiryny z wewnętrznymi wiązaniami potrójnymi. Ten schemat postępowania został zastosowany w syntezie 1-propynyloporfiryny z etynyloporfiryny i jodku metylu (patrz 2.2.1.1),<sup>44</sup> cyanoetyloporfiryn z etynyloporfiryn i cyjanianu fenylu,<sup>57</sup> jak również dimerów

porfiryń i monomeru w wyniku potraktowania etynyloporfiryń LiHMDS, a potem odpowiednio benzoesanem metylu i benzofenonem.<sup>254</sup> Protokół ten jest również wykorzystywany do otrzymywania siliowanych etynyloporfiryń z niezabezpieczonych etynyloporfiryń.<sup>107,108,110,124,130,138,140,141,143,148,168,172</sup>

Bardziej wyrafinowane transformacje obejmują reakcje cyklizacji zachodzące z udziałem wiązań potrójnych C-C porfiryń. Osuka i współpracownicy opublikowali elegancką metodę otrzymywania *mezo*-3-(5-azaindolilo)-, *mezo*-indolilo-, a także *mezo*-benzofuranylo-podstawionych kompleksów cynku(II) porfiryń.<sup>45</sup> Przewidywała ona katalizowaną Pd cyklizację pomiędzy *mezo*-heksynyloporfiryńą **17** i jodo-prekursorami (np. związkiem **196**) zachodzącą w łańcuchu bocznym makrocyklu (Schemat 60). Pomysł ten wziął swój początek z reakcji anulacji [3+2] alkinów z 2-jodoanilinami oraz pokrewnymi związkami heteroaromatycznymi, w badanie której największy wkład należy przypisać grupie Larocka.<sup>255,256</sup>

Nieoczekiwanie, Osuka obserwował tworzenie związku **197** posiadającego bardziej sterycznie wymagający podstawnik w pozycji 3 azaindolu jako głównego produktu, podczas gdy produkt **198** w zależności od warunków powstawał w ilościach śladowych lub jego obecność w ogóle nie była rejestrowana (Schemat 60).

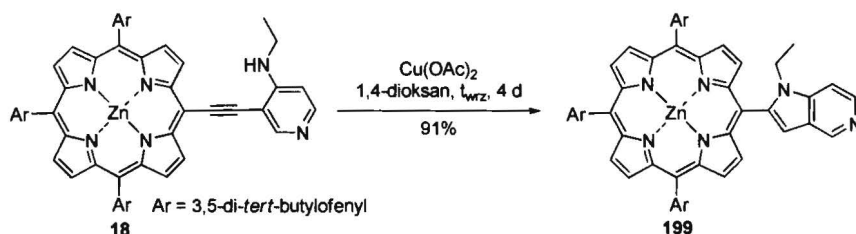


**Schemat 60**

Wyniki te nie były zbieżne z pracą dotyczącą syntezy prostych indoli, w której w przewodzie tworzył się izomer posiadający bardziej rozbudowany przestrzennie podstawnik w pozycji 2.<sup>255,256</sup>

Wydajność tej reakcji dramatycznie spadła, kiedy atom cynku został zastąpiony przez nikiel lub też, gdy reakcję prowadzono z udziałem wolnej zasady porfiryny. Warto również podkreślić, że metoda ta stanowi wygodny sposób otrzymywania porfiryn posiadających podstawniki pirydylowe, jako że synteza tych związków poprzez katalizowaną kwasem kondensację nie jest zadaniem trywialnym.

Komplementarna metoda do otrzymywania *mezo*-(5-azaindol-3-ilo)porfiryny została zaprezentowana później przez tę samą grupę.<sup>85</sup> Zapewniała ono dostęp do *mezo*-(5-azaindol-2-ilo)porfiryny, która poprzednio powstawała jako produkt uboczny. Próby otrzymania tego związku za pomocą konwencjonalnych sposobów, obejmujących katalizowaną kwasem reakcję azaindoli podstawionych grupą formylową lub katalizowane metalem sprzężenie krzyżowe z udziałem jodowanych azaindoli, zakończyły się niepowodzeniem. Całkowicie nowe podejście polegało na sprzężaniu Sonogashiry *mezo*-bromoporfiryny **16** z (4-aminopiryd-3-yl)acetylenem, w efekcie czego otrzymano **18** z wydajnością 65%, i następnie katalizowanej miedzią(II) cyklizacji tego związku (Schemat 61). Szybkość reakcji drugiego etapu w znacznym stopniu była uzależniona od zastosowanego rozpuszczalnika. Mieszanie reagentów we wrzącym 1,4-dioksanie pozwoliło otrzymać pożądaný produkt **199** z wydajnością 91%, podczas gdy w przypadku 1,2-dichloroetanu lub toluenu konwersja była niepełna, nawet mimo wydłużonego czasu ogrzewania.

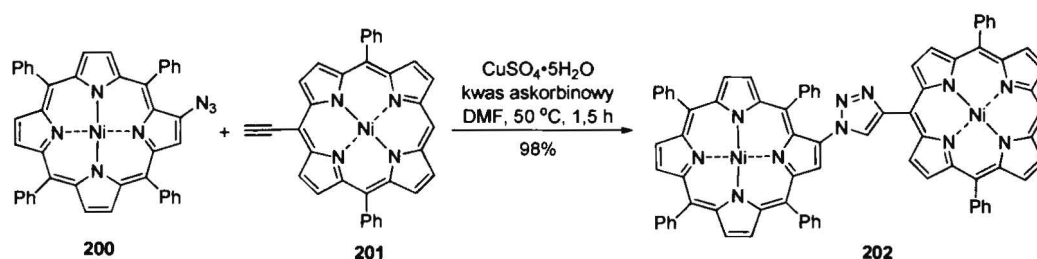


**Schemat 61**

W ostatniej dekadzie coraz większą popularność zdobywa tzw. chemia „click” (ang. *click chemistry*). Spośród wielu reakcji, katalizowana miedzią(I) 1,3-dipolarna cykloaddycja Huisgena azydów i alkinów wyłania się jako jeden z najważniejszych i najpotężniejszych przedstawicieli tej metodologii.<sup>257-259</sup> Poprzez powstające 1,2,3-triazole pozwala ona w łatwy sposób łączyć różne typy cząsteczek. W roku 2007 grupy

Chena<sup>260</sup> i Odobela<sup>261</sup> niezależnie opublikowały syntezę triazolilo-podstawionych porfiryn.

Chen i współpracownicy<sup>260</sup> opisali wydajną syntezę bis-porfirynowych układów z mostkiem  $\beta$ ,*mezo*-1,2,3-triazolowym. Reakcję przeprowadzono w warunkach zoptymalizowanych dla związku **200** i fenyloacetyleny jako substratów modelowych. Procedura ta polegała na mieszaniu reagentów w DMF w temperaturze 50 °C w obecności soli Cu(II) oraz kwasu askorbinowego. Produkt dimeryczny **202** otrzymano ze znakomitą wydajnością wynoszącą 98%, kiedy jako substrat zastosowano 10-etynylo-5,15-difenyloporfirynę (**201**) (Schemat 62).

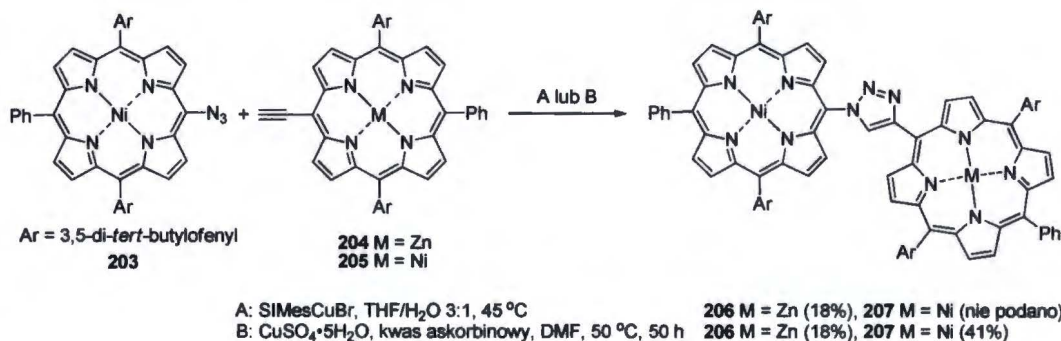


**Schemat 62**

Co ciekawe, w przypadku (2-etynylo-5,10,15,20-tetrafenyloporfinato)niklu(II), reakcja w podobnych warunkach nie zaszła, co może być spowodowane zawadą steryczną. Przypisanie tego negatywnego wyniku reakcji czynnikiem sterycznym wydaje się prawdopodobnym wyjaśnieniem, chociaż ogólnie uważa się, że reakcja Huisgena jest na nie stosunkowo nieczuła.<sup>258,262,263</sup>

W przeciwieństwie do Chena, Odobel i współpracownicy skoncentrowali się na porfirynach posiadających podstawnik azydkowy w pozycji *mezo* makrocyklu (**203**). Badali oni reakcję sprzęgania tego substratu z kompleksami cynku(II) **204** lub niklu(II) **205** *mezo*-etynyloporfiryny (Schemat 63). Reakcję prowadzono w mieszaninie THF/woda 3:1 w temperaturze 45 °C z użyciem katalizatora w postaci kompleksu miedź-karben z ligandem SIMes (*N,N'*-bis(2,4,6-trimetylofenylo)-4,5-dihydroimidazol-2-yliden; karben NHC). Pożądany produkt **206** powstał z zaledwie 18-procentową wydajnością (Schemat 63, A).



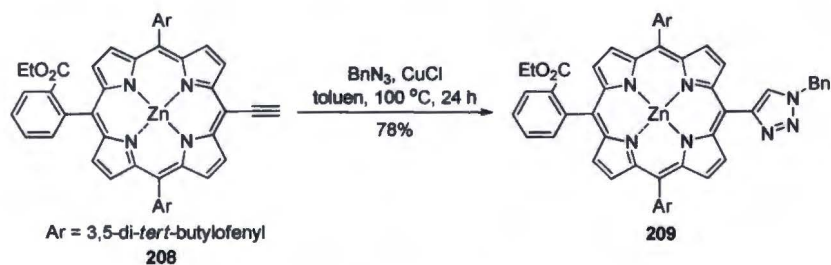


### Schemat 63

Zastosowanie warunków opracowanych przez Chena i współpracowników<sup>260</sup> dla  $\beta$ -azydotetraaryloporfiryń nie poskutkowało zwiększeniem wydajności produktów. Kompleks cynkowy **206** powstawał z wydajnością 18%, podczas gdy porfiryńa zawierająca Ni **207** z wydajnością 41% – ponad dwa razy większą w porównaniu do wydajności związku **206** (Schemat 63, B). Te eksperymenty wskazywały na to, że rodzaj metalu w luce porfiryńy odgrywa kluczową rolę w syntezie *mezo*-1,2,3-triazoli. Znacznie mniejszą wydajność pochodnej cynkowej tłumaczono częściowym rozpadem produktu podczas chromatografii na żelu krzemionkowym.

Warto również wspomnieć, że kiedy reakcja jest prowadzona z użyciem (PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CuBr jako katalizatora, obserwuje się tworzenie produktu reakcji typu Staudingera (pomiędzy azydkiem i wolną trifenylofosfiną) jako wyłącznego produktu lub co najmniej ze znaczną wydajnością.<sup>260,261</sup>

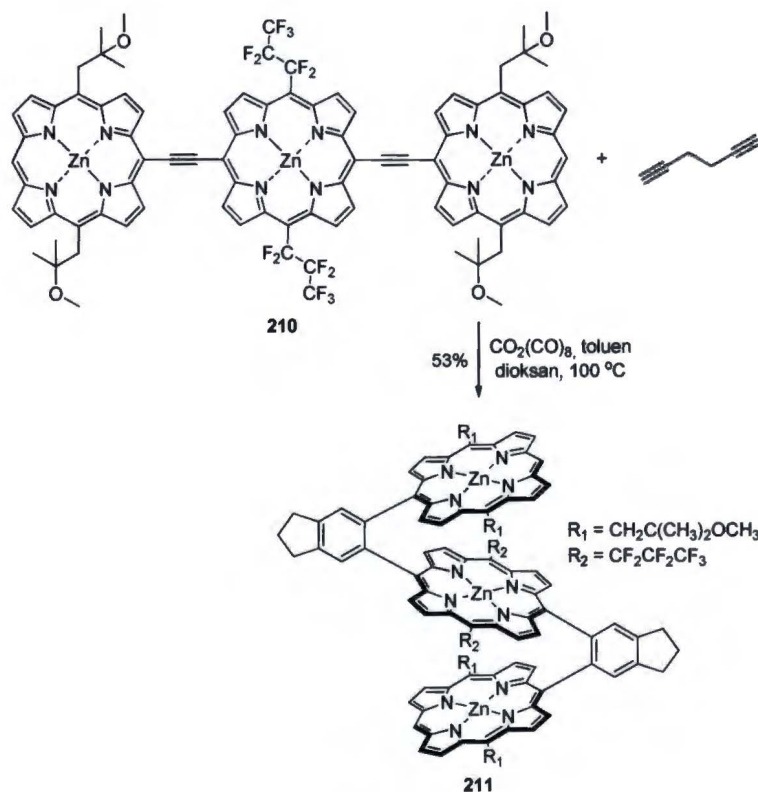
Te wyniki zainspirowały Osukę i współpracowników<sup>82</sup> do zbadania potencjału porfiryń wyposażonych w jednostkę 1,2,3-triazolową w kierunku tworzenia samoorganizujących się układów molekularnych. W celu otrzymania docelowych cząsteczek ogrzewali oni roztwór toluenowy Zn(II)-*mezo*-etynyloporfiryń i azydku benzylu w obecności katalitycznych ilości CuCl (Schemat 64). Po oczyszczeniu chromatograficznym produkty wydzielono z wydajnością ok. 80%. Usunięcie grupy benzylowej w następnym etapie za pomocą Pd/C i kwasu mrówkowego jako źródła wodoru pozwoliło otrzymać pierścień triazolowy z wolną grupą NH.



**Schemat 64**

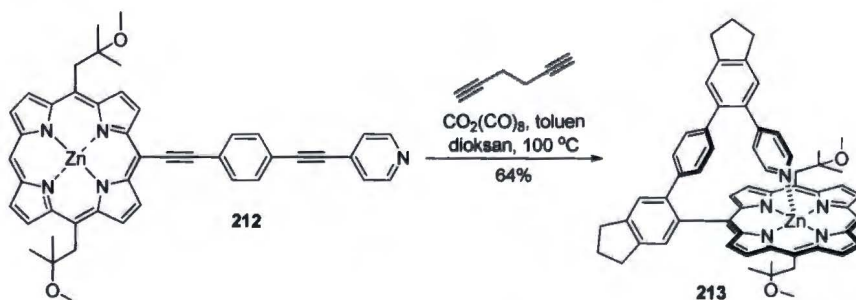
Na podstawie tych badań i poprzez racjonalne zaprojektowanie prekursorów Osuka i współpracownicy<sup>264</sup> byli w stanie otrzymać molekuly, które ulegały spontanicznej samoorganizacji do tetramerycznych układów złożonych z *mezo-mezo*-połączonych bis-porfiryn, a także do dodekamerycznych kwadratów porfirynewych z *mezo-mezo*-połączonych tris-porfiryn w kształcie litery L.

Synteza złożonych układów, w których pierścienie porfirynewe zwrócone są ku sobie, została wszechstronnie zbadana przez Fletchera i Theriena.<sup>75,167,235</sup> Templaty, przygotowane z porfiryń posiadających grupę etynową i halogenową w wyniku katalizowanego palladem krzyżowego sprzęgania (np. **210**), poddano dalszej funkcjonalizacji w obecności Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>. Promowana metalem cykloadycja 1,6-heptadiynu do wiązania potrójnego C-C prowadziła do nowej klasy struktur, składających się z dwóch lub większej liczby jednostek porfirynewych o zróżnicowanym charakterze elektronowym, w których jednostki te ustawione były naprzeciw siebie np. **211** (Schemat 65).



Schemat 65

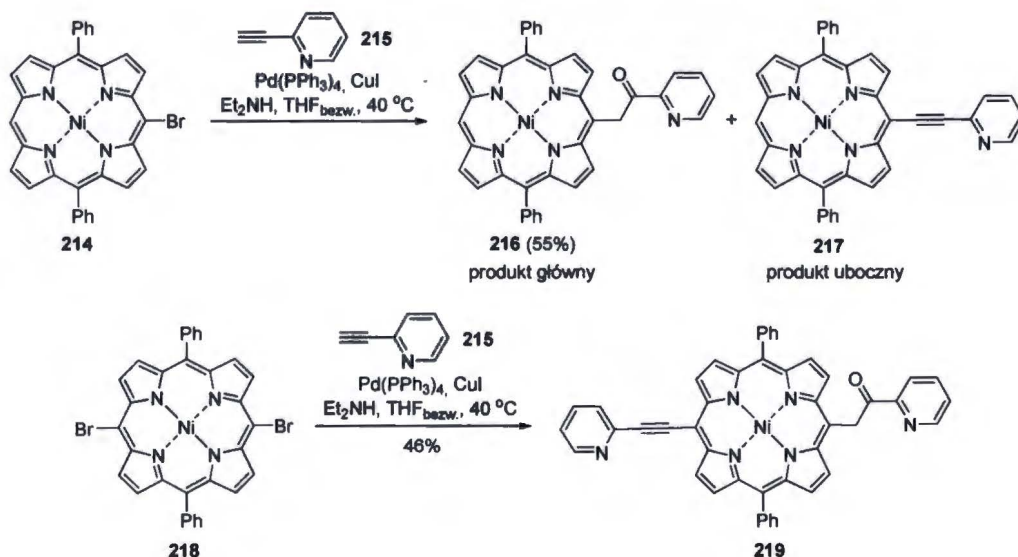
Interesującym przykładem tej metodologii jest otrzymywanie (porfinato)cynku 213, który był wyposażony w kowalencyjnie przyłączone ugrupowanie pirydylowe, pełniące funkcję ligandu aksjalnego, drogą podwójnej cyklizacji przeprowadzonej na związku 212 (Schemat 66).



Schemat 66

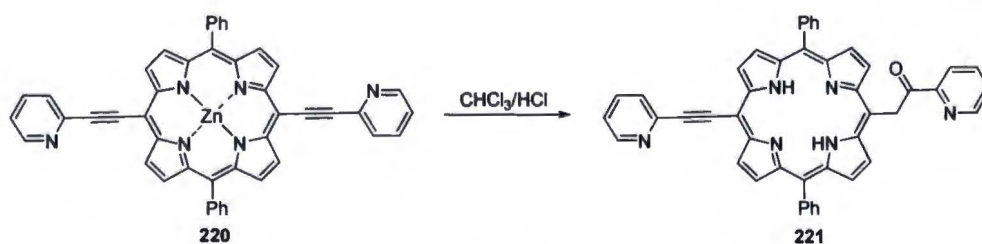
Lin *et al.* obserwowali tworzenie nieoczekiwanych produktów w reakcji Sonogashiry kompleksu niklowego monobromoporfiryny 214 lub dibromoporfiryny 218 z 2-pirydyloetynem (215).<sup>81</sup> Reakcję prowadzono w klasycznych warunkach obejmujących  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ,  $\text{CuI}$ , a także  $\text{Et}_2\text{NH}$  w świeżo destylowanym THF w atmosferze azotu w podwyższonej temperaturze. Jak pokazano na Schemacie 67, zamiast pożądaných produktów podstawionych grupami pirydylowymi, reakcja prowadziła do

powstania porfiryny **219** wyposażonej w jedną grupę pirydyloacetylową i jedną 2-pirydyloetynylową jako jedyne go głównego produktu reakcji sprzęgania krzyżowego pomiędzy **218** i **215**. Mono-pirydyloacetyloporfiryna **216** powstała natomiast w zdecydowanej przewadze nad oczekiwanym związkiem **217**.



**Schemat 67**

Interesujące jest to, że analogiczna reakcja cynkowego kompleksu monobromoporfiryny z **215** nie zachodziła.<sup>80</sup> Autorzy z powodzeniem wykorzystali ten fakt do otrzymania związku **217** drogą sprzęgania cynkowego prekursora z alkinem **215**, demetalacji w kolejnym etapie i wprowadzeniu atomu niklu.<sup>81</sup> Ten sam pomysł został zastosowany do syntezy bis(2-pirydyloetynylo)porfiryny. Nieoczekiwanie, demetalacja cynkowego prekursora **220** w CHCl<sub>3</sub>/HCl prowadziła do powstania difenyloporfiryny **221** z jednym podstawnikiem 2-pirydyloacetylowym i jednym 2-pirydyloetynylowym (Schemat 68).<sup>81</sup>



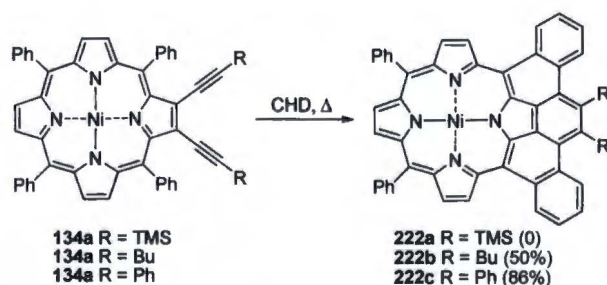
**Schemat 68**

To zjawisko może mieć związek z reakcją kwasowej hydrolizy 2-pirydyloetynu opisaną przez Yamanakę i współpracowników.<sup>265</sup> Ponadto, warto wspomnieć, że reakcja

4-pirydyloetynu i 3-pirydyloetynu z prekursorami porfiryńowymi w opisanych warunkach prowadziła do powstania produktów typowych dla reakcji Sonogashiry.

W celu lepszego zrozumienia mechanizmu tej reakcji Lin *et al.* analizowali wynik krzyżowego sprzężenia w systematycznie zmieniających się warunkach.<sup>266</sup> Eksperymenty te potwierdziły ich przypuszczenia, że reakcja wiedzie początkowo do produktów podstawionych grupami etynyłowymi, które dopiero później ulegają addycji wody z wytworzeniem produktów końcowych. Dodatkowo, zbadali oni hydrolizę gotowych etynyloporfiryń. Należy podkreślić, że konwersja **217** do produktu acylowego **216** nie wymagała ani wprowadzenia kwasu, ani dodatkowej wody. Woda pochodząca z sieci krystalicznej porfiryń lub katalizatora palladowego była całkowicie wystarczająca. Co ciekawe, w przypadku cynkowych porfiryń addycja wody nie wpływała na wydajność produktów hydrolizy, chociaż całkowita wydajność nadal była wyjątkowo mała. Różnica reaktywności kompleksu niklowego i cynkowego porfiryń może wynikać z faktu, że cynk(II) jest jodem zamkniętopowłokowym  $d^{10}$ , a nikiel(II) jest jodem otwartopowłokowym  $d^8$ , jak również z różnej chemii koordynacyjnej tych metali.

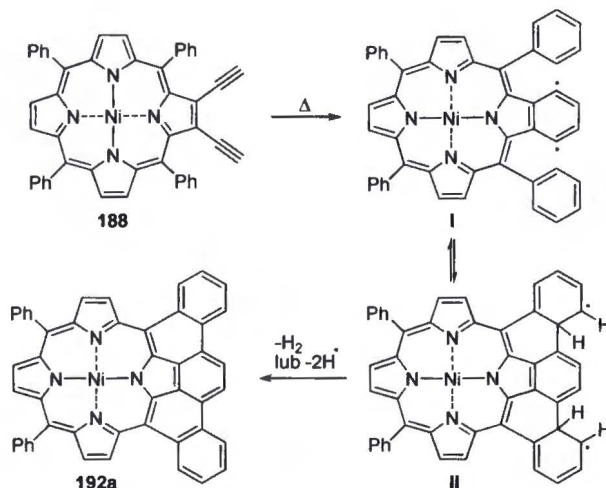
W roku 2001 Smith i współpracownicy przedstawili syntezę nowej klasy porfiryń o znacznie rozszerzonym układzie elektronów  $\pi$  z wicynalnymi  $\beta, \beta$ -dialkinyloporfiryń.<sup>209</sup> Wicynalne jednostki acetylenowe razem z komponentem pirolowym zachowywały się jak enediyn, ulegając cyklizacji Bergmana w wysokiej temperaturze rzędu 200 °C w chlorobenzenu w obecności 5% 1,4-cykloheksadienu (CHD), który pełnił funkcję źródła wodoru. Mechanizm obejmował termalną benzannulację poprzez pośredni dirodnik 1,4-dehydrobenzenowy. Reakcja nie zatrzymywała się na etapie benzoporfiryń, lecz biegła dalej do multikarbocyklicznych picenoporfiryń (Schemat 69).



**Schemat 69**

Cyklizacja Bergmana 2,3-dietynyloporfiryń została szczegółowo przebadana przez Zaleskiego i współpracowników.<sup>210</sup> Reakcję prowadzono w mieszaninie  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  w obecności DDQ, który jest akceptorem  $2e^-/2\text{H}^+$  lub też bez udziału DDQ

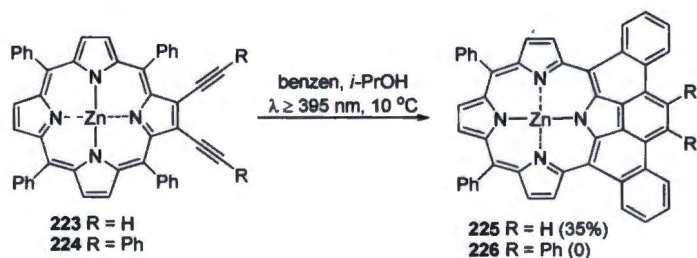
w szerokim zakresie temperatury. Zaproponowany mechanizm obejmował rodnik 1,4-dehydrobenzenowy **I** (Schemat 70), powstający we wczesnym stadium reakcji, który atakował sąsiadujące pierścienie fenylove przyłączone do pozycji *mezo*, prowadząc do powstania kolejnego związku pośredniego w postaci dirodnika **II**.



Schemat 70

Na tym etapie Smith<sup>209</sup> zaproponował transfer dwóch atomów wodoru z CHD z wytworzeniem tetrahydro-związku. Uważano, że dalsze utlenianie do produktu końcowego zachodzi podczas przerobu. Powstawanie *quasi*-stabilnego hydro-związku pośredniego zostało stwierdzone później przez Zaleskiego podczas badań nad cyklizacją Bergmana halogenowanych etynyloporfiryn.<sup>211</sup> Jednakże, kiedy podobną reakcję prowadzono z udziałem niehalogenowanego enediynu w  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ ,<sup>210</sup> obecności tego *quasi*-stabilnego związku pośredniego nie wykryto, co sugerowało, że reakcja musi prowadzić do produktu poprzez jeszcze bardziej reaktywny związek pośredni niż produkt „tetrahydro”, np. dihydrodirodnik **II**. Ponadto, na podstawie małych wydajności produktu pod nieobecność DDQ, nawet w przypadku, gdy reakcje były prowadzone w podwyższonej temperaturze, autorzy doszli do wniosku, że nie etap cyklizacji Bergmana/addycji, lecz etap utraty wodoru/rearomatyzacji jest etapem limitującym szybkość reakcji otrzymywania związku **192a**. Dodanie DDQ, który odrywał wodór z kluczowego związku pośredniego, znacznie przyspieszyło reakcję i pozwoliło otrzymać produkty cyklizacji Bergmana z wydajnością 30–40% w temperaturze pokojowej w zaledwie 30 minut.<sup>210</sup> Jednak, w przypadku porfiryn posiadających podstawniki etynylove z grupami rozbudowanymi przestrzennie bariera aktywacji do 1,4-fenylodirodnika odgrywa kluczową rolę, zarówno w termalnej cykloaromatyzacji, jak i cykloaromatyzacji foto-Bergmana.<sup>212</sup> Jest to wyraźnie widoczne w reakcji fotolizy

prekursorów, gdzie R = H (**223**) lub R = Ph (**224**) (Schemat 71). Pierwszy z nich chętnie ulegał fotocyklizacji przy długości fali  $\lambda \geq 395$  nm w mieszaninie benzen/*i*-PrOH w temperaturze 10 °C, prowadząc do powstania produktu **225** z wydajnością 35%, podczas gdy drugi związek pozostawał w tych warunkach niereaktywny.<sup>212</sup>



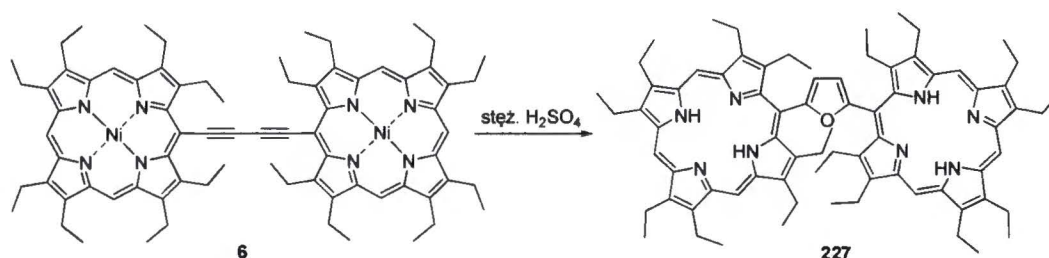
**Schemat 71**

Zaleski ustalił korelację pomiędzy odległością końców ugrupowań alkinowych a temperaturą cyklizacji Bergmana związków fenyletynylowych.<sup>217</sup> Eksperymenty prowadzono w stanie stałym (pod nieobecność donoru H) z wykorzystaniem skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) jako narzędzia pozwalającego określić temperaturę reakcji. W szczególności, autorzy badali reakcję niklowych kompleksów enediynów z pięcioma, sześcioma i ośmioma podstawnikami alkinowymi (odpowiednio związki **146**, **147** oraz **148**; patrz Schemat 41), jak również rolę czynników geometrycznych związanych z występowaniem różnych metali (Ni, Cu, Zn, Mg) w luce porfiryny, na cyklizację enediynów. W obrębie serii wyraźnie odkształconych pochodnych niklowych, pentaalkinyloporfiryna **146** charakteryzuje się najmniejszym odkształceniem. Z drugiej strony rentgenowska analiza strukturalna wykazała niewielkie różnice średniej odległości końców ugrupowań alkinowych z najkrótszym dystansem wynoszącym 3,95 Å w przypadku heksa-podstawionej porfiryny niklowej **147**, co przekładało się na najniższą temperaturę cyklizacji tego związku. Odkształcenie od planarności nie wynikało jedynie z naprężeń sterycznych pomiędzy sąsiadującymi podstawnikami  $\beta$ , ale było również pochodną metalu wprowadzonego do luki makrocyklicznej. Stopień odkształcenia makrocyklu porfiryny w obrębie pochodnych związku **150** jest następujący: Ni > Cu > 2H > Zn  $\approx$  Mg. Wobec zależności pomiędzy strukturą a reaktywnością w serii niklowych porfiryn **146-148**, oczekiwano, że podobny trend będzie widoczny w serii obejmującej oktaetyloporfiryny posiadające różne metale w luce oraz wolną zasadę. Potwierdziły to pomiary, które wykazały, że temperatura cyklizacji Bergmana kompleksów Mg, Cu, Zn, a także wolnej zasady porfiryny była wyraźnie niższa od temperatury wysoce odkształconej porfiryny niklowej, chociaż w obrębie wymienionej podgrupy nie różniła

się ona znacznie. W świetle tych wyników oczywistym staje się fakt, że odchylenie od planarności prekursorów enediynowych w znacznym stopniu wpływa na barierę aktywacji pierwszego etapu. Dodatkowo, TIPS-alkinyloporfiryny ulegały cykloaromatyzacji w temperaturze o ok. 80-100 °C wyższej niż ich odpowiedniki fenyloetylowe, prawdopodobnie z powodu znacznej zawady sterycznej.

Wyraźnie niższa temperatura jest wymagana do przeprowadzenia cyklizacji 2,3-dietynyloporfiryn w obecności od stechiometrycznych do katalitycznych ilości PtCl<sub>2</sub>. Należy dodać, że sól ta promuje tworzenie fenantroporfiryn, podczas gdy picenoporfiryny powstają jako produkty uboczne razem z innymi produktami, takimi jak benzoporfiryny i produkty redukcji alkinów.<sup>213</sup> Podobnie, 2,3,12,13-tetralkinyloporfiryny ulegają katalizowanej platyną benzannulacji z wytworzeniem bisfenantro- oraz picenofenantroporfiryn<sup>267</sup> zamiast 2,3-dietynylo-5,20-difenylopicenoporfiryn powstających według klasycznego mechanizmu cyklizacji Bergmana.<sup>216</sup>

Arnold i Nitschinsk<sup>40</sup> podczas próby usunięcia niklu z kompleksu dimeru **6** za pomocą 98% kwasu siarkowego przez 2 h zaobserwowali nieoczekiwane tworzenie się pochodnej bisporfirylo-furanowej **227** (Schemat 72).



**Schemat 72**

Najwidoczniej usunięciu metalu towarzyszyło protonowanie mostka butadiynodiylowego i następcze reakcje hydratacji/cyklodehydratacji. Z kolei zastosowanie łagodniejszych warunków (10% stężonego kwasu siarkowego w TFA) prowadziło do otrzymania pożądanej wolnej zasady z zadowalającą wydajnością.

Metoda syntezy A<sub>4</sub>-tetraetynyloporfiryn opisana przez Milgroma *et al.*<sup>156</sup> obejmowała m. in. oksydatywne lub fotochemiczne odbezpieczenie porfiryny **86**, w której wiązania potrójne zabezpieczone były ugrupowaniem Co<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>, do związku **89**. Reakcja ta jest również możliwa w przeciwnym kierunku. Potraktowanie tetraetynyloporfiryny **89** oktakarbonylkim dikobaltu prowadziło do powstania zabezpieczonego analogu **86**. Interesujący jest fakt, że analogiczne próby ponownego



zabezpieczenia ugrupowań etynyłowych, przeprowadzone na *trans-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>*-dietynyloporfirynach, okazały się bezskuteczne.

## 2.4. Właściwości optyczne

Poprzez racjonalne zaprojektowanie chromoforu porfiryny możliwe jest uzyskanie cząsteczki wykazującej pożądane właściwości optyczne. Pierwsza fala badań nad etynyloporfirynami skoncentrowała się na optymalizacji struktury elektronowej ukierunkowanej na otrzymanie cząsteczek z rozszerzonym chromoforem i batochromowo przesuniętym widmem absorpcyjnym. Później stało się jasne, że drugorzędowe cechy są nie mniej ważne w kontekście zastosowania tych związków w medycynie lub jako część realnie funkcjonujących urządzeń. Dlatego też, etynyloporfiryny oraz ich pochodne zaczęto wyposażać w odpowiednie podstawniki, np. grupy hydrofilowe i/lub lipofilowe, długie łańcuchy alkilowe lub glikolowe oraz grupy polarne.

Liniowe właściwości optyczne zebrałam w Tabeli 10. Struktury porfiryn podałam dla wygody na Rys. 4-6 i w Tabelach 1-9. Właściwości dwufotonowe przedstawiłam w Tabeli 12 (dodatkowe struktury – Rys. 7, 8 i Tabela 11).

### 2.4.1. Absorpcja jednofotonowa

Widmo absorpcyjne wszystkich porfirynoidów zdominowane jest przez przejścia  $\pi$ - $\pi^*$  związane z występowaniem pierścienia aromatycznego. Przejście  $\pi$ - $\pi^*$  o najniższej energii do pierwszego stanu wzbudzonego S<sub>1</sub> nazywane jest pasmem Q i dla typowych tetraaryloporfiryn występuje ono z reguły pomiędzy 550 a 700 nm. Drugie charakterystyczne pasmo w widmie tych makrocycli – pasmo Soreta (inaczej pasmo B) – ulokowane jest w regionie 370-450 nm. Pasma to, odpowiadające przejściu  $\pi$ - $\pi^*$  do drugiego zdegenerowanego stanu wzbudzonego, wyraźnie przewyższa intensywnością pasma Q.<sup>268</sup>

Wprowadzenie podstawników etynyłowych w znacznym stopniu modyfikuje właściwości elektronowe porfiryny, powodując przesunięcie pasm Soreta, jak również pasm Q w kierunku niższych energii, np. **96** oraz **228**, w porównaniu do związku z podstawnikami aryłowymi, np. **229**. Ta zmiana jest nawet bardziej wyraźna niż w przypadku pochodnej winylowej.<sup>106</sup> Każda jednostka alkinyłowa zazwyczaj wnosi ok. 10 nm do ogólnego przesunięcia batochromowego pasma B. Ten trend jest widoczny

w serii porfiryn 230, 52, 71 i 73 ze stopniowo zwiększającą się liczbą jednostek etynylowych.<sup>146</sup>

Widma absorpcyjne monomerycznych porfiryn różnią się znacznie od widm dimerów posiadających mostek etynylowy lub butadiynodiylowy. Przede wszystkim, pasmo Soreta w widmie tego typu bis-porfiryn jest rozszczepione, podczas gdy w widmie prostej A<sub>4</sub>-porfiryny pojawia się jako pojedyncze ostre pasmo. Można to wytłumaczyć na gruncie teorii rozszczepienia ekscytonowego opracowanej przez Kashę.<sup>269</sup> Pasma Soreta porfiryny składa się z dwóch prostopadłych komponentów B<sub>x</sub> and B<sub>y</sub>, które w przypadku A<sub>4</sub>-porfiryny, posiadającej czterokrotną oś symetrii, są zdegenerowane. Z drugiej strony, pasma Q, jak również pasma Soreta bis(trialkylsiloetynylo)porfiryn są rozszczepione<sup>86,270</sup> jako wynik obniżenia symetrii molekularnej z D<sub>4h</sub> do D<sub>2h</sub>. Zjawisko to przypisano zaburzeniu czterech granicznych orbitali molekularnych, wynikającemu ze sprzężenia układu  $\pi$  porfiryny z dwoma grupami etynylowymi. Zazwyczaj pasma Q tego typu porfiryn są stosunkowo słabe (*quasi*-wzbronione), podczas gdy pasma Soreta są intensywne.<sup>271</sup> Niemniej jednak, w widmie *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porfiryny może być widoczne pojedyncze pasmo Soreta, chociaż oba stany nie są dokładnie zdegenerowane, jako że makrocykl ten nie posiada czterokrotnej osi symetrii. Powstałe rozszczepienie może być jednak minimalne i przez to trudne do zaobserwowania.

W dimerach, z powodu silnego nakładania się orbitali molekularnych pomiędzy jednostkami porfiryny, cztery orbitale graniczne Goutermana monomeru<sup>272</sup> rozszczepiają się na co najmniej osiem orbitali granicznych.<sup>273,274</sup> Komponenty B<sub>y</sub> są równoległe, a dwa B<sub>x</sub> leżą wzdłuż osi biegnącej wzdłuż ugrupowania butadiynodiylowego. Sprzężenie obydwu przejść B<sub>x</sub>, jak również obydwu przejść B<sub>y</sub> prowadzi do rozszczepienia stanu wzbudzonego na dwa stany B<sub>x</sub> i dwa stany B<sub>y</sub>. Dozwolone przejścia obejmują jedynie przejście do stanu B<sub>y</sub> o wyższej energii i stanu B<sub>x</sub> o niższej energii. Co istotne, w przeciwieństwie do przejścia B<sub>x</sub>, energia oddziaływania momentów przejścia B<sub>y</sub> jest proporcjonalna do cosinusa kąta torsyjnego pomiędzy rdzeniami porfiryn, w związku z czym dla kąta 90° ona nie występuje.<sup>269</sup> Stąd, kiedy dwa pierścienie porfiryn są względem siebie ustawione prostopadle, jedynym widocznym komponentem jest pasmo przesunięte batochromowo, które odpowiada przejściu B<sub>x</sub> o niższej energii, podczas gdy w przypadku orientacji koplanarnej widmo składa się z dwóch pasm Soreta: jednego przesuniętego hipsochromowo (B<sub>y</sub>) i jednego przesuniętego batochromowo (B<sub>x</sub>). Komponenty B<sub>y</sub> dimerów porfiryn, wykazujących swobodną rotację wokół mostka

butadiynodiylowego, są źródłem skomplikowanego profilu szerszych pasm Soreta przesuniętych hipsochromowo.<sup>134</sup>

Zgodnie z oczekiwaniami, widmo absorpcyjne monomeru **177** wykazuje pojedyncze, ostre oraz intensywne pasmo Soreta przy 448 nm, podczas gdy pasmo Soreta w widmie dimeru butadiynodiylowego **231** jest rozszczepione, czego efektem są dwa szerokie pasma przy 413 i 491 nm. Ponadto, pasmo Q związku **231** jest przesunięte bathochromowo o 80 nm, a także wzmocnione w porównaniu do pasma Q w widmie porfiryny **177**.<sup>134</sup> Przesunięcie pasma Q wiąże się ze zmniejszeniem różnicy pomiędzy energiami HOMO i LUMO, co z kolei wskazuje na delokalizację elektronową obejmującą całą molekułę. Wzmocnienie pasma Q jest wynikiem zwiększenia zasięgu sprzężenia oraz innych, w porównaniu do monomeru, energii oraz symetrii orbitali granicznych, co sprawia, że najniższe przejście Q nie jest już dłużej wzbronione.<sup>275</sup>

Podobnie, przesunięcie pasm B i Q w kierunku niższych energii obserwowane dla związków **232** (odpowiednio 21 i 37 nm) oraz **233** (odpowiednio 34 i 51 nm) względem niepodstawionej porfiryny **234** wskazuje na efektywne nakładanie się orbitali  $\pi$  porfiryny oraz grupy arylowej. Ponadto, wzrost siły oscylatora pasm Q oraz B przekłada się na wzmocnienie tych pasm. Efekty te są wyraźniej zaznaczone w przypadku analogu podstawionego grupą nitrową **233**.<sup>52</sup>

Widma absorpcyjne  $A_4$ -tetrakis(aryloetynylo)porfiryn w porównaniu do widma tetraaryloporfiryny **229** charakteryzują się poszerzeniem pasm, ogromnym przesunięciem w kierunku niższych energii zarówno pasm B (ok. 60-80 nm), jak i pasm Q (ok. 90-120 nm).<sup>184,186,187</sup> Zauważalna jest również zmiana siły oscylatora tych pasm, co odzwierciedla wielkość oddziaływań elektronowych pomiędzy rdzeniem porfiryny i peryferyjnymi podstawnikami aryloetynyłowymi.<sup>186,187</sup> Siła oscylatora pasma Q jest bardziej zwiększona w porównaniu do siły pasma B.<sup>184,187</sup> Najbardziej znaczące zmiany właściwości elektronowych są generowane przez porfiryny **98**, **235-238** wyposażone w grupy triaryloaminowe. Modyfikacja struktury elektronowej wymaga efektywnego nakładania się orbitali  $\pi$ , które uzależnione jest od kąta dwuściennego pomiędzy rdzeniem porfiryny a aryłem przyłączonym za pomocą mostka acetylenowego. Porfiryna **98** w stanie stałym przyjmuje raczej planarną konformację z kątem dwuściennym w zakresie 15-25°. <sup>186</sup> Podobnie, porfiryna **239** charakteryzuje się zasadniczo płaski ułożeniem, w którym tylko jedna jednostka eteru koronowego jest znacznie skrzyżowana względem średniej płaszczyzny porfiryny,<sup>188</sup> z kolei w porfirynie **240** jednostka 4-butylofenylowa jest bardziej skrzyżowana względem płaszczyzny porfiryny (ok. 30-60°).<sup>184</sup> Inne  $A_4$ -porfiryny

tego typu cechują się małym średnim kątem dwuściennym (ok.  $6^\circ$ ).<sup>190</sup> Poszerzenie pasm absorpcyjnych aryloetynyloporfiryn w roztworze w porównaniu do silyloetynyloporfiryny **96** można przypisać większej elastyczności tych związków, co przekłada się na szerszy zakres kątów torsyjnych pomiędzy porfiryną a jednostką arylową.<sup>184</sup> Do przesunięcia pasm w kierunku niższych energii prowadzi, obok wydłużenia ścieżki delokalizacji, umieszczenie metalu w luce. Jest to czytelne w serii tetrakis(aryloetynylo)porfiryn **240**, **241** oraz **242**.<sup>184</sup> Przesunięcie batochromowe widma kompleksu ołowiu z porfiryną wynika z przeniesienia ładunku od metalu do porfiryny,<sup>276</sup> a także wychylenia Pb poza płaszczyznę makrocyklu.<sup>277</sup> Ponadto, w widmie związku **241** występuje dodatkowe pasmo przy ok. 400 nm, które przypisuje się przeniesieniu ładunku od Pb do porfiryny.<sup>184</sup> Znaczne przesunięcia batochromowe są również widoczne w widmach emisyjnych tetrakis(aryloetynylo)porfiryn.<sup>186,187</sup>

W przeciwieństwie do porfiryn posiadających wyłącznie grupy *mezo*-aryloetynylowe, te wyposażone również w podstawniki  $\beta$ , zarówno wolne zasady, jak i kompleksy metali, przyjmują wysoce pofałdowaną konformację z powodu oddziaływań przestrzennych pomiędzy grupami *mezo* i  $\beta$ .<sup>185</sup> Widma absorpcyjne tych związków są przesunięte batochromowo i poszerzone w odniesieniu do porfiryn bez podstawników  $\beta$ .<sup>185</sup>

W widmach porfiryn posiadających jedynie podstawniki  $\beta$  w wyniku zwiększenia liczby jednostek  $\beta$ -etynylowych obserwuje się przesunięcie batochromowe pasm Soreta, co związane jest z rozszerzeniem chromoforu, np. odpowiednie pasma w widmach **136 versus 243**.<sup>200</sup> Ten efekt daje się łatwo zauważyć w widmach serii  $\beta$ -fenyloetynyloporfiryn **146-148** z systematycznie zmieniającą się liczbą podstawników, otrzymanej przez Zaleskiego i współpracowników.<sup>217</sup>

Co więcej, makrocykle te posiadają rozszczepione pasma Soreta.<sup>200</sup> Należy podkreślić, że podstawienie grupami fenyloacetylenowymi w pozycjach  $\beta$  ma większy wpływ na widma absorpcyjne niż benzanulacja piroli, jako że widma oktaalkinyloporfiryn posiadających jednostki  $\beta$ -fenyloetynylowe są przesunięte batochromowo o ok. 30 nm względem widm tetrafenylotetrabenzoporfiryn.<sup>278</sup> Z drugiej strony, wprowadzenie grupy arylobutadienylowej w pozycję  $\beta$  zmienia stan elektronowy w mniejszym stopniu niż w pozycję *mezo*. Sprężenie w tej ostatniej pozycji jest większe niż w pozycji  $\beta$ , co widoczne jest na przykładzie dwóch regioizomerów, **244** oraz **245**.<sup>205</sup>

Podobny trend obserwuje się w widmach dimerów porfiryn. Połączenie *mezo*-*mezo* indukuje znacznie większe zaburzenie struktury elektronowej porfiryny niż czyni to

połączenie  $\beta$ - $\beta$ ,<sup>202</sup> co manifestuje się daleko bardziej posuniętymi zmianami w widmie absorpcyjnym dimeru w odniesieniu do widma monomeru.

Podobnie do tetrakis(aryloetynylo)porfiryn, *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-bis(aryloetynylo)porfiryny posiadają prawie płaski szkielet. Kąt dwuścienny nie jest duży i dla **246**, **247** oraz **248** wynosi odpowiednio 20°,<sup>131</sup> ok. 17°<sup>109</sup> i ok. 4°.<sup>109</sup> To umożliwia efektywne sprzężenie pomiędzy podjednostkami molekuly, chociaż ta przybliżona koplanarność poszczególnych fragmentów związku w stanie stałym może wynikać z sił upakowania sieci krystalicznej, ponieważ biorąc pod uwagę długości wiązań, cząsteczki te nie wykazują cech kumulenu.<sup>109</sup> W widmach porfiryn o tym szkielecie, analogicznie do A<sub>4</sub>-tetraetynyloporfiryn, obserwuje się przesunięcie w kierunku niższych energii, poszerzenie pasm absorpcji, a także wzrost intensywności pasma Q względem pasma Soreta.<sup>109,131</sup> Widmo związku **249** jest wyraźnie bardziej przesunięte batochromowo w porównaniu do widma **52**, co wskazuje na efektywną delokalizację elektronów  $\pi$  obejmującą jednostki fenylowe.<sup>133</sup> Dalsze przesunięcie w kierunku niższych energii, jak również wzrost intensywności pasma Q odpowiadającego przejściu o najniższej energii obserwowano po sprotonowaniu makrocyklu porfiryny (związek **249-H<sub>2</sub><sup>2+</sup>**). Podobna tendencja widoczna była w widmach emisyjnych form obojętnych oraz dikationów aryloetynyloporfiryn.<sup>133</sup> Poza tym w przeciwieństwie do widma absorpcyjnego porfiryny **41**, w którym dało się zauważyć rozszczepienie pasma Soreta, związki **247**, **248** oraz **250-252** wykazywały pojedyncze szerokie pasmo B.<sup>109</sup> Analogicznie do aryloporfiryn, ich odpowiedniki aryloetynylowe po sprotonowaniu cechowały się krótszym czasem życia w stanie wzbudzone, jak również mniejszymi stałymi przejść bezpromienistych w porównaniu do form obojętnych. Ten efekt był mniej wyraźny w przypadku aryloetynyloporfiryn z powodu mniejszych odkształceń strukturalnych form dikationowych, ponieważ łącznik etynylowy usuwał naprężenia steryczne pomiędzy arylem a rdzeniem.<sup>133</sup> Dikationowe formy aryloetynyloporfiryn (podobnie do aryloporfiryn pozbawionych jednostek etynylowych) podstawione grupami silnie elektronodonorowymi (np. NMe<sub>2</sub>) zachowują się jak „hiperporfiryny”, co manifestuje się obecnością pasm absorpcji nieopisanych modelem czterech orbitali Goutermana, które przypisuje się transferowi ładunku.<sup>133</sup>

Porównanie widm absorpcyjnych 5,15-dietynyloporfiryn **39**, **253**, **255** i **257** z widmami 5-etynylo-15-etynyloporfiryn **38**, **254**, **256** i **258** wskazuje na to, że mostek acetylenowy zapewnia lepsze sprzężenie elektronów  $\pi$  niż łącznik winylenowy. Pasma Soreta tych ostatnich są przesunięte hipsochromowo względem pasm związków **39**, **253**,

**255** oraz **257** odpowiednio o 2, 3, 7 i 7 nm.<sup>31,105</sup> Rozszerzenie chromoforu poprzez nabudowanie pierścieni na pozycjach  $\beta$  rdzenia porfiryny prowadzi do dalszego przesunięcia batochromowego zarówno pasma Soreta, jak i pasm Q.

Takie hybrydowe podejście do rozszerzania chromoforu przedstawili Spencer i Lash.<sup>32</sup> Imponującą wartość przesunięcia pasma Soreta związku **259** wynoszącą aż 642 nm otrzymano przez kombinację przyłączenia czterech ugrupowań fenyloetynylowych do pozycji *mezo*, umieszczeniu czterech jednostek acenaftylenowych w pozycjach  $\beta$  makrocyklu i dodatkowo wprowadzeniu ołowiu, który znany jest ze swoich „hiper” właściwości przesuwających pasma absorpcyjne w kierunku podczerwieni.<sup>276</sup>

Badania nad dimerami porfiryn mostkowanymi ugrupowaniem etynylowym wykazały, że preferowana konformacja przyjmowana przez ich komponenty jest płaska, bez względu na swobodną rotację wokół wiązania potrójnego. Wynika to z faktu, że koplanarne ułożenie ugrupowań jest bardziej korzystne ze względu na czynniki entalpowe niż prostopadle skierowane rdzenie porfiryn, co związane jest z rozszerzeniem sprzężonego układu  $\pi$ .<sup>86</sup>

Ponadto, stopień sprzężenia elektronów  $\pi$  układu porfiryna-porfiryna w uśrednionej konformacji w stanie podstawowym dimeru **260** z mostkiem etynylowym jest większy niż w analogu etynylowym **261**, jak oszacowano na podstawie ich widm absorpcyjnych.<sup>237</sup> Pasma B bis-porfiryny **260** jest wyraźniej rozszczepione, zaś pasmo Q cechuje większe przesunięcie batochromowe niż odpowiednie pasmo w widmie związku **261**, co wskazuje na bardziej płaską konformację dimeru **260**. Za ten fakt odpowiedzialne jest skrócenie łącznika winylenowego poza płaszczyznę porfiryny ( $45^\circ$  w stanie stałym). Przyjmuje on szeroki zakres kątów torsyjnych o różnej efektywności sprzężenia  $\pi$ , co manifestuje się poszerzeniem pasm absorpcji. Z drugiej strony, mniejsza przerwa elektrochemiczna związku **260** (1.92 *versus* 1.98 V dla **261**) oraz widmo emisyjne o większym przesunięciu batochromowym wskazują, że kationorodnik oraz anionorodnik bis-porfiryny **261** w stanie wzbudzonej  $S_1$  są bardziej sprzężone niż odpowiednie indywidua związku **260**.

Ustalenia na temat preferowanej konformacji w porfirynach z łącznikiem etynylowym były zgodne z badaniami prowadzonymi przez Tsudę, Aidę i współpracowników, którzy donieśli, że cynkowe kompleksy bis-porfiryn z łącznikiem monoetynylowym zaopatrzone w ugrupowanie pirydylowe tworzą supramolekularny tetramer w kształcie pudełka, w którym każdy dimer przyjmuje wyłącznie orientację koplanarną.<sup>59</sup>

W przeciwieństwie do bis-porfiryn z mostkiem monoalkylenowym, analogiczne dimery i trimery, w których poszczególne segmenty zostały połączone za pomocą mostka butadiynodiylowego, po wprowadzeniu do samoorganizujących się struktur w kształcie pudełka, przyjmowały preferencyjnie konformację prostopadłą **262a**.<sup>174</sup> Przyczyną tego jest mniejszy zysk entalpowy tych układów pochodzący z planaryzacji struktur w porównaniu do zysku energetycznego dimeru z łącznikiem etynyłowym. Oszacowany stosunek konformeru prostopadłego **262a** do płaskiego **262b** wynosił 3:1 w  $\text{CHCl}_3$  w temperaturze 20 °C. Ogólnie, widmo absorpcyjne składało się z dwóch pasm Soreta: dominującego pasma przy 454 nm oraz znacznie mniej intensywnego przy 490 nm, jak również z dwóch pasm Q przy 657 oraz słabszego przy 721 nm. Na podstawie widm fluorescencji oraz widm wzbudzenia fluorescencji pierwszą parę pasm, złożoną z pasma B i Q o wyższej energii, przypisano konformerowi **262a**, podczas gdy zestaw pasm przesuniętych w kierunku niższych energii - planarnemu konformerowi **262b** o większym sprzężeniu. Widma wzbudzenia fluorescencji zarejestrowane przy 660 i 760 nm przedstawiały odpowiednio jedno intensywne pasmo Soreta oraz rozszczepione pasmo, co wskazywało na to, że pasmo przy 454 nm w widmie absorpcyjnym jest sumą pasma Soreta konformeru **262a** oraz przesuniętego hipsochromowo komponentu rozszczepionego pasma B planarnego konformeru **262b**. W istocie, ugrupowanie dietynyłowe zapewnia znacznie większą swobodną rotację niż grupa etynowa, co przekłada się na sprzężenie  $\pi$ , a to z kolei znajduje swoje odzwierciedlenie w widmie absorpcyjnym. Warto podkreślić, że  $\pi$ -sprężony rotamer zawierający w swojej cząsteczce łącznik butadiynodiylowy, po utworzeniu tetramerycznego układu, daje odpowiedź solwatochromową, która jest ściśle związana ze stosunkiem konformeru planarnego do prostopadłego.<sup>244</sup>

Anderson i współpracownicy<sup>134,148,243</sup> opracowali strategię utrwalania koplanarnej orientacji w butadiynodiylowych oligomerycznych porfirynach poprzez koordynację liniowego ligandu dwukleszczowego, takiego jak 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan (DABCO), 4,4'-bipiperidyna (BIPIP) do atomów cynku umiejscowionych w lukach makrocyklicznych dwóch równoległych nici. Te niekowalencyjne „drabiny” ograniczały do pewnego stopnia swobodną rotację, co zostało potwierdzone m. in. przez występowanie w widmie kompleksu **231** i DABCO wyraźnie przesuniętego hipsochromowo pasma Soreta przy 428, jak również zmniejszenie różnicy pomiędzy energiami HOMO i LUMO oraz zwiększeniem rozszczepienia pasma Q. Niemniej jednak swobodna rotacja nadal była znaczna.<sup>134,148</sup> Analogiczne przesunięcie batochromowe oraz

wzmocnienie w regionie pasm Q, połączone z poszerzeniem pasma Soreta obserwowano w widmach porfiryńowych graniastosłupów supramolekularnych.<sup>140</sup>

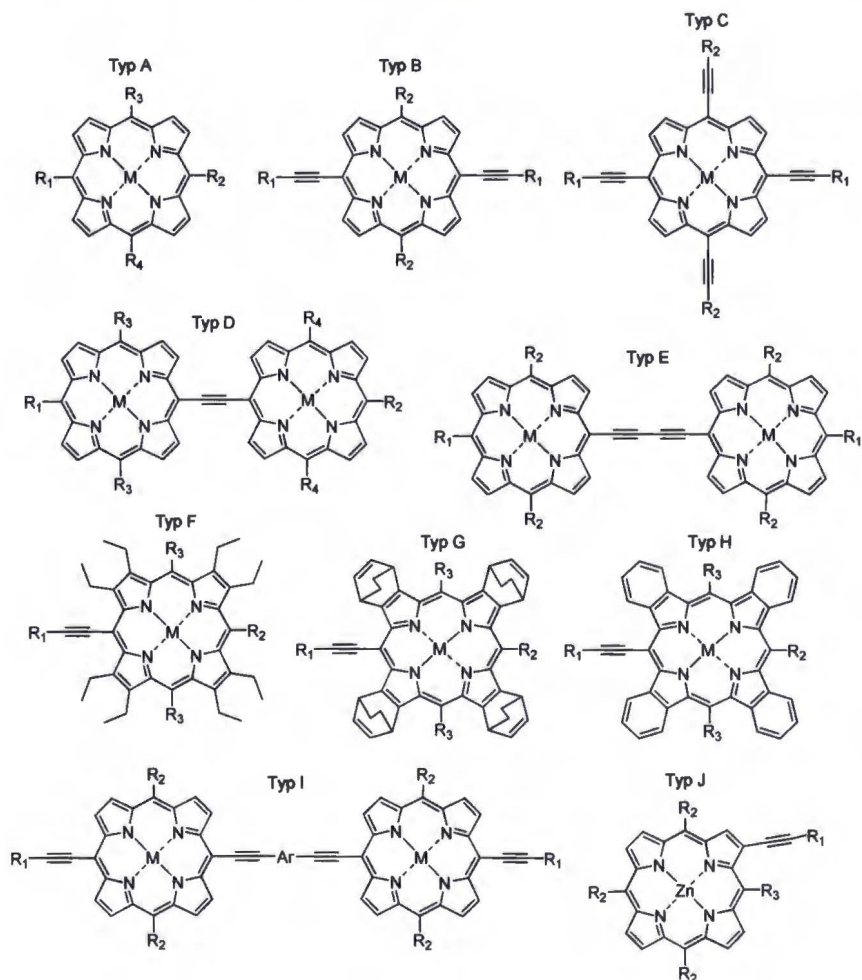
Niekowalencyjne wiązania w znaczny sposób wpływają na widma absorpcyjne porfiryń. Samoorganizujące się bis-porfiryńy **263** z łącznikiem etynyłowym wykazywały ogromne rozszczenie wynoszące  $4280\text{ cm}^{-1}$  w niekoordynującym rozpuszczalniku.<sup>236</sup> Spadło ono do  $2920\text{ cm}^{-1}$  w mieszaninie tetrachloroetan/pirydyna 9:1 z powodu konkurencyjnych oddziaływań pomiędzy koordynującą pirydyną i atomami cynku związku **263**. Ta ostatnia energia związana jest z rozszerzeniem sprzężonego układu  $\pi$  w dimerach z łącznikiem etynyłowym, podczas gdy pozostała część (tj.  $1360\text{ cm}^{-1}$ ) przypisuje się oddziaływaniom ekscytonów pomiędzy dwoma bis-porfiryńami, wynikającym z komplementarnej koordynacji.

Godne uwagi utrwalenie konformacji planarnej zostało zrealizowane poprzez dwukrotne połączenie dwóch porfiryń za pomocą mostków butadiynodiolowych ulokowanych pomiędzy atomami węgla  $\beta$  makrocykli.<sup>200</sup> Związek **264**, jak pokazała struktura krystaliczna, jest nadzwyczaj płaski i charakteryzuje się bardziej zaburzonym widmem absorpcyjnym w porównaniu do dimeru **265** posiadającego jeden łącznik butadiynodiolowy. Pasma Soreta związku **264** jest bardziej rozszczone i przesunięte bathochromowo, dzięki rozszerzeniu sprzężonego układu elektronów  $\pi$ . Podobny trend jest widoczny w widmach emisyjnych. Warto zwrócić uwagę na to, że wydajność kwantowa fluorescencji bis-porfiryńy **264** jest wyraźnie zmniejszona, co może wynikać z większych odkształceń strukturalnych występujących w związku **264** niż w dimerze **265** z powodu dodatkowego mostka.

Zgodnie z oczekiwaniami, w przypadku dimerów posiadających sprzężone łączniki (związki **266** oraz **267**) obserwowano rozległe sprzężenie elektronów  $\pi$  pomiędzy mostkiem a makrocyklami porfiryńy. Widmo absorpcyjne cechuje rozszczone pasmo Soreta charakterystyczne dla znacznego oddziaływania ekscytonów.<sup>166,231</sup> W przeciwieństwie do odpowiedników z łącznikiem butadiynodiolowym oraz etynyłowym, przejście  $B_x$  w przypadku tych molekuł jest osłabione i dominującym w regionie pasm Soreta jest pasmo  $B_y$ . Obniżenie siły oscylatora przejścia  $B_x$  zachodzi równoległe ze wzrostem intensywności przejścia  $Q_x$  (patrz Tabela 10).<sup>166,231</sup> Należy podkreślić, że mostek 9,10-dietynyloantracenyowy poprawia komunikację elektronową pomiędzy porfiryńami połączonymi w pozycjach *mezo* bardziej niż mostki butadiynodiolowy, a także 1,4-dietynylobenzen czy 2,5-dietynylofiofen.<sup>132</sup> Porównując serię związków **161**, **268** oraz **269**, można dojść do wniosku, że jednostka tiofenowa



zachowuje się lepiej jako łącznik niż fenylene, zapewniając lepsze sprzężenie pomiędzy pierścieniami porfiryny, jednak gorzej niż antracen.

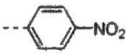

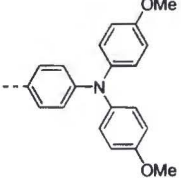
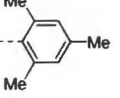
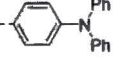
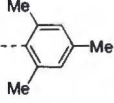
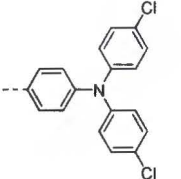
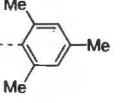
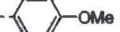
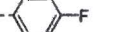
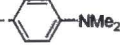
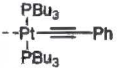
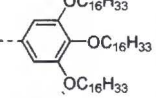


**Rys. 4**

Tabela 1

Związek	Typ	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	M
17	A					Zn
18	A					Zn
28	A					2H
71	A				Ph	2H
208	A					Zn
229	A					Zn
230	A		Ph	Ph	Ph	2H
232	A	H				Zn
233	A	H				Zn
274	A		H			Zn
275	A					Zn
276	A					Zn
277	A					Zn
278	A	n-Hex				Zn

**Tabela 2**

Związek	Typ	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	M	Związek	Typ	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	M
41	B	TMS	Ph	Zn	252	B		Ph	Zn
52	B	TMS	Ph	2H					
234	B	H		Zn	279	B			Zn
246	B			Zn	280	B			Zn
247	B		Ph	Zn					
246	B		Ph	Zn					
249	B	Ph	Ph	2H					
250	B		Ph	Zn	281	B			Zn
251	B	Ph	Ph	Zn					

**Tabela 3**

Związek	Typ	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	M	Związek	Typ	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	M
73	C	TMS	TMS	2H	240	C			Zn
78	C	Me	Me	2H	241	C			Pb
79	C	Ph	Ph	2H	242	C			2H
82	C			2H	282	C	Ph	TMS	2H
83	C			2H	283	C		TMS	2H
96	C	TMS	TMS	Zn	284	C	Ph	Ph	2H
98	C			Zn	285	C			Zn
100	C		Ph	2H	286	C			Zn
235	C			Zn	287	C			Zn
236	C			Zn	288	C			Zn
237	C			Zn	289	C			Zn
238	C			Zn	290	C			Zn
239	C			Zn	291	C			Zn
					292	C			Zn
					293	C			Zn
					294	C			Zn
					295	C			Zn






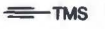




**Tabela 4**

Związek	Typ	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	M
260	D	H	H			Zn
296	D	Ph				2H
297	D	Ph	<i>n</i> -Hex		<i>n</i> -Hex	2H
298	D	Ph	Ph			2H
299	D		<i>n</i> -Bu	Ph		2H










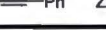
**Tabela 5**

Związek	Typ	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	M
300	E	H		Zn
301	E			Zn
302	E			Zn
303	E			Zn
304	E			Zn
305	E			Zn
306	E			Zn
307	E			Zn

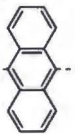
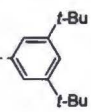
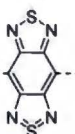
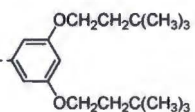
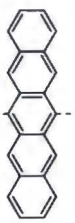
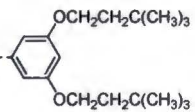

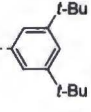

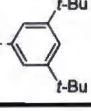
**Tabela 6**

Związek	Typ	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	M
255	F	TMS		H	2H
256	F	TMS		H	2H
257	F	Ph		H	2H
258	F	Ph		H	2H
308	F	TMS			2H
309	F	Ph			2H
310	F	Ph			Zn

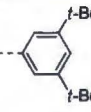
**Tabela 7**

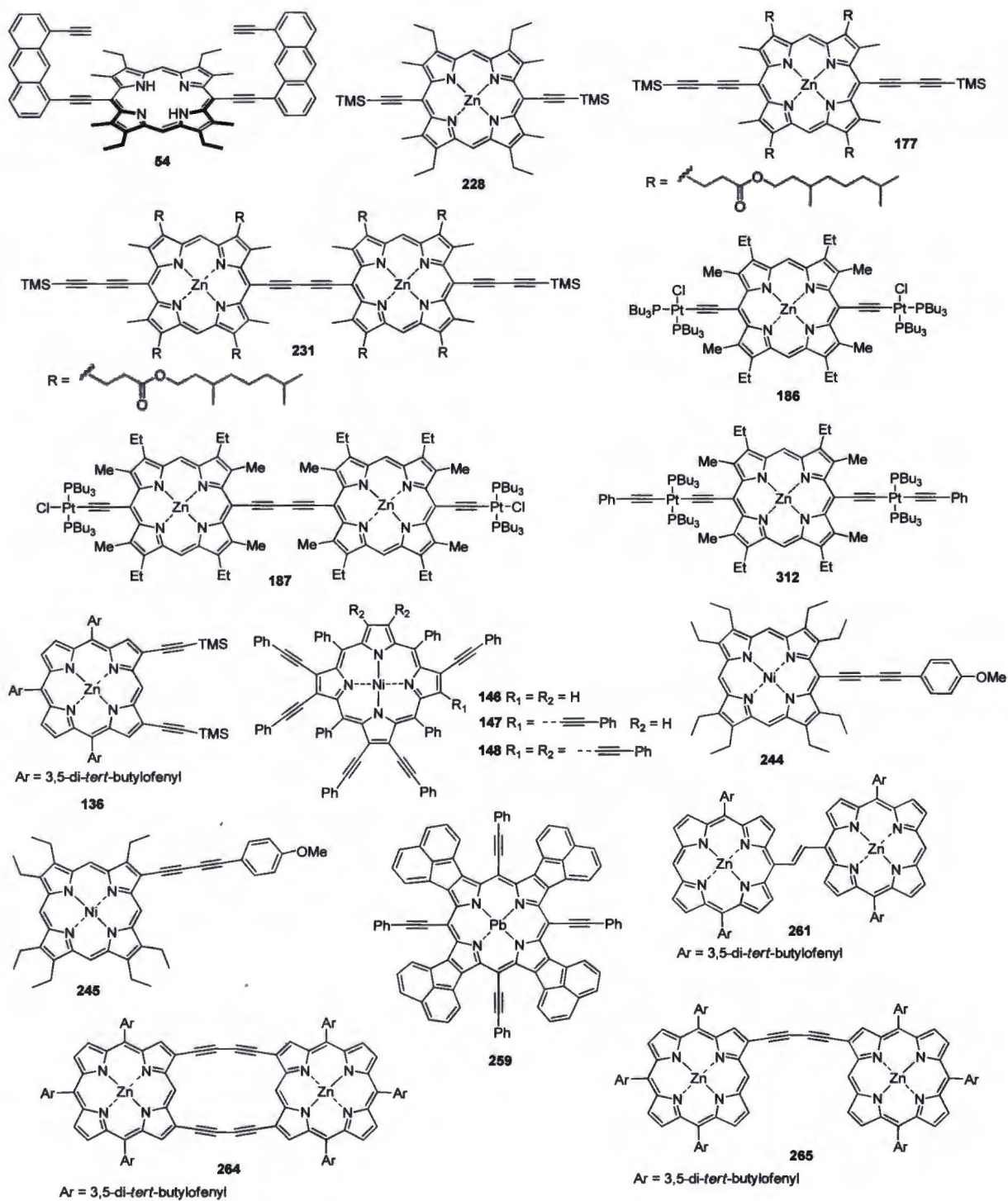
Związek	Typ	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	M
38	G	TMS		H	2H
39	G	TMS		H	2H
253	G	Ph		H	2H
254	G	Ph		H	2H
270	H	TMS		H	2H
271	H	TMS		H	2H
272	G	Ph			Zn
273	H	Ph			Zn

**Tabela 8**

Związek	Typ	Ar	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	M
161	I		Si( <i>n</i> -Hex) <sub>3</sub>		Zn
266	I		H		Zn
267	I		H		Zn
268	I		Si( <i>n</i> -Hex) <sub>3</sub>		Zn
269	I		Si( <i>n</i> -Hex) <sub>3</sub>		Zn

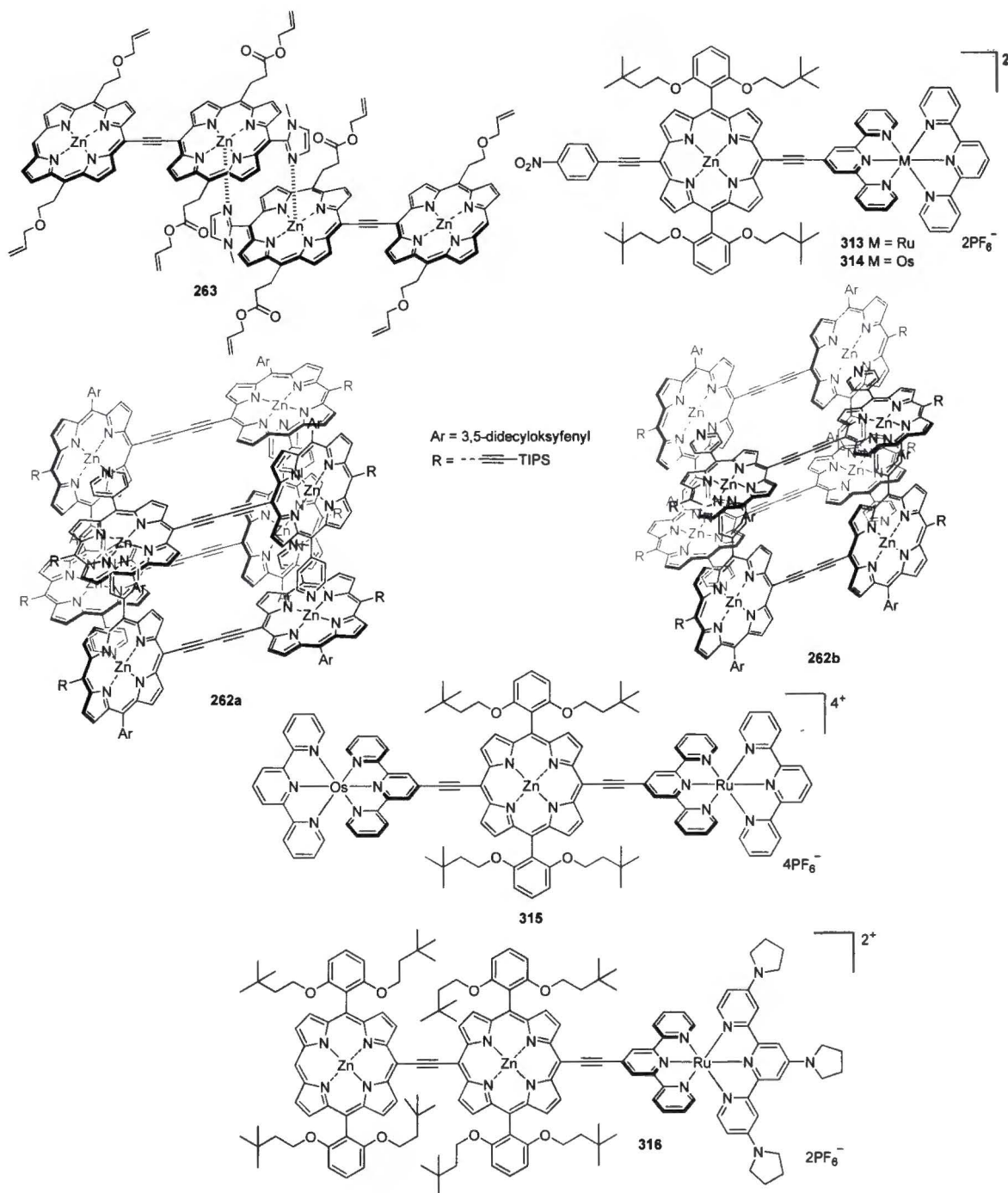
**Tabela 9**

Związek	Typ	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	M
243	J	TMS		H	Zn
311	J	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> OBn	Ph	Ph	Zn



Rys. 5





**Rys. 6**

Tabela 10. Absorpcja jednofotonowa

Związek	IPA $\lambda_{\max B}$ [nm]	$\epsilon \times 10^{-3}$ [M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	IPA <sup>a</sup> $\lambda_{\max Q}$ [nm]	$\epsilon \times 10^{-3}$ [M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda_{em}^b$ [nm]	$\Phi_f^c$	Rozp.	Ref.
17	433	511,0	611	14,5	–	–	CHCl <sub>3</sub>	45
18	450	384,0	636	31,1	643, 698	0,093	pirydyna	85
28	427	–	658	–	–	–	Et <sub>2</sub> O	95
38	419	182,0	646	4,9	–	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	31
39	422	245,5	662	17,4	–	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	31
41	437, 447	323,6, 166,0	634	22,4	640	–	CHCl <sub>3</sub>	86
52	432	309,0	677	16,2	–	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	146
54	452	151,3	669	10,9	–	–	CHCl <sub>3</sub>	154
67	460	186,2	678	75,9	–	–	THF	173
71	444	239,9	694	6,9	–	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	146
73	451	371,5	710	14,1	–	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	106,146
78	446	64,6	708	2,1	–	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	179
79	a) 477	a) 758,6	a) 679	a) 93,3	a) 688, 758	–	a) THF	a) 187
	b) 455	b) –	b) 699	b) –	b) –		b) CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	b) 179
82	466	351	737	28,8	–	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	181
83	472	297	744	55,9	–	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	181
96	460	562,3	652	22,9	–	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	106
98	a) 497	a) –	a) 705	a) –	a) 723, 801	–	a) THF	a) 187
	b) 500	b) 234,4	b) 702	b) 67,6	b) 727, 801		b) CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	b) 186
100	470	307	737	16,5	–	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	182

*$\pi$ -Rozszerzone porfiryny*

136	440, 564	430,0, 23,0	613	2,6	613, 663	–	CHCl <sub>3</sub>	200
146	456	293,4	611	20,8	–	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	217
147	484	305,9	639	30,1	–	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	217
148	497	328,0	650	28,5	–	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	217
161	441, 531	151,4, 81,3	706	91,2	764	0,052	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /1% pirydyna	132
177	448	457	623	46,8	640	0,22	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	134
186	450	–	619	–	–	–	heksan	249
187	452, 494	–	698	–	–	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	251
208	432	381,0	611	9,2	615, 668	–	CHCl <sub>3</sub>	82
228	432	426,6	601	19,5	–	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	106
229	419	549,5	589	5,2	–	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	279
230	427	380,2	660	7,4	–	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	146
231	413, 491	162, 166	703	141	–	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	134
232	439	407	623	26,9	627, 681	0,175	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /1% pirydyna	52
233	452	302	637	64,6	628, 682	0,017	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /1% pirydyna	52
234	418	–	586	–	594, 646	0,100	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /1% pirydyna	52
235	503	223,9	709	77,6	736, 801	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	186
236	504	223,9	713	85,1	742, 799	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	186
237	497	223,9	696	56,2	716, 800	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	186

*$\pi$ -Rozszerzone porfiryny*

238	490	398,1	684	70,8	700, 799	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	186
239	484	446,7	691	67,6	705, 769	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> :Me OH 10:1	188
240	a) 478	a) 537,0	a) 679	a) 64,6	a) –	a) –	a) CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	a) <sup>184</sup>
	b) 479	b) 549,5	b) 684	b) 72,4	b) 693, 761	b) –	b) THF	b) <sup>187</sup>
241	509, 483	380,2, 51,3	746	69,2	–	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	184
242	468	380,2	737	23,4	–	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	184
243	429, 555	390,0, 19,0	591	5,5	605, 654	–	CHCl <sub>3</sub>	200
244	438	169,8	600	1,4	–	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	205
245	405	257,0	573	58,9	–	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	205
246	464	234,4	669	61,7	–	–	THF	131
247	451	398,1	656	61,7	–	–	THF	109
248	446	371,5	648	50,1	–	–	THF	109
249	441	346,7	688	22,9	695	0,204 (toluen)	CHCl <sub>3</sub>	133
249-H <sub>2</sub> <sup>2+</sup> (forma kat.)	459	278	708	62	743	0,144 (toluen)	CHCl <sub>3</sub>	133
250	466	204,2	675	56,2	–	–	THF	109
251	446	426,6	650	57,5	–	–	THF	109
252	460	281,8	666	66,1	–	–	THF	109
253	435	234,4	670	18,2	–	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	31
254	433	186,2	658	8,5	–	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	105
255	429	257,0	665	13,5	–	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	31
256	422	128,8	648	2,5	–	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	105

*$\pi$ -Rozszerzone porfiryny*

257	439	229,1	671	12,3	–	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	105
258	432	288,4	653	7,6	–	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	105
259	642	166,0	862	22,4	–	–	CHCl <sub>3</sub>	32
260	a) 415, 481	a) 162, 389					a) CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /1% pirydyna	a) <sup>52</sup>
	b) 417, 425	b) 178, 144,5	a) 710	a) 69,2	a) 730	a) 0,070	b)	b) <sup>237</sup>
	c) 423, 478	c) 331,1, 537,0	b) 713	b) 67,6	b) 731	b) 0,10	benzen/1% pirydyna	c) <sup>234</sup>
	d) 415, 434, 448, 483	d) 50,1, 39,8, 31,6, 125,9	c) 690	c) 95,5	c) –	c) –	c) CHCl <sub>3</sub>	d) <sup>234</sup>
261	423, 480	182, 162	665	24,0	765	0,041	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> /1% pirydyna	237
262a i 262b	454, 490	119,4, 31,4	657, 721	32,1, 15,0	662, 735	–	CHCl <sub>3</sub>	174
263	a) 405 and 490	b)					a) rozp. niekoordynu jący	236
	424 and 484						b) CCl <sub>4</sub> : pirydyna 9:1	
264	441, 501	300,0, 190,0	645	8,3	615, 657, 732, 770	0,009	CHCl <sub>3</sub>	200
265	431, 452, 479	330,0, 180,0, 120,0	606	46,0	611, 666	0,12	CHCl <sub>3</sub>	200
266	429, 479	245,5, 69,2	1006	56,2	–	–	THF	166,231
267	421,	208,9, 61,7	823	60,3	–	–	THF	166,231

493								
268	455	446,7	686	151,4	693	0,043	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /1% pirydyna	132
269	456, 496	–	704	–	719	0,053	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /1% pirydyna	132
270	450	316,2	710	57,5	–	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	31
271	441	316,2	689	40,7	–	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	31
272	494	247,0	685	25,0	–	–	CHCl <sub>3</sub>	33
273	528	239,0	737	16,5	–	–	CHCl <sub>3</sub>	33
274	429	401,0	561	12,0	–	–	CHCl <sub>3</sub>	45
275	431	418,0	609	9,1	614, 665	–	CHCl <sub>3</sub>	82
276	456	–	640	–	698	–	THF	51
277	465	147,9	685	60,3	714	–	THF	51
278	428, 432	398,1, 354,8	598	10,7	–	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	46
279	468	162,2	678	57,5	–	–	THF	131
280	461	251,2	677	56,2	–	–	THF	131
281	456	473,0	658	106,0	671, 744	0,0072	2-MeTHF	253
282	467	119	728	5,8	–	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	182
283	467	265	729	13,4	–	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	182
284	463	–	717	–	–	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	181
285	478	457,1	684	60,3	692, 760	–	THF	187
286	481	512,9	690	70,8	700, 774	–	THF	187
287	476	588,8	677	69,2	686, 755	–	THF	187

*$\pi$ -Rozszerzone porfiryny*

<b>288</b>	479	363,1	680	45,7	689, 757	–	THF	187
<b>289</b>	480	467,7	676	55,0	685, 751	–	THF	187
<b>290</b>	480	512,9	685	72,4	694, 763	–	THF	187
<b>291</b>	478	616,6	680	81,3	688, 757	–	THF	187
<b>292</b>	482	288,4	678	38,0	684, 753	–	THF	187
<b>293</b>	477	446,7	675	53,7	682, 750	–	THF	187
<b>294</b>	487	380,2	690	58,9	702, 768	–	THF	187
<b>295</b>	484	102,3	691	16,6	703, 774	–	THF	187
<b>296</b>	409, 475	58,9, 89,1	719	21,9	–	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	49
<b>297</b>	410, 473	40,7, 66,1	723	14,8	–	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	49
<b>298</b>	413, 474	38,9, 52,5	718	12,3	–	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	49
<b>299</b>	409, 430	83,2, 85,1	714	28,2	–	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	49
<b>300</b>	446, 478	218,8, 186,2	669	50,1	712 (H <sub>2</sub> O)	0,11 (MeOH)	toluen/1% pirydyna	53,280
<b>301</b>	454, 486	162,2, 120,2	705	41,7	–	–	DMF/1% pirydyna	53
<b>302</b>	458, 488	204,2, 162,2	712	61,7	760 (H <sub>2</sub> O)	0,11 (MeOH)	DMF/1% pirydyna	53,55,28 0
<b>303</b>	455, 487	229,1, 177,8	706	63,1	733 (H <sub>2</sub> O)	0,10 (MeOH)	DMF /1% pirydyna	53,55,28 0

<b>304</b>	463, 500	288,4, 123,0	747	81,3	–	–	toluen/1% pirydyna	53,55
<b>305</b>	471	281,8	769	117,5	800 (H <sub>2</sub> O)	0,01 (MeOH)	DMF /1% pirydyna	53,55,28 0
<b>306</b>	458, 488	229,1, 177,8	706	63,1	725 (H <sub>2</sub> O)	0,13 (MeOH)	DMF /1% pirydyna	53,55,28 0
<b>307</b>	463, 496	371,5, 154,9	746	109,6	780 (H <sub>2</sub> O)	< 0,001 (MeOH)	DMF /1% pirydyna	53,55,28 0
<b>308</b>	498	186,2	777	4,9	–	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	185
<b>309</b>	502	168,0	778	8,0	–	–	CHCl <sub>3</sub>	33
<b>310</b>	508	249,0	714	19,7	–	–	CHCl <sub>3</sub>	33
<b>311</b>	427	446,7	598	4,4	–	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	195
<b>312</b>	452	–	620	–	–	–	CHCl <sub>3</sub>	252
<b>313</b>	459	147	682	79	–	–	MeCN	84
<b>314</b>	459	168	702	87	–	–	MeCN	84
<b>315</b>	456	128	715	116	–	–	MeCN	84
<b>316</b>	412, 441, 483	70, 62, 122	566, 737	16, 55	–	–	MeCN	225

<sup>a</sup>W przypadku występowania kilku pasm Q, podano pasmo o największej długości fali.

<sup>b</sup>Widmo emisyjne zostało zarejestrowane w tym samym rozpuszczalniku, co widmo absorpcyjne, jeśli nie zaznaczono inaczej. <sup>c</sup>Wydajność kwantową fluorescencji obliczono dla widma zarejestrowanego w tym samym rozpuszczalniku, co widmo absorpcyjne, jeśli nie zaznaczono inaczej.

#### 2.4.2. Absorpcja dwufotonowa

Absorpcja dwufotonowa (TPA, 2PA) jest zjawiskiem nieliniowym trzeciego rzędu, które polega na jednoczesnej absorpcji dwóch fotonów.<sup>6</sup> Prawdopodobieństwo zajścia 2PA jest proporcjonalne do kwadratu intensywności światła. Dlatego też zjawisko to obserwuje się tylko w przypadku, gdy dwufotonowo aktywny chromofor zostaje naświetlony intensywnym promieniowaniem generowanym przez lasery.

Porfiryny, które posiadają wysoce sprzężony układ wiązań  $\pi$ , są atrakcyjnymi kandydatami na materiały dwufotonowe. Bogaty zbiór metodologii syntetycznych



otwiera drogę do rozmaicie podstawionych monomerycznych porfiryn o rozszerzonym chromoforze, jak również znacznie bardziej złożonych struktur, takich jak dimery oraz wyższe oligomery. Korzyści płynące z wykorzystania tych związków jako dwufotonowych barwników funkcjonalnych manifestują się łatwością funkcjonalizacji pozycji  $\beta$  oraz *mezo* makrocyklu, która umożliwia wprowadzenie odpowiednich cech drugorzędowych poprzez przyłączenie grup zwiększających rozpuszczalność, tak hydrofobowych, jak i hydrofilowych, w zależności od zastosowania. Grupy te wpływają na rozpuszczalność, a także temperaturę topnienia, ale nie modyfikują znacznie właściwości elektronowych.

Pierwsze badania z zakresu optyki nieliniowej (NLO) nad porfirynami zostały opublikowane w roku 1985 przez Kelly'ego i współpracowników.<sup>281</sup> Od tamtej pory rozmaite właściwości NLO tych barwników zostały przebadane, włączając w to parametry związane z absorpcją dwufotonową. Typowe monomery porfiryn charakteryzują się niewielką wartością przekroju czynnego na 2PA wynoszącą od 1 do 10 GM.<sup>9,282</sup> Może być ona znacznie zwiększona za pomocą różnych strategii. Pierwsza z nich obejmuje modyfikowanie struktury porfiryny przez zmianę natury podstawników - grup elektronodonorowych lub elektronoakceptorowych, długości ścieżki delokalizacji elektronów  $\pi$ , a także sposobu podstawienia. Warto podkreślić, że ważnym czynnikiem wpływającym na zwiększenie przekroju czynnego na 2PA jest wzmocnienie rezonansowe, który występuje, kiedy długość fali wzbudzenia leży w pobliżu długości fali odpowiadającej przejściu Q o najniższej energii.<sup>275,283</sup>

Przeniesienie ładunku, jak również wydłużenie ścieżki delokalizacji elektronów  $\pi$  są kluczowymi czynnikami, które decydują o zwiększeniu ogólnej efektywności procesów absorpcji dwufotonowej. Nie mniej istotne jest, aby zachować strukturę o sztywnym szkielecie. Ten cel może być osiągnięty przez: (a) sprzężenie pierścieni porfiryny; (b) sprzężenie makrocyklu porfiryny z podstawnikiem aromatycznym; (c) wprowadzenie łącznika, który pozwalałby na koplanarne ułożenie poszczególnych podjednostek molekuly lub (d) kontrolowanie kąta dwuściennego pomiędzy sąsiednimi porfirynami np. przez zmianę długości łączącego je łańcucha.<sup>284</sup>

Efektywne sprzężenie pomiędzy rdzeniem porfiryny a podstawnikami *mezo* lub  $\beta$  może być zwiększone poprzez wprowadzenie odpowiedniego łącznika. W przypadku prostych cząsteczek, takich jak stilben i difenyloacetylen,<sup>285</sup> etenyl jest nadrzędny w porównaniu do etynyli z powodu znacznie gorszego nakładania się orbitali  $sp$  i  $sp^2$ .<sup>286</sup> Jednakże dla odpowiednich porfiryn ten trend jest odwrotny. Wiązania potrójne

zapewniają lepsze sprzężenie, podczas gdy wiązania podwójne skręcają się poza płaszczyznę makrocyklu, co manifestuje się mniej przesuniętym batochromowo widmem absorpcyjnym i mniejszymi wartościami 2PA. Jest to wyraźnie widoczne na przykładzie dimerów porfiryn z mostkiem winylenowym i etynyłowym. Mianowicie, wartość przekroju czynnego na 2PA związku **260** w regionie bliskiej podczerwieni jest ok. czterokrotnie większa niż  $\sigma^{(2)}$  bis-porfiryny **261** (Tabela 12). Porównanie przekrojów czynnych na 2PA poniżej 940 nm okazało się niemożliwe z powodu obecności długiego ogona pasma Q, co spowodowało, że zależność intensywności fluorescencji od intensywności promieniowania wzbudzającego nie była kwadratowa.<sup>237</sup> Łącznik etynyłowy minimalizuje barierę steryczną rotacji grupy aryłowej względem płaszczyzny porfiryny, prowadząc w konsekwencji do zwiększenia sprzężenia  $\pi$  oraz większych przekrojów czynnych na 2PA etynyloporfiryn w porównaniu do aryloporfiryn.

Wartości przekrojów czynnych na absorpcję dwufotonową serii rozmaicie podstawionych *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-dietynyloporfiryn były badane teoretycznie z zastosowaniem teorii funkcjonału gęstości oraz metody ZINDO-SOS.<sup>287</sup> Ustalono, że najwyższe wartości (3280 GM) wykazują porfiryny posiadające grupy silnie elektronoakceptorowe, takie jak NO<sub>2</sub>, przyłączone do jednostki fenyloetynyłowej. Czterokrotnie niższą wartość, chociaż nadal wyższą niż dla pozostałych porfiryn serii, uzyskano dla analogu wyposażonego w grupy dimetyloaminowe (830 GM). Można to wytłumaczyć tym, że rdzeń porfiryny jest z natury raczej bogaty w elektrony, zatem delokalizacja elektronów zachodzi w większym stopniu, gdy na peryferium makrocyklu znajdują się podstawniki EWG. Natomiast w porfirynach zaopatrzonych w grupy silnie elektronodonorowe (takich jak NMe<sub>2</sub>) rdzeń porfiryny zachowuje się jak słaby akceptor elektronów i tym samym sprzężenie jest silniejsze niż w porfirynach z grupą OMe lub Me.<sup>287</sup>

Obliczenia te zgadzają się ilościowo z wartościami eksperymentalnymi. Przewaga podstawników EWG nad podstawnikami EDG w konstrukcji cząsteczek aktywnych dwufotonowo bazujących na rdzeniu porfiryny widoczna była w serii kompleksów cynku(II) azuleniloetynyloporfiryn w zależności od sposobu połączenia cząsteczki azulenu z porfiryką.<sup>107</sup> Przykładowo, wartość  $\sigma^{(2)}$  związku **318** była zdecydowanie większa niż porfiryny **317**. Można to przypisać bardziej efektywnemu sprzężeniu pomiędzy grupami EWG (połączenie poprzez siedmioczłonowy pierścień azulenu) a bogatym w elektrony pierścieniem porfiryny.

Wzmocnienie rezonansowe jest zjawiskiem odpowiedzialnym za spektakularny wzrost (400-krotny) przekroju czynnego na 2PA sprzężonego dimeru porfiryny **319**

w stosunku do monomeru. Wynika to z przesunięcia batochromowego widma absorpcyjnego po wprowadzeniu mostka pomiędzy dwie jednostki porfiryny (sprowadzającego pierwsze przejście jednofotonowe w pobliże połowy długości fali jednego z mocnych przejść dwufotonowych), wzmocnienia dozwolonego jednofotonowego przejścia Q, a także wzmocnienia przejść z pierwszego stanu wzbudzonego.<sup>283</sup>

Niedawno, Rebane i współpracownicy<sup>288</sup> przedstawili metodę przewidywania przekroju czynnego na 2PA dozwolonego przejścia o najniższej energii. W tym celu zastosowali klasyczne wyrażenie dla 2PA otrzymane z rachunku zaburzeń i wykorzystali parametry dostarczone przez liniowe widma absorpcyjne, takie jak energia wzbudzenia i siła oscylatora.

Uważa się, że układy posiadające połączenie etynylowe lub butadiynodiylowe pomiędzy pierścieniem porfiryny i innymi komponentami w wyniku fotowzbudzenia są przekształcane w struktury kumulenowe.<sup>79,86,166,173,215,231,289</sup> Z drugiej strony, długości wiązań potrójnych C-C porfiryn **239** i **246** w stanie stałym wynoszą odpowiednio 1.189-1.198<sup>188</sup> oraz 1.203 Å,<sup>131</sup> co mieści się w zakresie typowym dla tych wiązań. Tym samym wskazuje to na brak charakteru kumulenowego w stanie stałym. Wykluczono go również w przypadku porfiryny **248**.<sup>109</sup>

W celu wyjaśnienia niebywale dużych wartości przekroju czynnego na 2PA różnych dimerów (**260**, **320**, **319**, **268**, **269** oraz **161**) w obszarze pasm Q, Rebane i współpracownicy starali się ustalić geometrię tych cząsteczek w roztworze.<sup>275</sup> Półempiryczne obliczenia optymalizacji geometrii metodą AM1 ujawniły, że w stanie podstawowym kąt dwuścienny pomiędzy poszczególnymi częściami dimeru porfiryny z łącznikiem etynylowym w roztworze jest równy lub mniejszy niż 36°, podczas gdy dla innych dimerów, w tym również tych z łącznikiem butadiynodiylowym jest on równy lub mniejszy niż 20°. Podobieństwo widm 2PA wszystkich tych związków oraz brak zbieżności występowania przejścia jednofotonowego B<sub>x</sub>(0-0) oraz przejść 2PA wskazują, że wszystkie te cząsteczki są efektywnie centrosymetryczne, przyjmując głównie orientację koplanarną, w efekcie czego, podobnie do cząsteczek posiadających centrum inwersji, reguły wyboru dla przejść jedno- i dwufotonowych są przemienne. Wydaje się, że dotyczy to również dimeru **269**, który jest asymetryczny z powodu geometrii mostka. Być może symetria w tym przypadku jest zaburzona tylko w niewielkim stopniu. Rzeczą oczywistą jest, że również dla *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-dietyloporfiryn reguły wyboru są przemienne.<sup>275</sup> Przekroje czynne na 2PA serii dimerów wzrastają w następującej

kolejności: **269** < **268** < **320** < **260** < **319** < **161** i są znacznie większe niż przekrój czynny na 2PA monomeru **321**. Model trójpoziomowy pozwolił na ilościowy opis obserwowanych wartości 2PA oraz ustalenie czynników przyczyniających się do tak znacznego wzmocnienia  $\sigma^{(2)}$  dimerów względem monomeru.<sup>290</sup>

Wyjątkowo dużymi wartościami przekrojów czynnych na 2PA w zakresie 8000-17000 GM charakteryzowała się również rodzina bis-porfiryn **302**, **305**, **307** oraz **303**, w których oba pierścienie połączone zostały mostkiem butadiynodiylowym, wyposażonych dodatkowo w ugrupowania trietylenoglikolowe, a także grupy jonowe odpowiedzialne za rozpuszczalność w wodzie.<sup>280</sup> W obrębie tej serii, porfiryny posiadające grupy jonowe połączone z rdzeniem porfiryny za pomocą wiązań potrójnych wykazują bardziej batochromowo przesunięte jednofotonowe widma absorpcyjne i emisyjne, co odzwierciedla zwiększony stopień sprzężenia w tych związkach (Tabela 10). Ta sama tendencja daje się zauważyć w widmach 2PA. Związki **305** i **307** posiadają ok. 1.6-2.0 większy  $\sigma^{(2)}$  niż **302** czy **303**. Dodatkowym czynnikiem zwiększającym przekrój na 2PA są terminalne grupy arylove obdarzone ładunkiem dodatnim.

Rdzenie porfiryn odchylają się jednak od planarności, co drastycznie zakłóca komunikację elektronową pomiędzy sąsiednimi porfirynami i zmniejsza wartości 2PA. Problem ten można rozwiązać przez tworzenie konfiguracji „drabiny”, w której belki złożone są z pierścieni porfiryny, a poprzeczne szczeble stanowią dwukleszczowe ligandy łączące obie belki. Zwiększa ona długość ścieżki delokalizacji i w konsekwencji przekroje czynne na 2PA dłuższych oligomerów.<sup>243</sup> Planaryzacja łańcuchów polimeru poprzez oddziaływania koordynacyjne z bipyrydylem (Bpy) skutkuje dziewięciokrotnym wzmocnieniem właściwości nieliniowych i dużym przekrojem czynnym na absorpcję dwufotonową wynoszącym 5000 GM w przeliczeniu na makrocykl przy długości fali 1064 nm.<sup>142</sup> W innej pracy zwiększenie przekroju czynnego na 2PA odnotowano jedynie dla „drabiny” złożonej z cząsteczek porfirynowego trimeru **323**.<sup>291</sup> Oddziaływania koordynacyjne pomiędzy pozostałymi przebadanymi związkami (dimer **322** oraz porfirynowy pentamer **324** w kształcie gwiazdy) i ligandem bipyrydylowym nie wpływały na zmianę wartości 2PA lub też prowadziły do ich zmniejszenia w odniesieniu do macierzystych cząsteczek. Negatywny wpływ tych interakcji na wielkość przekroju czynnego przypadającego na jednostkę porfiryny obserwowany w przypadku pentameru wynikał prawdopodobnie z osłabionego dipolowego momentu przejścia oraz destabilizacji konfiguracji kumulenowej w stanie wzbudzonym, których przyczyną była konkurencyjność delokalizacji elektronów  $\pi$  wzdłuż wzajemnie prostopadłych osi

molekularnych w płaskim dupleksie pentamerowym. Uzyskana wartość pochodziła raczej od liniowej podjednostki złożonej z trzech pierścieni porfiryny niż całej struktury pentameru. Podobnie, tworzenie graniastosłupów drastycznie obniżało  $\sigma^{(2)}$  względem jednoniciowych zespołów porfiryn.<sup>291</sup>

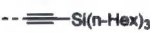
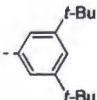
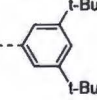
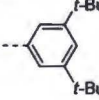
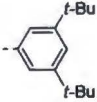

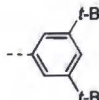
Kobuke oraz współpracownicy<sup>241</sup> przedstawili interesujący przykład złożonej cząsteczki składającej się z dimeru butadiynodiylowego, który ulegał samoorganizacji w wyniku oddziaływań Zn - imidazol z dwoma pierścieniami porfiryny wyposażonymi w grupy hydrofilowe. Dodatkowo, w celu utrwalenia tej struktury przeprowadzono reakcję metatezy pomiędzy eterami allilowymi łańcuchów bocznych dimeru i monomerów. Ten skomplikowany tetramer **325** charakteryzował się niebywale dużym przekrojem czynnym na 2PA (Tabela 12). Należy podkreślić, że przypisuje się to większemu udziałowi absorpcji ze stanu wzbudzonego (ESA) przy większych szerokościach impulsów, podczas gdy dla podobnych struktur, np. **326** wartości przekroju czynnego na 2PA zmierzone z zastosowaniem impulsów femtosekundowych były ok. 30 razy mniejsze.<sup>88</sup> Ta sama grupa przedstawiła podobne układy złożone z dimerów z łącznikiem etynylowym.<sup>236</sup> Opublikowane wartości 2PA sięgające  $2.0 \cdot 10^5$  GM uzyskane z użyciem metody nanosekundowej były również zawyżone z powodu ESA. Bez względu jednak na rząd wielkości tych danych, pomiary wskazywały na wyższość samozorganizowanych asymetrycznych dimerów **329** nad symetrycznymi strukturami **327** oraz **328** w tej serii związków. Analogiczne podejście łączące samoorganizację oraz metatezę zostało zastosowane w syntezie macrocyklicznego układu porfirynowego charakteryzującego się dużym przekrojem czynnym na 2PA.<sup>56</sup> Silną odpowiedzią nieliniową manifestował się również antyrównoległy dimer utworzony przez cząsteczkę złożoną z porfiryny połączonej z ftalocyjaniną ugrupowaniem etynylowym, drogą komplementarnej koordynacji pierścienia imidazolu przyłączonego do rdzenia porfiryny z atomem cynku umieszczonym w luce ftalocyjaniny.<sup>292</sup>

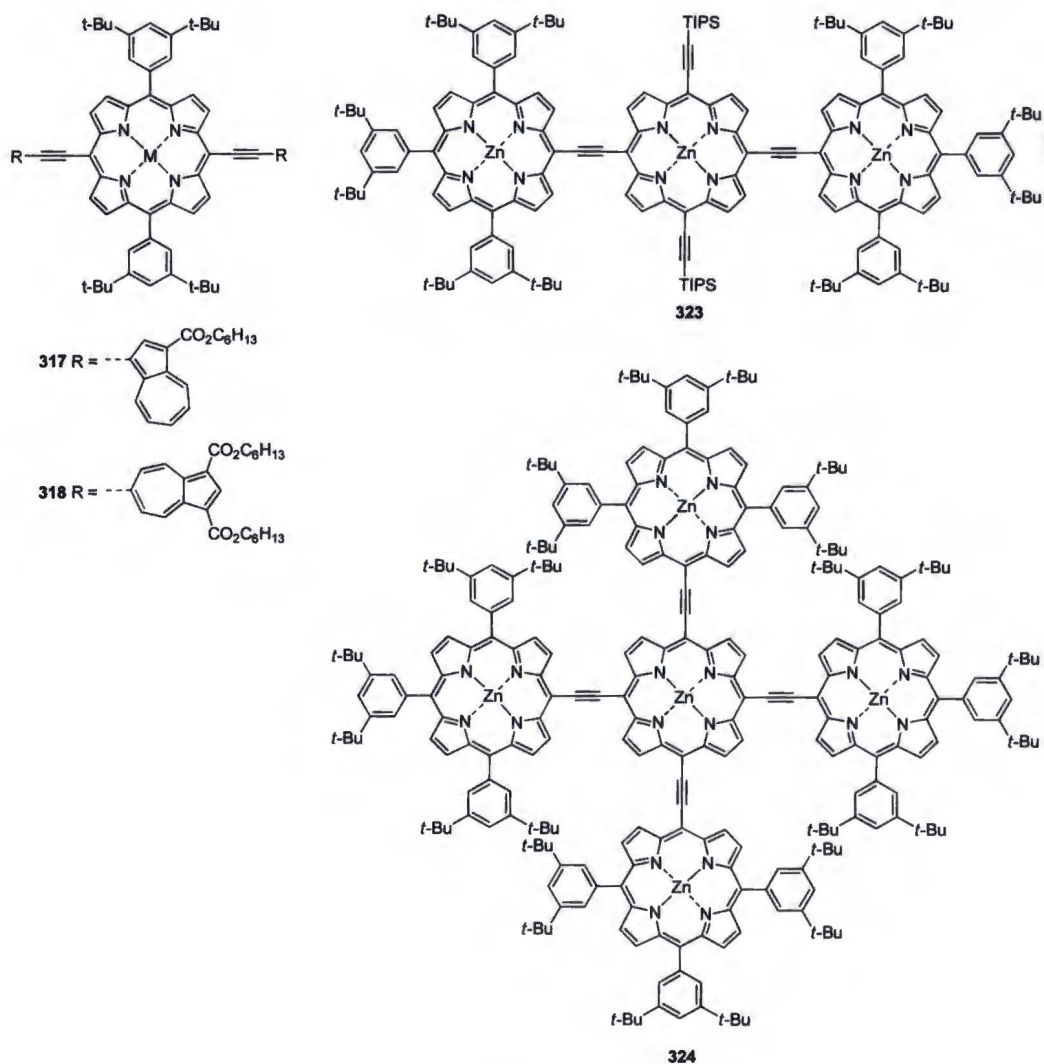
Wymuszenie płaskiej konformacji przez podwójne mostkowanie jednostek porfiryny za pomocą łączników butadiynodiylowych w dimerze **264**, i tym samym polepszenie komunikacji elektronowej pomiędzy obydwoma komponentami, prowadziło do wyraźnego wzrostu (blisko dwukrotnego) wartości 2PA w odniesieniu do pokrewnego związku **265** posiadającego tylko jeden mostek.<sup>200</sup>

Ostatnio przedstawiono złożone strukturalnie cząsteczki zsyntetyzowane jako potencjalne sensybilizatory dla PDT.<sup>61</sup> Związki te (**330**, **331** oraz **332**) będące hybrydami porfiryny i ftalocyjaniny połączonych mostkiem etynylowym charakteryzują się dużymi

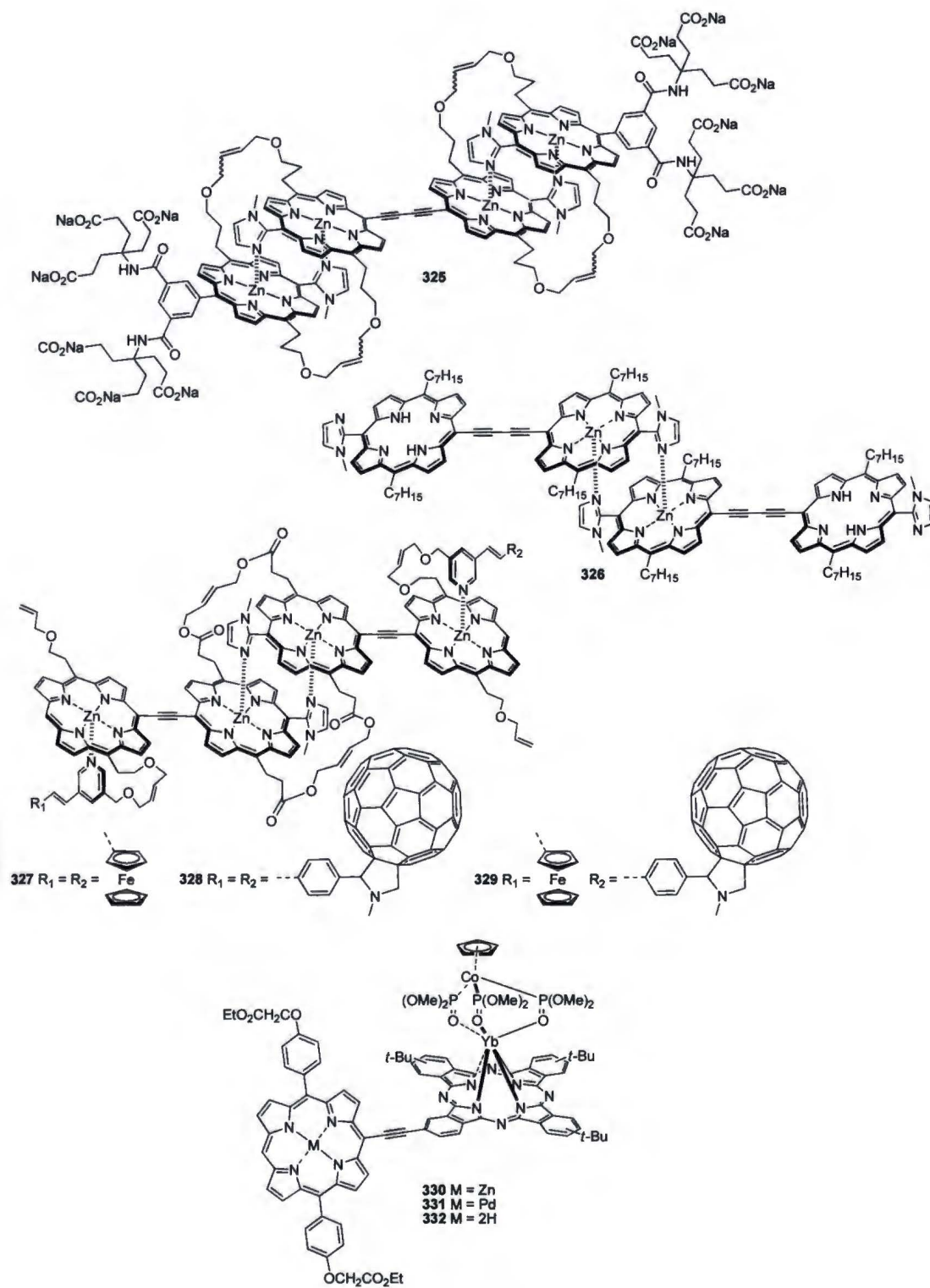
przekrojami czynnymi na absorpcję dwufotonową wynoszącymi ok. 2300-3300 GM. Zwiększenie tych wartości wynikało z wydłużenia ścieżki delokalizacji, jak również polaryzacji molekularnej w asymetrycznej strukturze typu D- $\pi$ -A układu porfiryna-ftalocyjanina.

**Tabela 11**

Związek	Typ	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	M	Związek	Typ	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	M
319	E			Zn	322	D			Zn
320	E	H		Zn	333	E		C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	2H
					321	B	Si(n-Hex) <sub>3</sub>		Zn



**Rys. 7**



**Rys. 8**



**Tabela 12. Absorpcja dwufotonowa**

Związek	2PA $\lambda_{\max}$ [nm]	$\sigma^{(2)}$ [GM]	Rozpuszczalnik	Szerokość impulsu	Metoda	Ref.
<b>161</b>	820- 890	a) 10000	a) CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /1% pirydyna	a) 100 fs	a) TPEF	a) 290
		b) 10100	b) CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /1% pirydyna	b) 100 fs	b) TPEF	b) 275
<b>260</b>	a) 821, 940 b) 820- 890	a) 8200	a) nn	a) nn	a) TPEF	a) 237
		255	b) CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /1% pirydyna	b) 100 fs	b) TPEF	b) 275
<b>261</b>	975	60	nn	nn	TPEF	237
<b>264</b>	800	9620	–	120 fs	metoda Z-scan	200
<b>265</b>	800	5220	–	120 fs	metoda Z-scan	200
<b>268</b>	859	3800	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /1% pirydyna	100 fs	TPEF	275
<b>269</b>	871	3100	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /1% pirydyna	100 fs	TPEF	275
<b>302</b>	838	8700	DMF/1% pirydyna	100 fs	TPEF	280
<b>303</b>	830	8300	DMF/1% pirydyna	100 fs	TPEF	280
<b>305</b>	916	17000	DMF/1% pirydyna	100 fs	TPEF	280
<b>307</b>	878	14000	DMF/1% pirydyna	100 fs	TPEF	280
<b>317</b>	1360	3520	toluen	130 fs	metoda Z-scan	107
<b>318</b>	1430	5490	toluen	130 fs	metoda Z-scan	107
<b>319</b>	a)	a) 9100	a) CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /1%	a) 100 fs	a) TPEF	a)

	820- 890 b) 873 c) 780 <sup>a</sup>	b) 9100 c) 6000 $\pm 1000$	pirydyna b) CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /1% pirydyna c) film poliwinylobutyralu (PVB)	b) 100 fs c) 150 fs	b) TPEF c) TPEF	<sup>290</sup>  b) <sup>275</sup>  c) <sup>283</sup>
<b>320</b>	830	5500	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /1% pirydyna	100 fs	TPEF	<sup>275</sup>
<b>321</b>	833	20	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /1% pirydyna	100 fs	TPEF	<sup>275</sup>
<b>322</b>	1380	4700 $\pm$ 500	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	130 fs	metoda Z-scan	<sup>291</sup>
<b>dwuniciowa „drabina” 322-Bpy</b>	1420	4400 $\pm$ 500	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	130 fs	metoda Z-scan	<sup>291</sup>
<b>323</b>	1500	14500 $\pm$ 1000	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	130 fs	metoda Z-scan	<sup>291</sup>
<b>dwuniciowa „drabina” 323-Bpy</b>	1520	21600 $\pm$ 1000	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	130 fs	metoda Z-scan	<sup>291</sup>
<b>324</b>	1500	18700 $\pm$ 1000	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	130 fs	metoda Z-scan	<sup>291</sup>
<b>dupleks 324- Bpy</b>	1500	13400 $\pm$ 1000	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	130 fs	metoda Z-scan	<sup>291</sup>
<b>325</b>	890	33000 $\pm$ 4600	H <sub>2</sub> O	5 ns	metoda Z-scan	<sup>241</sup>
<b>326</b>	887 890	7600 210000	CHCl <sub>3</sub> toluen	120 fs 5 ns	metoda Z-scan	<sup>88</sup>
<b>327</b>	890	150000 $\pm 30000$	tetrachloroetan	5 ns	metoda Z-scan	<sup>236</sup>
<b>328</b>	890	170000 $\pm 34000$	tetrachloroetan	5 ns	metoda Z-scan	<sup>236</sup>
<b>329</b>	880	200000 $\pm 40000$	tetrachloroetan	5 ns	metoda Z-scan	<sup>236</sup>

<b>330</b>	800	3301	toluen	100 fs	metoda Z-scan	61
<b>331</b>	800	2365	toluen	100 fs	metoda Z-scan	61
<b>332</b>	800	2347	toluen	100 fs	metoda Z-scan	61
<b>333</b>	873	1000	CHCl <sub>3</sub> + 1,5 M 1- metyloimidazol	120 fs	metoda Z-scan	88

<sup>a</sup>Pomiary przeprowadzono w temperaturze 20 K, w której jednofotonowa absorpcja była niewykrywalna; nn – nie podano.

Oprócz absorpcji dwufotonowej, dużym zainteresowaniem cieszą się inne właściwości nieliniowe wysoce sprzężonych cząsteczek opartych na etynyloporfirynach.<sup>50,66,151</sup> Liderem w tym obszarze, zarówno pod względem prac eksperymentalnych, jak i teoretycznych, jest Therien.<sup>79,164,173,289,293,294</sup> Jest on autorem serii publikacji na temat hybrydowych molekuł składających się z komponentu porfiryнового oraz polipirydyłowych kompleksów rutenu i osmu, takich jak **313**, **314**, **315** i **316**. Związki te wykazują duże dynamiczne hiperpolaryzowalności przy istotnych dla telekomunikacji długościach fal, długo żyjące stany wzbudzone, a także duże molowe współczynniki absorpcji ze stanu podstawowego i ze stanu wzbudzonego.<sup>51,64,84,225,227,295,296</sup> Anderson i współpracownicy otrzymali natomiast amfifilowe *mezo*-etynyloporfiryny typu donor-akceptor zaopatrzone w elektronoakceptorowe grupy pirydyniowe. Związki te cechują się dużymi wartościami molekularnych hiperpolaryzowalności i mogą być wykorzystane w mikroskopii opartej na generowaniu drugiej harmonicznej (ang. *second harmonic generation*, SHG).<sup>151</sup>

## 2.5. Zastosowanie

Pojawienie się wydajnych procedur otrzymywania etynyloporfiryn otworzyło drogę do testowania tych molekuł w różnych kierunkach. Potencjał barwników opartych na etynyloporfirynach badano m. in. w takich obszarach jak obrazowanie optyczne,<sup>149,151,297</sup> sensory,<sup>114</sup> kataliza,<sup>152,190,298</sup> a także elektronika molekularna.<sup>122,155,170,219,220,226,233,240,299</sup> Najwięcej uwagi poświęcono jednak możliwości

wykorzystania tych makrocykli w ogniwach słonecznych sensybilizowanych barwnikami oraz jako fotosensybilizatory w terapii fotodynamicznej.

### **2.5.1. Wytwarzanie energii elektrycznej na skutek pochłaniania światła: ogniwa słoneczne sensybilizowane barwnikami (ang. *Dye-Sensitized Solar Cells*, DSSC)**

Porfiryny wydają się obiecującymi kandydatami na materiały stosowane do konstruowania urządzeń fotowoltaicznych, jako że sama natura wykorzystuje chromofory porfirynoidowe jako anteny służące do wychwytywania energii promieniowania słonecznego i przekazywania energii wzbudzenia do fotosyntetycznego centrum reakcji roślin i bakterii.<sup>300</sup> W tych systemach energia promieniowania jest wydajnie przekształcana w energię chemiczną. Dlatego też, prowadzono szeroko zakrojone prace w celu ustalenia kluczowych czynników strukturalnych odpowiedzialnych za fotoindukowany transfer elektronu.<sup>301-308</sup> Ustalono, że sprawność konwersji zależy nie tylko od struktury elektronowej porfiryny, ale również od grupy kotwiczącej, za pomocą której molekula jest przyłączona do powierzchni półprzewodnika,<sup>309-311</sup> jak również od tendencji do agregacji.<sup>312,313</sup> Zasadniczo, tworzenie agregatów dramatycznie obniża fotoprąd, co tłumaczy, dlaczego zaprojektowane cząsteczki powinny być wyposażone w rozbudowane przestrzennie podstawniki, np. 3,5-di-*tert*-butylofenylowe. Ten efekt uzyskano również, wprowadzając długie łańcuchy alkoksyłowe.<sup>70</sup>

Aryloetynyloporfiryny są atrakcyjnymi cząsteczkami, ponieważ posiadają rozszerzony  $\pi$ -sprzężony układ, który przesuwają batochromowo widmo absorpcyjne i prowadzi do poszerzenia pasm Soreta oraz Q. Pozwala to na bardziej efektywne pokrycie z widmem promieniowania słonecznego w zakresie światła widzialnego, w którym promieniowanie charakteryzuje się największą intensywnością. Ponadto, cząsteczki te cechują się dobrze zdefiniowaną sztywną strukturą. W chwili obecnej najskuteczniejszy przedstawiciel grupy porfiryn wykazuje sprawność konwersji wynoszącą 12.3%.<sup>314</sup>

Ogniwa słoneczne sensybilizowane porfirynami zostały dokładnie omówione w przeglądach opublikowanych przez Torresę i współpracowników,<sup>19</sup> a później przez Li oraz Diau.<sup>22</sup>

### **2.5.2. Terapia fotodynamiczna**

Innym ważnym zastosowaniem porfiryn jest terapia fotodynamiczna.<sup>315,316</sup> PDT jest metodą leczenia nowotworów opartą na naświetleniu fotosensybilizatora, który,

wstrzyknięty do ciała, umiejscawia się w guzie. Po przejściu do singletowego stanu wzbudzonego, ulega on przejściu międzysystemowemu do niżej leżącego stanu trypletowego. Później, w wyniku międzycząsteczkowego transferu energii tryplet-tryplet do stanu podstawowego tlenu cząsteczkowego, następuje wydajne generowanie cytotoksycznego tlenu singletowego, który niszczy komórki nowotworowe. Ta nieinwazyjna metoda wykorzystywana jest w terapii nowotworu skóry, gardła oraz płuc.<sup>317-320</sup> Ponadto, PDT stosuje się do leczenia związanego z wiekiem zwyrodnienia plamki żółtej (ang. *age-related macular degeneration*, AMD) oraz rogowacenia słonecznego (tzw. rogowacenia starczego).<sup>321,322</sup>

Obecnie pochodne porfiryne stosowane są jako fotosensybilizatory w klasycznej PDT. Ta jednak natrafia na kilka istotnych ograniczeń, spośród których najdotkliwszym jest słaba przepuszczalność przez tkanki powierzchniowe światła widzialnego, używanego do naświetlania porfiryne, z powodu absorpcji oraz rozpraszania światła przez tkanki.<sup>316</sup> W konsekwencji terapia ta nie pozwala na leczenie głęboko umiejscowionych nowotworów. Rozwiązaniem byłoby batochromowe przesunięcie długości fali wzbudzenia do zakresu 700-1200 nm stanowiącego okno optyczne dla tkanek biologicznych.<sup>323</sup> To z kolei może być zrealizowane poprzez zastosowanie porfiryne o rozszerzonym chromoforze oraz wzbudzenie dwufotonowe. Kolejną zaletą 2PA jest wysoka rozdzielczość powierzchniowa wynikająca z kwadratowej zależności tego zjawiska od intensywności promieniowania laserowego.<sup>324,325</sup> Pozwala to skupić wiązkę lasera na konkretnym punkcie, utrzymując jednocześnie zdrowe tkanki nietknięte. Dlatego też, odpowiednia do 2PA-PDT cząsteczka powinna charakteryzować się dużym przekrojem czynnym na 2PA w oknie biologicznym (co nie odnosi się koniecznie do maksimum widma 2PA), wysoką wydajnością kwantową generowania tlenu singletowego, niską toksycznością ciemną, dużą stałą szybkości wychwytu komórkowego, fotostabilnością, a także odpowiednimi cechami drugorzędowymi, takimi jak amfifilowość, która umożliwia ulokowanie się związku w strukturach membrany komórek.<sup>46,241</sup> W świetle tych wymogów aryloetynyloporfiryny oraz ich pochodne stanowią obiecującą alternatywę do fotosensybilizatorów stosowanych obecnie w PDT.

Wiele grup włożyło znaczny wysiłek w opracowanie wydajnych fotosensybilizatorów, bazujących na aryloetynyloporfiryne, dla 1PA- oraz 2PA-PDT.<sup>46,55,61,88,178,207,224,241,275,280,290,326</sup> Przykładowe związki przebadane pod kątem ewentualnego użycia w PDT lub chociażby pod względem 2PA oraz generowania tlenu singletowego obejmują rozmaite układy samoorganizujących się porfiryne (zbudowanych

z dimerów, w skład których wchodzi imidazoliloporfiryny), takie jak 325, 326, 333, dimery 161, 268, 269, 260, 320, 319, 302, 303, 305, 306, 307 oraz monomery, np. 321, a także hybrydowe molekuly, np. 330.

## 2.6. Podsumowanie

Niniejszy przegląd literaturowy wskazuje na to, że chemia porfiryn posiadających sprzężone wiązania potrójne C-C ulega intensywnym i szybkim zmianom. Te unikalne, aromatyczne makrocycyle przeszły długą drogę od roku 1973 do chwili obecnej. Wiele projektów, które niegdyś były poza zasięgiem ówczesnego stanu wiedzy, stanowi teraz realne do zrealizowania cele. Od czasu pierwszej syntezy barwniki te przyciągają uwagę jako jedne z prototypowych przykładów  $\pi$ -rozszerzonych porfiryn, które dają możliwość znacznego modyfikowania ich właściwości fotofizycznych. Warto podkreślić, że w ciągu minionych dwóch dekad nastąpił znaczny postęp w metodologii syntezy etynyloporfiryn. W tym czasie byliśmy świadkami opracowania nowych strategii otrzymywania tych związków, upraszczania procedur oraz skracania długości sekwencji reakcji. Choć transformacje *mezo*-bromoporfiryn nadal dominują jako fundamentalna metoda syntezy, ostatnie osiągnięcia w obrębie innych strategii urozmaicają ten obraz. Prawdopodobnie *mezo*-podstawione aryloetynyloporfiryny są obecnie bardziej dostępne niż większość innych typów  $\pi$ -rozszerzonych porfiryn. Dalsze badania w tej dziedzinie przypuszczalnie przyniosą kolejną generację udoskonaleń.

Od czasu pierwszej syntezy, porfiryny posiadające sprzężone wiązania potrójne węgiel-węgiel cieszą się niesłabnącym zainteresowaniem specjalistów z różnych gałęzi chemii i fizyki. Perspektywa utworzenia  $\pi$ -rozszerzonych porfiryn posiadających dodatkowe chromofory przyłączone za pomocą wiązań potrójnych, w połączeniu ze wszystkimi możliwościami, jakie niesie pełna kontrola nad rozmieszczeniem podstawników, czyni te związki szczególnie atrakcyjnym celem badawczym. W tym świetle najważniejsze wydaje się zyskanie pełniejszego zrozumienia subtelnej zależności pomiędzy strukturą a właściwościami nieliniowymi, aby móc precyzyjnie projektować porfiryny o tym szkielecie. Zestaw reguł, opisujących wpływ (a) natury dodatkowych podstawników arylowych (w tym porfiryn) w pozycjach *mezo* i  $\beta$ ; (b) liczby wiązań potrójnych C-C w łączniku/łącznikach oraz (c) kationu metalu w luce, na zjawiska nieliniowe drugiego i trzeciego rzędu, nie jest jeszcze pełny.

Korzystne właściwości wyływające ze sprzężenia rdzenia porfiryny z innymi podjednostkami aromatycznymi poprzez wiązanie potrójne węgiel-węgiel dostrzeżono nie tylko dla ogniw słonecznych sensybilizowanych barwnikami, ale również dla aplikacji związanych z optyką nieliniową. Poza tymi dwoma obszarami badawczymi, porfiryny te wydają się mieć szanse zaistnieć w wielu dziedzinach fotoniki. Światowy rekord w sprawności konwersji ogniw słonecznych sensybilizowanych barwnikami, w połączeniu z czysto akademickim zainteresowaniem tymi molekułami, gwarantuje dalszy intensywny rozwój w dziedzinie porfiryn posiadających sprzężone wiązania potrójne węgiel-węgiel.

### 3. Badanie własne

#### 3.1. Synteza ciekłych porfiryn: wolne zasady

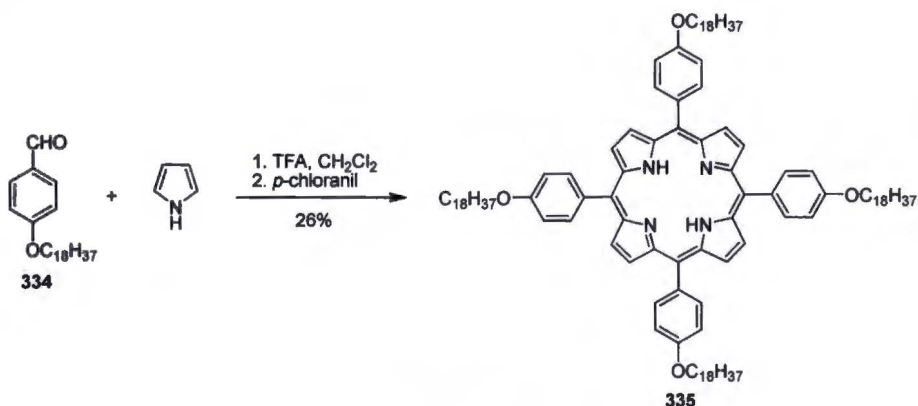
Nieodłączną cechą płaskich układów aromatycznych jest ich tendencja do tworzenia agregatów na skutek oddziaływań  $\pi$ - $\pi$ , co skutkuje słabą rozpuszczalnością oraz wysoką temperaturą topnienia tych związków.<sup>327-329</sup> Odnosi się to również do porfiryn,<sup>330</sup> które znane są jako ciała stałe o temperaturze topnienia zwykle przekraczającej 350 °C. Stanowi to poważne ograniczenie, uniemożliwiające pełne wykorzystanie tych związków. W kontekście moich badań warto podkreślić, że agregacja jest niekorzystnym zjawiskiem, ponieważ skutkuje poszerzeniem pasm absorpcyjnych, czyniąc dany chromofor mniej skutecznym blokerem optycznym.<sup>185</sup> Problem ten można rozwiązać, wprowadzając do prekursorów porfiryn łańcuchy alkoksyłowe lub poliglikolowe. Jest to klasyczny zabieg stosowany również w chemii innych związków aromatycznych w celu polepszenia rozpuszczalności produktów docelowych oraz pośrednich.<sup>331</sup> O ile jednak nietrudno przewidzieć, że grupy te poprawią rozpuszczalność, o tyle zaprojektowanie motywu strukturalnego, który pozwoliłby otrzymać pożądany związek jako ciecz w temperaturze pokojowej nie jest zadaniem prostym.

Wyraźnie świadczy o tym stan wiedzy w momencie przystąpienia przeze mnie do realizacji tego celu badawczego. Wprawdzie pojawiło się kilka doniesień na temat ciekłych ftalocyjanin,<sup>332-334</sup> brak było jednak publikacji odnoszących się do ciekłych porfiryn. Odnotowano natomiast stosunkowo niskie wartości temperatury topnienia w przypadku dendrytycznych porfiryn.<sup>335-337</sup>

W swojej pracy skupiłam się na ugrupowaniach fenyłowych z odpowiednio ułożonymi podstawnikami donorowymi, które znane są z tego, że po wprowadzeniu w odpowiednie miejsce cząsteczki, wpływają na wzrost  $\sigma^{(2)}$ .<sup>3-5</sup> Badania rozpoczęłam od syntezy 5,10,15,20-tetrakis(4-oktadecyloksyfenylo)porfiryny (**335**) w reakcji 4-oktadecyloksybenzaldehydu (**334**) z pirolem w warunkach Lindseya<sup>180</sup> (Schemat 73). Związek ten został następnie poddany badaniom metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej (ang. *differential scanning calorimetry*, DSC). Temperatura izotropizacji przeważającej części porfiryn opisanych w niniejszej pracy została ustalona na podstawie pomiarów, które zostały przeprowadzone w pracowni prof. Ewy Góreckiej (Uniwersytet Warszawski) przez prof. Ewę Górecką, dr. Damiana Pocięchę, mgr. Jerzego



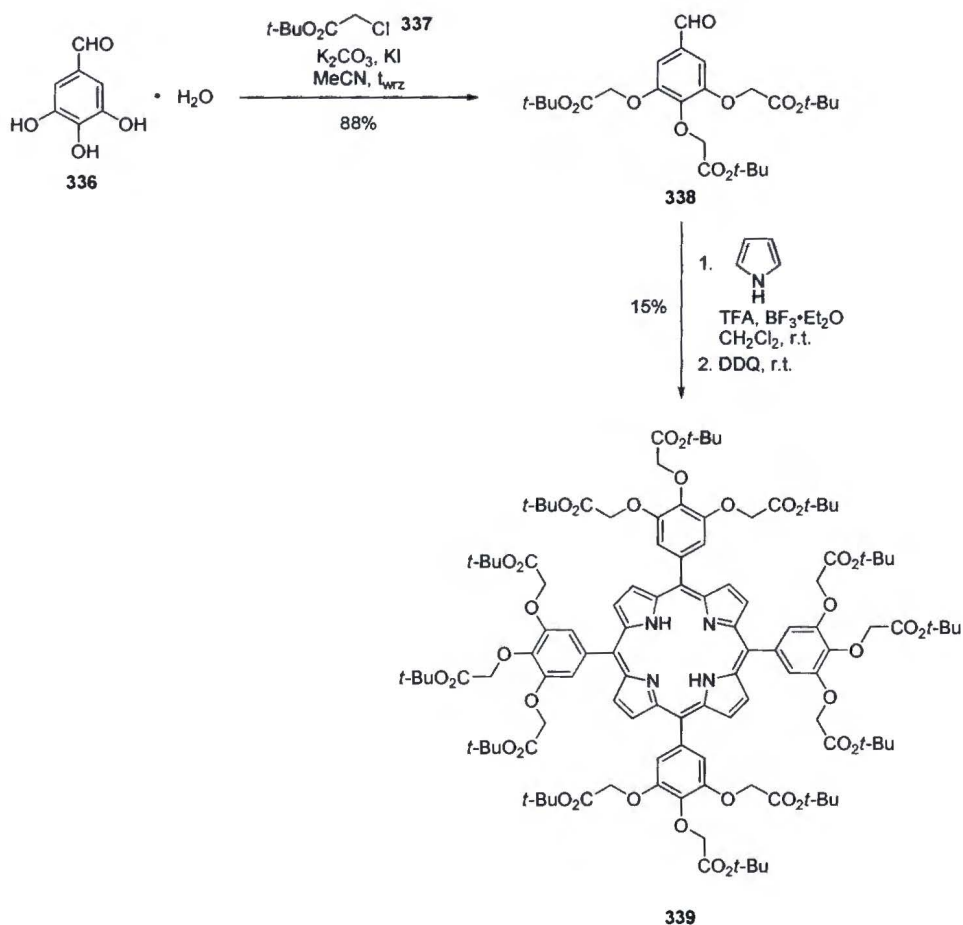
Romiszewskiego oraz mgr. Mirosława Salomończyka. W pracowni tej wykonano również bardziej zaawansowane pomiary strukturalne, które przedstawię w kolejnych podrozdziałach.



**Schemat 73**

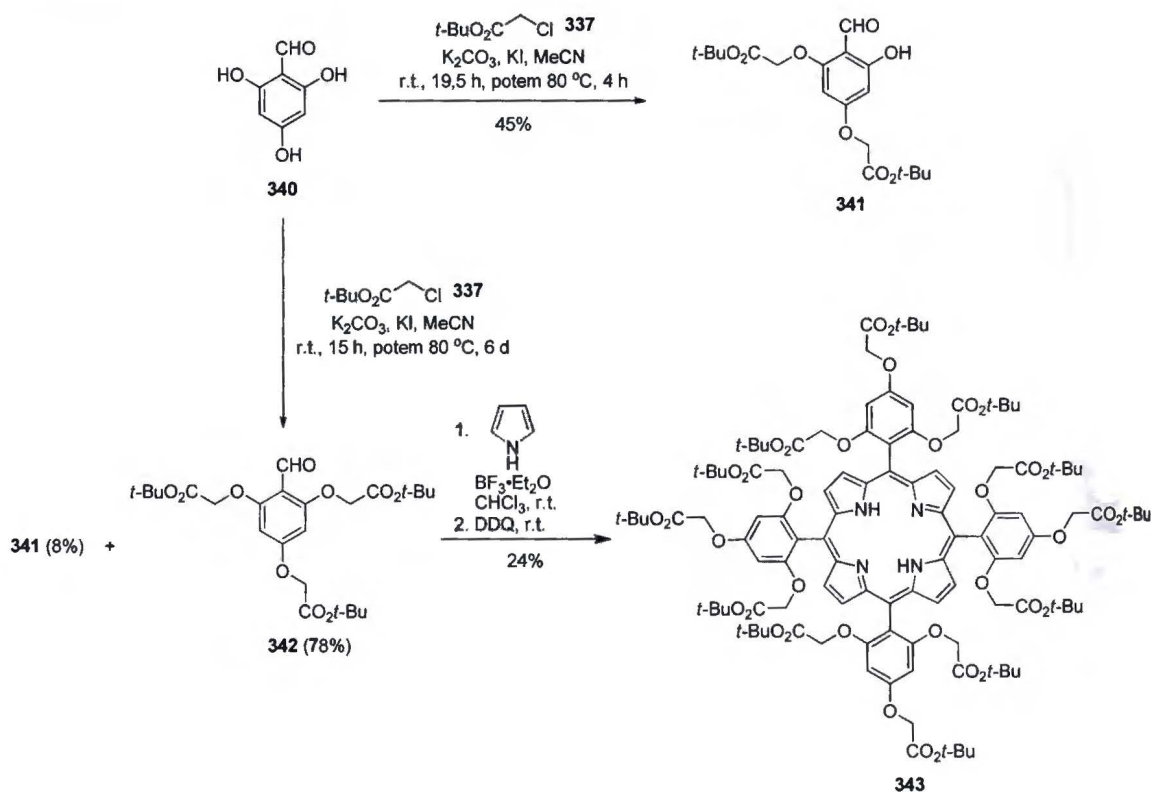
Pojedynczy łańcuch alkoksylowy zbudowany z 18 atomów węgla okazał się niewystarczający. Związek z łatwością krystalizował. Badania DSC wykazały, iż porfiryna **335** ma stosunkowo wysoką temperaturę topnienia, chociaż znacznie niższą niż jej odpowiedniki z prostymi podstawnikami aryłowymi. Termogram DSC wskazuje na dwa przejścia fazowe. Pierwsze z nich - przejście Kryształ(I)-Kryształ(II) (Kr(I)-Kr(II)) zachodzi w temperaturze ok. 34 °C. Z kolei Kr(II) ulega izotropizacji w temperaturze ok. 120 °C. Procesy te są odwracalne, co świadczy o tym, że w warunkach pomiaru związek nie ulegał rozkładowi.

Następnie swoją uwagę skierowałam w stronę innego typu podstawnika - grupy *tert*-butoksykarbonylometoksyłowej. Stosując klasyczne warunki alkirowania Williamsona, 3,4,5-trihydroksybenzaldehyd (**336**) przekształciłam w reakcji z chlorooctanem *tert*-butylu (**337**) w aldehyd **338** z wydajnością 88%. Następnie związek ten, jak uprzednio, poddałam kondensacji katalizowanej  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}/\text{TFA}$ , otrzymując porfirynę **339** z wydajnością 15% (Schemat 74).



Schemat 74

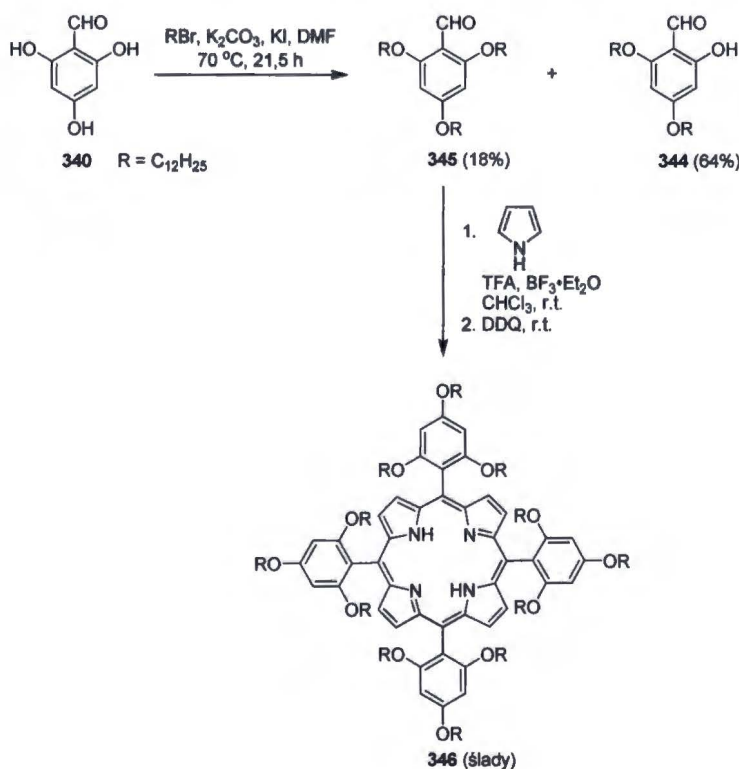
W celu porównania wpływu sposobu podstawienia fragmentów fenylowych na temperaturę topnienia porfiryn, przeprowadziłam syntezę związku 343. Synteza tej porfiryny okazała się jednak bardziej wymagająca ze względu na trudności związane z alkilowaniem 2,4,6-trihydroksybenzaldehydu (340). Reakcję tę prowadziłam, stosując niewielki nadmiar chlorooctanu 337 (ok. 1.2 ekw. w przeliczeniu na grupę hydroksylową), początkowo w temperaturze pokojowej. Postęp reakcji monitorowałam za pomocą chromatografii cienkowarstwowej. Po 4 godzinach ogrzewania w temperaturze 80 °C stwierdziłam zanik substratu i zakończyłam alkilowanie. Wydzielonemu produktowi na podstawie widma  $^1H$  NMR przypisałam strukturę aldehydu 2,4-bis(alkoksy)benzoesowego 341 (Schemat 75). Aby otrzymać interesujący mnie tris(alkoksy)benzaldehyd 342, konieczne było zastosowanie większego nadmiaru czynnika alkilującego oraz znacznie wydłużony czas ogrzewania mieszaniny reakcyjnej w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika (Schemat 75). W kolejnym etapie związek 342 poddałam reakcji z pirolem w warunkach przeznaczonych dla aldehydów zatłoczonych sterycznie,<sup>338</sup> otrzymując produkt 343 z dobrą wydajnością, wynoszącą 24%.



## Schemat 75

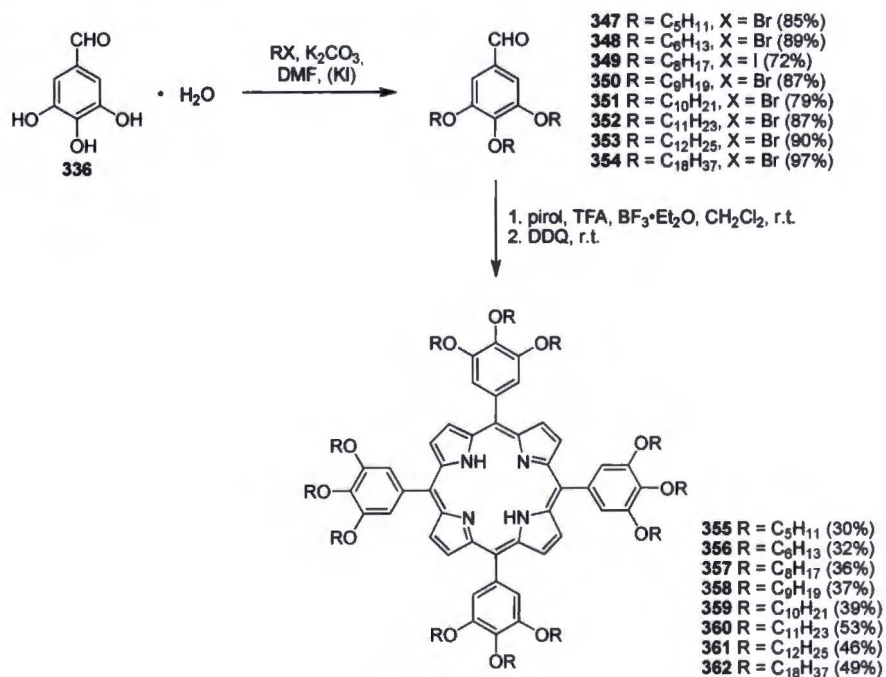
Pomiary DSC przeprowadzone dla porfiryny **339** wskazują na to, że związek ten topi się w temperaturze ok.  $152^\circ\text{C}$ . Podczas chłodzenia nie zaobserwowano żadnych pików, co może wskazywać na rozkład porfiryny w warunkach pomiaru. Natomiast temperatura topnienia regioizomeru **343** wyznaczona na podstawie krzywych DSC wynosi  $184^\circ\text{C}$ . Wynik ten jest zgodny z temperaturą topnienia ustaloną podczas ogrzewania próbki obserwowanej pod mikroskopem w świetle spolaryzowanym. Przeprowadzone pomiary wykazały, że regioizomer wyposażony w grupy estrowe w pozycjach 3, 4 i 5 ulega izotropizacji w temperaturze niższej o ponad  $30^\circ\text{C}$  niż jego odpowiednik posiadający te same podstawniki w pozycjach 2, 4 i 6. W przypadku obu związków odnotowałam znaczne obniżenie temperatury topnienia w porównaniu do klasycznych porfiryn, jednak wyniki uzyskane dla porfiryn posiadających 12 grup estrowych były mniej zadowalające w porównaniu do tetraaryloporfiryny **335** udekorowanej czterema grupami oktadecyloksylowymi. Interesujące wydało się zatem sprawdzenie wpływu dwunastu grup alkoksylowych na temperaturę topnienia porfiryn. Mając świadomość, że istotne znaczenie będzie miała długość łańcucha alkilowego, do wstępnych prób wybrałam łańcuch złożony z 12 atomów węgla. Z zamiarem przebadania zachowania termicznego regioizomerów posiadających podstawniki w pozycjach 2,4,6

(porfiryra **346**) oraz 3,4,5 (porfiryra **361**) w pierścieniu fenyłowym przystąpiłam do syntezy odpowiednich aldehydów. W tym celu pochodną **340** poddałam alkilowaniu za pomocą bromku dodecyłu, otrzymując mieszaninę produktów mono-, bis- **344** oraz tris- podstawienia **345**, mimo wydłużonego czasu reakcji oraz wysokiej temperatury. Rozdział tej mieszaniny okazał się wyjątkowo żmudnym zadaniem, ponieważ otrzymane związki nie różniły się znacznie współczynnikiem retencji  $R_f$ . Interesujący mnie produkt pojawiał się w eluacie jako drugi w kolejności, po produkcie bis, w którym występowało wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe pomiędzy grupą hydroksylową a grupą formylową obniżające znacznie polarność tego aldehydu. Aldehyd **345** poddałam reakcji z pirolem, w warunkach, które uprzednio z powodzeniem zastosowałam do syntezy porfiryry **343** z 2,4,6-tris[*tert*-butoksykarbonylo]metoksy]benzaldehydu (**342**). W odróżnieniu jednak od tej reakcji, pożądana porfiryra **346** powstała w śladowych ilościach, co można przypisać większej zawadzie przestrzennej indukowanej przez długie łańcuchy alkilowe. W związku z licznymi trudnościami napotkanymi podczas syntezy aldehydu 2,4,6-tris(alkoksy)benzoowego, a także porfiryry z tego związku, w dalszych badaniach skupiłam się na izomerach z podstawnikami w pozycjach 3, 4 i 5.



Schemat 76

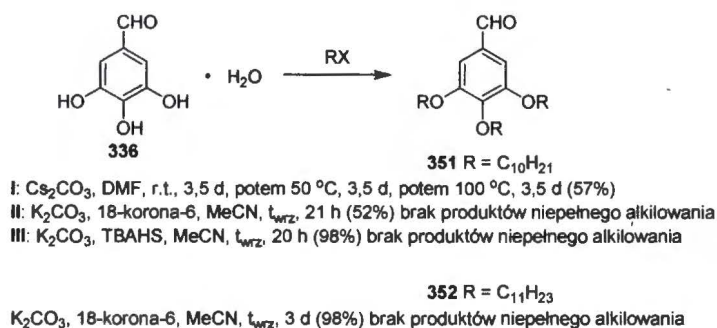
Otrzymałam serię aldehydów **347-354** z łańcuchami alkoksyłowymi w wyniku ogrzewania we wrzącym DMF związku **336** z bromo- lub jodoalkanami w klasycznych warunkach z udziałem  $K_2CO_3$  oraz katalitycznej ilości KI (dodawanego w przypadku bromoalkanów; Schemat 77).



**Schemat 77**

Należy jednak podkreślić, że mimo znacznie lepszej wydajności alkilowania izomeru **336** w porównaniu do izomeru **340**, oczyszczanie powstałych aldehydów również było czasochłonne, jako że produktom tris-alkilowania towarzyszyły produkty bis- oraz mono-alkilowania, które tylko nieznacznie różniły się współczynnikami retencji od pożądaných produktów. Dążąc do uproszczenia syntezy docelowych porfiryn, przetestowałam inne metody alkilowania aldehydu **336**. Reakcja tego związku z bromkiem decylu w DMF jako rozpuszczalnikiem i węglanem cezu jako zasadą pozwoliła wydzielić produkt **351** z umiarkowaną wydajnością wynoszącą 57%. Dodatkowo, nie wyeliminowała ona problemu uciążliwej chromatografii, tym bardziej, że towarzyszyło jej powstawanie znacznej ilości substancji smolistych. W związku z tym postanowiłam zastosować alternatywny sposób alkilowania związku **336**, polegający na zastosowaniu katalizy przeniesienia międzyfazowego (ang. *phase transfer catalysis*, PTC) – metodologii opracowanej i rozwiniętej przez prof. Mąkoszę i współpracowników.<sup>339</sup> Związek **336** poddałam reakcji z bromkiem undecylu w acetonitrylu w obecności eteru 18-korona-6 jako katalizatora PTC. Zastosowanie tych warunków pozwoliło wydzielić

aldehyd **352** ze znakomitą wydajnością, jednak co istotniejsze metoda alkirowania PTC okazała się nadrzędna w stosunku do tradycyjnego alkirowania, ponieważ mono- i bis-alkirowane związki pośrednie szybko ulegały przekształceniu do tris-podstawionych produktów końcowych, co eliminowało potrzebę żmudnej chromatografii mającej na celu oddzielenie pożądanego aldehydu **352** od produktów niepełnego alkirowania. Podobnie sytuacja przedstawiała się z alkirowaniem związku **336** za pomocą bromku decylu w obecności TBAHS jako katalizatora PTC. O zmianie względnej szybkości poszczególnych reakcji elementarnych świadczy wynik reakcji **336** z bromkiem decylu w obecności tego katalizatora, gdy zastosowano mniejszy nadmiar czynnika alkirowującego. W momencie zakończenia reakcji w mieszaninie reakcyjnej obecny był produkt pełnego alkirowania **351**, wydzielony z wydajnością 52%, oraz substrat. Nie obserwowano natomiast produktów niepełnego alkirowania.



### Schemat 78

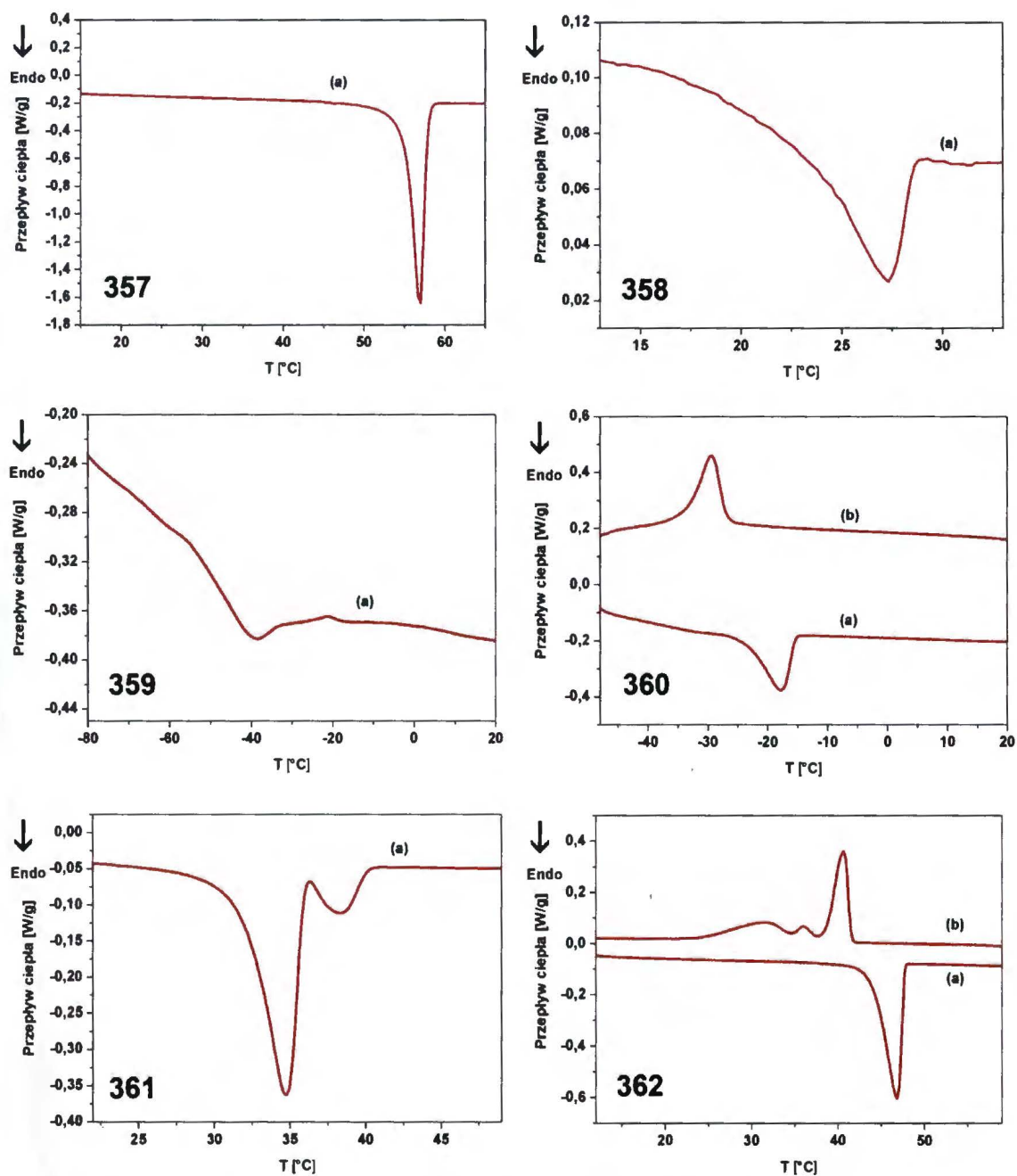
Otrzymane aldehydy poddałam w następnym etapie reakcji z pirolem w warunkach kokatalizy Lindseya,<sup>340</sup> otrzymując serię  $A_4$ -porfiryn **355-362** z wydajnością w zakresie 30-53%. Wysoka wydajność, połączona ze stosunkową prostą chromatografią, pozwoliła zsyntetyzować te modelowe związki na skalę ok. 200 mg.

Problemy pojawiły się podczas oczyszczania makrocykli udekorowanych krótszymi łańcuchami węglowymi (związki **355** i **356**), jednak i w tym przypadku po przeprowadzeniu dodatkowo oczyszczania za pomocą chromatografii wykluczenia sterycznego (ang. *Size Exclusion Chromatography*, SEC) z powodzeniem wydzieliłam pożądaną związek o czystości analitycznej. Wszystkie otrzymane porfiryny charakteryzowały się bardzo dobrą rozpuszczalnością w rozpuszczalnikach organicznych takich jak chlorek metylenu, chloroform, heksan, eter dietylowy i octan etylu. Pozostały rozpuszczalnik usunęłam przez suszenie próbek przez 72 h w wysokiej próżni.

Synteza analogicznych porfiryn z podstawnikami 2,4,6-tris(alkoksy)fenylowymi jest znacznie bardziej wymagająca ze względu na trudności związane z alkirowaniem

pozycji 2 i 4 oraz kondensacją pirolu z załoczonymi sterycznie aldehydami, co przekłada się bezpośrednio na całkowitą wydajność tej dwuetapowej syntezy. Widoczne jest to wyraźnie w przypadku syntezy porfiryn **339** i **343** z podstawnikami *tert*-butoksymetyloksylowymi. Biorąc pod uwagę te czynniki oraz znakomite wyniki pomiarów DSC dla serii tetrakis[(3,4,5-tris(alkoksyfenylo))]porfiryn, ostatecznie zaniechałam syntezy serii porfiryn z aldehydów 2,4,6-tris(alkoksy)benzoesowych.

Zachowanie termiczne serii makrocykli **357-362** zostało przebadane za pomocą DSC. Termogramy DSC otrzymanych porfiryn przedstawiłam na Rys. 9.



Rys. 9. Krzywe DSC porfiryn: a) ponowne ogrzewanie; b) drugie chłodzenie. Szybkość ogrzewania/chłodzenia: 357: 5 °C/min, 358: 1 °C/min, 359: 10 °C/min, 360: 5 °C/min, 361: 1 °C/min, 362: 1 °C/min)

Wyniki uzyskane z pomiarów DSC zestawiono w Tabeli 13 i na Rys. 10.

Tabela 13 Dane kalorymetryczne związków 357-362<sup>a</sup>.

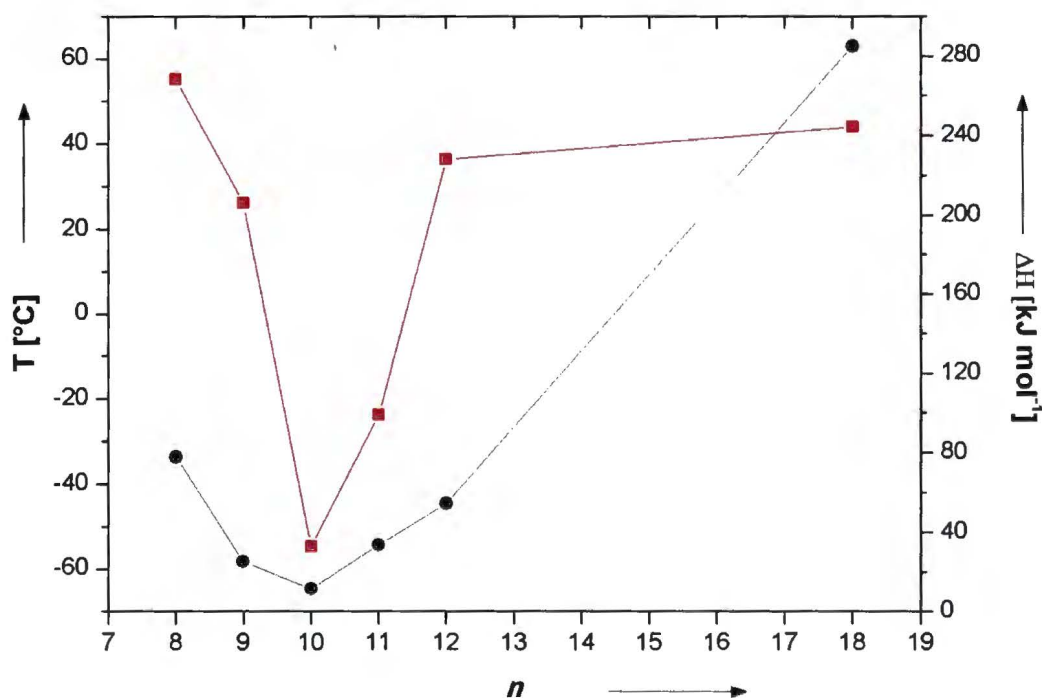
Związek	n <sup>b</sup>	Przejście	Temperatura [°C]		$\Delta H$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
			ETPP <sup>c</sup>	Maksimum	
357	8	Kr <sup>d</sup> →Izo <sup>e</sup>	55,1	56,8	78,1



358	9	Kr→Izo	26,2	27,3	25,1
359	10	Kr→Izo	-54,6	-39,7	11,5
360	11	Kr→Izo	-23,8	-11,7	33,6
361	12	Kr(I)→Kr(II)	32,0	34,6	47,1
		Kr(II)→Izo	36,4	38,4	7,32
362	18	Kr→Izo	44,0	46,6	284,9

<sup>a</sup>Temperaturę i zmianę entalpii wyznaczono podczas ponownego ogrzewania próbki.  
<sup>b</sup>Długość łańcucha alkilowego. <sup>c</sup>Ekstrapolowana temperatura początku przemiany.  
<sup>d</sup>Kryształ. <sup>e</sup>Ciecz izotropowa.

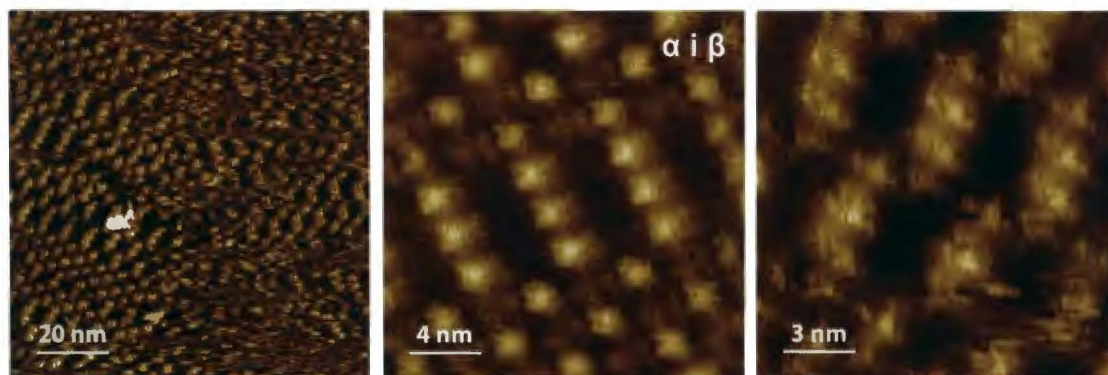
Wszystkie podane wartości temperatury przedstawiają ekstrapolowaną temperaturę początku przemiany.



**Rys. 10** Temperatura topnienia porfiryn 357-362 (■) i zmiana entalpii przejść fazowych (●) jako funkcja długości łańcucha alkilowego; temperatury przemian fazowych odpowiadają ekstrapolowanym wartościom temperatury początku pików DSC ( $n$  jest liczbą atomów węgla w łańcuchu alifatycznym).

Podczas cykli ogrzewania/chłodzenia porfiryny 357 od temperatury 10 °C do 70 °C, obserwowano duży ostry endotermiczny pik przy ok. 55°C z prawie jednakowymi

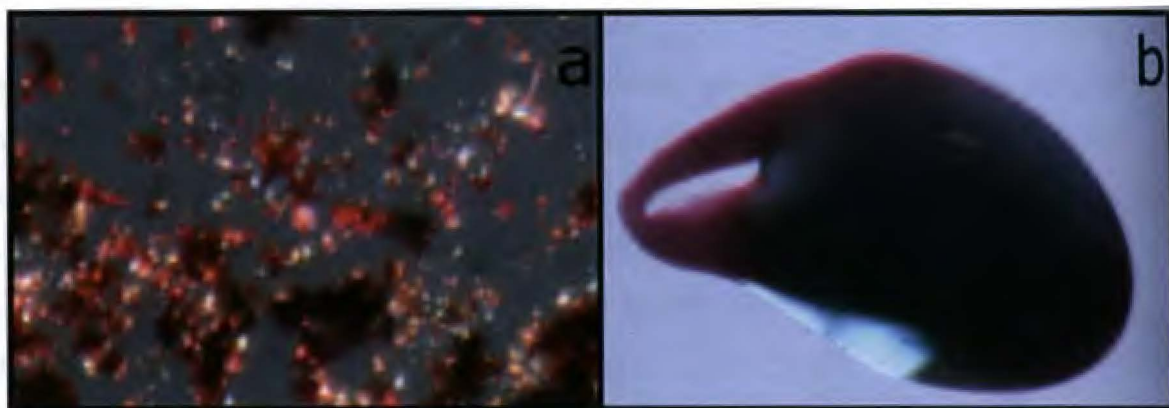
wartościami zmiany entalpii ( $\Delta H$ ), które można bezsprzecznie przypisać stopieniu związku **357**. Jednakże, podczas chłodzenia od temperatury 70°C nie zarejestrowano żadnego pików, co wskazuje na to, że materiał pozostał w stanie ciekłym aż do temperatury 10°C. Należy jednocześnie podkreślić, że brak pików podczas chłodzenia nie można tłumaczyć rozkładem próbki, ponieważ cykle ogrzewania/chłodzenia były powtarzalne. Podobny efekt przechłodzenia wystąpił w przypadku porfiryń **358**, **359** oraz **361**. Dodatkowo, w termogramie zarejestrowanym dla porfiryń **361** widoczne jest przejście fazowe Kryształ(I)-Kryształ(II) (Kr(I)-Kr(II)), przy czym Kr(II) topi się do cieczy izotropowej przy ok. 36°C. Duża zmiana entalpii towarzysząca izotropizacji porfiryń **361**, a także silny efekt przechłodzenia wskazują na to, Kr(II) jest raczej stałym kryształem, a nie ciekłym kryształem. Te wstępne ustalenia potwierdzono za pomocą mikroskopii optycznej w świetle spolaryzowanym (ang. *polarized optical microscopy*, POM). Na Rys. 11 widoczne są obrazy STM (ang. *Scanning Tunneling Microscope*) związku **362**. Badany związek był adsorbowany na wysoko zorientowanym graficie pirolitycznym (ang. *highly oriented pyrolytic graphite*, HOPG) z 1-fenylooktanu. Jasne pola ilustrują bogate w elektrony rdzenie porfiryń dzięki dużej wydajności tunelowania, podczas gdy ciemne obszary zawierają elektronowo obojętne łańcuchy alkilowe.



Rys. 11

Obrazy te wskazują na to, że porfiryń **362** tworzy zarówno strukturę typu  $\alpha$ , jak i  $\beta$ .

Uderzająca różnica pomiędzy stanem fizycznym w temperaturze pokojowej różnych homologów jest zilustrowana obrazem porfiryń **357** i **359**, w świetle spolaryzowanym (Rys. 12).



Rys. 12 Zdjęcia POM porfiryn 357 (a) i 359 (b) w temperaturze pokojowej.

Porfiryra 359 topi się przy  $-55^{\circ}\text{C}$  i wykazuje jedynie przejście fazowe kryształ-ciecz izotropowa. Analogiczna sytuacja występuje w przypadku porfiryn 357, 358, 360 i 362. Stopień przechłodzenia porfiryn 360 oraz 362 jest mały i wynosi odpowiednio ok.  $3^{\circ}\text{C}$  i  $2.5^{\circ}\text{C}$ . Po podgrzaniu oba związki ulegają pojedynczemu przejściu fazowemu (Kr $\rightarrow$ Izo) w temperaturze odpowiednio  $-24^{\circ}\text{C}$  i  $44^{\circ}\text{C}$ . Podczas chłodzenia 360 ze stanu stopionego w termogramie pojawia się szeroki pik egzotermiczny przy  $-27^{\circ}\text{C}$ , natomiast w przypadku porfiryny 362 widoczny jest jeden wyraźny pik egzotermiczny przy  $41.5^{\circ}\text{C}$ , po którym następują dwie bardzo słabe egzotermy przy  $37^{\circ}\text{C}$  i  $34^{\circ}\text{C}$ . Zebrane dane wskazują na to, że zachowanie związków z serii 357-362 widoczne w termogramach DSC, jest silnie powiązane z długością łańcuchów alkoksyłowych obecnych w molekuale. Wzrost długości łańcuchów bocznych prowadzi do obniżenia temperatury przejścia fazowego Kr $\rightarrow$ Izo w serii związków 357-359, osiągając minimum przy  $-55^{\circ}\text{C}$  dla związku wyposażonego w łańcuchy decyloksylove. Z kolei dalsze zwiększenie liczby atomów węgla w łańcuchu skutkuje wzrostem temperatury izotropizacji (porfiryry 360 do 362). Spektakularne obniżenie temperatury topnienia związane z długością łańcucha w grupie porfiryn 357-359 może być spowodowana zakłóceniem oddziaływań  $\pi$ - $\pi$  oraz wprowadzeniem słabych hydrofobowych oddziaływań pomiędzy porfirynami. Obecność dwunastu łańcuchów alkilowych pełni funkcję skutecznego stabilizatora sterycznego, zapobiegającego agregacji pierścieni porfiryrynowych.



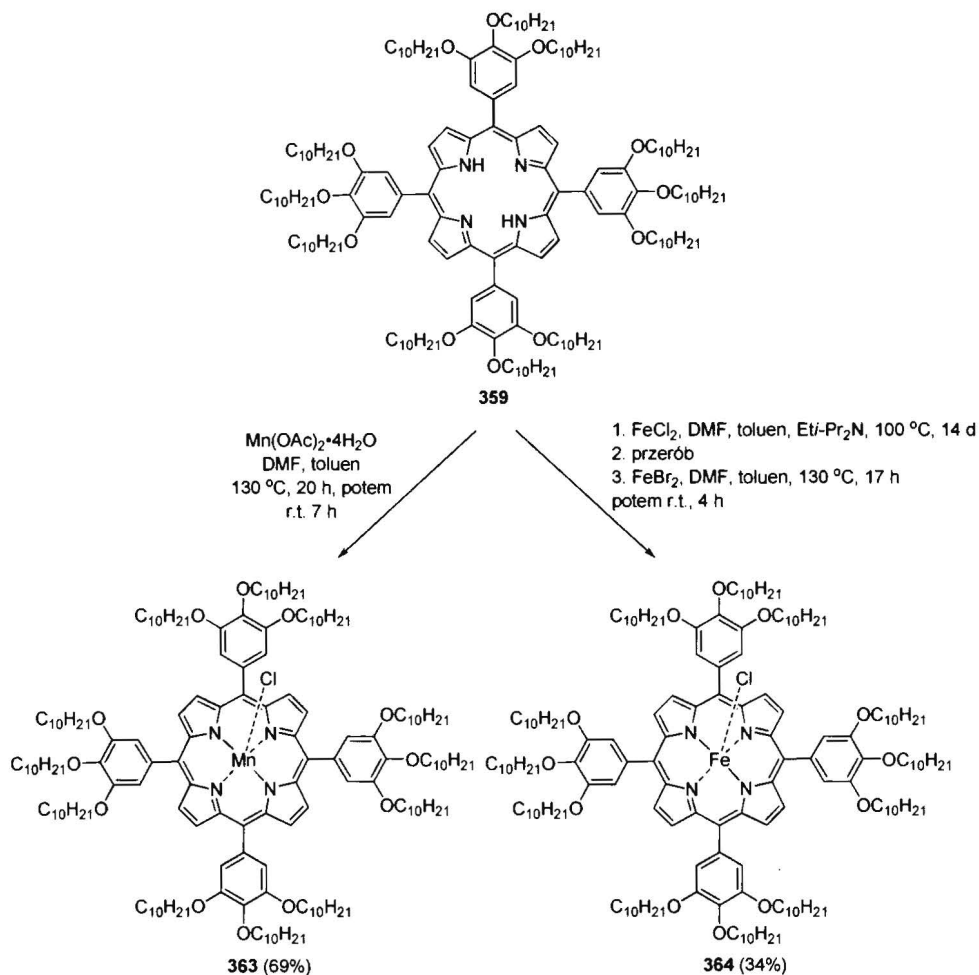
Podsumowując tę część rozprawy, zidentyfikowałam motyw strukturalny, który prowadzi do znacznego obniżenia temperatury porfiryn w serii porfiryn wyposażonych w łańcuchy o stopniowo zwiększającej się długości łańcucha alkoksylogowego. 5,10,15,20-Tetrakis[3,4,5-tris(undecyloksy)fenylo]porfiryra oraz jej homolog wyposażony w grupy decyloksylowe są ciekłe w temperaturze pokojowej, a ich temperatura topnienia wynosi odpowiednio  $-24^{\circ}\text{C}$  i  $-55^{\circ}\text{C}$ . Godny podkreślenia jest fakt, że są to pierwsze ciekłe w temperaturze pokojowej porfiryny. Mając na uwadze, że związki te zachowują te same właściwości spektroskopowe co ich krystaliczne analogi, odkrycie to pozwala na zaprojektowanie porfiryn posiadających tego typu podstawniki z przeznaczeniem do wykorzystania w urządzeniach o charakterze blokerów optycznych lub też szersze wykorzystanie w innym celu, gdzie ciekłość lub bardzo dobra rozpuszczalność mają szczególne znaczenie.

### 3.2. Synteza ciekłych porfiryn: kompleksy metali

Humphrey i Kociauskas<sup>341</sup> wykazali, że wprowadzenie niektórych metali przejściowych powoduje istotne wzmocnienie absorpcji dwufotonowej. Efekt ten przypisali przejściu typu *charge transfer* pomiędzy orbitalem d jonu metalu a układem  $\pi$  porfiryny (przejście metal-ligand). Spośród przebadanych jonów metali najlepsze rezultaty uzyskali dla jonów  $\text{Mn}^{3+}$  oraz  $\text{Fe}^{3+}$ . Umieszczenie tych jonów w luce makrocyclicznej powinno prowadzić do zwiększenia wartości przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową o co najmniej rząd wielkości w porównaniu do odpowiednich wolnych zasad porfiryn.

Chcąc sprawdzić, jak wprowadzenie tych atomów wpłynie na zmianę temperatury topnienia porfiryn, przeprowadziłam syntezę odpowiednich kompleksów, wybierając na substrat  $\text{A}_4$ -porfiryne, która charakteryzowała się najniższą temperaturą topnienia w omówionej wcześniej serii makrocykli. Związek **359** potraktowałam czterowodnym octanem manganu(II), otrzymując kompleks **363** z wydajnością 69% (Schemat 79). Należy tu dodać, że w trakcie przerobu uległ wymianie ligand aksjalny i ostatecznie w strukturze obecny jest chlorek, co zostało potwierdzone za pomocą widma MS oraz analizy elementarnej. Synteza metaloporfiryny **364** okazała się znacznie bardziej wymagająca. Standardowo, do wprowadzanie atomu żelaza do luki makrocyclicznej porfiryny stosuje się sole żelaza(II),<sup>342</sup> ponieważ szybkość insercji  $\text{Fe}^{2+}$  jest wielokrotnie większa niż  $\text{Fe}^{3+}$ . Dopiero po utworzeniu kompleksu następuje spontaniczne utlenienie

$\text{Fe}^{2+}$  do  $\text{Fe}^{3+}$  (podobnie jak w poprzedniej reakcji  $\text{Mn}^{2+}$  do  $\text{Mn}^{3+}$ ) tlenem zawartym w powietrzu.<sup>342</sup> Początkowe ogrzewanie ligandu **359** z chlorkiem żelaza(II) przez 2 tygodnie pozwoliło otrzymać jedynie częściowo skompleksowaną porfiryneę. Dopiero dodanie świeżego bromku żelaza(II) w postaci „ziarenek” i ogrzewanie mieszaniny przez noc prowadziło do pełnego metalowania związku **359** (Schemat 79).



**Schemat 79**

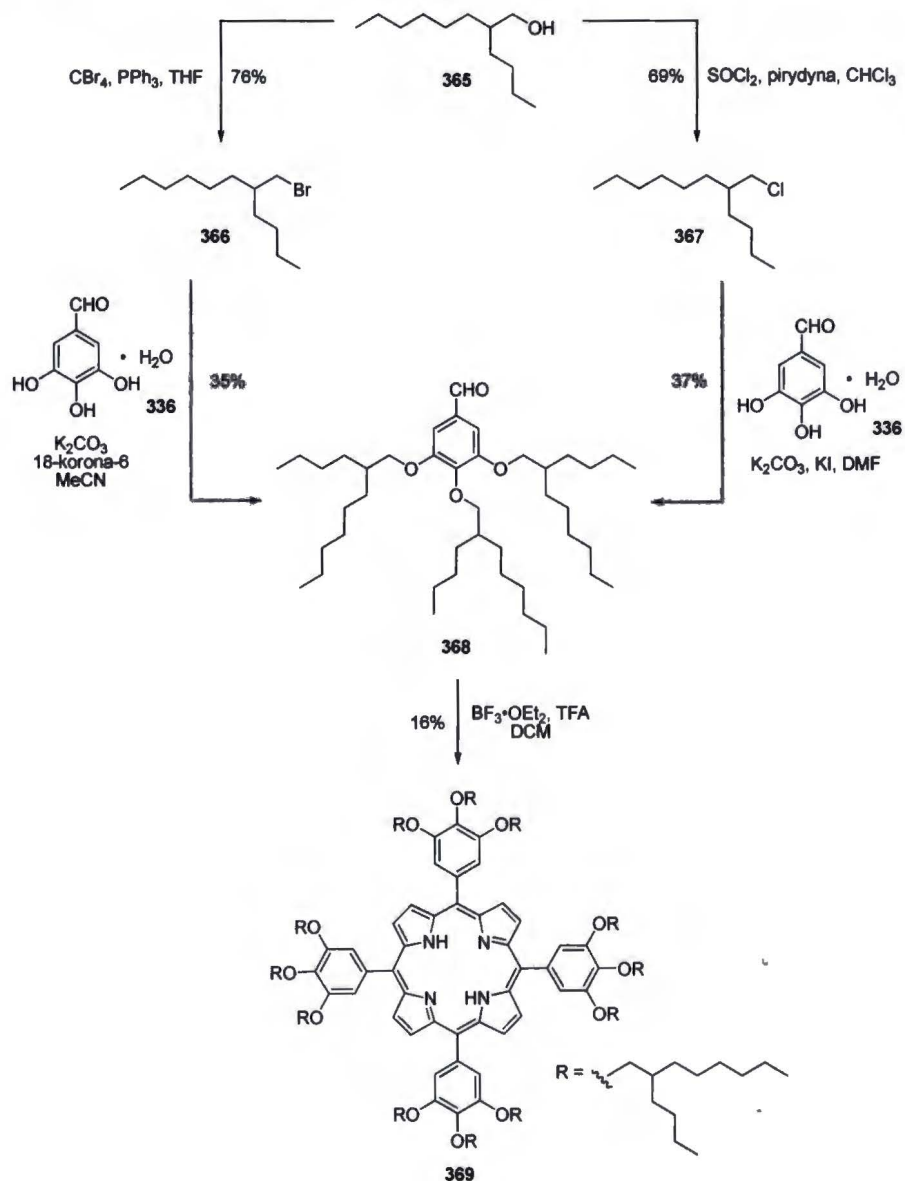
Porfiryne **363** również została poddana badaniom metodą DSC. Przejście fazowe kryształ-ciecz izotropowa obserwowano przy temperaturze 15 °C. Temperatura topnienia kompleksu manganu(III) wzrasta zatem o 70 °C w stosunku do wolnej zasady **359**, mimo to związek nadal pozostaje cieczą w temperaturze pokojowej. Druga porfiryne również jest cieczą, chociaż w jej przypadku nie przeprowadzono pomiarów DSC. Należy jednak mieć na uwadze, że wypłaszczenie struktury, spowodowane wprowadzeniem jednostek etynylowych, może powodować dalszy wzrost temperatury. W tym kontekście istotne jest prowadzenie dalszych poszukiwań motywów strukturalnych, które warunkowałyby występowanie danych porfiryne w postaci cieczy w temperaturze pokojowej.

### 3.3. Synteza porfiryn z rozgałęzionymi grupami alkilowymi

W celu dalszego obniżenia temperatury topnienia postanowiłam zastąpić podstawniki *n*-alkilowe rozgałęzionymi grupami alifatycznymi.

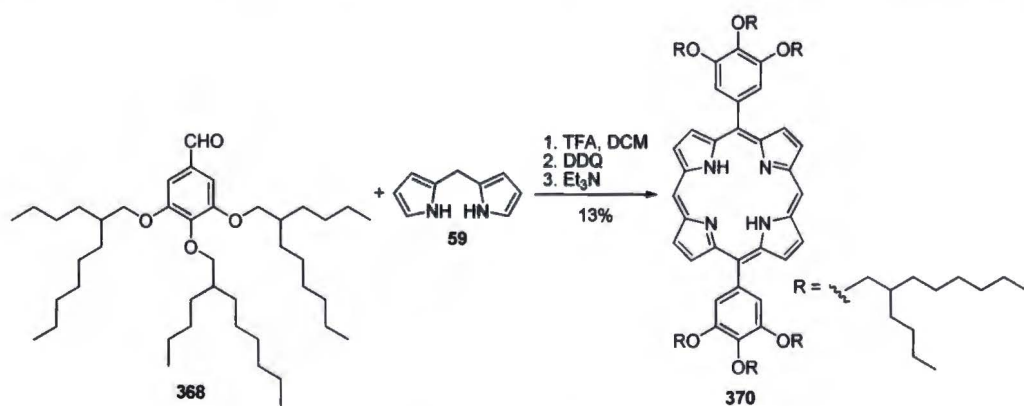
Początkowo, racemiczny alkohol **365** przekształciłam w reakcji Appela w bromoalkan **366**, który wykorzystałam jako czynnik alkilujący do syntezy benzaldehydu **368** (Schemat 80). W warunkach PTC z udziałem węgla potasu i w obecności eteru 18-korona-6 jako katalizatora PTC związek ten otrzymałam z wydajnością 35%. Niższa wydajność w porównaniu do reakcji *n*-alkilowych bromków może wynikać z większej zawady sterycznej spowodowanej obecnością bocznego łańcucha w pozycji  $\beta$  w stosunku do atomu bromu. Aldehyd ten otrzymałam również, alkilując trihydroksybenzaldehyd **336** odpowiednim chloroalkanem uzyskanym w reakcji alkoholu **365** z chlorkiem tionylu w obecności pirydyny. Zastosowanie analogicznych warunków alkilowania (PTC,  $K_2CO_3$ , 18-korona-6) w odniesieniu do chlorku **367** zakończyło się niepowodzeniem. W tym przypadku konieczne było ogrzewanie związku **336** z czynnikiem alkilującym w DMF w obecności węgla potasu jako zasady i katalitycznych ilości jodku potasu.

Następnie aldehyd **368** poddałam reakcji kondensacji z pirolem w warunkach kokatalizy  $BF_3 \cdot Et_2O$ -TFA, otrzymując  $A_4$ -porfiryne **369** (Schemat 80).



Schemat 80

Przeprowadziłam również syntezę odpowiedniej *trans*-A<sub>2</sub>-porfiryny 370 (Schemat 81).



Schemat 81

Otrzymane porfiryny stanowiły mieszaninę diastereoizomerów. Stosowanie racemicznych alkoholi lub czynników alkilujących jest powszechnie stosowanym zabiegiem w chemii, np. w badaniach dotyczących organicznych ogniw fotowoltaicznych (ang. *organic photovoltaics*, OPV).<sup>343-346</sup> Ten sposób postępowania może być kontynuowany, o ile opracowana metoda wydzielenia danych materiałów zostanie zoptymalizowana i będzie powtarzalna.

Temperatura topnienia obu porfiryn została zmierzona metodą skaningowej kalometrii różnicowej. Spodziewałam się, że wprowadzenie rozgałęzionych łańcuchów do struktury porfiryny spowoduje znaczne obniżenie jej temperatury topnienia w porównaniu do porfiryny wyposażonej w łańcuchy *n*-alkilowe o jednakowej liczbie atomów węgla. Okazało się jednak, że temperatura izotropizacji związku **369** wynosi 37,5 °C i jest zaledwie o ok. 1 °C niższa niż temperatura wyznaczona dla związku **361**. W czasie chłodzenia nie obserwowano żadnych sygnałów, co wskazuje na silny efekt przechłodzenia, występujący również dla *n*-alkilowych pochodnych. Z kolei w termogramie porfiryny **370** widoczne było przejście fazowe przy ok. 45 °C. Ogrzewanie próbki pod mikroskopem w świetle spolaryzowanym wskazywało, że jest ona dwójłomna; przy czym dwójłomność zanikała przy ok. 117 °C. Mogłoby to sugerować, że związek jest ciekłym kryształem, jednak podczas chłodzenia przy ok. 90 °C porfiryra powoli rekrytalizowała, co przemawia za tym, że obserwowane przejścia dotyczą raczej przemian kryształ-kryształ, zaś obserwowana dwójłomność była wymuszona rozsmarowaniem, które powodowało uporządkowanie molekuł.

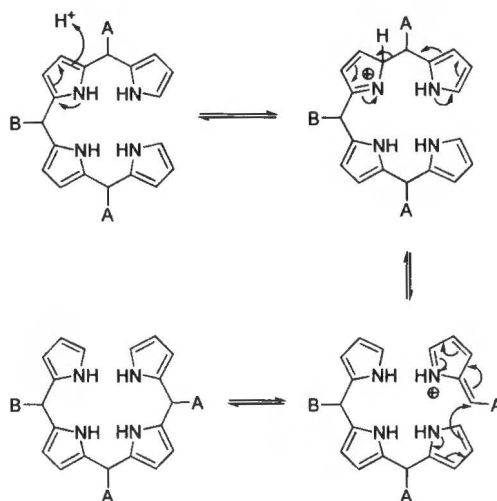
### 3.4. Synteza *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-bis(fenyloetynylo)porfiryn metodą kondensacji [2+2] aldehydów propargilowych z dipirometanami

Równolegle prowadziłam prace nad zwiększeniem wartości przekroju czynnego  $\sigma^{(2)}$  porfiryn poprzez modyfikację ich budowy elektronowej. Porfiryny posiadają 12 pozycji (4 *mezo* i 8  $\beta$ ), w które można wprowadzić podstawniki o pożądanym cechach. W początkowym stadium badań skupiłam się na syntezie *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porfiryn wyposażonych w dwa podstawniki aryłowe oraz dwa podstawniki fenyloacetylenowe o zróżnicowanym charakterze elektronowym. Podstawniki aryłowe umieszczone bezpośrednio w pozycjach *mezo* mają niewielki wpływ na strukturę elektronową porfiryn (a tym samym wartość  $\sigma^{(2)}$ ) ze względu na zawadę steryczną, która powoduje, że pierścienie aryłowe nie znajdują się w tej samej płaszczyźnie co pierścień porfiryny.



W związku z tym niezbędne jest umieszczenie w tych pozycjach wiązań potrójnych, które przenosiłyby efekty elektronowe.

Zaplanowałam serię *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-bis(aryloetynylo)porfiryn, które zamierzałam otrzymać w reakcji kondensacji [2+2] aldehydów z dipirometanami. Mimo że, ogólnie, jest to najbardziej bezpośrednia metoda konstrukcji *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porfiryn, nie zyskała ona dużej popularności w chemii aryloetynyloporfiryn ze względu na problematyczny *scrambling*, tj. przegrupowanie katalizowane kwasem. Kwasowe warunki, które są niezbędne do przeprowadzenia pierwszego etapu tej reakcji (aromatycznej substytucji elektrofilowej), indukują zazwyczaj niepożądane reakcje, prowadzące do porfiryновых produktów *scramblingu* (Schemat 82).<sup>347</sup>



**Scrambling**

**Schemat 82**

*Scrambling* prowadzący do utworzenia porfiryn o zmodyfikowanej strukturze stanowi najpoważniejsze ograniczenie syntezy *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porfiryn tą metodą. Jest on konsekwencją dwóch następujących po sobie procesów, obejmujących katalizowany kwasem rozpad, po którym zachodzi rekombinacja poszczególnych fragmentów. Początkowa acydoliza ugrupowania dipirometanowego (zanim lub po tym, jak dipirometan zostanie włączony w dłuższy oligomer) prowadzi do powstania dwóch fragmentów, które następnie reagują z materiałem wyjściowym lub utworzonymi w wyniku kondensacji oligomerami w taki sposób, że zostaje zmieniony układ podstawników (Schemat 82).

Usunięcie tego typu produktów ubocznych wymaga żmudnej i czasochłonnej chromatografii. Niekiedy wyizolowanie pożądanej porfiryny jest praktycznie niemożliwe.

Szczególnie wymagający bywa rozdział izomerów *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub> oraz *cis*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>. W rezultacie, czyste *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porfiryny przygotowane tą metodą są dostępne jedynie w ograniczonej ilości. Należy również zaznaczyć, że oczyszczanie *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-dietyloporfiryn jest bardziej wymagającym zadaniem niż odpowiednich *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-aryloporfiryn, ponieważ wprowadzenie dodatkowych dwóch wiązań potrójnych powoduje możliwość przyjęcia płaskiej konformacji, sprzyjającej tworzeniu agregatów na skutek oddziaływań  $\pi$ - $\pi$ . W związku z tym rozpuszczalność dietyloporfiryn jest niższa niż klasycznych tetraaryloporfiryn.

Fakt, że nawet niewielka ilość zanieczyszczeń może poważnie wpłynąć na zmianę właściwości fizycznych, fotofizycznych i biologicznych wyklucza możliwość zastosowania tych porfiryn, których nie można otrzymać w postaci czystej.

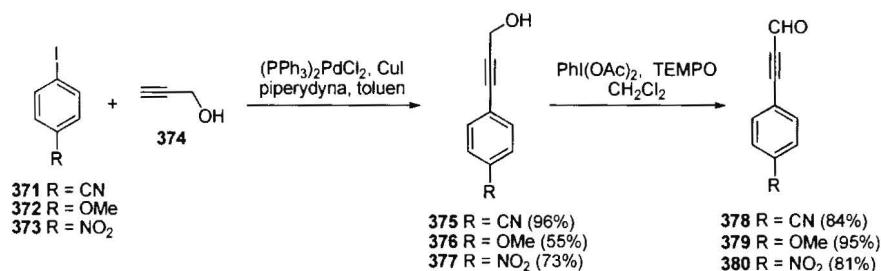
Problemy związane z syntezą *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porfiryn zainicjowały rozległe badania nad opracowaniem wydajnej metody otrzymywania tych związków, która pozwalałaby wyeliminować problem *scramblingu*. Największy wkład w rozwój kondensacji [2+2] wnieśli Lindsey i współpracownicy.<sup>347-349</sup> Przetestowali oni szeroki wachlarz warunków reakcji, co w konsekwencji doprowadziło ich do opracowania udoskonalonych procedur syntezy *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-aryloporfiryn. Zidentyfikowali trzy zestawy warunków reakcji, pozwalające na znaczne zahamowanie katalizowanego kwasem polipirolowego przegrupowania, z których jedna przeznaczona była dla dipirometanów zatłoczonych sterycznie, np. 5-metylodipirometanu, zaś pozostałe dwie – dla dipirometanów bez zawady sterycznej.<sup>347</sup> Metody te wprawdzie pozwalały znacznie ograniczyć przegrupowanie pierścienia, jednak odbywało się to kosztem wydajności w przypadku porfiryn otrzymanych z dipirometanów niezatłoczonych sterycznie. Zmniejszenie ilości kwasu, pełniącego rolę katalizatora, ale również indukującego niekorzystne reakcje, sprawił, że wydajność kondensacji dla przedstawionych przykładów nie przekraczała 10%. W przypadku dipirometanów z rozbudowanymi przestrzennie podstawnikami w pozycji 5, można było zastosować więcej kwasowego katalizatora, ponieważ pozycja ta jest lepiej chroniona i tym samym mniej podatna na katalizowany kwasem *scrambling*.

W związku z powyższym, procedura pozwalająca na wydajną syntezę *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porfiryn bez towarzyszących produktów *scramblingu*, zwłaszcza z dipirometanów niezatłoczonych sterycznie, nadal była niedostępna. Skłoniło mnie to do poszukiwania warunków, które rozwiązałyby ten problem.

## 3.4.1. Synteza bloków budulcowych

Na potrzeby badań nad bezpośrednią syntezą *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-dietynyloporfiryn zaprojektowałam serię aldehydów fenylopropargilowych **92**, **378-380**, obejmującą macierzysty fenylopropynal (**92**) oraz jego pochodne, spośród których dwa posiadały podstawniki elektronoakceptorowe (CN, NO<sub>2</sub>) w pozycji *para* pierścienia benzenowego, a jeden – grupę elektronodonorową (OMe) (Schemat 83).

Najbardziej uniwersalna metoda syntezy tych związków składa się z dwóch etapów, które obejmują wydajną reakcję Sonogashiry pomiędzy alkoholem propargilowym (**374**) a jodkiem lub bromkiem arylowym oraz utlenianie powstałych alkoholi fenylopropargilowych do odpowiednich aldehydów. Reakcję Sonogashiry jodoarenów **371-373** przeprowadziłam w klasycznych warunkach, otrzymując alkohole **375-377** z wydajnością 55-96% (Schemat 83).



Schemat 83

Następnie alkohole propargilowe poddałam reakcji utleniania. W literaturze zostało opisanych wiele rozmaitych warunków, w których można przeprowadzić selektywne utlenienie alkoholi pierwszorzędowych do aldehydów. W swoich badaniach wykorzystałam niektóre z nich, jednak bez większych sukcesów. Większość tych metod, w tym te oparte na wykorzystaniu PCC<sup>350</sup> i TiCl<sub>4</sub><sup>351</sup> nie przyniosły zadowalających rezultatów (PCC) lub pozwoliły jedynie otrzymać śladowe ilości pożądaných produktów (PCC i TiCl<sub>4</sub>). Jedynym wyjątkiem była procedura, zakładająca wykorzystanie odczynnika Dessa-Martina<sup>352</sup> – łagodnego i jednocześnie skutecznego czynnika utleniającego. W tym przypadku, otrzymałam aldehydy **378-380** z wysoką wydajnością przekraczającą 80%. Niestety odczynnik ten jest nie tylko drogi, ale również praca z nim jest wymagająca ze względu na niską stabilność tego reagenta przy wystawieniu na działanie pary wodnej zawartej w powietrzu. Dlatego też poszukiwałam alternatywnych metod przeprowadzenia reakcji utleniania, które cechowałyby się prostotą wykonania oraz pozwoliłyby zminimalizować koszty syntezy. W tym celu przetestowałam rozmaite warunki, np. bazujące na kwasie 2-jodoksybenzoesowym (IBX) w DMSO, IBX w DCM,

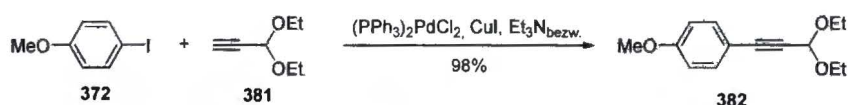
[bis(acetoksy)jodo]benzenie (BAIB) z 1-oksylem 2,2,6,6-tetrametylopiperydyny (TEMPO),<sup>353</sup> MnO<sub>2</sub>,<sup>354</sup> a także [bis(trifluoroacetoksy)jodo]benzenie (PIFA) z TEMPO. Reakcja modelowa obejmowała utlenianie alkoholu **375**. Tabela 14 przedstawia wybrane eksperymenty przeprowadzone na małą skalę (rzędu 0,3 mmol). Postęp reakcji monitorowałam za pomocą chromatografii cienkowarstwowej, której wynik decydował o czasie prowadzenia utleniania. Reakcje 1 i 2 (Tabela 14) zakończyłam, gdy stwierdziłam pełną konwersję wyjściowego alkoholu, natomiast reakcje 3 i 4 (Tabela 14) przerwałam, ponieważ mimo wydłużenia czasu utleniania nie zaobserwowałam istotnego postępu. Zaniżone wydajności mogą wynikać z faktu, że przerób obejmował ekstrakcję, po której związek oczyszczano chromatograficznie, a przy tak małej skali niewielka strata ilości wydzielonego produktu liczona w miligramach prowadzi do znacznego obniżenia wydajności reakcji. Niemniej jednak przeprowadzone eksperymenty pozwoliły na jakościową ocenę skuteczności poszczególnych metod.

Tabela 14

Lp.	Utleniacz (stęż. [M])	Rozp.	Stęż. aldehydu [M]	Temperatura [°C]	t [h]	Uwagi	Wyd. (%)
1	BAIB (1,10)/TEMPO (0,10)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1,0	r.t.	1	konwersja całkowita	37
2	PIFA (2,09)/TEMPO (0,10)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1,0	r.t.	46	konwersja całkowita	43
3	IBX (0,48)	DMSO	0,24	0,5 h w 0 °C, potem r.t.	22	konwersja poniżej 50%	22
4	IBX (0,14)	DMSO	0,13	0,5 h w 0 °C, potem r.t.	20	konwersja poniżej 50%	25

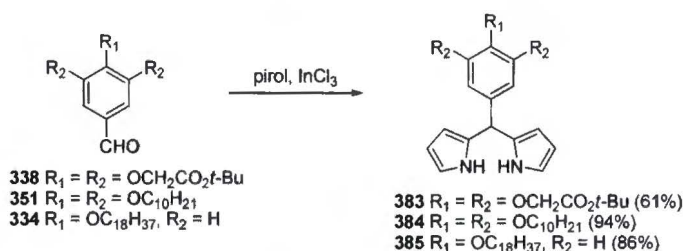
Reakcje powtórzyłam na większą skalę w wybranych warunkach z udziałem związku **375** oraz innych alkoholi. Zastosowane metody pozwoliły otrzymać produkty utlenienia - związki **378-380** z dobrą lub nawet bardzo wysoką wydajnością. Przy wyborze czynnika utleniającego do syntezy aldehydów na skalę preparatywną wzięłam pod uwagę takie czynniki, jak stabilność, dostępność oraz cena utleniacza, a także czas potrzebny na przeprowadzenie reakcji oraz jej wydajność. Ostatecznie zdecydowałam się

na czystą i wydajną metodę wykorzystującą BAIB i TEMPO, która pozwoliła otrzymać aldehydy z bardzo wysoką wydajnością wynoszącą od 81% do 95% w skali ok. 18 mmol (Schemat 83). Inny wariant syntezy porfiryn, który rozważałam, zakładał zastosowanie acetalu w miejsce aldehydów. Jako substrat zamierzałam wykorzystać związek **382**, który otrzymałam w reakcji Sonogashiry pomiędzy 1-jodo-4-metoksybenzenem (**372**) i 3,3-dietoksyprop-1-ynem (**381**) (Schemat 84).



**Schemat 84**

Zgodnie z ogólną procedurą opisaną przez Lindsey<sup>355</sup> zsyntetyzowałam bibliotekę dipirometanów **383-389**, z których niektóre wyposażone były dodatkowo w grupy zwiększające rozpuszczalność. Dipirometan **383** podstawiony grupami estrowymi otrzymałam z aldehydu **338** (Schemat 85), natomiast dipirometan **384** - z aldehydu **351**, przy czym należy zaznaczyć, że ze względu na trzy donorowe podstawniki alkoksytowe w pierścieniu benzenowym, charakteryzuje się on znacznie mniejszą stabilnością niż dipirometan **385**, otrzymany z aldehydu **334**.



**Schemat 85**

### 3.4.2. Synteza *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-bis(fenyletynylo)porfiryn w acetonitrylu i toluenie

Mając do dyspozycji szereg bloków budulcowych, przystąpiłam do poszukiwania skutecznej metody syntezy *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-bis(fenyletynylo)porfiryn. W reakcji 5-mezytylodipirometanu (**386**) i acetalu **382** katalizowanej kwasem trifluorooctowym (TFA) otrzymałam dwa związki o zielonej barwie, charakteryzujące się czerwoną fluorescencją, przy czym fluorescencja jednego z nich po czasie zanikała, co sugerowało, że produktem tym mógł być odpowiedni korol zawierający jedno ugrupowanie (4-metoksyfenylo)etynylowe. Taki wynik reakcji świadczyłby o tym, że odbezpieczenie

*in situ* grupy formylowej pod wpływem kwasu zachodzi równolegle z kondensacją kationu oksoniowego (po odbezpieczeniu) z dipirometanem, wskutek czego powstawaniu pożądanego produktu towarzyszy tworzenie korolu. W związku z trudnością kontrolowania odpowiedniego stosunku molowego aktywnych indywiduów (z powodu powolnego odbezpieczenia grupy formylowej w stosunku do szybkości kondensacji), który ma wpływ na rodzaj powstającego makrocyklu, metoda ta jest nieodpowiednia do syntezy *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porfiryn. Ponadto, rozdział powstałych makrocykli okazał się praktycznie niemożliwy, co należy przypisać zwiększeniu stopnia agregacji związanej z wprowadzeniem do struktury porfirynoidów wiązań potrójnych. Ta nieudana próba jednoznacznie wskazuje na to, że w kondensacji [2+2] należy stosować aldehyd, a nie acetal.

W dalszych badaniach skupiłam się zatem na opracowaniu wydajnej metody syntezy *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porfiryn drogą kondensacji aldehydów arylopropargilowych z dipirometanami. Jako układ modelowy wybrałam aldehyd **378** i dipirometan **383**. Syntezę porfiryny **390** (Tabela 16) próbowałam przeprowadzić w różnych warunkach. Okazało się, że wszystkie metody, bazujące na wykorzystaniu kwasu trifluorooctowego jako katalizatora, prowadzą do tak znacznego *scramblingu*, że w niektórych przypadkach ilość produktów przegrupowania przewyższała ilość docelowej porfiryny. W poszukiwaniu odpowiedniej alternatywy, wykorzystałam znaną procedurę (BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>Cl, MeCN, 0 °C, 4.5 h) opracowaną przez Lindseya i współpracowników do syntezy *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-aryloporfiryn z niezatłoczonych dipirometanów,<sup>347</sup> jednak dla swoich potrzeb w pewnym stopniu ją zmodyfikowałam. Zauważyłam, że wydłużony czas odgazowania rozpuszczalnika strumieniem argonu z jednoczesnym stosowaniem ultradźwięków wydatnie podniósł wydajność porfiryny **391**. Poza tym, w celu uniknięcia pozostałości chloryny (powstającej jako związek pośredni w reakcji utleniania utworzonego porfirynogenu) w mieszaninie z porfiryną zamiast dwustopniowego utleniania (jak to oryginalnie zostało zaproponowane przez autorów), podwoiłam ilość 2,3-dichloro-5,6-dicyjanobenzochinonu (DDQ). W przeciwieństwie do wyników uzyskanych przez Lindseya i współpracowników, zwiększona ilość utleniacza zastosowana w moim specyficznym przypadku okazała się wystarczająca, aby przeprowadzić całkowite utlenienie chloryny do porfiryny. Można to uzasadnić mniejszą zawadą steryczną oraz niższym potencjałem utlenienia moich związków. Zmodyfikowaną procedurę zastosowałam następnie do serii dipirometanów (zarówno zatłoczonych sterycznie jak i niezatłoczonych) oraz aldehydów fenylopropargilowych **92**, **378-380**, otrzymując *trans*-

A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porfiryny **390-395** oraz **398** z zadowalającą wydajnością sięgającą 30% w niektórych przypadkach (Tabela 16). Szczególnie dobre rezultaty odnotowałam dla porfiryn **390** i **391**, co można przypisać dużej reaktywności aldehydów podstawionych silnie elektronoakceptorowymi grupami - nitrową i cyjanową. Znacznie mniejszą wydajność uzyskałam w przypadku porfiryny **395** – zaledwie czteroprocentową, co prawdopodobnie było spowodowane mniejszą reaktywnością dipirometanu oraz bardzo słabą rozpuszczalnością związków pośrednich, jak i samej porfiryny, która jest nierozpuszczalna w większości typowych rozpuszczalników organicznych. Rozpuszcza się jedynie częściowo w DMF oraz w DMSO. Kluczowe w tym przypadku było oczyszczanie tej porfiryny. Po przesączeniu przez warstwę tlenku glinu bezpośrednio po reakcji, poszczególnych frakcji nie wolno było odparowywać, gdyż odparowany produkt rozpuszczał się dobrze jedynie w TFA. Produkt należało natomiast pozostawić w roztworze, aby powoli krystalizował w postaci dużych zielonych kryształów.

Najpoważniejszym ograniczeniem tej metody było prowadzenie reakcji w acetonitrylu – polarnym rozpuszczalniku, nieodpowiednim dla bardziej lipofilowych bloków budulcowych, takich jak dipirometan **385** posiadający długi łańcuch alkilowy. Reakcje z udziałem tego substratu z 3-(4-cyjanofenyl)propynalem (**378**), jak również 3-fenylpropynalem (**92**) nie prowadziły do utworzenia odpowiednich porfiryn. Dominującymi produktami po dodaniu DDQ były dipiryny.

Niepowodzenia związane z syntezą porfiryn z 5-(4-oktadecyloksyfenyl)dipirometanu (**385**) i aldehydów **92** oraz **378** w acetonitrylu skłoniły mnie do poszukiwania innych, odpowiednich dla tych bloków budulcowych, warunków reakcji. Jako układ modelowy do przeprowadzenia optymalizacji wybrałam aldehyd **378** oraz dipirometan **385**. Negatywny wynik reakcji prowadzonych w acetonitrylu można tłumaczyć bardzo słabą rozpuszczalnością lipofilowego dipirometanu oraz produktów pośrednich tworzonych podczas reakcji w tym medium reakcyjnym. W związku z tym początkowo zdecydowałam się zastąpić polarny acetonitryl niepolarnym toluenem oraz nieorganiczną sól – chlorek amonu – polarnym, ale znacznie bardziej lipofilowym tetrafenylboranem amonu. Reakcję aldehydu **378** z dipirometanem **385** prowadziłam w temperaturze 0 °C przez 3 godziny w bezwodnym i odgazowanym toluenie (Reakcja 1, Tabela 15), otrzymując, po dotlenieniu za pomocą DDQ, porfirynę **396** z wydajnością 6%. Mimo niskiej wydajności, uzyskany wynik był obiecujący, ponieważ nie obserwowałam tworzenia się w tych warunkach produktów przegrupowania pierścienia. Aby zwiększyć wydajność reakcji, postanowiłam podnieść temperaturę pierwszego etapu

do 20 °C (Reakcja 2, Tabela 15). Okazało się jednak, że zmiana temperatury nie wpłynęła znacząco na przebieg reakcji. Nie doprowadziła do wzrostu wydajności, ale również nie przyczyniła się do przyspieszenia reakcji przegrupowania pierścienia. Jediną wartą podkreślenia różnicą było znacznie mniej kłopotliwe usunięcie nieporfirynoidowych zanieczyszczeń metodą chromatografii kolumnowej. To zadecydowało o tym, że wszystkie następne eksperymenty prowadziłam w temperaturze pokojowej. Postanowiłam jednak zastosować dwukrotnie większą ilość kwasu Lewisa, aby zwiększyć stopień konwersji reagentów. W celu określenia wpływu soli boranowej na przebieg reakcji przeprowadziłam równoległe dwie reakcje: jedną w obecności boranu (Reakcja 3, Tabela 15) i drugą bez dodatku tej soli (Reakcja 4, Tabela 15). W obu przypadkach wydajność reakcji katalizowanej kwasem o dwukrotnie większym stężeniu wzrosła odpowiednio do 12 i 14%. Jednocześnie pojawiły się śladowe ilości produktów *scramblingu*, w odrobinę większych ilościach w przypadku reakcji prowadzonej bez dodatku boranu. Ostatecznie ze względu na koszt soli boranowej, jak również czas potrzebny na przygotowanie poszczególnych bloków budulcowych zdecydowałam się prowadzić kolejne eksperymenty z dwukrotnie większym stężeniem kwasu oraz bez dodatku soli.

**Tabela 15. Optymalizacja reakcji (4-cyjanofenylo)propynalu (378) z 5-(4-oktadecyloksyfenylo)dipirometanem (385)<sup>a</sup>**

Lp.	BF <sub>3</sub> ·Et <sub>2</sub> O [M]	Ph <sub>4</sub> BNH <sub>4</sub> [M]	Temperatura [°C]	Wydajność porfiryny 396 <sup>b</sup> (%)
1	0,001	0,1	0	6
2	0,001	0,1	20	6
3	0,002	0,1	20	12 <sup>c</sup>
4	0,002	0	20	14 <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Wszystkie reakcje prowadzono w następujących stałych warunkach: [aldehyd 378] = 0,01 M, [dipirometan 385] = 0,01 M, 3 h. <sup>b</sup>Wydajność po oczyszczeniu. <sup>c</sup>Obserwowano minimalny *scrambling*.

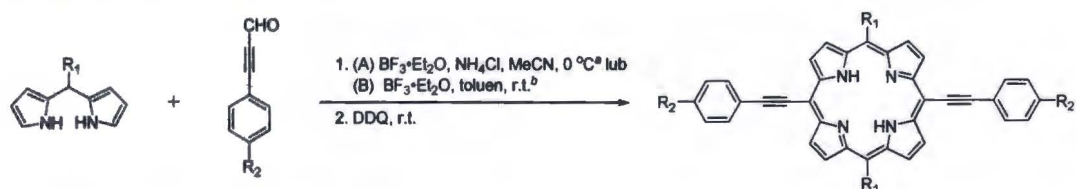
W wyniku badań nad tą modelową kondensacją zidentyfikowałam następujące warunki reakcji: (1) aldehyd (0,01 M), dipirometan (0,01 M) w bezwodnym i odgazowanym toluenie (argon, 35 min, płuczka ultradźwiękowa), BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O (0,002 M), temperatura pokojowa, 3 h; (2) DDQ (0,02 M), temperatura pokojowa, 1 h.

Opracowane warunki zastosowałam do otrzymania porfiryn 398 i 399 z dipirometanu 384, posiadającego trzy długie grupy alkoksylowe, oraz z aldehydów 378 i 380 z zadowalającą wydajnością, po 12% (Tabela 16).


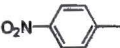


Zamierzałam również sprawdzić, czy warunki zoptymalizowane dla reakcji pomiędzy 5-(4-oktadecyloksyfenylo)dipirometanem (**385**) i 3-(4-cyjanofenylo)propynalem (**378**) mogą być stosowane do innych bloków budulcowych. Początkowo wybrałam dość wymagający układ, obejmujący dipirometan **383** i umiarkowanie reaktywny 3-fenylopropynal (**92**). Reakcja w toluenie pozwoliła otrzymać odpowiednią porfiryne **392** z wydajnością 5% (Tabela 16). Ten wynik był zgodny z moimi oczekiwaniami, ponieważ dla dość hydrofilowego dipirometanu metoda w acetonitrylu wydaje się bardziej odpowiednia. Następnie w celu porównania wpływu reaktywności i lipofilowości dipirometanów na przebieg reakcji, przeprowadziłam eksperyment z udziałem bardziej lipofilowego dipirometanu **385** oraz tego samego aldehydu **92**. Ku mojemu zaskoczeniu wyizolowałam produkt **397** z wydajnością zaledwie 2%, co sugeruje, że w przypadku, gdy rozpuszczalność reagentów oraz związków przejściowych jest wystarczająco dobra, nadrzędną rolę odgrywa reaktywność. Podobny rezultat uzyskałam dla reakcji 5-mezytylodipirometanu (**386**) z bogatym w elektrony aldehydem **379**. W tym przypadku wydłużenie czasu pierwszego etapu z 3h do 16,5 h doprowadziło do znacznego wzrostu wydajności (10%), porównywalnej do wydajności reakcji prowadzonej w acetonitrylu (9%). Z kolei ani wydłużenie czasu reakcji dipirometanu **385** z aldehydem **92**, ani dalszy dwukrotny wzrost stężenia kwasu nie wpłynęły istotnie na wynik – wydajność wzrosła do zaledwie 3%.

Przeprowadziłam również próby z jeszcze bardziej wymagającymi reagentami: dipirometanami podstawionymi grupami elektronoakceptorowymi **387-389** oraz aldehydem z grupą donorową **379**. We wszystkich przypadkach wydzieliłam jedynie śladowe ilości produktów (Reakcja I, Tabela 16). Uzyskane wyniki umieściłam w Tabeli 16.

Tabela 16. Synteza *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porfiryń z arylopropynali i arylodiplometanów

Aldehyd	R <sub>2</sub>	Diprometan	R <sub>1</sub>	Porfiryńa	Metoda A	Metoda B
378	CN	383		390	28%	-
380	NO <sub>2</sub>	383		391	36%	-
92	H	383		392	21%	5%
378	CN	386		393	18%	-
379	OMe	386		394	9%	10% <sup>c</sup>
378	CN	387		395	4%	-
376	CN	385		396	0	14%
92	H	385		397	0	3% <sup>d</sup>
378	CN	384		398	7%	12%
380	NO <sub>2</sub>	384		399	-	12%
379	OMe	388		400	-	I: ślady II: ślady

379	OMe	387		401	-	I: ślady II:° ślady
379	OMe	389		402	-	I: ślady II:° ślady

<sup>a</sup>Metoda A: (1) aldehyd (0,01 M), dipirometan (0,01 M),  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (0,001 M),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0,1 M), MeCN, 0 °C, 4,5 h; (2) DDQ (0,02 M), r.t., 1 h. <sup>b</sup>Metoda B: (1) aldehyd (0,01 M), dipirometan (0,01 M),  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (0,002 M), toluen, r.t., 3 h; (2) DDQ (0,02 M), r.t., 1 h. <sup>c</sup>Czas pierwszego etapu wydłużono do 16,5 h. <sup>d</sup> $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (0,004 M) i czas pierwszego etapu wydłużono do 22 h. <sup>e</sup> $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (0,08 mmol, 0,002 M), 16,5 h, potem dodano kolejną porcję  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (0,08 mmol), 5 h.

Wydłużenie czasu reakcji oraz zwiększenie stężenia kwasu nie przyczyniły się do wzrostu stopnia konwersji (Reakcja II, Tabela 16). W związku z tym postanowiłam reakcję wspomnianego aldehydu **379** z wybranym dipirometanem **389** przeprowadzić w warunkach kokatalizy eterat trifluorku boru-kwas trifluorooctowy, jednak z niewielką ilością tego ostatniego z powodu niekorzystnych wyników uzyskanych we wstępnych pracach nad syntezą *trans*- $\text{A}_2\text{B}_2$ -dietynyloporfiryn. Wykonałam kilka prób ze stopniowo zwiększającym się stężeniem TFA. W każdym przypadku oprócz oczekiwanej porfiryny, wydzieliłam znaczną ilość produktów *scramblingu*, która była tym większa, im większe było stężenie kwasu trifluorooctowego. Dodatek TFA do tego stopnia indukował reakcję przegrupowania pierścienia, że ilość produktu *scramblingu* przewyższała ilość pożądaną porfiryny. Potwierdziło to obserwacje poczynione dla reakcji prowadzonej w chlorku metylenu – TFA nie można stosować do syntezy *trans*- $\text{A}_2\text{B}_2$ -porfiryn z niezatłoczonych sterycznie dipirometanów.

Podsumowując, przeprowadziłam wnikliwie badania nad bezpośrednią kondensacją [2+2] aldehydów fenylopropargilowych i dipirometanów prowadzącą do otrzymania *trans*- $\text{A}_2\text{B}_2$ -porfiryn. Doprowadziły mnie one do opracowania dwóch zestawów warunków, odpowiednio dla substratów o większej lub mniejszej lipofilowości. Dzięki określeniu problemu rozpuszczalności substratów oraz związków pośrednich w środowisku reakcji oraz dostosowaniu warunków reakcji do konkretnych związków, z powodzeniem otrzymałam serię porfiryn o zróżnicowanych podstawnikach.

Najbardziej istotne ustalenia są następujące:

1. Dla bloków budulcowych o mniejszej lipofilowości nadrzędną procedurą jest zmodyfikowana procedura, przewidująca prowadzenie reakcji w acetonitrylu.

Zaobserwowałam, że wydłużony czas odgazowywania rozpuszczalnika z jednoczesnym stosowaniem ultradźwięków odgrywa w tym przypadku kluczową rolę i znacznie podwyższa wydajność syntezy porfiryny. Reakcja w MeCN jest natomiast nieskuteczna dla wysoce lipofilowych dipirometanów, prawdopodobnie z powodu niskiej rozpuszczalności substratów i związków pośrednich powstających podczas reakcji.

2. Dla bardziej lipofilowych bloków budulcowych opracowałam drugi zestaw warunków, stosujących toluen jako medium reakcyjne. Procedura ta pozwala otrzymać pożądane porfiryny z zadowalającą wydajnością przy minimalnym *scramblingu* w reakcji reaktywnych lipofilowych dipirometanów oraz ubogich w elektrony aldehydów. Dodatek lipofilowej soli  $\text{Ph}_4\text{BNH}_4$  ogranicza przegrupowanie pierścienia do pewnego poziomu, prawdopodobnie z powodu obniżenia energii aktywacji pożądanych reakcji elementarnych poprzez obniżenie energii polarnych stanów przejściowych. Obniżenie temperatury również redukuje ilość produktów *scramblingu*, przy czym jednocześnie prowadzi do znacznego obniżenia wydajności ze względu na bardzo małą szybkość reakcji. Powodem, dla którego nie stwierdzono znaczącej poprawy na korzyść pożądanej reakcji jest prawdopodobnie to, że energia aktywacji reakcji wiodącej do docelowej porfiryny musi być jedynie nieznacznie niższa od energii aktywacji procesu *scramblingu*.

Wyniki te rzucają światło na czynniki wpływające na przebieg reakcji pochodnych pirolu z aldehydami prowadzących do struktur makrocyclicznych. Oprócz znaczenia teoretycznego mają one również znaczenie praktyczne, ponieważ przedstawiają dwie komplementarne metody syntezy *trans*- $\text{A}_2\text{B}_2$ -porfiryn o rozszerzonym chromoforze.

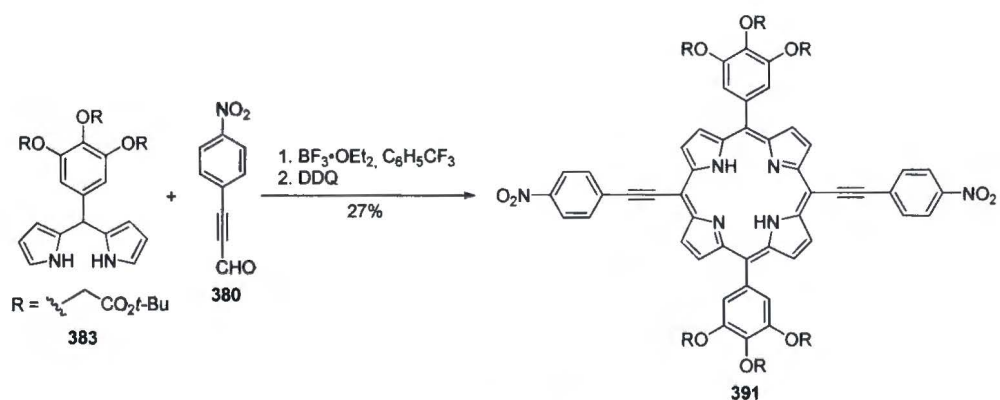
Metodologiczną przewagą kondensacji [2+2] nad innymi metodami jest łatwy dostęp do bloków budulcowych i tworzenie rdzenia porfiryny w ostatnim etapie, bez konieczności odbezpieczenia wiązania potrójnego lub też reakcji bromowania porfiryny i sprzęgania tejże z partnerami alkinowymi. Należy zaznaczyć, że takie reakcje często wymagają soli miedzi do sprawnego przebiegu, zwłaszcza w przypadku acetylenów z niedoborem elektronów. Sprawia to, że nie można tej metody stosować wobec wolnych zasad, ponieważ – jak wiadomo – miedź łatwo ulega kompleksowaniu z porfiryną. Przedstawione procedury wypadają zatem szczególnie korzystnie w syntezie porfiryn posiadających podstawniki aryloetynyłowe ubogie w elektrony, w przypadku których sprzęganie Sonogashiry *mezo*-bromoporfiryn z alkinami wymaga znacznie dłuższego

czasu reakcji, większego nadmiaru drogich alkinów i z reguły prowadzi do gorszych rezultatów.

### 3.5. Synteza *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porfiryn metodą kondensacji [2+2] w $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorometylobenzenie

$\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluorometylobenzen jest w niektórych przypadkach stosowany jako substytut chlorku metylenu, który z kolei jest klasycznym rozpuszczalnikiem w chemii porfirynoidów. Reakcjom kondensacji [2+2] w chlorku metylenu towarzyszy jednak znaczący *scrambling*, który może być w pewnym stopniu ograniczony przez obniżenie temperatury reakcji.<sup>146,182</sup> Zgodnie z przedstawionymi powyżej wynikami bardziej odpowiednim rozpuszczalnikiem jest acetonitryl, w którym reakcja przegrupowania pierścienia została znacznie ograniczona. Jest on jednak nieodpowiedni do syntezy przedmiotowych porfiryn z lipofilowych bloków budulcowych ze względu na małą rozpuszczalność tych reagentów oraz produktów pośrednich reakcji. W tym przypadku dobrą alternatywą okazał się toluen.

Interesujące zatem wydało się wykorzystanie w syntezie *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porfiryn  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotoluenu jako rozpuszczalnika, który łączyłby cechy chlorku metylenu i toluenu. Przeprowadzona synteza porfiryny **391** (Schemat 86) wykazała jednak, że reakcji kondensacji, choć wydajnej (27%) towarzyszy *scrambling*, podobnie jak w przypadku użycia chlorku metylenu.



Schemat 86

### 3.6. Synteza *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porfiryn posiadających podstawniki fenyloetynylowe w układzie rozpuszczalnik organiczny/woda

Synteza *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porfiryn, w tym *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-bis(fenyloetynylo)porfiryn, zwłaszcza z dipirometanów niezatłoczonych sterycznie, nadal stanowiła ogromne wyzwanie, pomimo wielu wysiłków włożonych w opracowanie wydajnej metody ich syntezy. Kluczowe z perspektywy zastosowania porfiryn o tym szkielecie w chemii materiałowej jest znalezienie warunków, które wyeliminowałyby żmudne oddzielanie tych związków od produktów ich przegrupowania.

Do tej pory wszystkie próby syntezy *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-dietynyloporfiryny z aldehydu **379** i dipirometanu **389** prowadzone w klasycznych warunkach z udziałem rozpuszczalników organicznych oraz organicznych katalizatorów kwasowych, zakończyły się niepowodzeniem. Dlatego też sięgnęłam po rozwiązanie zastosowane w chemii koroli. Korole (Rys. 1) są analogami porfiryn o pierścieniu mającym o jeden atom węgla mniej w porównaniu do pierścienia porfiryny i podobnie jak w przypadku porfiryn, niepożądana acydoliza prowadząca do zmniejszenia wydajności oczekiwanych makrocykli stanowi poważny problem w syntezie tych porfirynoidów. Poprzednie badania wykazały, że rozsądną wydajność *trans*-A<sub>2</sub>B-koroli można uzyskać tylko z dipirometanów z zawadą przestrzenną<sup>356-358</sup> oraz dipirometanów posiadających grupy elektronoakceptorowe.<sup>359</sup> Z drugiej strony, korole z dipirometanów bez podstawników rozbudowanych przestrzennie, można otrzymać jedynie z bardzo niską wydajnością.<sup>357</sup> Do niedawna w dwuetapowej syntezie tych makrocykli prowadzonej w jednym naczyniu, wzrost stężenia kwasu zawsze prowadził do znaczącego *scramblingu*.<sup>357</sup> Niezwykle trudno było zachować równowagę pomiędzy wydajnością a powstawaniem niepożądanych oligomerów. Przełom w chemii koroli nastąpił wraz z opracowaniem w naszej grupie nowatorskich warunków syntezy tych porfirynoidów w układzie woda-rozpuszczalnik organiczny.<sup>360</sup> Nowa procedura wprowadzała rozpuszczalnik organiczny (MeOH) jako medium, w którym cząsteczki organiczne są rozpuszczalne tak, aby reakcja mogła się efektywnie rozpocząć, a także wodę jako kluczowy czynnik odpowiedzialny za ograniczenie tworzenia wyższych oligokondensatów poprzez wytrącanie pożądaných produktów pośrednich. Metodę tę z powodzeniem zastosowano do reakcji serii dipirometanów i aldehydów, otrzymując względnie wąski rozkład oligokondensatów, co przełożyło się bezpośrednio na zadowalającą wydajność koroli bez wykrywalnego *scramblingu*. Mając na uwadze ten fakt, zachęcająca wydała się perspektywa

przeniesienia do chemii porfiryn niektórych korzyści płynących ze stosowania systemu na bazie wody, które mogłyby się przyczynić do rozwiązania problemu katalizowanego kwasem przegrupowania.

Zaletą metody w układzie woda-rozpuszczalnik organiczny jest możliwość zastosowania dużego stężenia kwasu, podczas gdy w rozpuszczalniku organicznym użycie znacznie mniejszej ilości prowadzi do znacznego *scramblingu*.

Przedstawioną koncepcję postanowiłam sprawdzić na przykładzie syntezy pięciu wybranych porfiryn (Tabela 17). Pierwsza z nich reprezentuje trudny przypadek, ponieważ do jej otrzymania wykorzystałam względnie mało reaktywny (4-metoksyfenylo)propynal oraz fenyldipirometan podstawiony silnie elektronoakceptorową grupą nitrową. Przeprowadzone reakcje z udziałem równomolowych ilości aldehydu **379** i dipirometanu **389** w układzie woda/MeOH o stosunku objętościowym 1:1 (stosowanym w syntezie koroli),<sup>360</sup> 1:2 i 1:3 wykazały, że w pierwszym przypadku powstają jedynie śladowe ilości oczekiwanego produktu. Na podstawie TLC oceniłam, że znacznie lepsze wyniki można uzyskać, zmieniając skład medium reakcyjnego na korzyść rozpuszczalnika organicznego. Otrzymany produkt wydzieliłam metodą chromatografii kolumnowej, jednak otrzymana ilość była bardzo mała, co można wytłumaczyć niekorzystnym rozmieszczeniem podstawników elektronoakceptorowego w cząsteczce dipirometanu i elektronodonorowego w cząsteczce aldehydu. Należy jednak podkreślić, że reakcje biegły bez tworzenia produktów przegrupowania. Ostatecznie zaniechałam dalszego oczyszczania związku **402**. Zdecydowałam się natomiast przeprowadzić analogiczne eksperymenty na reagentach o odwróconej relacji gęstości elektronowej, tj. aldehydach **378** i **380** z grupami elektronoakceptorowymi i dipirometanem **383** bogatym w elektrony (Tabela 17). Reakcje syntezy ww. porfiryn (**390** i **391**) prowadziłam, modyfikując stężenie reagentów, stosunek objętości rozpuszczalnika organicznego do objętości wody, rodzaj rozpuszczalnika organicznego oraz stężenie kwasu. Próby przeprowadzone z udziałem aldehydu **378** i dipirometanu **383** przy stałym stężeniu tych substratów oraz kwasu solnego wskazały, że stosunek ilości rozpuszczalnika organicznego do wody ma kolosalny wpływ na wydajność reakcji. Zastosowanie trzykrotnie większej objętości metanolu w stosunku do wody pozwoliło po raz pierwszy otrzymać *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-dietynyloporfiryne metodą kondensacji [2+2] w układzie woda-rozpuszczalnik organiczny z bardzo dobrą wydajnością wynoszącą 20% (Reakcja 5, Tabela 17). Te ustalenia potwierdziły wyniki uzyskane dla porfiryne **391** (Reakcje 7 i 8, Tabela 17).

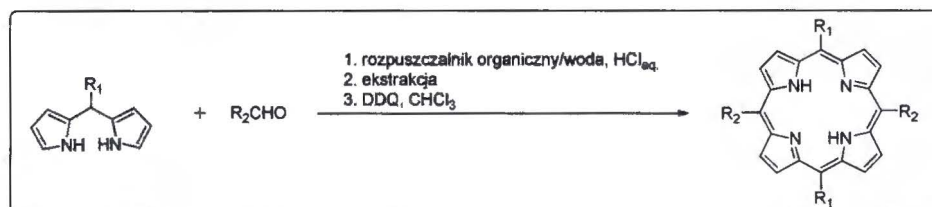
Wzrost objętości rozpuszczalnika organicznego w stosunku do objętości wody przyczynił się do zwiększenia wydajności pożądanej porfiryny (co było wyraźnie widoczne na płycie TLC), chociaż w obu przypadkach wydzielona ilość była wysoce niezadowalająca, co wskazywało na to że zastosowanie stężenia kwasu powyżej pewnej optymalnej wartości wpływa niekorzystnie na przebieg reakcji. Jednocześnie należy podkreślić, że optymalny skład mieszaniny wody i rozpuszczalnika organicznego może być inny dla różnych rozpuszczalników. Przykładowo reakcje aldehydu **380** i dipirometanu **383** (Reakcje 6 i 11, Tabela 17) przy stosunku tetrahydrofuranu i wody 2:1 oraz stężeniu kwasu solnego większym niż w próbach syntezy porfiryny **390**, lecz około dwukrotnie mniejszym niż w wyżej omówionych reakcjach 7 i 8, pozwoliły otrzymać pożądaną porfirynę z wydajnością odpowiednio 38% i 33%, podczas gdy taki sam stosunek metanolu do wody w próbie syntezy porfiryny **390** okazał się niewystarczający. Eksperymenty te jednocześnie sugerują, że niewielki nadmiar dipirometanu może mieć korzystny wpływ na wynik reakcji.

Ostatnie dwie porfiryny (związki **403** i **405**) to typowe *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porfiryny zawierające cztery ugrupowania fenylowe przyłączone do pierścienia w pozycjach *mezo*, przy czym porfiryna **405** została otrzymana z 5-(4-metylofenylo)dipirometanu (**404**), a porfiryna **403** z 5-mezytylodipirometanu (**386**), co ma bezpośrednie przełożenie na rozmiar *scramblingu*. Otóż, dodatkowe grupy metylowe w pozycjach 2 i 6 pierścienia fenylowego w 5-mezytylodipirometanie indukują zawadę steryczną, która skutecznie obniża szybkość reakcji rozpadu wiązania C-C pomiędzy węglem C5 a pirolowym atomem węgla. Pozwala to na zastosowanie w dotychczas opracowanych procedurach bardziej drastycznych warunków kondensacji, tj. znacznie większego stężenia kwasu. We wstępnych próbach skupiałam się jednak na sprawdzeniu wpływu stosunku rozpuszczalnika organicznego do wody na wynik reakcji, natomiast stężenie kwasu było identyczne jak w przypadku syntezy porfiryny **402** z dipirometanu bez zawady przestrzennej. Również i w tym przypadku zmiana proporcji rozpuszczalnik organiczny/woda z 3:1 do 4:1 wpłynęła korzystnie na wynik reakcji, chociaż dalszemu wzrostowi tego stosunku nie towarzyszył wzrost wydajności (Reakcje 13, 14 i 15, Tabela 17). Porfiryny **403** i **405** w przeprowadzonych próbach otrzymałam ze stosunkowo niską wydajnością rzędu 3-10% w zależności od warunków, mimo korzystnie umiejscowionych grup funkcyjnych, tj. elektronodonorowych w cząsteczkach dipirometanów oraz elektronoakceptorowych w cząsteczkach aldehydów. Synteza tych porfiryn wymaga zatem odrębnych badań, w których zostanie wzięta pod uwagę specyficzna reaktywność

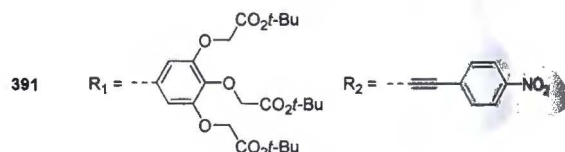
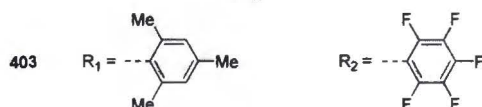
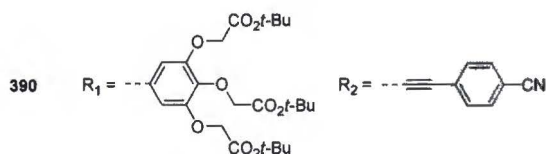


bloków budulcowych, a także rozpuszczalność substratów, produktów oraz związków pośrednich, która ze względu na brak wiązań potrójnych jest zupełnie inna niż w przypadku odpowiednich dietyloporfiryń.

**Tabela 17. Synteza porfiryń w układzie woda/rozpuszczalnik organiczny - wstępne eksperymenty**



Porfiryńa



Lp.	Produkt	n ald [mmol]	n DPM [mmol]	Rozp. org./obj. [ml]	Woda [ml]	Stosunek obj. rozp./woda	Kwas solny obj. [ml]/n HCl. [mmol]	Czas reakcji [h]	Wydajność (%)
1	402	0,2	0,2	MeOH/15	15	1:1	0,5/5,8	1	śladowe ilości
2	402	0,2	0,2	MeOH/14	7	2:1	0,5/5,8	1	< 1
3	402	0,2	0,2	MeOH/15	5	3:1	0,5/5,8	1	< 1
4	390	0,2	0,2	MeOH/14	7	2:1	0,5/5,8	1	mała ilość
5	390	0,2	0,2	MeOH/15	5	3:1	0,5/5,8	1	20
6	391	0,17	0,20	THF/14	7	2:1	0,8/9,3	4	38
7 <sup>a</sup>	391	0,17	0,20	THF/10	10	1:1	1,5/17,4	3	śladowe

									ilości
8 <sup>a</sup>	391	0,17	0,20	THF/14	7	2:1	1,5/17,4	3	mała ilość
9	391	0,2	0,2	THF/14	7	2:1	0,8/9,3	4	duża ilość, ale związek osadził się na Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
10	391	0,2	0,2	THF/10	5	2:1	1,0/11,6	4	duża ilość, ale związek osadził się na Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
11	391	0,2	0,2	THF/14	7	2:1	0,8/9,3	4	33
12	403	0,4	0,4	MeOH/30	10	3:1	1,0/11,6	1	10
13	405	0,4	0,4	MeOH/30	10	3:1	1,0/11,6	4	3
14	405	0,4	0,4	MeOH/32	8	4:1	1,0/11,6	4	7
15	405	0,4	0,4	MeOH/36	4	9:1	1,0/11,6	4	7

<sup>a</sup>Jako utleniacz zastosowano *p*-chloranil zamiast DDQ.

Wyniki uzyskane z badań nad syntezą fenyloetyloporfiryn wskazywały na to, że prowadzenie pierwszego etapu reakcji w mieszaninie wody i rozpuszczalnika organicznego w obecności kwasu Brønsteda o dużym stężeniu pozwala na otrzymanie pożądanej porfiryny z dobrą wydajnością bez towarzyszących jej porfiryńowych produktów ubocznych. W związku z tym układy bazujące na wykorzystaniu wody wydały się być obiecującym rozwiązaniem problemu *scramblingu*. Wstępne ustalenia wymagały jednak dalszej gruntownej optymalizacji różnych parametrów reakcji, w tym rodzaju rozpuszczalnika organicznego mieszającego się z wodą (MeOH, *i*-PrOH, EtOH, MeCN, oraz THF), stosunku ilości wody do rozpuszczalnika organicznego, stężenia reagentów i kwasu oraz czasu reakcji. Do badań wyselekcjonowałam porfirynę **391**, którą otrzymuje się z bloków budulcowych, charakteryzujących się wysoką reaktywnością: aldehydu **380** z grupą nitrową oraz dipirometanu **383**, wyposażonego w grupy polepszające rozpuszczalność. Na potrzeby optymalizacji dopracowałam oczyszczanie porfiryny **391**, które ograniczyłam do jednej chromatografii na żelu krzemionkowym oraz krystalizacji. W przypadku tej porfiryny nie można stosować sączenia przez tlenek glinu,

które zwykle znacznie upraszcza dalsze oczyszczanie, ponieważ zdecydowana większość tego porfirynoidu zostaje zaadsorbowana na sorbencie bez możliwości wymycia go za pomocą żadnego z klasycznych rozpuszczalników organicznych (Reakcje 9 i 10, Tabela 17).

**Tabela 18. Optymalizacja syntezy porfiryny 391 w układzie woda/roztwór organiczny**

Lp.	n ald [mmol]	n DPM [mmol]	Rozp. org./obj. [ml]	Woda [ml]	Stosunek obj. rozp./woda	Kwas solny obj. [ml]/n HCl [mmol]	Czas reakcji [h]	Wydajność (%) <sup>a</sup>
1	0,2	0,2	MeOH/14	7	2:1	0,8/9,3	3	5
2	0,2	0,2	<i>i</i> -PrOH/14	7	2:1	0,8/9,3		10
3	0,2	0,2	MeCN/14	7	2:1	0,8/9,3	3	16
4	0,2	0,2	MeCN/10	5	2:1	0,4/4,6	3	12
5	0,2	0,2	THF/14	7	2:1	1,2/13,9	3	14
6	0,2	0,2	THF/14	7	2:1	2,4/27,9	3	9
7	0,2	0,2	THF/14	7	2:1	3,2/37,2	3	8
<b>8</b>	<b>0,2</b>	<b>0,2</b>	<b>THF/10</b>	<b>5</b>	<b>2:1</b>	<b>0,2/2,3</b>	<b>3</b>	<b>25</b>
9	0,2	0,2	THF/10	5	2:1	0,25/2,9	3	20
10	0,2	0,2	THF/10	5	2:1	0,3/3,5	3	20
11	0,2	0,2	THF/10	5	2:1	0,35/4,1	3	21
12	0,2	0,2	THF/10	5	2:1	0,4/4,6	3	18
13	0,2	0,2	THF/10	5	2:1	0,57/6,6	3	18
14	0,2	0,2	THF/10	5	2:1	0,86/10,0	3	16
15	0,2	0,2	THF/10	5	2:1	1,0/11,6	3	15
16	0,2	0,2	THF/11,25	3,75	3:1	0,3/3,5	3	21
17	0,2	0,2	THF/12	3	4:1	0,3/3,5	3	24
18	0,2	0,2	THF/15	0	-	0,3/3,5	3	ślady
19	0,2	0,2	THF/12,5	6,25	2:1	0,375/4,4	3	22
20	0,2	0,2	THF/7,5	3,75	2:1	0,175/2,0	3	16
21	0,2	0,2	THF/7,5	3,75	2:1	0,225/2,6	3	22

22	0,2	0,2	THF/7,5	3,75	2:1	0,3/3,5	3	16
23	0,2	0,2	THF/12	3	4:1	0,3/3,5	4,5	17
24	0,2	0,2	THF/14	7	2:1	0,28/3,3	4,5	19
25	0,2	0,2	THF/14	7	2:1	0,8/9,3	4,5	15

<sup>a</sup>Wydajność wyznaczona po chromatografii i krystalizacji.

Przy wyborze rozpuszczalnika organicznego należy wziąć pod uwagę kilka aspektów. Przede wszystkim, wybrany rozpuszczalnik powinien być obojętny w warunkach katalizy kwasowej oraz mieszać się z wodą, aby zapewnić dobry kontakt reagentów z kwasem nieorganicznym rozpuszczonym w wodzie. Ponadto, reagenty powinny charakteryzować się dobrą rozpuszczalnością w danym rozpuszczalniku, tak aby zachowany został odpowiedni stosunek molowy aldehydu do dipirometanu. Rozpuszczalnik powinien również zapewnić odpowiednią rozpuszczalność pirolowych związków pośrednich – prekursorów oczekiwanego porfiryngenu. Jednocześnie, powinien zapewnić wytrącanie się pożądaných produktów, dzięki czemu ograniczone zostanie tworzenie wyższych oligokondensatów.

Początkowo, postanowiłam zbadać reakcję syntezy porfiryny **391** przy użyciu metanolu, który pierwotnie stosowany był w syntezie koroli. Reakcja w układzie metanol/woda przy stosunku objętościowym 2:1 pozwoliła otrzymać pożądaný produkt z wydajnością zaledwie 5% (Reakcja, 1, Tabela 18), podczas gdy podobna reakcja w układzie THF/woda 2:1 prowadziła do powstania tego związku z wielokrotnie wyższą wydajnością (Reakcje 6 i 11, Tabela 17). Metanol, który okazał się być korzystny w chemii koroli, miał zatem gorsze właściwości w syntezie porfiryń, z powodu zbyt małej zdolności do rozpuszczania oligopirolowych związków pośrednich. Przepuszczalnie zwiększenie udziału tego rozpuszczalnika prowadziłoby do wzrostu wydajności otrzymywania porfiryny **391**, analogicznie do syntezy porfiryny **390**, jednak w toku dalszych badań postanowiłam sprawdzić inne rozpuszczalniki mieszające się z wodą. Uznałam, że w porównaniu do metanolu, acetonitryl (stosowany w metodzie z eteratem trifluorku boru przedstawionej w podrozdziale 3.4.2) lub inne alkohole, ale o dłuższych łańcuchach, takie jak *i*-PrOH, mogą wykazywać lepsze właściwości. Zgodnie z oczekiwaniami zamiana metanolu na izopropanol okazała się korzystna – prowadziła do dwukrotnego zwiększenia wydajności (Reakcja 2, Tabela 18). Dalszy wzrost odnotowałam, gdy alkohol zastąpiłam acetonitrylem (16%, Reakcja 3, Tabela 18), jednak

zmniejszenie rozcieńczenia, przy jednoczesnym zmniejszeniu stężenia kwasu prowadziło do obniżenia wydajności (Reakcja 4, Tabela 18). Wyniki uzyskane dla reakcji prowadzonych w układzie metanol/woda i acetonitryl/woda były znacznie niższe w porównaniu do reakcji z udziałem tetrahydrofuranu, który znany jest z tego, że skutecznie rozpuszcza większość porfiryn. Dlatego też dalszą optymalizację prowadziłam, stosując wyłącznie układ tetrahydrofuran/woda. Przeprowadzone eksperymenty jednoznacznie wskazują, że zbyt duże stężenie kwasu jest niekorzystne i zawsze prowadzi do obniżenia wydajności. Widoczne jest to wyraźnie w serii reakcji prowadzonych w układzie THF/woda (2:1) w obecności kwasu solnego o stopniowo zwiększającym się stężeniu (Reakcje 24, 25 oraz 5-7, Tabela 18, przy czym czas dwóch pierwszych był o 1,5 h dłuższy), a także serii reakcji prowadzonych w mniejszym rozcieńczeniu, ale przy tym samym stosunku rozpuszczalnika organicznego do wody (Reakcje 8-15, Tabela 18). Podobnie sytuacja przedstawia się w przypadku reakcji prowadzonych przy jeszcze mniejszym rozcieńczeniu (Reakcje 20-22, Tabela 18). Stężenie kwasu, które gwarantuje otrzymanie porfiryny **391** z zadowalającą wydajnością jest znacznie niższe niż optymalne stężenie ustalone dla syntezy *trans*-A<sub>2</sub>B-koroli. Na podstawie tych wyników można również stwierdzić, że nie tylko stężenie kwasu ma duże znaczenie, ale również inne parametry, takie jak stężenie substratów oraz stosunek molowy HCl do substratów. Ponadto, parametry te współzależą od siebie, co tym bardziej utrudnia wyznaczenie optymalnych warunków. Przykładowo w serii reakcji 20-22 najlepszy rezultat (choć gorszy niż dla reakcji 8) uzyskałam, stosując większy nadmiar kwasu i jednocześnie dużo większe stężenie kwasu (reakcja 21) niż w serii reakcji 8-15 (reakcja 8) prowadzonej w większym rozcieńczeniu. Z kolei w reakcji 19 prowadzonej w jeszcze większym rozcieńczeniu zastosowanie identycznego stężenia kwasu jak w reakcji 10 i tym samym większego nadmiaru kwasu w stosunku do substratów, prowadziło do otrzymania związku **391** z nieco wyższą wydajnością niż w reakcji 10.

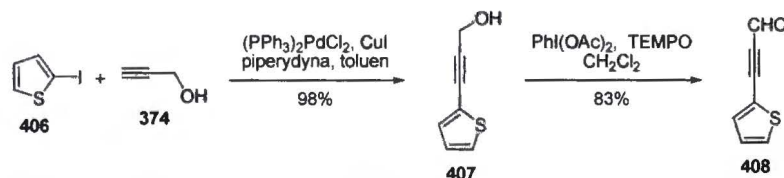
Istotny wpływ na przebieg reakcji, jak ustaliłam we wstępnych próbach, ma również skład medium reakcyjnego. Stopniowy wzrost udziału tetrahydrofuranu z 33% do 80% (Reakcje 10, 16 i 17, Tabela 18) powodował systematyczny, choć nieznaczny wzrost wydajności. Przeprowadziłam również kontrolny eksperyment w samym tetrahydrofuranie (Reakcja 18, Tabela 18). Kondensacja aldehydu **380** z dipirometanem **383** w tym rozpuszczalniku z udziałem kwasu solnego prowadziła do powstania jedynie śladowych ilości porfiryny **391**, a pożądanemu związkowi towarzyszyła znaczna ilość

niezidentyfikowanych produktów polimerycznych. Wynik tej reakcji uzasadniał konieczność stosowania znaczącej ilości wody w tej metodzie.

Kolejnym parametrem, który zamierzałam zbadać, był czas pierwszego etapu, tj. kondensacji. Wydłużenie reakcji z 3 godzin do 4,5 powodowało obniżenie wydajności (Reakcje 17 i 23, Tabela 18). Należy jednak zaznaczyć, że czas prowadzenia pierwszego etapu nie może być zbyt krótki, zwłaszcza w przypadku mniej reaktywnych substratów.

W oparciu o przeprowadzone eksperymenty i ogólne spostrzeżenia wytypowałam warunki prowadzenia kondensacji, które pozwoliły otrzymać porfiryne **391** z najlepszą wydajnością (Reakcja 8): [aldehyd] = 13 mM, [dipirometan] = 13 mM, [HCl] = 0,15 M,  $V_{\text{THF}}/V_{\text{H}_2\text{O}} = 2:1$ ,  $t = 3$  h. Przy wyborze nie brałam pod uwagę eksperymentów przeprowadzonych w ramach wstępnych badań, ponieważ różniły się one sposobem wydzielania porfiryny, a podana wydajność dotyczyła związku po oczyszczeniu metodą chromatografii kolumnowej.

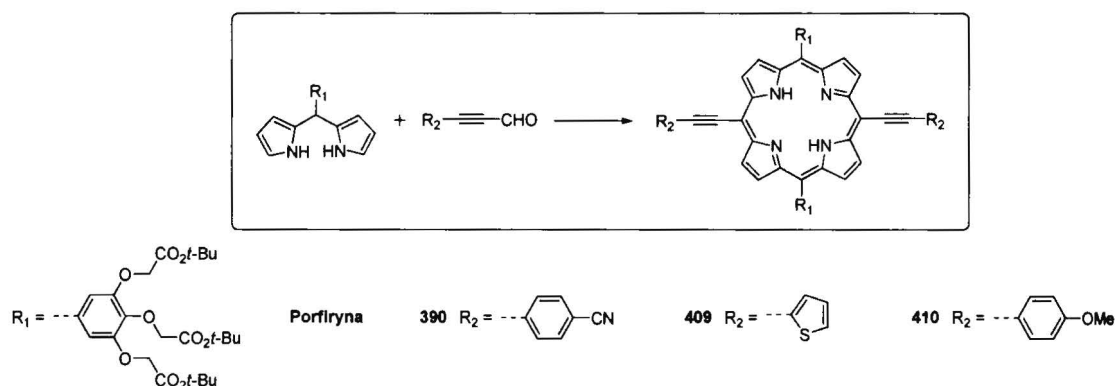
W wyselekcjonowanych warunkach przeprowadziłam kondensację dipirometanu **383** z dwoma wybranymi partnerami: aldehydem **378** posiadającym aktywującą grupę cyjanową oraz aldehydem tiofenopropargilowym **408** (Tabela 19). Ostatni związek został otrzymany w dwuetapowej syntezie obejmującej sprzężanie Sonogashiry 2-jodotiofenu **406** z alkoholem propargilowym oraz utlenianie alkoholu **407** do aldehydu w warunkach opisanych uprzednio dla podstawionych fenylopropynali (Schemat 87).



Schemat 87

Reakcję dipirometanu **383** z aldehydem (4-metoksyfenylo)propargilowym (**379**) prowadziłam w warunkach sprawdzonych w toku badań wstępnych dla porfiryny **391** (Reakcja 11, Tabela 17), przy czym czas pierwszego etapu skróciłam do 3 h. W tym przypadku zdecydowałam się zastosować większe stężenie kwasu niż w reakcjach ze związkami **378** i **408**, ponieważ aldehyd posiadał dezaktywującą grupę metoksylovą. Otrzymane wyniki umieściłam w Tabeli 19.

Tabela 19. Wyniki reakcji w układzie woda/THF dla wybranych reagentów



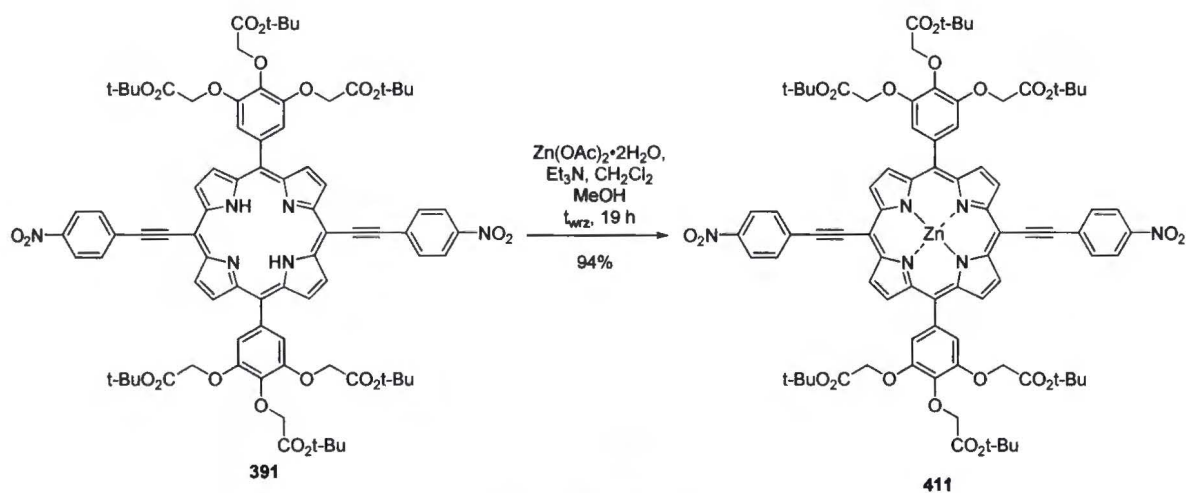
Lp.	Produkt	n ald [mmol]	n DPM [mmol]	Rozp. org./obj. [ml]	Woda [ml]	Stosunek obj. rozp./woda	Kwas solny obj. [ml]/n HCl. [mmol]	Czas reakcji [h]	Wydajność (%) <sup>a</sup>
1	<b>390</b>	0,2	0,2	THF/10	5	2:1	0,2/2,3	3	10
2	<b>409</b>	0,4	0,4	THF/20	10	2:1	0,4/4,6	3	9
3	<b>410</b>	0,4	0,4	THF/28	14	2:1	1,6/18,6	3	14

<sup>a</sup>Wydajność wyznaczona po chromatografii i krystalizacji.

Najlepszy wynik uzyskałam w reakcji dipirometanu **383** z propynalem **379**, pomimo iż związek ten charakteryzuje się najmniejszą reaktywnością spośród wybranych trzech aldehydów. Ten rezultat mógł być konsekwencją zarówno wzrostu stężenia kwasu solnego, jak również zwiększenia rozcieńczenia. Być może prowadzenie syntezy porfiryn **390** i **409** przy mniejszym stężeniu reagentów prowadziłoby do osiągnięcia lepszych efektów. W serii reakcji syntezy porfiryryny **391** w rozcieńczeniu identycznym jak w reakcji aldehydu **379** z dipirometanem **383** również odnotowałam bardzo dobry wynik – 19% po krystalizacji (Reakcja 24, Tabela 18), ale przy mniejszym stężeniu kwasu, co mogło wynikać z dużo większej reaktywności aldehydu **380**. Wydajność reakcji otrzymywania porfiryryny **390** w wybranych warunkach jest niższa niż w metodzie syntezy tego związku w acetonitrylu w obecności eteratu trifluorku boru jako katalizatora, jak również niższa niż uzyskana we wstępnych próbach w metanolu. Godnym podkreślenia

jest jednak fakt, że w żadnym przypadku syntezy *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porfiryn (Tabele 17, 18 i 19), bez względu na stężenie kwasu, rozcieńczenie, rodzaj rozpuszczalnika organicznego, skład medium reakcyjnego czy czas reakcji, nie zaobserwowałam tworzenia porfiryńowych produktów przegrupowania pierścienia, co jest istotną przewagą w stosunku do metod opracowanych do tej pory. Tym samym metoda ta eliminuje najpoważniejszy problem w syntezie *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porfiryn metodą kondensacji [2+2], jaką jest *scrambling*. Prowadzi to do znacznego uproszczenia chromatografii, nie tylko z powodu braku konieczności usuwania *cis*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porfiryn, ale również dzięki ograniczeniu tworzenia innych oligokondensatów, czyniąc te porfiryny bardziej dostępne. Ponadto, zebrane dane wskazują na to, że poprzez dokładną kontrolę rozpuszczalności reagentów i związków pośrednich w środowisku reakcji, a także optymalizację innych parametrów, możliwe jest sterowanie reakcją kondensacji w kierunku otrzymywania pożądanej *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-diaryloetynyloporfiryny.

Dla otrzymanej serii *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-bis(aryloetynylo)porfiryn przeprowadziłam pomiary absorpcji jednofotonowej, natomiast absorpcja dwufotonowa została zmierzona w laboratorium prof. Aleksandra Rebane (Montana State University, Stany Zjednoczone). W celu określenia, jaki wpływ na wielkość przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową  $\sigma^{(2)}$  wywiera atom cynku, przeprowadziłam reakcję wolnej zasady porfiryny **391** z octanem cynku, otrzymując kompleks **411** (Schemat 88). Wprowadzenie tego metalu do luki jest nie tylko znacznie prostsze niż atomu żelaza, ale również utworzony kompleks, w odróżnieniu od porfiryn posiadających w luce atom żelaza(III) czy manganu(III), jest diamagnetyczny. Ponadto, porfiryny cynkowe charakteryzują się długim czasem życia w stanach wzbudzonych.



Schemat 88



Uzyskane wyniki zostaną omówione w podrozdziale 3.15.

Przeprowadzono również pomiary DSC wybranych *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porfiryn. Otrzymane dane zebrałam w Tabeli 20

**Tabela 20. Wyniki pomiarów metodą DSC dla porfiry 390-399**

Związek	Przejście	Temperatura [°C]		$\Delta H$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	Uwagi
		ETPP <sup>a</sup>	Maksimum		
390	Kr <sup>b</sup> (I)→Kr(II)	200,5	210,5	304,6	W temperaturze 280 °C związek jest kryształem, do fazy izotropowej topi się powyżej tej temperatury
	Kr(II)→Kr(III)	240,1	245,1	20,3	
391	Kr→Izo <sup>c</sup>	<b>200,7</b>		282,2	brak przejść fazowych podczas chłodzenia
392	brak przejść fazowych podczas ogrzewania od -90 do 200 °C				
393	Kr(I)→Kr(II)	87,4	122	23,9	
	Kr(II)→Izo	<b>230,6</b>	240	1,0	
394	Nie wykryto przejść fazowych poniżej 350 °C, zarówno podczas obserwacji pod mikroskopem, jak i na krzywych DSC				
396	Kr(I)→Izo	<b>198,1</b>	199,6	68,6	brak przejść fazowych podczas chłodzenia
397	Kr(I)→Kr(II)	56,2		11,4	brak przejść fazowych podczas chłodzenia, do -50 °C związek pozostaje cieczą
	Kr(II)→Kr(III)	143,3		17,8	
	Kr(III)→Izo	<b>158,2</b>		51,1	
398	pierwsze ogrzewanie: Kr(I)→Kr(II)		pierwsze ogrzewanie: 86,2	pierwsze ogrzewanie: 7,1	związek topi się z rozkładem
	Kr(II)→Kr(III)		109,5	50,3	

	drugie ogrzewanie:	drugie ogrzewanie:	drugie ogrzewanie:	
	Kr(IV)→Kr(V)	20,2	24,6	
	Kr(V)→Izo	<b>252,5</b>	13,0	
<b>399</b>	Kr(I)→Kr(II)	75,6	68,1	brak przejść przy chłodzeniu
	Kr(II)→Izo	<b>231,2</b>	39,7	

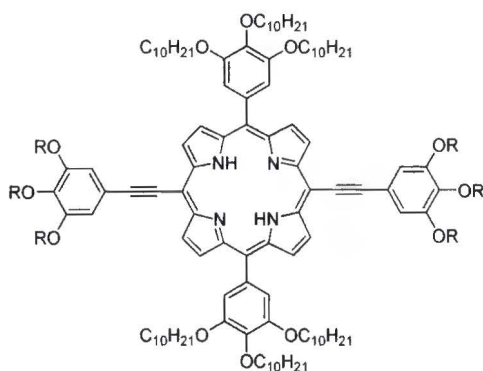
<sup>a</sup>Ekstrapolowana temperatura początku przemiany. <sup>b</sup>Kryształ <sup>c</sup>Ciecz izotropowa.

Wskazują one na to, że wprowadzenie grupy nitrowej jest bardziej korzystne niż grupy cyjanowej. Grupa ta jest nie tylko silniejszym akceptorem, lecz również temperatura topnienia związków z tym podstawnikiem jest niższa niż odpowiednich porfiryn z grupą cyjanową. Widoczne jest to na przykładzie dwóch par podobnych związków: porfiryn **390** i **391** oraz **398** i **399**. Związek **391** ulega przemianie do cieczy izotropowej w temperaturze 201 °C, podczas gdy podobny związek z grupą cyjanową (porfiryna **390**) w temperaturze 280 °C nadal pozostaje ciałem stałym. Z kolei temperatura topnienia porfiryny **399** z grupą nitrową jest o 21 °C niższa niż jej odpowiednika z grupą cyjanową. Co ciekawe, zamiana łańcuchów (*tert*-butoksykarbonylo)metyloksylowych na decyloksylowe nie przyczyniła się do obniżenia temperatury topnienia, jak można by się spodziewać, biorąc pod uwagę temperaturę topnienia A<sub>4</sub>-porfiryn **339** i **351**. W przypadku tych ostatnich temperatura przemiany fazowej związku z dwunastoma łańcuchami decyloksylowymi była o przeszło 200 °C niższa niż związku z grupami estrowymi. Najniższą temperaturę izotropizacji w przedstawionej serii *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porfiryn odnotowałam dla związków z dwoma łańcuchami oktadecyloksylowymi **396** i **397**, przy czym temperatura topnienia porfiryny **397** jest o 40 °C niższa niż porfiryny posiadającej dodatkowo grupy cyjanowe we fragmentach aryloetylowych i wynosi ok. 158 °C. Wprowadzenie grup akceptorowych do cząsteczki porfiryny jest jednak kluczowe, aby otrzymać związki o pożądanych właściwościach fotofizycznych (jak to zostanie zaprezentowane w podrozdziale 3.15), mimo że przyczyniają się one do podniesienia temperatury topnienia. Dodatkowym parametrem, który należy wziąć pod uwagę jest rozpuszczalność. Zgodnie z oczekiwaniami ten parametr uległ pogorszeniu w stosunku do wcześniej otrzymanych aryloporfiryn **355-362** po umieszczeniu dodatkowych wiązań potrójnych między rdzeniem a dwoma pierścieniami fenyłowymi. Dlatego też tak istotne jest wyposażenie

porfiryny w grupy polepszające rozpuszczalność. Istotne znaczenie ma też rodzaj podstawnika w jednostkach fenyloetynylowych. Przykładowo porfiryne **394** z grupą metoksyową charakteryzuje się nieporównywalnie większą rozpuszczalnością niż związek **393** z płaską grupą cyjanową. Świadczy o tym chociażby fakt, że aby uzyskać dobrej jakości widmo  $^1\text{H}$  NMR związku **393** należało do chloroformu dodać kwas trifluorooctowy.

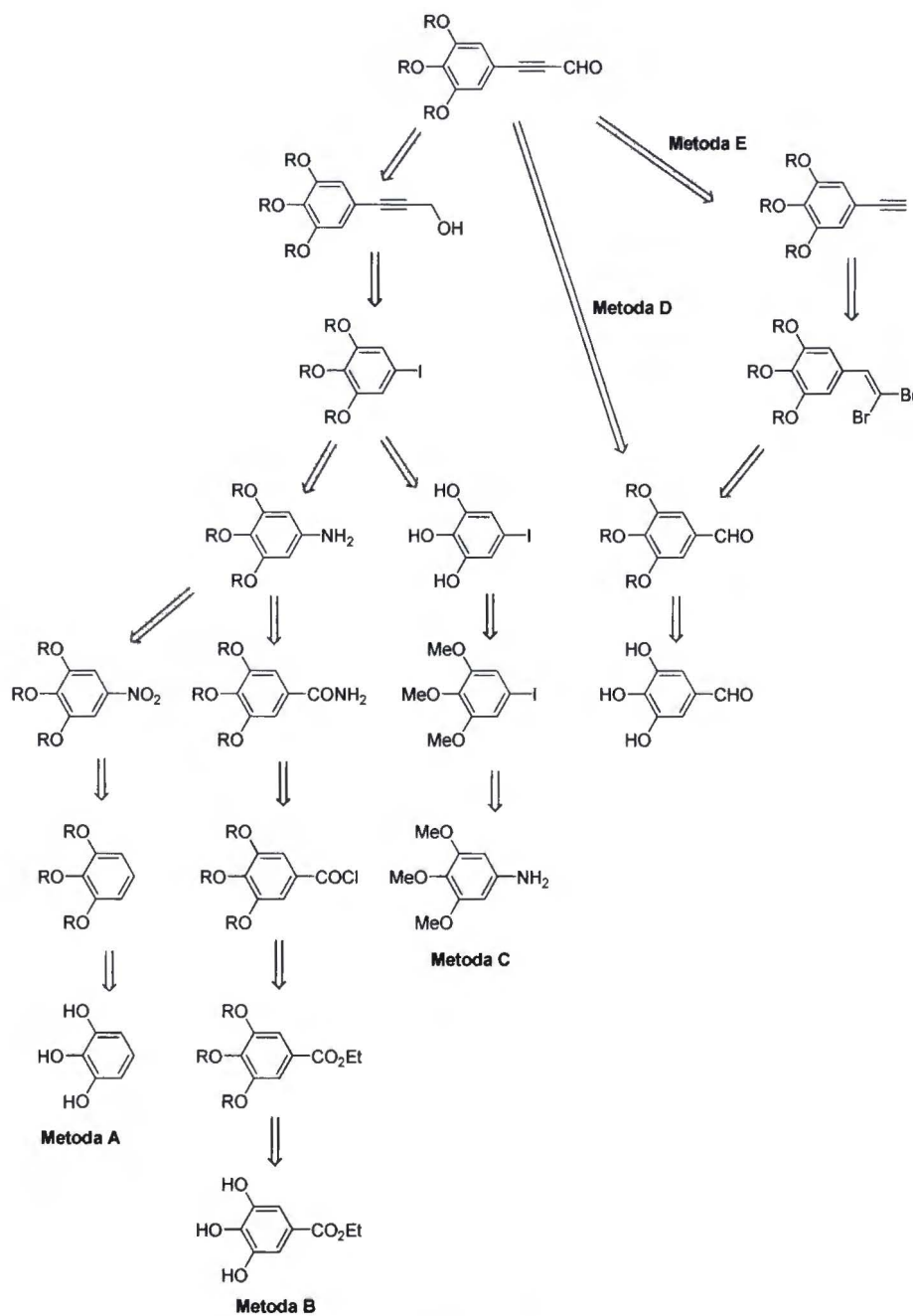
### 3.7. Synteza *trans*- $A_2B_2$ -fenyloetynyloporfiryn posiadających grupy alkilowe i glikolowe. Badania strukturalne otrzymanych związków

Badania DSC przeprowadzone na serii *trans*- $A_2B_2$ -porfiryn pokazały, że związki zawierające proste podstawniki fenyloetynylowe, np. (4-cyjanofenylo)etynylowe, charakteryzują się stosunkowo wysoką temperaturą topnienia i niezbyt zadowalającą rozpuszczalnością. W związku z tym dalsze prace prowadziłam nad rozbudową chromoforu z uwzględnieniem motywów strukturalnych polepszających rozpuszczalność i/lub obniżających temperaturę topnienia. Zaprojektowałam serię związków o ogólnej strukturze przedstawionej na Rys. 13, zawierającej dwie grupy tris(decyloksy)fenylove oraz dwie [tris(alkoksy)fenylo]etynylowe.



**Rys. 13**

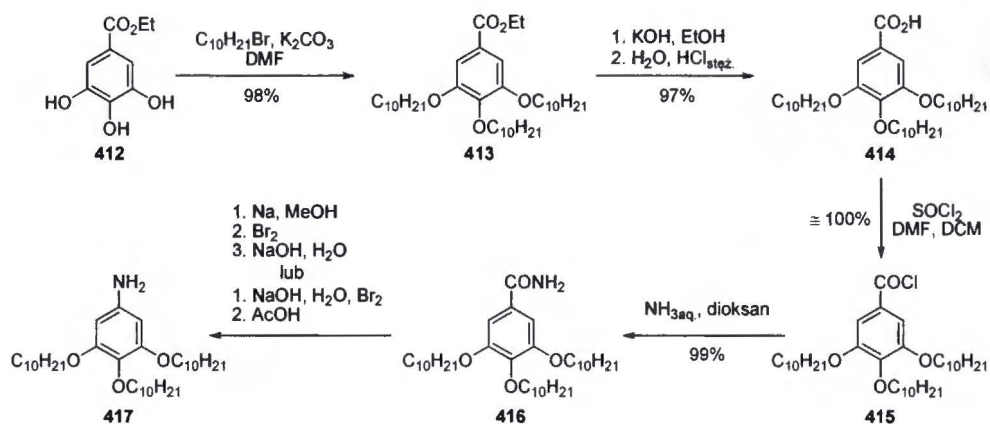
Początkowo porfiryny te zamierzałam otrzymać drogą kondensacji [2+2] dipirometanu **384** i odpowiedniego [tris(alkoksy)fenylo]propynalu. Analiza retrosyntetyczna tego związku wskazuje na kilka możliwych strategii syntezy, które przedstawiłam na Schemacie 89.



Schemat 89

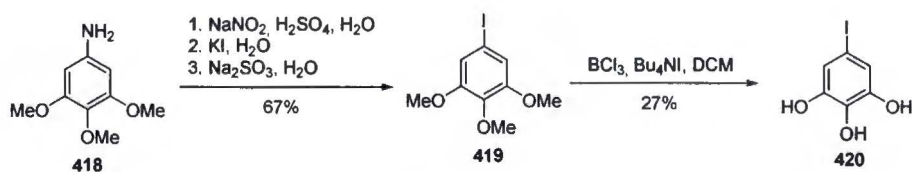
Wygodną metodą syntezy pochodnej aldehydu propargilowego wydaje się synteza z wykorzystaniem galusanu etylu (metoda B), chociaż wadą tej metody jest niewątpliwie duża liczba etapów. Handlowo dostępny galusan **412** poddałam reakcji Williamsona z bromkiem decylu, otrzymując eter **413** (Schemat 90). Następca hydrolyza grupy estrowej<sup>361</sup> prowadziła do kwasu **414**, który w reakcji z chlorkiem tionylu przekształciłam w chlorek kwasowy **415**.<sup>362</sup> Ten z kolei pod wpływem wodnego roztworu amoniaku ulegał konwersji w amid **416**.<sup>363</sup> Problemy napotkałam na etapie przegrupowania Hofmanna. Reakcję tę próbowałam przeprowadzić w różnych warunkach,<sup>364,365</sup> jednak

bezsukutecznie. Widmo  $^1\text{H}$  NMR wydzielonego przez mnie związku nie potwierdziło założonej struktury.



Schemat 90

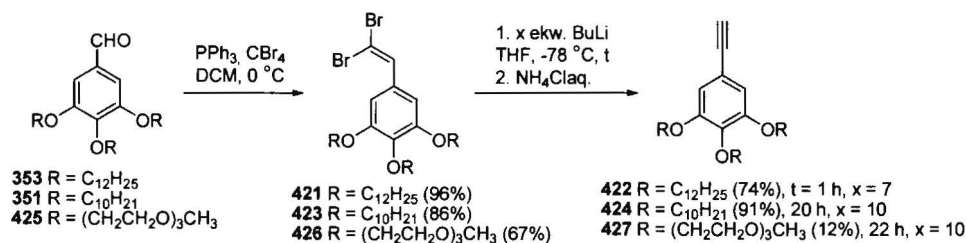
Wobec tych trudności zdecydowałam się przetestować inny sposób syntezy docelowego aldehydu propargilowego, wychodząc z 3,4,5-trimetoksyaniliny (**418**) (metoda C). W reakcji substytucji nukleofilowej wygenerowanego związku diazoniowego z jodkiem potasu otrzymałam trimetoksyjodobenzen **419** (Schemat 91).<sup>366</sup> Wadą tej metody jest z kolei niska wydajność następnego etapu polegającego na odbezpieczeniu trzech grup hydroksylowych. Adaptując warunki opracowane w firmie Pfizer<sup>367</sup> związek **420** otrzymałam z zaledwie 27%-ową wydajnością. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi nieco lepszy wyniki można uzyskać, gdy do odbezpieczenia zostanie użyty tribromek boru, jednak i w tym przypadku jest on niezadowolający (53%).<sup>366</sup>



Schemat 91

Ostatecznie zrezygnowałam z kontynuowania tej syntezy, gdyż dużo korzystniejszą metodą okazała się synteza [tris(alkoksy)fenylo]propynalu poprzez reakcję Coreya-Fuchsa, którą realizowałam równolegle (metoda E). Mając do dyspozycji aldehyd **353** przeprowadziłam reakcję z tryfenylofosfiną i tetrabromometanem,<sup>368</sup> otrzymując z bardzo dobrą wydajnością związek **421**. Następcza eliminacja<sup>368</sup> prowadziła do alkinu **422**. Postęp reakcji monitorowałam za pomocą chromatografii cienkowarstwowej. Mimo że płytka TLC wskazywała na pełną konwersję, każdorazowo wydzielałam produkt zanieczyszczony pewną ilością substratu, którego oddzielenie od alkinu **422** wymagało

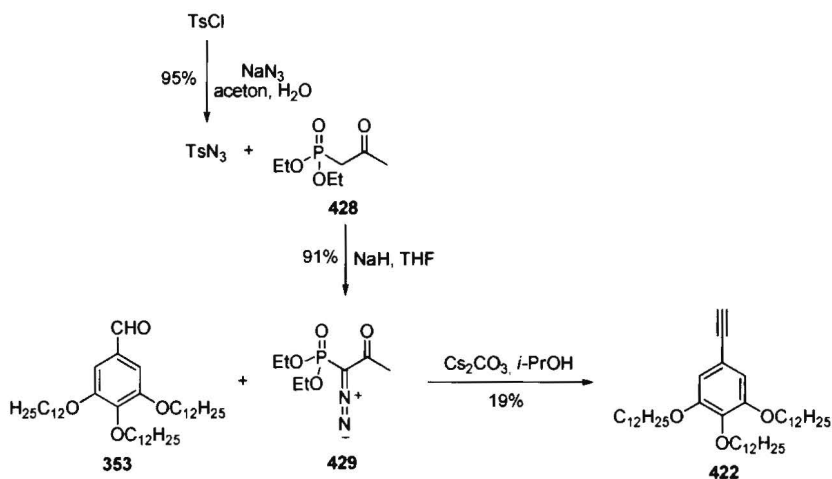
zmudnej chromatografii i stosowania dużych ilości żelu krzemionkowego, ponieważ oba związki charakteryzowały się zbliżonymi wartościami współczynników retencji. Zastąpienie *n*-butylolitu *tert*-butanolanem litu nie przyniosło oczekiwanych rezultatów. W porównaniu z reakcją z *n*-BuLi stopień konwersji okazał się być jeszcze niższy. Ostatecznie etap ten zoptymalizowałam na przykładzie reakcji styrenu **423**, otrzymanego z aldehydu **351**. Zastosowanie większego nadmiaru butylolitu i znaczne wydłużenie czasu reakcji pozwoliło otrzymać związek **424** bez towarzyszącej mu dibromoolefiny **423**.



### Schemat 92

Znacznie niższą wydajność tej dwuetapowej syntezy uzyskałam, gdy grupy alkilowe zastąpiłam łańcuchami glikolowymi. Może to być spowodowane mniejszą stabilnością tych związków.

Atrakcyjną perspektywą wydaje się być synteza pożądanego alkinu bezpośrednio z aldehydu. Można to zrealizować za pomocą diazometylofosfonianów dialkilu. Związki tego typu po zdeprotonowaniu ulegają reakcji typu Hornera-Wadswortha-Emmonsa z aldehydem z wytworzeniem niestabilnego diazoalkenu. Związek ten po termicznej utracie azotu daje karben, który ulega przegrupowaniu 1,2 do alkinu. Po raz pierwszy tego typu reakcję zaobserwowali Seyferth<sup>369</sup> i Gilbert<sup>370</sup> oraz Colvin.<sup>371</sup> Wygodnym wariantem tej reakcji jest zastosowanie 1-diazo-2-oksopropylfosfonianu dietylu (**429**), stabilnego odczynnika, z którego *in situ* zostaje wygenerowany diazometylofosfonian dietylu. Związek **429** otrzymałam w reakcji azydku tosyłu<sup>372</sup> i 2-oksopropylfosfonianu dietylu (**428**)<sup>372</sup> (Schemat 93).

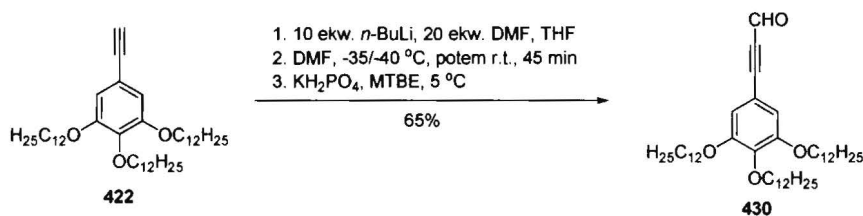


Schemat 93

W warunkach opracowanych przez Bestmanna i współpracowników (MeOH,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ )<sup>373</sup> obserwowałam jedynie śladowe ilości powstałego alkinu. Przyczyną takiego przebiegu reakcji może być niedostateczna rozpuszczalność lipofilowego aldehydu **353** w metanolu, a także fakt, że związek ten jest aldehydem aromatycznym bogatym w elektrony. Zgodnie z obserwacjami poczynionymi przez autorów reakcja dla tego typu substratów przebiegała mniej efektywnie.<sup>373,374</sup> Dobrym rozwiązaniem okazało się zastąpienie metanolu izopropanolem. W zmodyfikowanych warunkach przedstawionych w publikacji Ghosha<sup>372</sup> otrzymałam pożądaną produkt z wydajnością 19% (Schemat 93). Należy podkreślić, że reakcja przebiegała bardzo wolno. Aby zwiększyć stopień konwersji, konieczne było zastosowanie większego nadmiaru zasady i fosfonianu, a także znaczne wydłużenie czasu reakcji (ok. 4,5 dnia). W świetle przeprowadzonych eksperymentów wariant syntezy alkinu poprzez reakcję Coreya-Fuchsa jest wyraźnie korzystniejszy.

Kolejny etap polegał na wprowadzeniu grupy formylowej. Spośród wielu możliwych odczynników formylujących, takich jak 2-(*N*-formylo-*N*-metylo)aminopirydyna, *N*-formylopiperydyna, *N*-formylomorfolina, DMF, mrówczan metylu czy acetale dimetyloformamidu, wybrałam początkowo DMF-DMA. W łagodnych warunkach opracowanych przez Kima i współpracowników<sup>375</sup> otrzymałam pożądaną związek z zaledwie 11%-ową wydajnością, przy czym czas reakcji znacznie wydłużyłam (do 48 h) z powodu niewielkiej konwersji wyjściowego alkinu. Zastosowanie większej ilości DMF, który zgodnie z zaproponowanym mechanizmem pełnił jedynie funkcję rozpuszczalnika, wpłynął korzystnie na przebieg reakcji, prowadząc do powstania związku **430** z wydajnością 19%. W dalszym ciągu jednak była

ona wysoce niezadowalająca. W kolejnych eksperymentach zastosowałam inną procedurę, wykorzystującą związki alkilolitowe do generowania anionu acetylenkowego i DMF jako czynnik formylujący. Wadą tej metody jest zwykle addycja kolejnego anionu acetylenkowego do powstałego adduktu z utworzeniem alkoholu drugorzędowego. Rozkład produktów ubocznych komplikuje dodatkowo hydroliza. W wyniku rozpadu produktu pośredniego – adduktu acetylenku litu i DMF zostaje uwolniona wysoce nukleofilowa dietyloamina, która reaguje z aldehydem propargilowym. Rodzaj produktu ubocznego zależy od sposobu hydrolizy.<sup>376</sup> Reakcji następczych z udziałem dietyloaminy udało mi się uniknąć, prowadząc w odpowiedni sposób hydrolizę, polegającą na dodaniu mieszaniny reakcyjnej do dwufazowego roztworu buforu fosforanowego i MTBE schłodzonego do temperatury 5 °C (*reverse quenching method*).<sup>376</sup> Procedurę opartą na tej koncepcji zastosowałam wobec alkinu **422** (Schemat 94).



Schemat 94

Związek **430** wydzieliłam z wydajnością 65%, jednak obok produktu obserwowałam znaczną ilość nieprzereagowanego substratu, pomimo że zastosowałam dziesięciokrotnie większe stężenie zasady i czynnika alkilującego w porównaniu z oryginalną procedurą.<sup>376</sup>

Aby zwiększyć stopień konwersji, postanowiłam:

- 1) zmienić zasadę z *n*-BuLi na *t*-BuLi (5 ekw.); nadmiar DMF: 20 ekw., czas reakcji: 1 h,
- 2) zwiększyć nadmiar *t*-BuLi z 5 ekw. do 15 ekw., zwiększając jednocześnie stężenie DMF do 30 ekw; wydłużyć czas reakcji do 16,5 h
- 3) zwiększyć nadmiar *n*-BuLi z 10 ekw. do 15 ekw, zwiększając jednocześnie stężenie DMF do 30 ekw.; wydłużyć czas reakcji do 16,5 h

Zmiana zasady na *t*-BuLi okazała się niekorzystna. Wydajność reakcji formylowania z udziałem tej zasady nie przekraczała 20% przy konwersji substratu wynoszącej ok. 50%. Podobnie wzrost stężenia *n*-BuLi oraz DMF nie przyniósł spodziewanych rezultatów. Stopień konwersji nie uległ poprawie, w rezultacie czego aldehyd **430** wydzieliłam z wydajnością 64%, odzyskując 25% substratu.

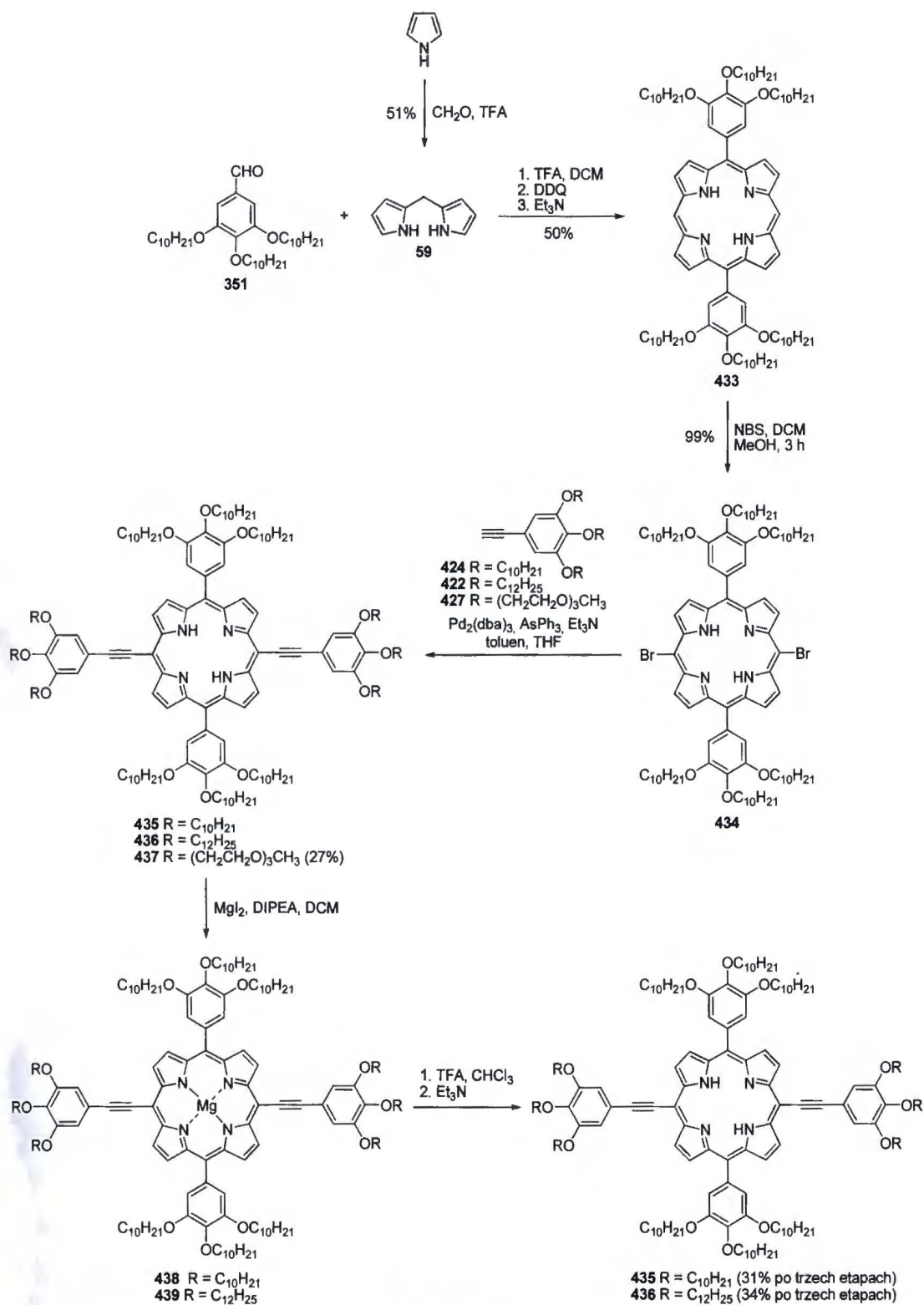
Interesującą strategię syntezy aldehydu [(tris(alkoksy)fenylo]propargilowego przedstawia również metoda A. W pierwszym etapie pirogalol poddałam alkilowaniu za



pomocą bromku decylu, otrzymując eter **431**. Grupę nitrową zamierzałam wprowadzić w reakcji nitrowania na żelu krzemionkowym, jednak w związku z bardzo dobrymi rezultatami uzyskanymi w metodzie E, obejmującej tylko 4 etapy, nie kontynuowałam dalszej syntezy fenylopropynalu metodą A.

Otrzymany aldehyd **430** miałam zamiar poddać kondensacji [2+2] z dipirometanem. Próba syntezy podobnej *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porfiryny – związku **432** - z aldehydu **379** posiadającego jedną grupę metoksyłową i dipirometanu **384** w toluenie w obecności eteratu trifluorku boru jako katalizatora zakończyła się niepowodzeniem. Wydzieliłam jedynie śladowe ilości tego produktu. Wynik ten sugerował, że reakcja dipirometanu **384** z aldehydem posiadającym trzy dezaktywujące grupy alkoksylowe będzie przebiegała podobnie. Dobre rezultaty uzyskałam natomiast, stosując inną strategię syntezy, opartą na reakcji Sonogashiry dibromoporfiryny z (4-metoksyfenylo)etynem.

W świetle tych danych zmieniłam koncepcję syntezy docelowych porfiryn. Dipirometan **59**, otrzymany w katalizowanej kwasem reakcji pirolu z formaldehydem<sup>53</sup> przekształciłam w reakcji kondensacji z aldehydem **351** w *trans*-A<sub>2</sub>-porfirynę **433** (Schemat 95). Związek ten następnie poddałam bromowaniu za pomocą NBS, otrzymując dibromoporfirynę **434**.



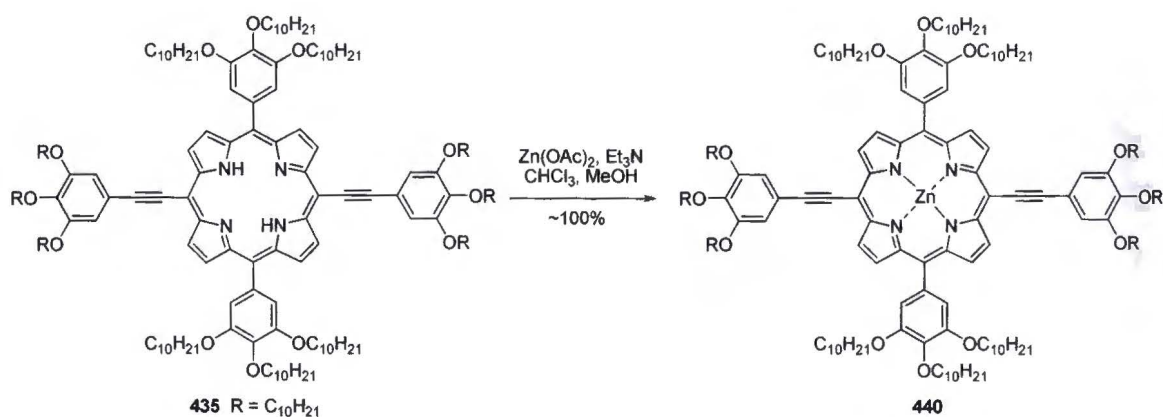
Schemat 95

Porfiryny 435 i 436 otrzymałam, sprzęgając halogenoporfirynę 434 z alkinami 424 i 422 (Schemat 95). Oczyszczenie tych produktów okazało się wyjątkowo uciążliwe. Nieporfiryne zanieczyszczenia charakteryzowały się niemalże identycznym współczynnikiem retencji, w związku z czym próby oddzielenia pożądanych związków

od produktów ubocznych za pomocą chromatografii na żelu krzemionkowym były bezskuteczne. Podobnie oczyszczanie metodą chromatografii wykluczenia sterycznego nie pozwoliło wyizolować porfiryn **435** i **436**. Ostatecznie związki te oczyściłam poprzez „funkcjonalizację”. Wprowadzenie magnezu<sup>377</sup> do luki makrocyklicznej znacznie zmieniło polarność obu porfiryn i pozwoliło łatwo oddzielić nieporfirynoidowe zanieczyszczenia. Usunięcie magnezu z kompleksów **438** i **439** przebiegało w łagodnych warunkach (TFA, CHCl<sub>3</sub>, temperatura pokojowa),<sup>119</sup> prowadząc do związków **435** i **436** z wydajnością odpowiednio 31% i 34% (wydajność po trzech etapach).

Dibromoporfirynę **434** poddałam również reakcji typu Sonogashiry z alkinem **427** posiadającym glikolowe podstawniki. W tym przypadku pożądany związek **437** wydzieliłam z wydajnością 27% bez konieczności przeprowadzania wolnej zasady w kompleks magnezu.

Następnie porfirynę **435** przekształciłam ilościowo w pochodną cynkową **440** (Schemat 96).



**Schemat 96**

Związek ten, jak również wolne zasady **435** i **436** zostały poddane badaniom strukturalnym. Ich wyniki świadczą tym, że wszystkie trzy związki tworzą fazę ciekłokrystaliczną. Ogrzewanie porfiryny **435** pod mikroskopem w świetle spolaryzowanym wykazało, że jest ona dwójłomna. Związek ten ulegał izotropizacji w temperaturze ok. 50 °C (ekstrapolowana temperatura początku przemiany Kr→Izo: 49,5 °C, maksimum: 57,9 °C). Dodatkowo, w termogramie DSC ilustrującym chłodzenie widoczne było przejście fazowe ciecz izotropowa-ciekły kryształ w temperaturze ok. 53 °C. Z kolei związek z podstawnikami dodecyloksylowymi ulega izotropizacji w temperaturze ok. 46 °C (ekstrapolowana temperatura początku przemiany Kr→Izo:

45,5 °C, maksimum: 51,4 °C). Podczas chłodzenia z fazy izotropowej obserwowano ciekłokrystaliczną fazę kolumnową.

Wprowadzenie atomu cynku znacznie podniosło temperaturę izotropizacji. Przypuszczalnie związek ten posiada dwie fazy ciekłokrystaliczne. Tworzy fazę kolumnową, która ulega przemianie w ciecz izotropową w temperaturze 172 °C, przy czym przy ok 150 °C widoczna jest dodatkowa przemiana. Przejście ciecz izotropowa-ciekły kryształ zachodzi natomiast w temperaturze ok. 170 °C.

Badania metodą dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD) pozwoliły zidentyfikować typy komórek elementarnych. Ustalono, że związek **435** tworzy kolumnową fazę ciekłokrystaliczną o sieci jednoskośnie centrowanej ( $a = 31,5 \text{ \AA}$ ,  $b = 60,7 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 93^\circ$ ), podczas gdy porfiryna **436** tworzy fazę o sieci prostokątnej centrowanej ( $a = 57,6 \text{ \AA}$ ,  $b = 25,1 \text{ \AA}$ ). Dla kompleksu **440** zaobserwowano dwie fazy kolumnowe. Wstępne dopasowanie górnej fazy sugeruje sieć prostokątną centrowaną ( $a = 50,9 \text{ \AA}$ ,  $b = 25,7 \text{ \AA}$ ).

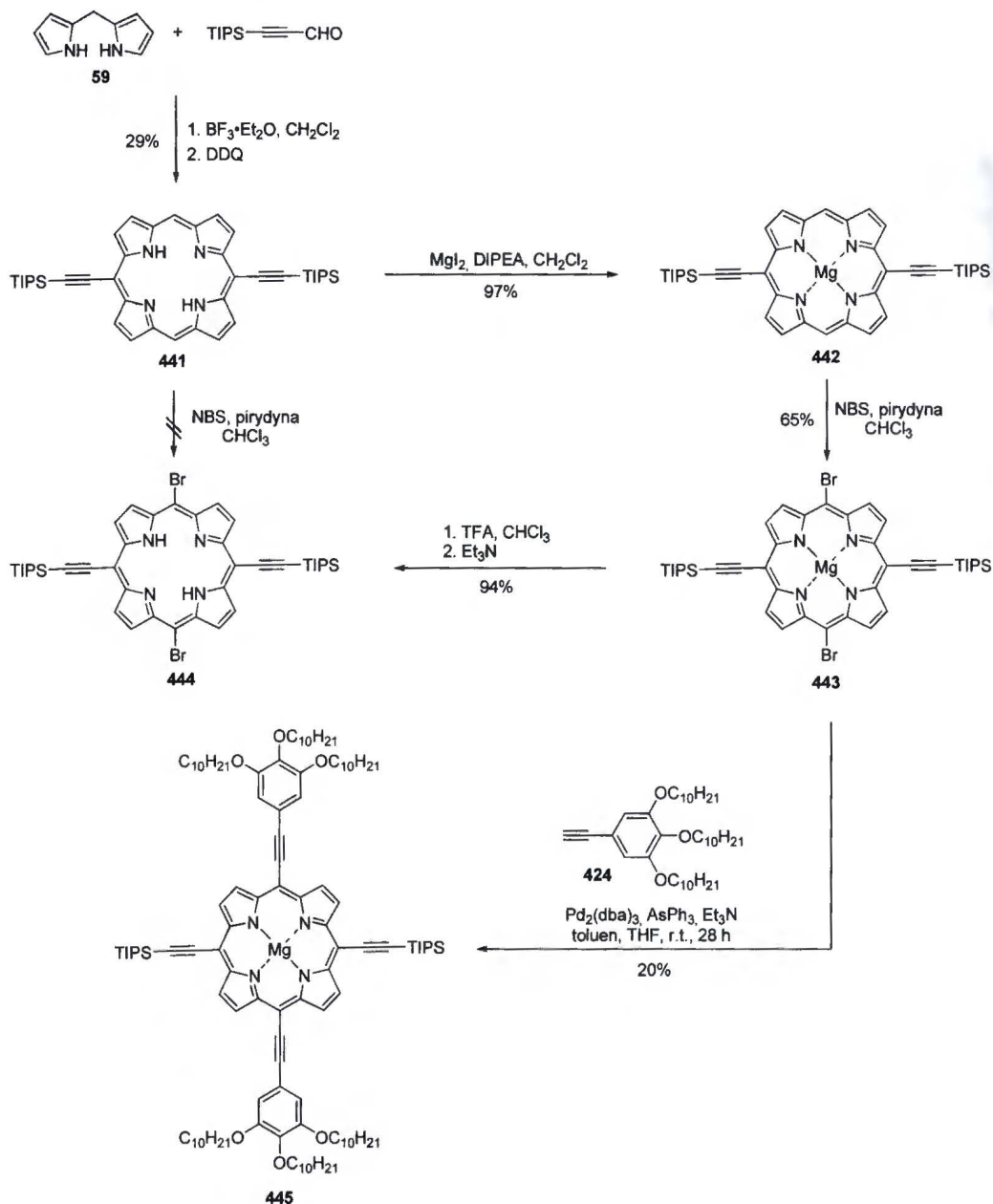
Zebrane dane wskazują na to, że wprowadzenie dwóch wiązań potrójnych C-C do struktury powoduje znaczne zwiększenie temperatury przemiany do cieczy izotropowej. Temperatura izotropizacji bis(fenyletynylo)porfiryny **435** jest o ok. 105 °C wyższa niż temperatura topnienia A<sub>4</sub>-porfiryny **359** posiadającej cztery jednostki alkoksyfenylowe. Ponadto, związek **436** wyposażony w dwa rodzaje łańcuchów alkilowych charakteryzuje się nieco niższą (ok. 4 °C) temperaturą izotropizacji niż jego homolog posiadający tylko łańcuchy decylowe.

### 3.8. Synteza *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-tetrakis(fenyletynylo)porfiryn

W ramach swojej pracy doktorskiej, obok *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-diaryloetynyloporfiryn, zaplanowałam syntezę porfiryn zawierających cztery ugrupowania fenyletynyłowe. To podejście ma na celu otrzymanie porfiryn, których rdzeń będzie leżał w jednej płaszczyźnie z podstawnikami aryłowymi, co w rezultacie pozwoli uzyskać rozszerzony układ sprzężonych wiązań wielokrotnych bez istotnego zwiększenia masy molowej.

W kilkietapowej syntezie przeprowadzonej na dużą skalę otrzymałam związek **444**, który stanowi substrat w reakcji Sonogashiry z pochodnymi acetyleny posiadającymi podstawniki pozwalające na obniżenie temperatury topnienia i zwiększenie rozpuszczalności (Schematy 97 i 98). Ponadto, podstawniki te zmniejszają agregację, która przyczynia się do poszerzenia pasm w widmie absorpcyjnym oraz zmniejszenia

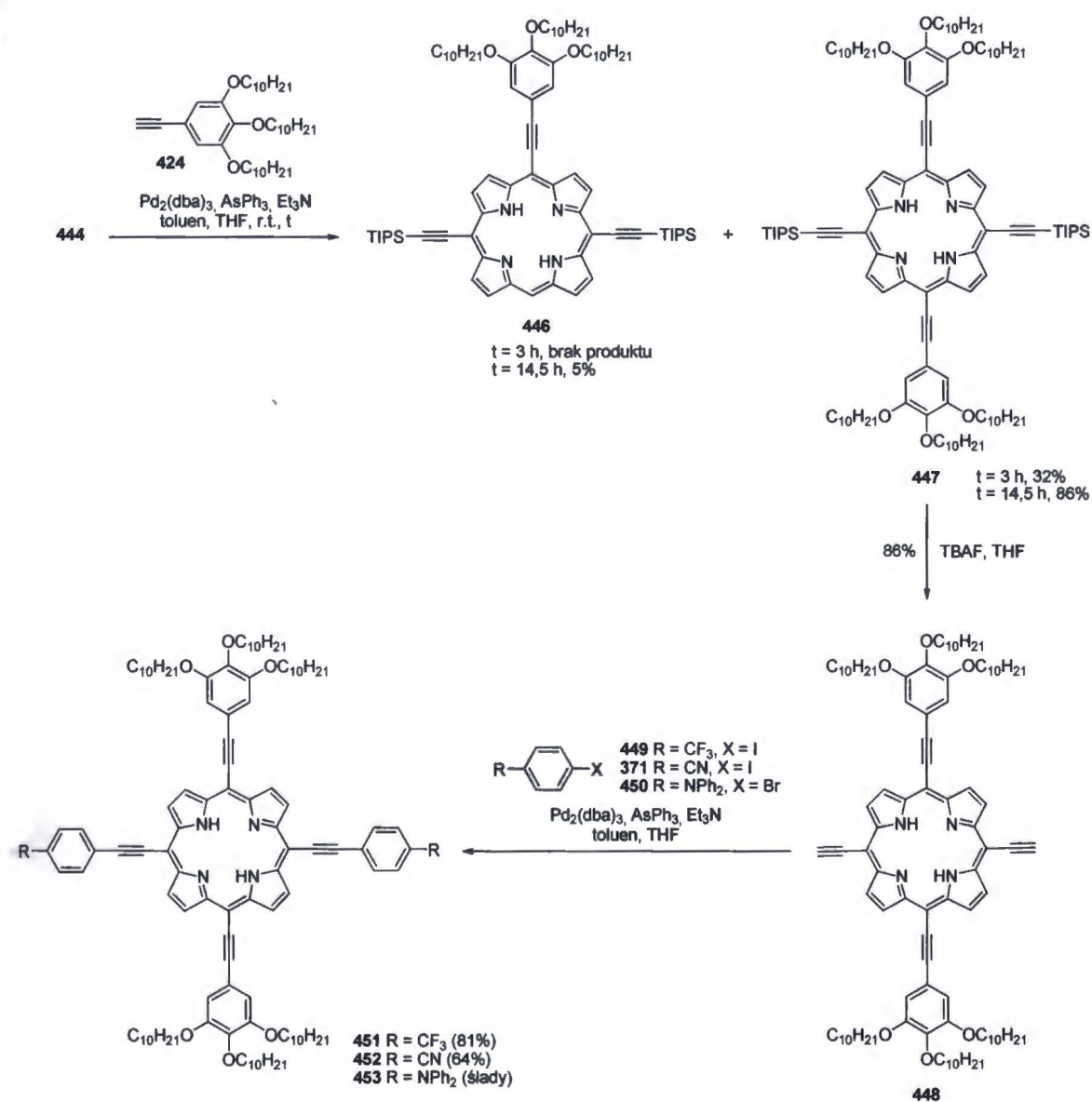
obszaru, w którym dany barwnik jest transparentny. Warto podkreślić, że poszerzenie obszaru, w którym związek absorbuje ze stanu podstawowego jest niekorzystne z perspektywy blokowania optycznego według mechanizmu RSA. Aby otrzymać związek **451**, dipirometan **59** poddałam reakcji kondensacji z (triizopropylsilylo)propynalem, otrzymując porfiryne **441** (Schemat 97).<sup>119</sup>



Schemat 97

Związek ten zamierzałam bromować za pomocą NBS w dwóch wolnych pozycjach *mezo*. Początkowo wspomnianą reakcję przeprowadziłam z wykorzystaniem wolnej zasady porfiryryny. Otrzymałam jednak złożoną mieszaninę, której rozdział okazał

się niezwykle problematyczny. W związku z tym kolejne próby bromowania przeprowadziłam z udziałem magnezowego kompleksu **442**, otrzymując kompleks 5,15-dibromo-10,20-bis[(triizopropylsilylo)etynylo]porfiryne (**443**).<sup>119</sup> Usunięcie kationu metalu pod wpływem TFA prowadziło do wolnej zasady **444**.<sup>119</sup> Związek ten w reakcji Sonogashiry z acetylenem **424** przekształciłam w porfiryne **447** z wydajnością 32% (Schemat 98). W kolejnej próbie wydłużyłam czas reakcji, dzięki czemu pożądaną *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porfiryne uzyskałam z wydajnością 86%. Jako produkt uboczny otrzymałam produkt mono-podstawienia **446** z wydajnością 5%. Przeprowadziłam również podobną reakcję z udziałem kompleksu magnezu **443**.



Schemat 98

W tym przypadku jednak, mimo dwukrotnie dłuższego czasu reakcji, wydajność produktu bis-podstawienia **445** była znacznie niższa i wynosiła zaledwie 20% (Schemat 97).

W następnym etapie za pomocą TBAF usunęłam silylowe grupy zabezpieczające terminalne atomy węgla sp,<sup>67</sup> a otrzymany w ten sposób alkin **448** poddałam kolejnej reakcji Sonogashiry z wyselekcjonowanymi partnerami halogenoarylowymi **371**, **449** i **450**. Tetraetynyloporfiryny **451** i **452** powstały z wydajnością odpowiednio 81% i 64%. Niepowodzeniem natomiast zakończyła się reakcja bromku **450** z alkinem **448**. Wydzieliłam jedynie śladowe ilości pożądanego związku, któremu towarzyszyła znaczna ilość produktów ubocznych. Być może za ten przebieg reakcji odpowiedzialne było użycie bromku arylowego zamiast odpowiedniego jodku, co w syntezie A<sub>4</sub>-tetraetynyloporfiryny **98** (podrozdział 2.2.1.4.1) skutkowało powstaniem niedającej się rozdzielić mieszaniny porfiryn.

Wprowadzenie czterech wiązań potrójnych prowadziło do wypłaszczenia struktury, którego rezultatem było znaczne obniżenie rozpuszczalności. Szczególnie odczuwalne było to w przypadku porfiryny z podstawnikami cyjanowymi, której oczyszczanie ze względu na bardzo słabą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych, było bardzo uciążliwe i czasochłonne.

### **3.9. Synteza *trans*-A<sub>2</sub>BC-porfiryn z jednym podstawnikiem fenyloetynylowym z bilanu i aldehydu propargilowego**

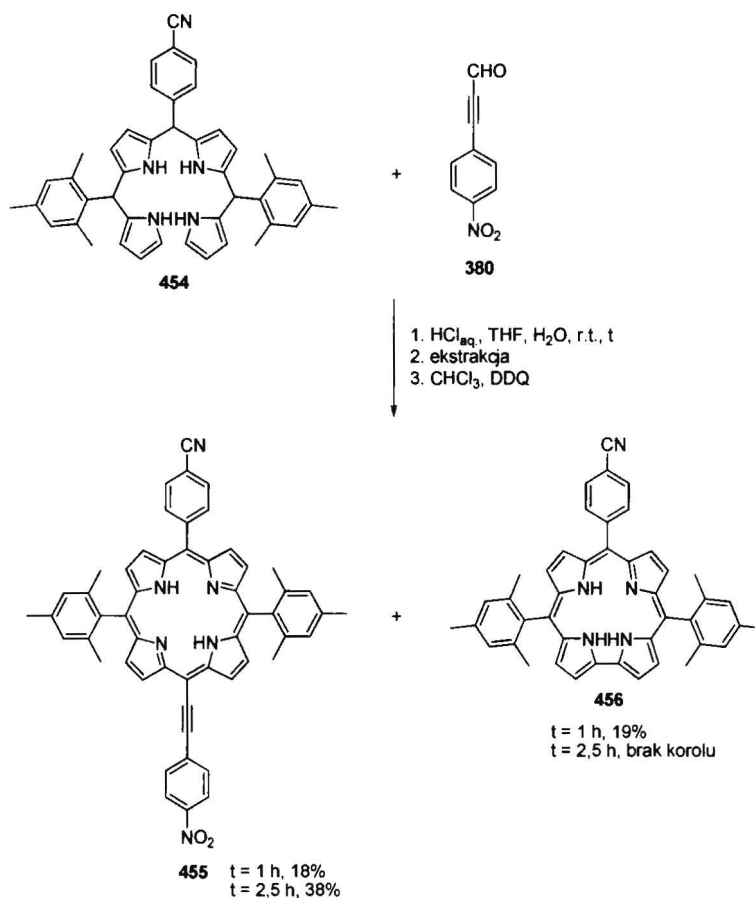
Jak zaprezentowałam we wstępie literaturowym, synteza A<sub>2</sub>BC-porfiryn z jednym podstawnikiem fenyloetynylowym jest bardzo wymagająca. Metoda przedstawiona przez Lindseya<sup>100</sup> jest wieloetapowa i zakłada wykorzystanie reaktywnych dipirometano-dikarbinoli. Inna metoda obejmuje syntezę A<sub>2</sub>-porfiryny i sprzęganie tego produktu ze związkiem litoorganicznym w warunkach opracowanych przez Senge,<sup>46,96-98</sup> po którym następuje bromowanie triaryloporfiryny i w ostatnim etapie reakcja Sonogashiry z alkinem.<sup>49</sup> Ograniczeniem tej metody jest dostępność odpowiednich związków litoorganicznych oraz konieczność stosowania ściśle bezwodnych warunków. Z kolei wady mieszanej kondensacji manifestują się niską wydajnością oraz żmudnym wydzieleniem oczekiwanego produktu ze złożonej mieszaniny. Biorąc pod uwagę te czynniki, pożądanym byłoby opracowanie nowej metody, która eliminowałaby wady metod

dotychczas istniejących, pozwalając otrzymać porfiryry o tej architekturze wygodnie i z dużą wydajnością.

W chemii koroli kluczowym związkiem pośrednim jest bilan,<sup>360</sup> który stanowi produkt kondensacji pirolu (bądź dipirometanu) z aldehydem. W kolejnym etapie w wyniku utlenienia następuje utworzenie bezpośredniego wiązania pirol-pirol z wytworzeniem korolu. Postanowiłam zbadać możliwość wykorzystania bilanu w syntezie porfiryn z jednym fragmentem fenyloetynylowym. Reakcja ta obejmowałaby kondensację tego związku pośredniego z aldehydem propargilowym, prowadzącą do utworzenia odpowiedniego porfiryrynu, który po dotlenieniu przekształciłby się w pożądaną porfiryrynę.

Procedura syntezy koroli w układzie woda/metanol przedstawiona w publikacji<sup>360</sup> została zoptymalizowana pod kątem otrzymania bilanu. Zakładała ona wykorzystanie metanolu jako najlepszego rozpuszczalnika w syntezie koroli, w której bilan stanowi kluczowy produkt pośredni. W związku z tym, że w kolejnym eksperymencie zamierzałam zastosować gotowy bilan, rozpuszczalnik ten zastąpiłam tetrahydrofuranem, który okazał się być dużo lepszy w syntezie porfiryn z podstawnikami fenyloetynylowymi (patrz podrozdział 3.6). Przy planowaniu tego eksperymentu można było założyć, że zwiększenie stężenia reagentów powinno przyspieszyć reakcję kondensacji aldehydu z dipirometanem. Należy jednak wziąć pod uwagę, że rozpuszczalność poszczególnych reagentów ma również kolosalne znaczenie w reakcjach prowadzonych w układzie woda/roztwór organiczny. Dlatego też postanowiłam wykorzystać warunki opracowane dla *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-dietynyloporfiryn (podrozdział 3.6). Reakcja bilanu **454** z aldehydem fenylopropargilowym **380** prowadzona przez godzinę w temperaturze pokojowej w układzie woda/THF z udziałem kwasu solnego jako katalizatora, po której powstały porfiryrynogen dotleniłam za pomocą DDQ, prowadziła do powstania porfiryryny **455** z wydajnością 18% (Schemat 99).

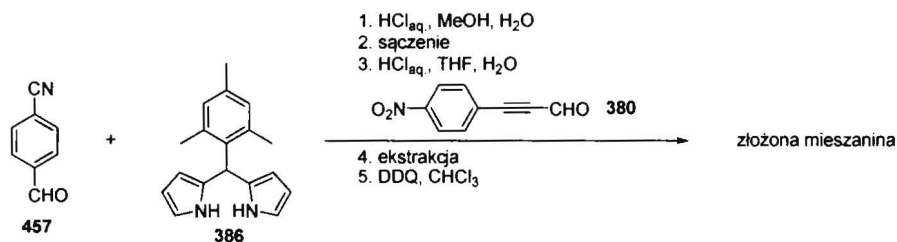




Schemat 99

Znaczna ilość korolu **456** mogła sugerować, że czas pierwszego etapu tej dwuetapowej reakcji był niewystarczający, tj. stopień przereagowania bilanu był zbyt niski i podczas dotleniania za pomocą DDQ w drugim etapie nieprzereagowany bilan ulegał cyklizacji do korolu. Dlatego też postanowiłam wydłużyć czas pierwszego etapu do 2.5 h. Zwiększyłam również stosunek objętości rozpuszczalnika organicznego do wody z 2:1 do 3:1, aby zapewnić większą rozpuszczalność bilanu. Ta modyfikacja procedury doprowadziła do ponad dwukrotnego wzrostu wydajności – pożądany związek wydzieliłam z wydajnością 38%.

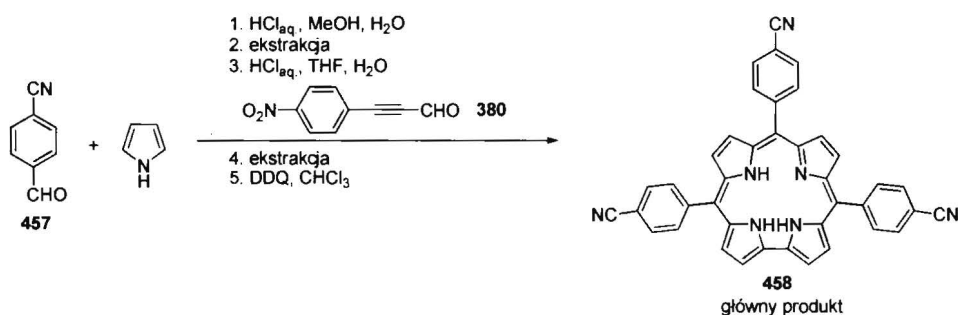
Przeprowadziłam również próbę syntezy docelowej porfiryry z aldehydu 4-cyjanobenzoesowego (**457**), 5-metytylodipirometanu (**386**) i propynalu **380** (Schemat 100).



### Schemat 100

W pierwszym etapie aldehyd **457** poddałam reakcji z dipirometanem **386** w układzie woda/MeOH, mającej na celu wygenerowanie bilanu **454**. Następnie wytrącony osad odsączyłam i surowy bilan poddałam kolejnej reakcji w układzie woda/THF z fenylopropynalem **380**. Dotlenienie za pomocą DDQ prowadziło do powstania złożonej mieszaniny, której jednym ze składników był A<sub>2</sub>B-korol **456**, innym natomiast porfiryna **455**.

W innym eksperymencie postanowiłam wygenerować bilan z aldehydu **457** i pirolu. W tym przypadku głównym produktem reakcji był A<sub>3</sub>-korol **458** (Schemat 101).



### Schemat 101

Wyniki te pokazywały, jak istotne znaczenie ma czystość wyjściowego bilanu oraz odpowiedni stosunek ilości aldehydu do bilanu. Pozostałe produkty są prawdopodobnie wynikiem reakcji innych kondensatów, powstałych podczas pierwszego etapu, z aldehydem **380**.

Przedstawiona metoda w łatwy sposób pozwala otrzymać *trans*-A<sub>2</sub>BC-porfiryny zawierające trzy podstawniki aryłowe i jeden aryloetylny, których synteza innymi metodami jest znacznie bardziej złożona. Opiera się na wykorzystaniu bilanów, które z wysoką wydajnością można otrzymać w układzie woda/metanol z aldehydów aromatycznych i dipirometanów. Prostota syntezy poszczególnych bloków budulcowych, w tym również aldehydów propargilowych pozwala sądzić, że będzie ona wygodnym narzędziem do otrzymania bogatej biblioteki porfiryn o tej architekturze. Zastąpienie

bilanu otrzymanego z dipirometanu i aldehydu bilanem przygotowanym z aldehydu i pirolu daje również szansę syntezy odpowiednich A<sub>3</sub>B-porfiryn. Jedyńm ograniczeniem tej metody mogłaby być ewentualnie zbyt mała trwałość bilanu.

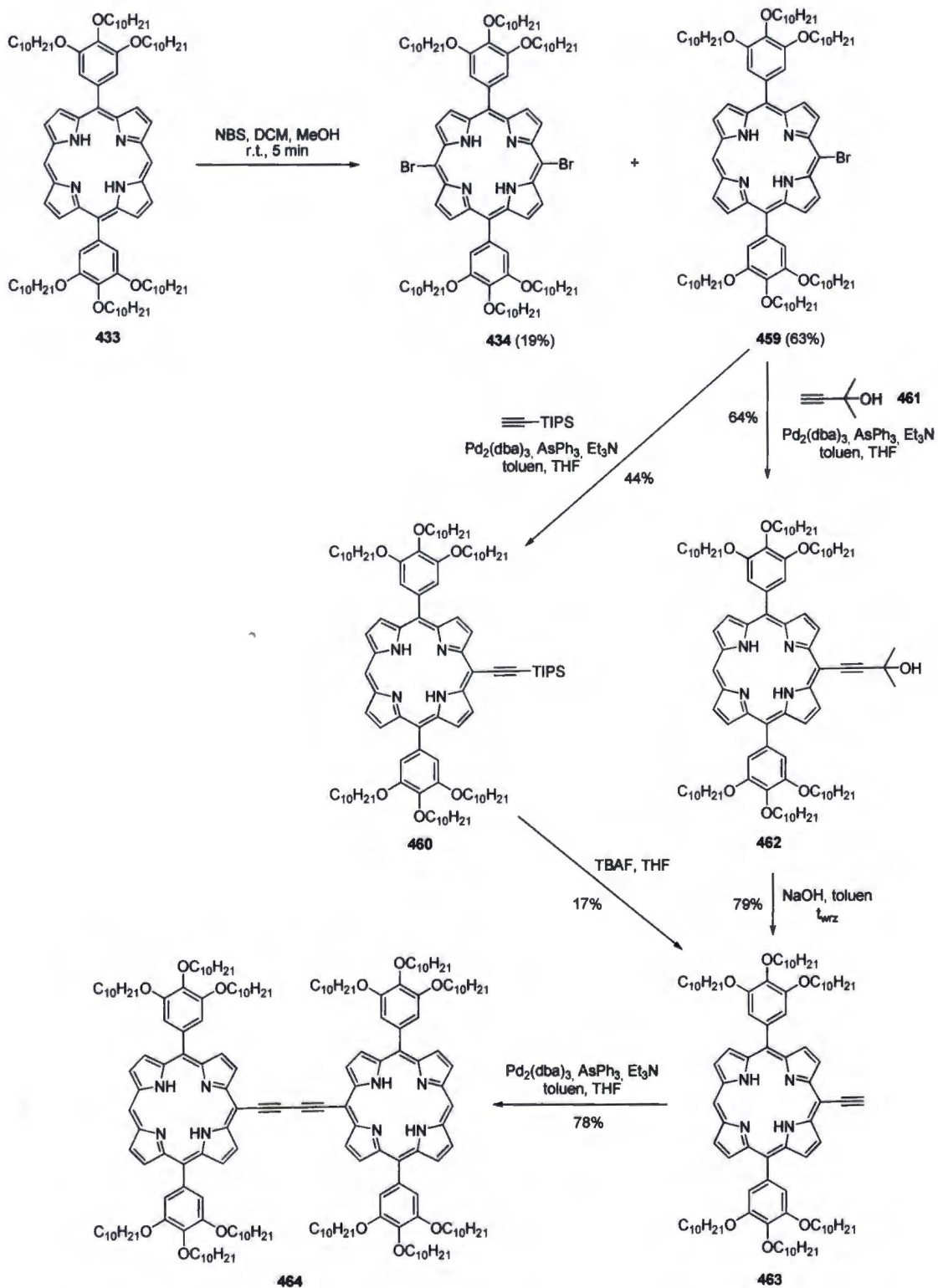
### **3.10. Synteza bis-porfiryn**

#### **3.10.1. Synteza bis-porfiryn z łącznikiem 1,4-butadiynodiylowym**

Bis-porfiryny, w których rdzenie porfiryne są połączone są mostkiem butadiynodiylowym charakteryzują się wyjątkowo dużą wartością przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową. Efekt ten jest pochodną kilku czynników, wśród których na szczególną uwagę zasługuje wzmocnienie rezonansowe.<sup>283</sup> Bardzo dobre wyniki pomiarów fotofizycznych przeprowadzonych dla tego typu dimerów skłoniły mnie do zsyntetyzowania związków o wspomnianej architekturze, których chromofor będzie rozszerzony dodatkowo przez odpowiednie podstawniki fenyloetynylowe. Mając na uwadze fakt, że efektywność „blokowania” zależy nie tylko od właściwości mikroskopowych, ale również od ilości cząsteczek na drodze światła, do zaprojektowanych struktur wprowadziłam motyw strukturalny w postaci podstawników tris(decyloksyfenyloowych). Grupy te, poprzez zwiększenie rozpuszczalności zsyntetyzowanych bis-porfiryn, miały na celu umożliwienie zastosowania tych związków w bardzo dużym stężeniu.

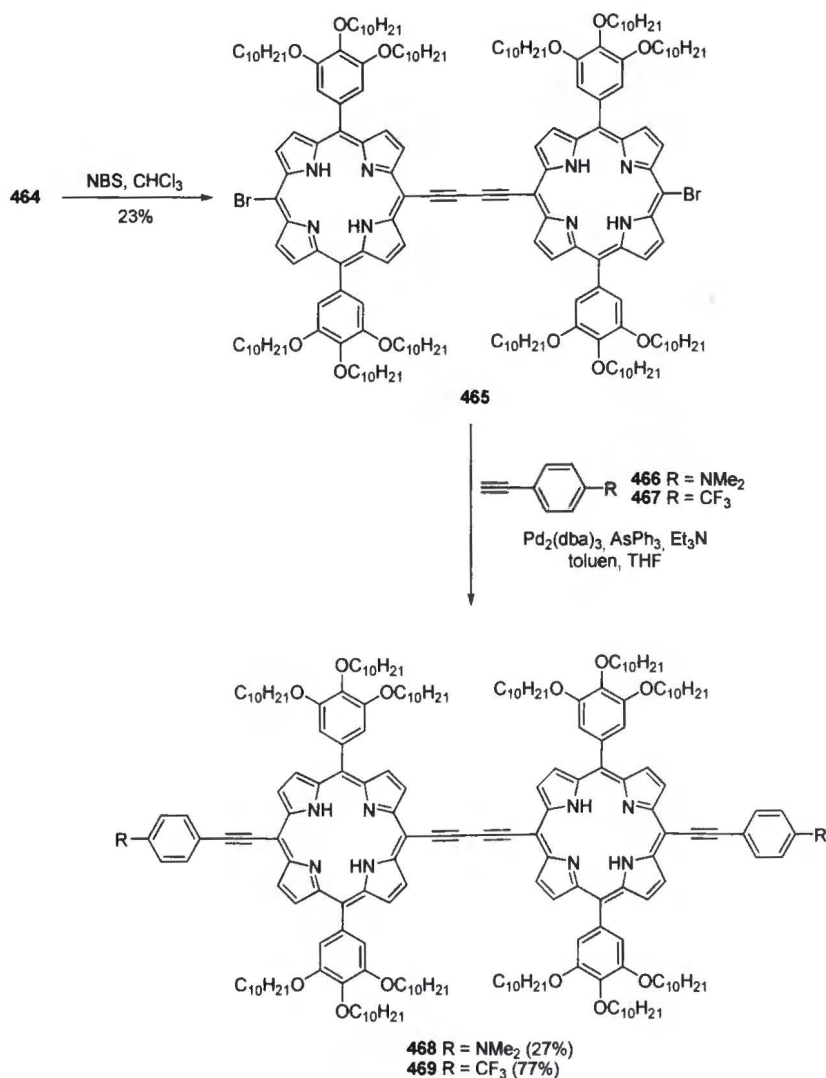
W wyniku statystycznej reakcji bromowania porfiryny **433** za pomocą NBS<sup>378</sup> otrzymałam produkt mono- **459** oraz bis-podstawienia **434** z wydajnością odpowiednio 63% i 19%, odzyskując 13% substratu (Schemat 102). Związek **459** w reakcji sprzęgania z (triizopropylsilylo)etynem przekształciłam w alkin **460**. Odblokowanie węgla acetylenowego<sup>67</sup> prowadziło do otrzymania porfiryny **463**. Warto podkreślić, że wydajność całkowita ostatnich dwóch etapów wynosiła zaledwie 7%, co z perspektywy wieloetapowej syntezy zaplanowanych dimerów było nie do przyjęcia. Sytuację komplikowało uciążliwe oczyszczanie silylowej pochodnej **460** ze względu na zbliżoną polarność tego związku do substratu. Problemy te skłoniły mnie do znalezienia innej drogi syntezy porfiryny **463**. W celu uproszczenia oczyszczania zdecydowałam się wprowadzić w pozycję *mezo* acetylen zakończony inną grupą zabezpieczającą. Sprzęganie związku **459** z alkinem **461** prowadziło do związku **462**, który znacznie różnił się polarnością od wyjściowej bromoporfiryny. Usunięcie w warunkach zasadowych<sup>379</sup> grupy dimetylokarbinolowej pozwoliło otrzymać oczekiwaną porfirynę z łączną

wydajnością ostatnich dwóch etapów wynoszącą 51%. Produkt ten w reakcji typu Glaser'a przekształcałam w odpowiedni dimer **464**, który stanowił prekursor porfiryn o bardziej złożonej strukturze.



Schemat 102

W następnym etapie dimer **464** poddałam reakcji bromowania za pomocą NBS (Schemat 103). Okazało się jednak, że związek **464** jest znacznie zdezaktywowany i niechętnie ulega reakcji bromowania, mimo znacznego nadmiaru czynnika bromującego i wydłużonego czasu reakcji.



Schemat 103

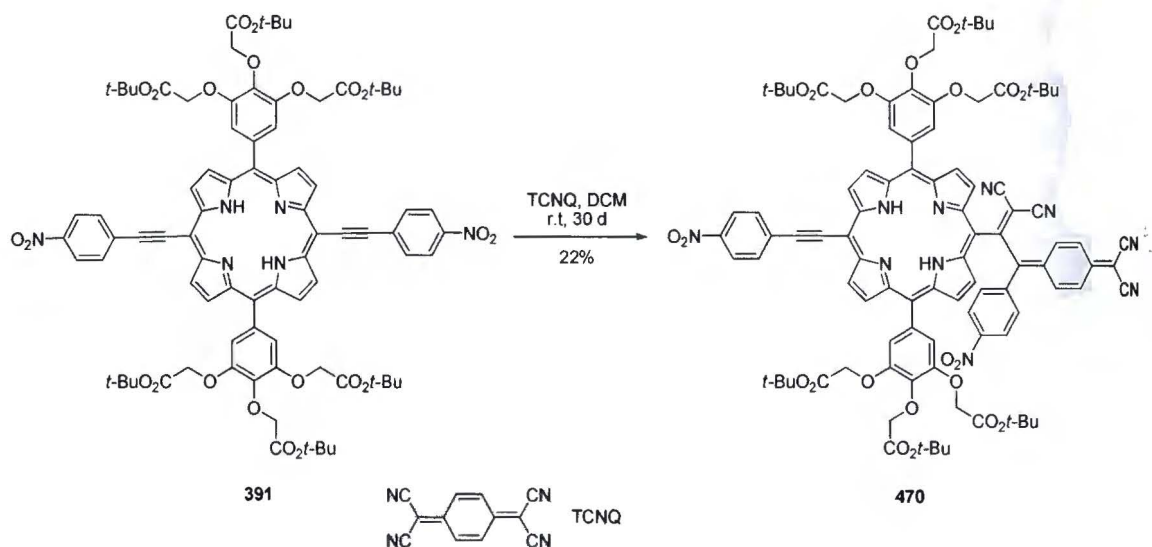
Z kolei bardziej drastyczne warunki prowadzenia tej reakcji przyczyniły się do zwiększenia udziału konkurencyjnych reakcji ubocznych oraz reakcji następczych, w związku z czym pożądaný produkt zanieczyszczony był znaczącą ilością produktów ubocznych. W konsekwencji, na tym etapie syntezy odnotowałam spore straty i ostatecznie dimer **465** po uciążliwej, czasochłonnej chromatografii wydzieliłam z wydajnością 23%. Związek ten w reakcji Sonogashiry przekształciłam w końcowy produkt **468**, zawierający dwa ugrupowania (4-(*N,N*-dimetyloamino)fenylo)etynylowe oraz bis-porfirynę **469**. Produkt z grupami  $\text{CF}_3$  otrzymałam ze znacznie wyższą

wydajnością (77%), jednak zanieczyszczony był on innym porfirynoidem, który bardzo trudno było oddzielić od docelowej porfiryny.

Obserwacja próbki dimeru **464** pod mikroskopem w świetle spolaryzowanym wykazała, że związek ten jest dwójłomny i miękki w temperaturze pokojowej. W połączeniu z danymi uzyskanymi z pomiarów DSC można wstępnie przyjąć, że tworzy on fazę ciekłokrystaliczną. Temperatura izotropizacji tej bis-porfiryny wynosi 169 °C. Natomiast dla związków **468** i **469** nie obserwowano faz ciekłokrystalicznych. Temperatura topnienia bis-porfiryny **468** wyznaczona na podstawie pomiarów DSC wynosi ok. 157 °C, podczas gdy dimer **469** pozostaje ciałem stałym do temperatury 200 °C (temperatura, do której wykonywano pomiar).

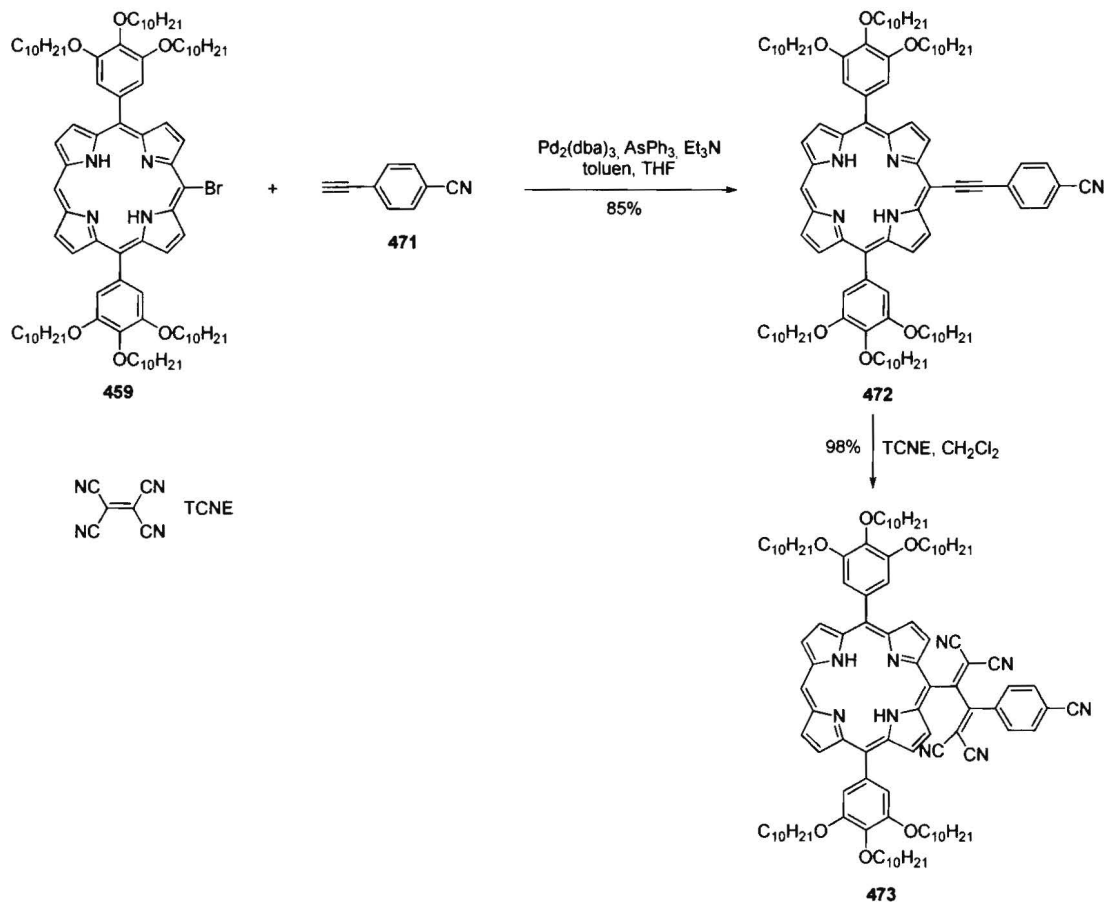
### 3.10.2. Reakcja bis-porfiryny posiadającej łącznik 1,4-butadiynyłowy z TCNE

Badając reaktywność etynyloporfiryń, podjęłam próbę otrzymania bis-porfiryny, która posiadałaby bardziej elektronoakceptorowy mostek pomiędzy rdzeniami porfiryny niż wyjściowy związek **464**. Modyfikacja chromoforu dimeru butadiynyłowego miała opierać się na opisanej przez Bruce'a i współpracowników,<sup>380</sup> a rozwiniętej dalej przez Diedericha, cykloaddycji bogatych w elektrony alkinów i tetracyjanoetylenu (TCNE) z utworzeniem cyklobutadienów, które ulegają następczemu otwarciu pierścienia do odpowiednich tetracyjanobutadienów.<sup>381,382</sup> Porfiryny, które z natury są bogate w elektrony, są doskonałymi kandydatami do reakcji z TCNE. Ogromne znaczenie ma tu natura elektronowa porfiryny. Reakcja tetracyjanoetylenu z *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porfirynami posiadającymi dwie jednostki fenyloetynyłowe oraz dwie jednostki tris(decyloksy)fenylowe w pozycjach *mezo* zachodziła na obu wiązaniach potrójnych jedynie w przypadku, gdy podstawnikiem była silnie donorowa grupa aminowa.<sup>383</sup> W pozostałych przypadkach reakcji ulegało tylko jedno wiązanie z utworzeniem produktu mono. Z kolei porfiryne **391**, zaopatrzone w silnie dezaktywujące fragmenty 4-nitrofenyloetynyłowe i ugrupowania tris(*tert*-butoksykarbonylo)fenylowe o słabszym charakterze donorowym w porównaniu do grup 3,4,5-tridecyloksyfenylowych, niechętnie reagowała z innym związkiem o charakterze akceptora elektronów – 7,7,8,8-tetracyjanochinodimetanem (TCNQ) (Schemat 104).



### Schemat 104

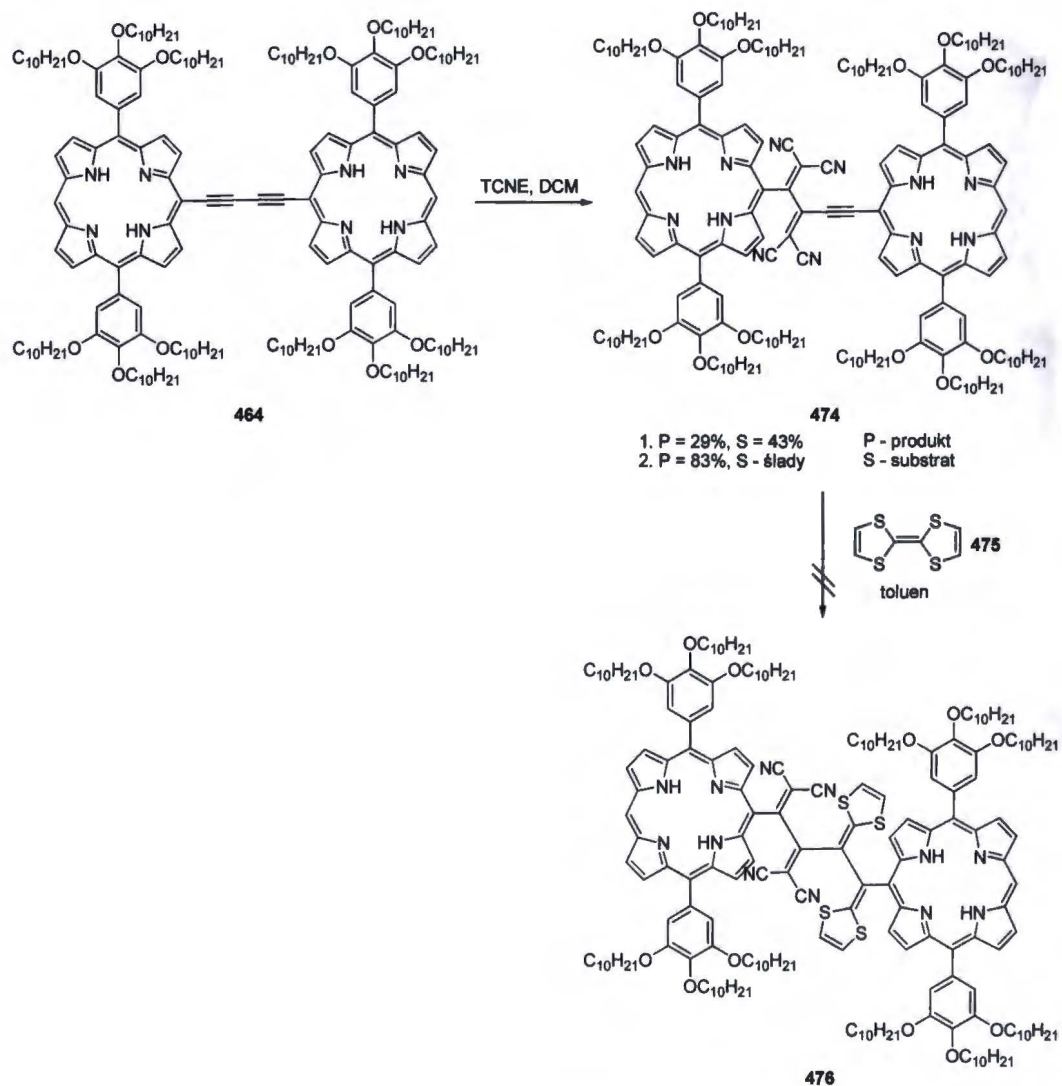
Produkt mono-podstawienia **470** wydzieliłam po ok. 30 dniach, jednak z niską wydajnością (22%) i przy niewielkiej konwersji wyjściowej porfiryny. Dla porównania reakcja TCNE z monoetynyloporfiryną **472**, otrzymaną w wyniku katalizowanego palladem sprzężenia bromoporfiryny **459** z alkinem **471**, przebiegała efektywnie, dając związek **473** z praktycznie ilościową wydajnością (Schemat 105).



Schemat 105

Mając na uwadze reaktywność związków w reakcji z TCNE lub TCNQ oraz fakt, że dimer 464 niechętnie ulegał reakcji bromowania, można było się spodziewać pewnych trudności w reakcji tego związku z TCNE. Początkowo związek ten poddałam reakcji z minimalnym nadmiarem tetracyanoetyleny (reakcja 1, Schemat 106). Konwersja była jednak bardzo niska, mimo wydłużonego czasu reakcji. Po 64 h wydzieliłam produkt mono-podstawienia 474 z wydajnością zaledwie 29%, odzyskując 43% substratu.





## Schemat 106

W kolejnej próbie (reakcja 2, Schemat 106) zastosowałam znaczny nadmiar TCNE i oczekiwaną porfiryne o brązowej barwie otrzymałam z wydajnością 83%. Związek ten zamierzałam poddać kolejnej reakcji przebiegającej na zachowanym w dimerze wiązaniu potrójnym. Diederich i współpracownicy<sup>384</sup> opisali kaskadowe reakcje poliynowych oligomerów, w których cykloaddycja/retro-elektrocyclizacja TCNE do wiązań potrójnych aktywowała elektronowo przyległe wiązania potrójne do reakcji z tetratiafulwalenem (TFF, **475**). W swoich badaniach Diederich opierał się na opisanej przez Hopfa<sup>385</sup> cykloaddycji silnie elektronodonorowego TFF z ubogimi w elektrony fragmentami acetylenowymi w cyjanoetynyloetenach, po której następowało elektrocykliczne otwarcie pierścienia do odpowiednich butadienowych pochodnych. Na podstawie tych wyników można było przypuszczać, że bis-porfiryna **474**, otrzymana w reakcji dimeru **464** wykazującej umiarkowaną reaktywności w reakcji bromowania,

którego gęstość elektronowa została dodatkowo zmniejszona w reakcji z TCNE, będzie wystarczająco uboga w elektrony, aby wykazywać tendencję do reagowania z TFF, dając związek **476**. Reakcja tego związku z tetratiafulwalenem nie doprowadziła jednak do oczekiwanego produktu, mimo wydłużonego czasu i znacznego nadmiaru reagenta.

### **3.10.3. Synteza bis-porfiryny z mostkiem diketopirolopirolowym**

Oprócz dimerów, w których rdzenie porfiryny były połączone mostkiem butadiynylowym, w ramach niniejszej pracy doktorskiej, wraz z mgr Markiem Grzybowskiem, zaplanowałam syntezę innego typu dimeru, w którym jednostka aromatyczna byłaby oflankowana dwoma jednostkami porfirynowymi. W tym przypadku, w celu uzyskania lepszej komunikacji elektronowej pomiędzy obydwojma rodzajami barwników, zamierzaliśmy wprowadzić mostki etynylowe.

Grupy mostkujące zwiększają sprzężenie pomiędzy praktycznie koplanarnymi chromoforami porfirynowymi, czego efektem jest rozszczenie pasm Soreta charakterystyczne dla znacznych oddziaływań ekscytonowych, a także batochromowo przesunięte pasma Q.<sup>231</sup> Jednakże stopień rozszczenia zależy od typu jednostki aromatycznej wprowadzonej pomiędzy pierścienie porfiryny.<sup>230</sup>

Chociaż do tej pory zsyntetyzowano wiele związków zbudowanych z mostka aromatycznego oskrzydłonego dwiema jednostkami porfirynowymi, badania aktywności dwufotonowej przeprowadzono jedynie dla bardzo wąskiej grupy.<sup>132,275,290,386-388</sup> Wyniki pomiarów fotofizycznych wybranych przedstawicieli tego typu bis-porfiryn zostały szerzej omówione we wstępie literaturowym. Oczywiście jest, że grupy aromatyczne umieszczane są między dwoma pierścieniami porfiryny nie tylko jako łączniki, ale często są uważnie dobierane, aby nadać końcowemu układowi określone właściwości fizyczne i fotofizyczne. Ich poszczególne cechy są w stanie skutecznie modulować zachowanie porfiryn.

Opierając się na stanie wiedzy w zakresie oligomerów porfiryn oraz aktualnych trendach w chemii materiałowej, zdecydowaliśmy się zsyntetyzować i zbadać fizyczne oraz optyczne właściwości układu składającego się z jednostek porfirynowych i diketopirolopirolowych. Diketopirolopirole (DPP) dzięki swoim unikalnym właściwościom są obecnie jednymi z najpopularniejszych bloków budulcowych w elektronice molekularnej.<sup>389,390</sup> Ponadto, ubogi w elektrony rdzeń DPP może służyć

jako jednostka akceptorowa w barwnikach kwadrupolowych wykazujących duży przekrój czynny na absorpcję dwufotonową.<sup>391,392</sup>

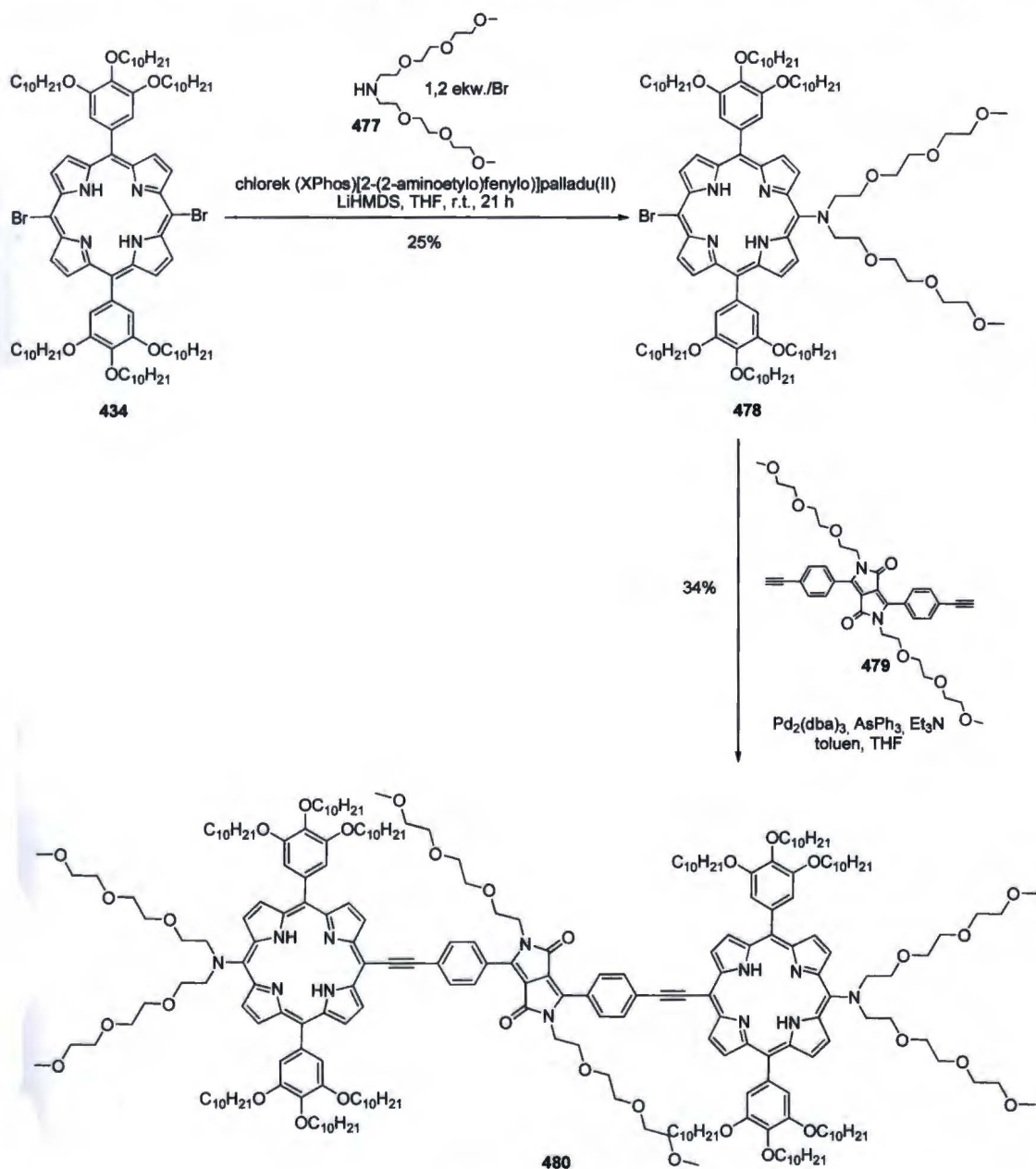
W celu otrzymania związku charakteryzującego się wysoką wartością  $\sigma^{(2)}$  zaprojektowaliśmy cząsteczkę typu donor-akceptor-donor (D-A-D) składającą się z centralnej jednostki akceptorowej w postaci ugrupowania diketopirolopirolowego ubogiego w elektrony oraz dwóch bogatych w elektrony pierścieni porfiryn pełniących funkcję donorów. Aby zapewnić odpowiednią rozpuszczalność końcowego związku, jego cząsteczka została udekorowana długimi łańcuchami alkilowymi i glikolowymi. Ponadto, wprowadzenie tych ugrupowań do struktury stwarzało realną szansę, że związek końcowy będzie tworzył fazę ciekłokrystaliczną.

Synteza hybrydowej molekuly **480** oparta była na strategii konwergentnej. Obydwa bloki budulcowe miały zostać otrzymane niezależnie i połączone w reakcji sprzęgania na końcowym etapie syntezy. Analiza retrosyntetyczna wskazywała na dwie możliwe ścieżki syntezy, z których pierwsza przewidywała syntezę etynyloporfiryny i jako ostatni etap reakcję Sonogashiry pomiędzy tym związkiem a dibromodiketopirolopirolem. Drugie podejście zakładało reakcję sprzęgania pomiędzy bromoporfiryną **434** a dietynyldiketopirolopirolem **479**. Wybraliśmy drugą opcję ze względu na mniejszą stabilność etynyloporfiryny w stosunku do odpowiedniego diketopirolopirolu oraz mniejszą wydajność reakcji prowadzących do tego związku względem reakcji, których produktem był dietynylodiketopirolopirol.

W czasie realizacji syntezy związku **480** pojawiły się dwie publikacje dotyczące kowalencyjnego połączenia diketopirolopirolu i porfiryny. Pierwsza z nich przedstawiała hybrydę jednej cząsteczki DPP z jednym rdzeniem porfiryny, zaprojektowaną jako sensybilizator do ogniw słonecznych.<sup>58</sup> Druga natomiast opisywała połączenie DPP-porfiryna otrzymane z myślą o organicznych ogniwach fotowoltaicznych, w którego cząsteczce dwie jednostki DPP były przyłączone za pomocą mostków etynylowych do centralnego ugrupowania porfiryнового.<sup>393</sup> Natomiast w innej publikacji Odobela i współpracowników<sup>394</sup> fragment DPP występował jako część anteny pochłaniającej światło w celu zwiększenia przekroju czynnego na absorpcję w sensybilizowanych barwnikami ogniwach słonecznych. Ugrupowanie to było przyłączone za pomocą oddziaływań supramolekularnych do atomu cynku znajdującego się w luce makrocyclicznej porfiryny.

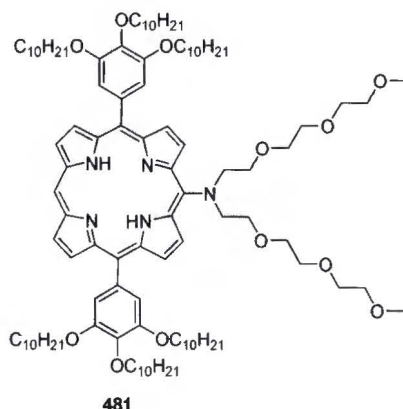
Związek **434** poddałam reakcji Buchwalda-Hartwiga, w wyniku której otrzymałam produkt monoaminowania **478** z wydajnością 25% (Schemat 107). Należy

jednak podkreślić, że reakcja ta była niezwykle kapryśna. Liczne próby otrzymania związku **478** prowadzone według nieznacznie zmodyfikowanej procedury skutkowały innym wynikiem reakcji. W niektórych przypadkach obserwowałam znaczną ilość produktu **481** powstającego w wyniku katalizowanego palladem dehalogenowania (Rys. 14), w związku z czym porfirynę **481** wydzielałam razem z pożądaną porfiryną **478**. Związków tych nie udało się rozdzielić metodą chromatografii na żelu krzemionkowym, jako że oba makrocykle charakteryzowały się praktycznie identycznym współczynnikiem retencji. Ostatecznie produkt uboczny **481** wyizolowałam po kilkakrotnych chromatografiach typu SEC, chociaż obie porfiryny niewiele różniły się wielkością.



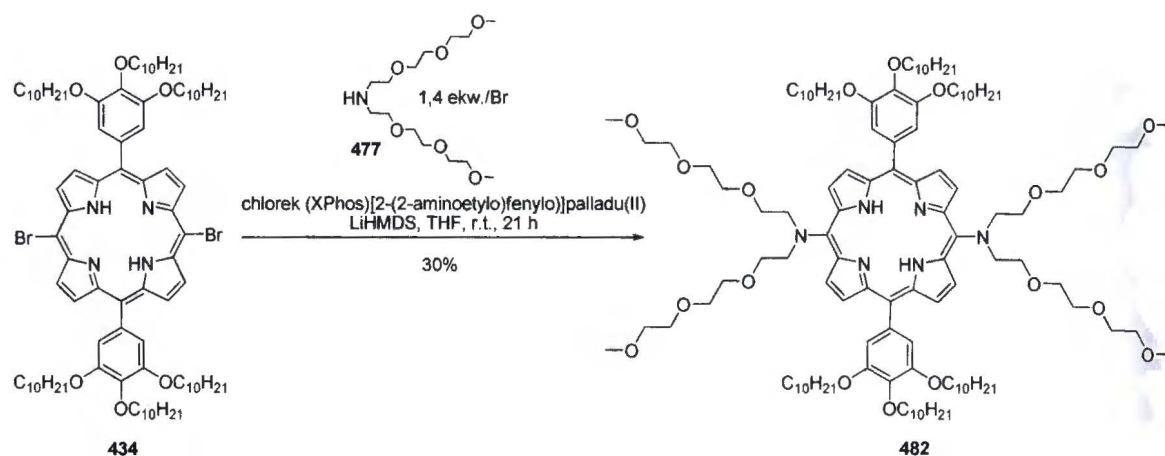
Schemat 107

Ostatni etap syntezy obejmował sprzężanie porfiryny **478** oraz diketopirolopirolowego partnera alkinowego **479**, prowadzące do związku **480** z wydajnością 34%. Struktura tego związku została potwierdzona za pomocą spektrometrii mas i magnetycznego rezonansu jądrowego. Warto podkreślić, że jest to pierwszy przykład połączenia typu porfiry-na-DPP-porfiry-na. Cząsteczka docelowa okazała się wysoce rozpuszczalna w większości typowych rozpuszczalników organicznych, takich jak chlorek metylenu, chloroform, aceton, octan etylu i heksan.



**Rys. 14**

W innym eksperymencie znaczne wydłużenie czasu reakcji prowadziło do produktu diaminowania **482** z wydajnością 30% (Schemat 108). Badania DSC wykazały, że związek ten ulega izotropizacji w temperaturze 31 °C, a ponadto charakteryzuje się dużym efektem przechłodzenia.

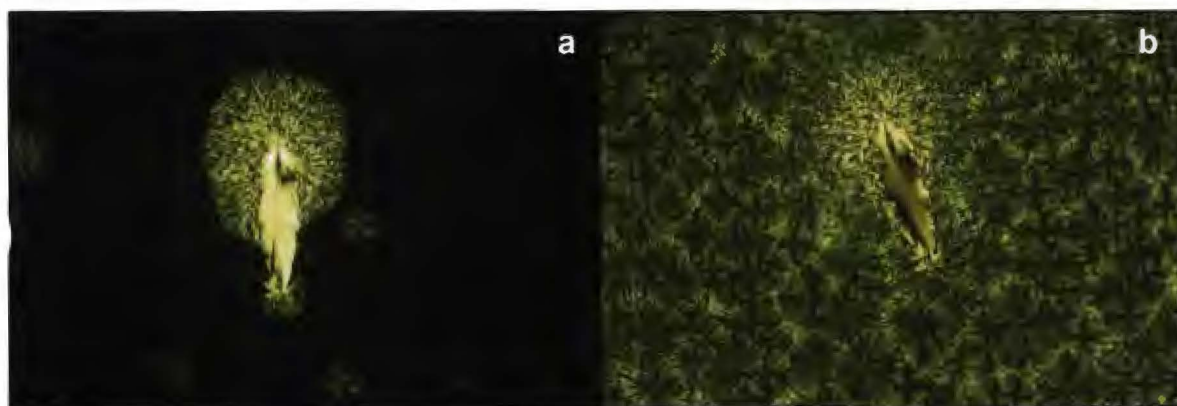


**Schemat 108**

Warto podkreślić, że aminoporfiryny **478**, **481** oraz **482**, a także produkt końcowy **480** są podatne na rozkład w środowisku kwasowym, np. takim, jakie panuje w rurce

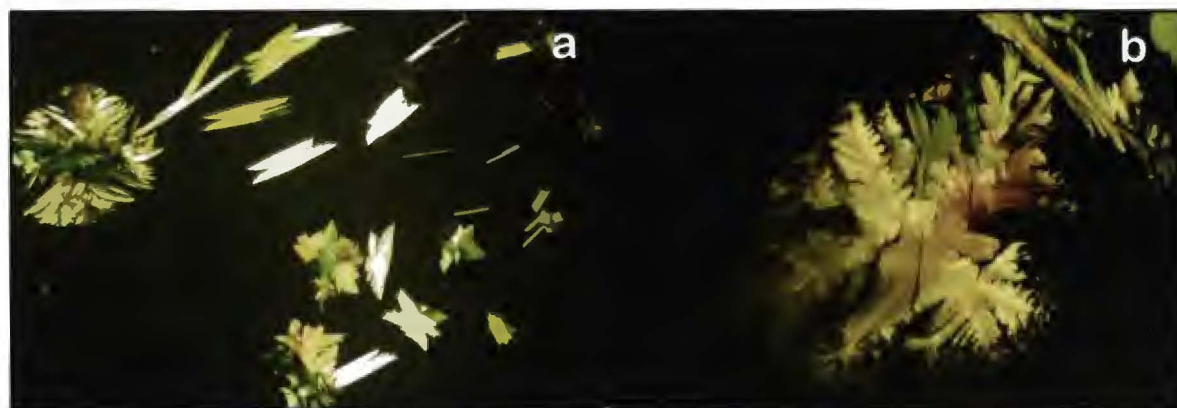
NMR podczas pomiaru widma w  $\text{CDCl}_3$ . Brak stabilności tych związków zaobserwowałam również w czasie stosowania chromatografii wykluczenia sterycznego w THF. Lepszą alternatywą jest prowadzenie oczyszczania amino-porfiryn metodą SEC w toluenie i pomiar widm NMR w obojętnych rozpuszczalnikach.

Pomimo precyzyjnego zaplanowania struktury i wprowadzenia do cząsteczki związku **480** odpowiednich łańcuchów nie udało się indukować właściwości mezomorficznych. Niemniej jednak otrzymany materiał krystaliczny wykazuje pewne właściwości, które umiejscawiają go na granicy pomiędzy materiałami krystalicznymi i ciekłokrystalicznymi. Kryształ topi się do cieczy izotropowej w temperaturze  $168\text{ }^\circ\text{C}$  ze stosunkową niską zmianą entalpii wynoszącą  $5,58\text{ J/g}$  ( $22,5\text{ kJ/mol}$ ), co wskazuje na słabe oddziaływania międzycząsteczkowe. Z kolei przejście ciecz izotropowa-kryształ zachodzi przy temperaturze  $149\text{ }^\circ\text{C}$ . Rys. 15 przedstawia: a) wzrost kryształu ze stanu stopionego; b) próbkę całkowicie skryształizowaną.



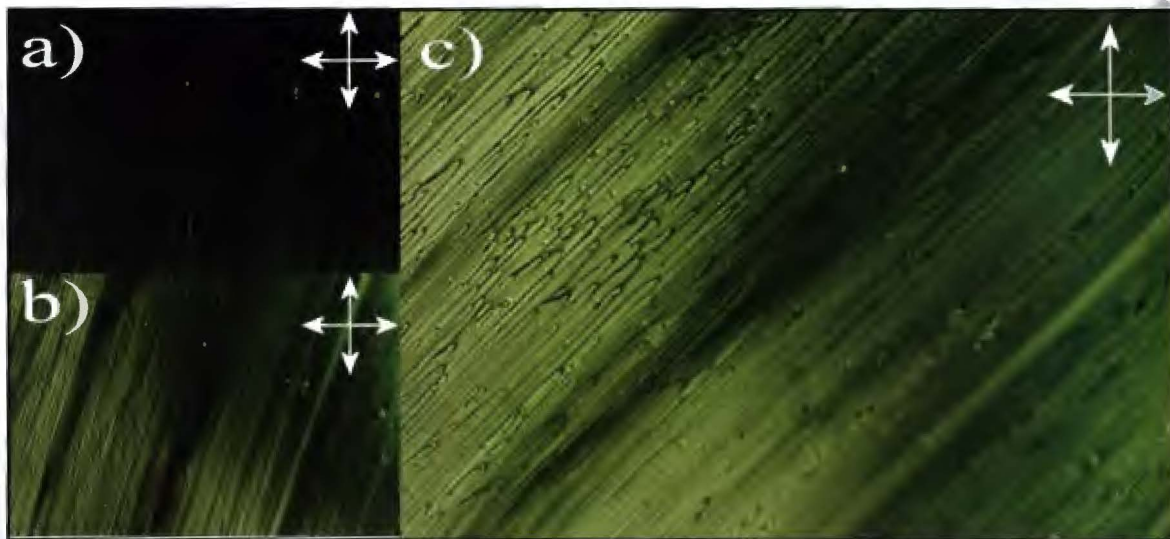
**Rys. 15** Obrazy spod mikroskopu polaryzacyjnego związku **480**

Poniżej temperatury izotropizacji widoczna jest dwójłomna tekstura zbliżona do płytek, podobna do tych obserwowanych dla wysoce uporządkowanych ciekłych kryształów tworzących fazę kolumnową.



**Rys. 16** Obrazy spod mikroskopu przedstawiające kryształy związku **480** obserwowane podczas chłodzenia (a) w temperaturze nieznacznie poniżej temperatury przemiany fazowej; (b) w temperaturze 130 °C.

Ponadto kryształ jest miękki i ulega łatwo odkształceniom; w wyniku rozsmarowywania można uzyskać prawie jednolitą teksturę dwójłomną (Rys. 17). Pomiary XRD wykazały jednak, że związek posiada charakter krystaliczny.



**Rys. 17** Zdjęcia POM delikatnie rozsmarowanych kryształów. Kierunek rozcierania: (a) równoległy/prostopadły; (b) pośredni; (c) pod kątem 45° w stosunku do osi polaryzatora (białe strzałki)

Wyniki pomiarów absorpcji dwufotonowej zostaną omówione w podrozdziale 3.15.

### 3.11. Rozszerzenie chromoforu w reakcji oksydacyjnego sprzężenia aminoporfiryn i eterów porfiryn

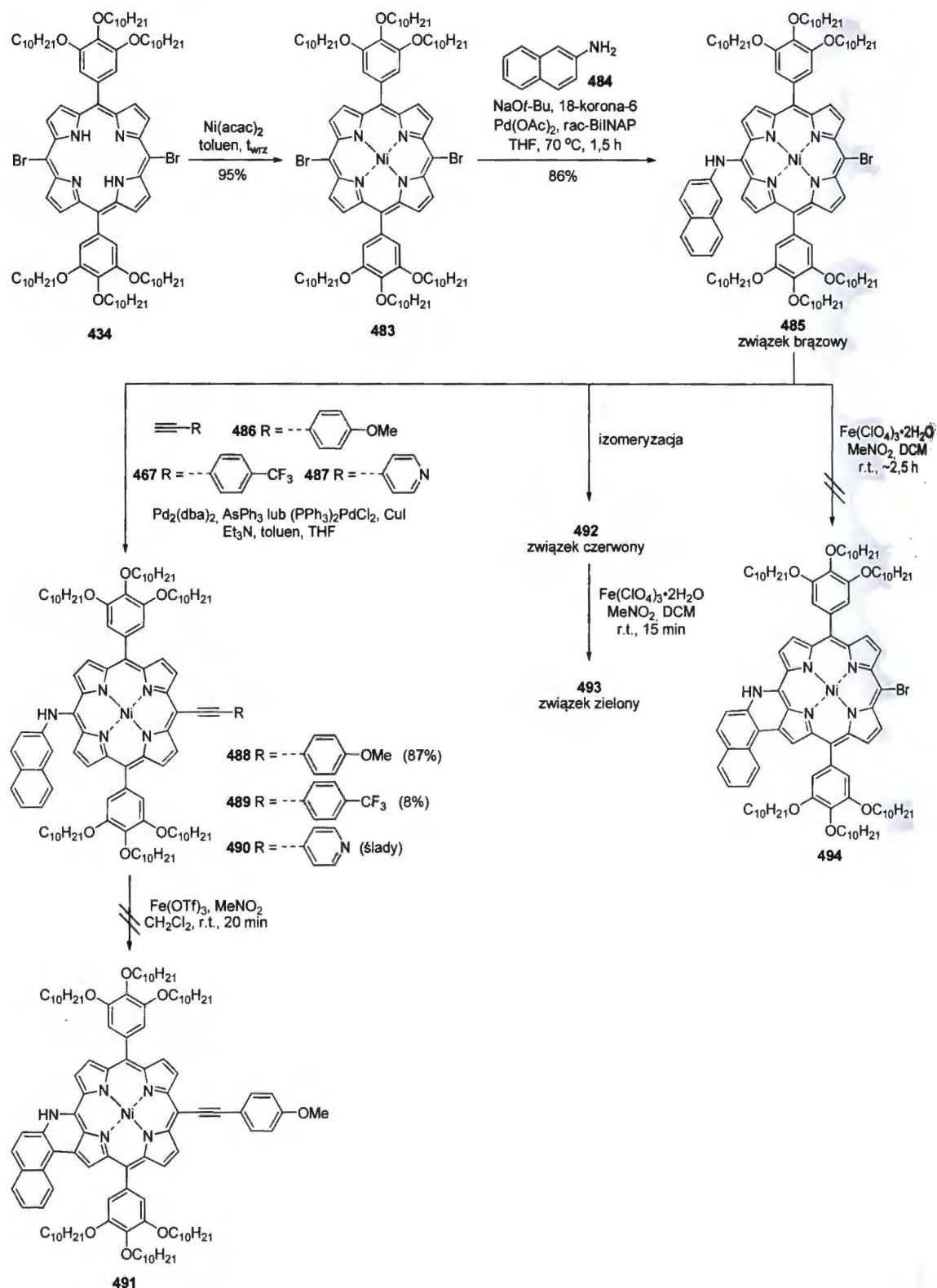
Efektywnym sposobem rozszerzania chromoforu jest oksydacyjne sprzężenie jednego z atomów węgla podstawnika *mezo* z pirolowym atomem węgla  $\beta$  makrocyklu. Utworzenie tego dodatkowego wiązania C-C w porfirynach, posiadających wszystkie podstawniki *mezo* połączone z rdzeniem poprzez wiązanie C-C, prowadzi do znacznej zmiany liniowych i nieliniowych właściwości optycznych.<sup>28,395</sup> Interesującym wydało się przeprowadzenie omawianej reakcji na grupie porfiryn posiadających podstawniki *mezo* połączone z rdzeniem za pomocą atomu azotu lub tlenu z wytworzeniem pierścienia heterocyklicznego. Tego typu połączenia nie zostały do tej pory opisane w literaturze.

Zaplanowałam syntezę serii porfiryn *trans-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>* i *trans-A<sub>2</sub>BC* zawierających podstawniki aminowe i fenoksyłowe. Podobnie jak w przypadku porfiryn z wiązaniami

potrójnymi związki te miały zawierać dodatkowo ugrupowania polepszające rozpuszczalność.

Bromoporfirynę **434**, której syntezę opisałam wcześniej, zmetalowałam za pomocą soli niklu, przygotowując substrat do szeregu dalszych reakcji (Schemat 109). Kompleks **483** poddałam reakcji aminowania Buchwalda-Hartwiga z  $\beta$ -naftyloaminą (**484**) w warunkach opisanych przez Sudę i współpracowników.<sup>396</sup> Pomimo zastosowania 10 ekw. aminy w przeliczeniu na atom bromu, otrzymałam produkt mono-podstawienia **485** z wydajnością 86%.





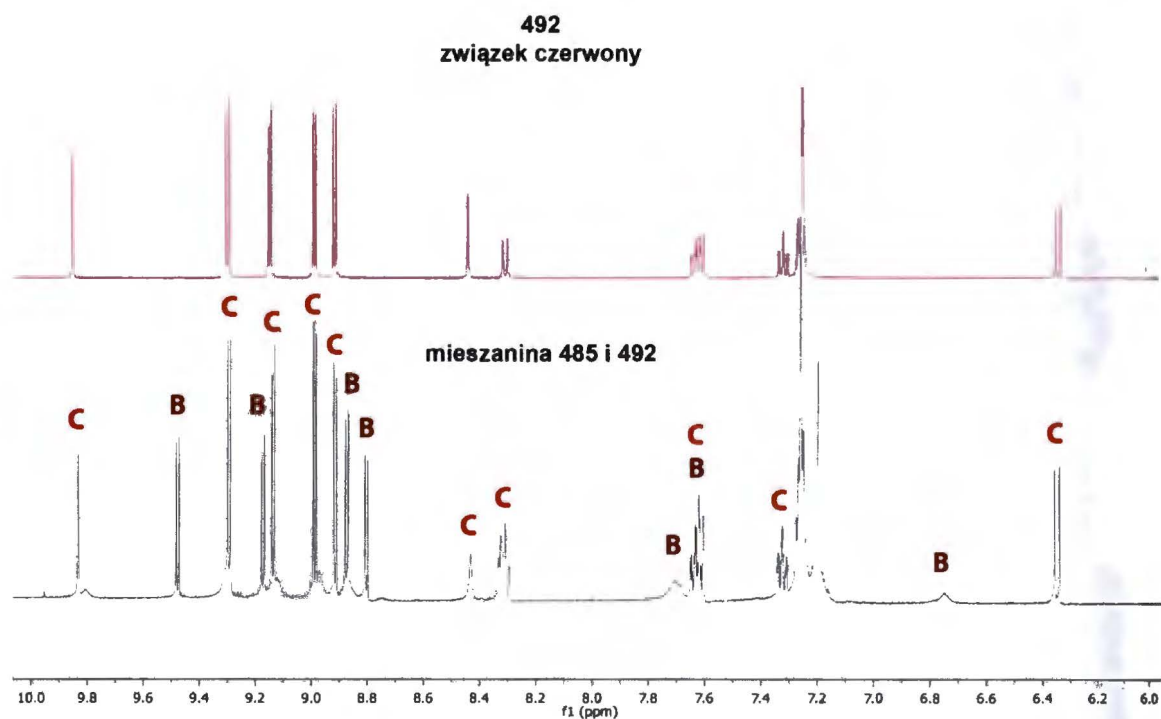
Schemat 109

Związek ten przekształciłam w reakcji Sonogashiry z (4-metoksyfenylo)etyne (486) i (4-trifluorometylofenylo)etyne (467), otrzymując produkty sprzężenia 488 i 489

z wydajnością odpowiednio 87% i 8%. Analogiczna reakcja z 4-pirydyloetynem (**487**) prowadziła do złożonej mieszaniny, która zawierała jedynie śladowe ilości oczekiwanego produktu.

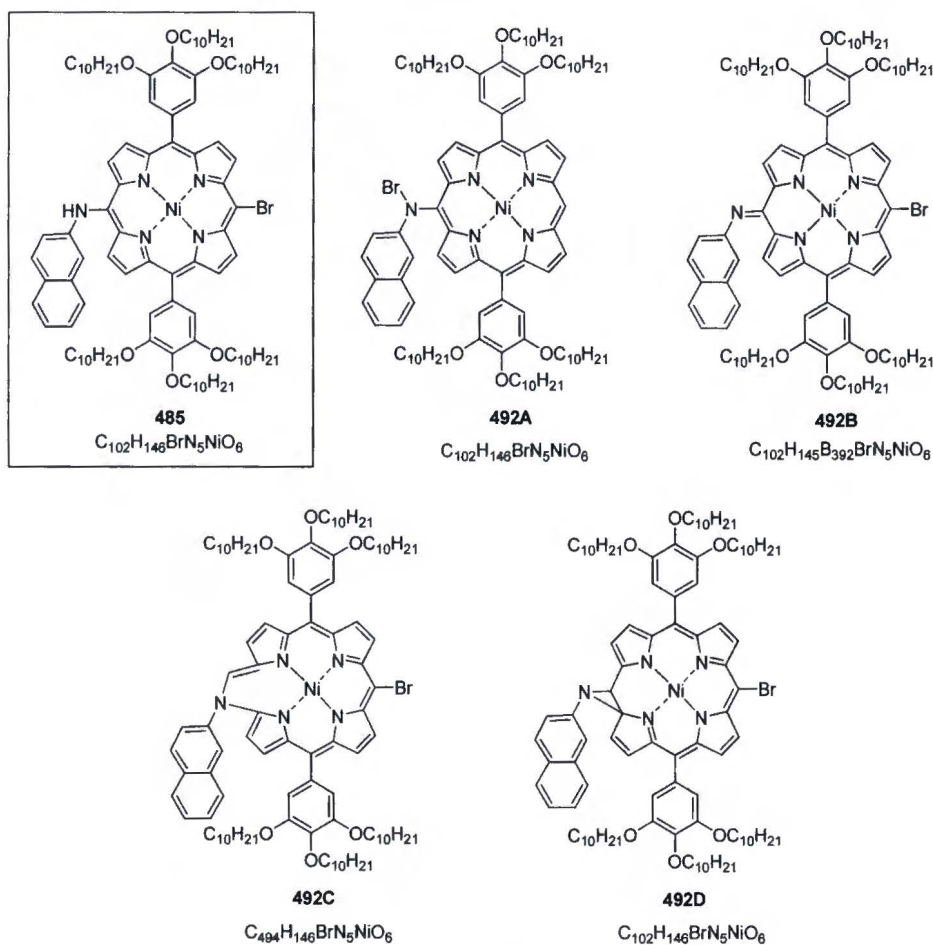
W dalszym kroku [(metoksyfenylo)etynylo]porfiryne **488** z ugrupowaniem naftyloaminowym próbowałam utlenić z wytworzeniem dodatkowego wiązania C-C za pomocą tryflanu żelaza(III). Surową mieszaninę oczyszczałam chromatograficznie, wydzielając substrat oraz dwa związki o mniejszej polarności. W widmach MS obu frakcji widoczne były piki, które jednak nie odpowiadały masie oczekiwanego produktu.

Reakcję sprzęgania dibromoporfiryny **483** z aminą **484** powtarzałam kilkakrotnie, z reguły oczyszczając produkt metodą chromatografii kolumnowej bezpośrednio po reakcji. W jednym z eksperymentów natomiast mieszaninę reakcyjną przesączałam przez warstwę Celitu, odpędziłam rozpuszczalnik, a następnie surowy produkt umieściłam w zamrażalniku. Okazało się, że po kilku dniach początkowo wytworzona aminoporfiryna **485** barwy brązowej uległa przekształceniu głównie w czerwony związek o znacznie mniejszej polarności (Schemat 109). Związek **492** znajdował się w mieszaninie z wieloma innymi produktami konwersji aminy **485**, często o współczynniku  $R_f$  bardzo zbliżonym, jednak uważna chromatografia pozwoliła wydzielić czerwony związek w czystej analitycznie postaci. Podobne zjawisko zaobserwowałam podczas wykonywania widma NMR porfiryne **485** w  $CD_2Cl_2$ . Związek podczas pomiaru stopniowo ulegał konwersji do produktu **492**. Widmo  $^1H$  NMR z tego eksperymentu przedstawiłam na Rys. 18 razem z widmem wyizolowanego produktu **492**, gdzie literą C oznaczone są sygnały pochodzące od związku **492**, a B – sygnały pochodzące od związku **485**.



Rys. 18

Nieoczekiwany produkt zanalizowałam za pomocą technik NMR oraz MS. W widmie MS wykonanej techniką FD obecny był pik przy  $m/z = 1673.8$ , co wskazywało na to, że związek ten jest izomerem porfiryny **485**. To wstępne przypuszczenie potwierdzał zarówno profil izotopowy, jak również analiza elementarna. W widmie NMR obecny był jednoprotonowy singlet o przesunięciu chemicznym  $\delta$  9.87 ppm typowym dla protonów *mezo*. Sugerowałyoby to, że atom bromu uległ przemieszczeniu w inne miejsce w strukturze cząsteczki. Jednocześnie zachowane zostały wszystkie protony  $\beta$ , których obecność w widmie  $^1\text{H}$  NMR przejawiała się w postaci czterech dwuprotonowych dubletów o stałej sprzężenia wynoszącej 4.57–4.89 Hz. Widoczne były również wszystkie protony pochodzące od podstawnika naftyłowego, co potwierdzały sygnały korelacyjne obecne w widmie  $^1\text{H}^1\text{H}$  COSY związku **492**. Nasuwało się przypuszczenie, że atom bromu przyłączył się do azotu fragmentu aminonaftyłowego. Hipoteza ta jest jednak dość ryzykowna, zwłaszcza, że do tej pory nie są znane w literaturze aryłowe bromoaminy. Tę oraz inne proponowane struktury przedstawiłam na Rys. 19.



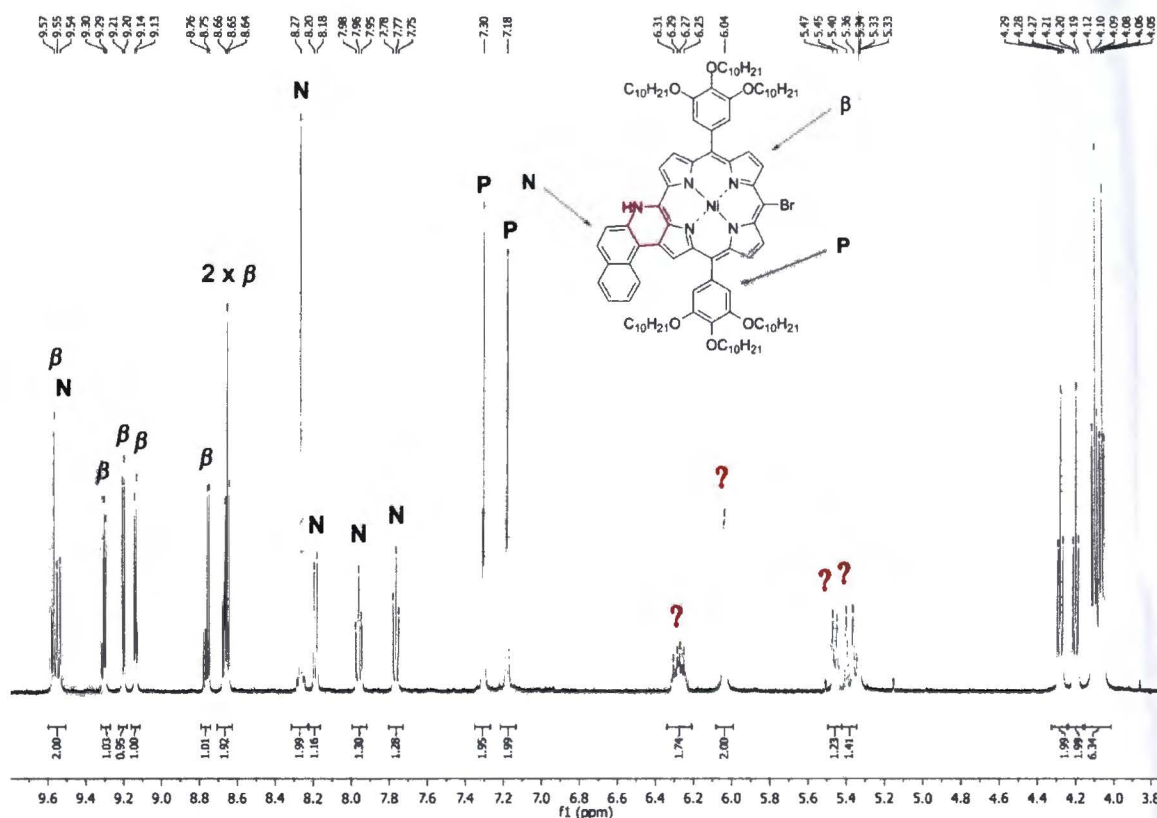
Rys. 19

Brałam również pod uwagę, że w czasie przekształcenia związku brązowego w czerwony mogło dojść do rozszerzenia makrocyklu, podobnie do reakcji tworzenia homoporfiryn<sup>397</sup> czy hemiporficenów.<sup>398</sup> Ta hipoteza jednak upadła na samym wstępie, ponieważ możliwe produkty musiałyby się charakteryzować większą masą molową. Interesujące natomiast wydają się struktury **492C** i **492D**. Struktury te tłumaczyłyby występowanie singletu w widmie związku **492** przy  $\delta$  9.87 ppm, jednak warto zwrócić uwagę na to, że w obu przypadkach zróżnicowaniu powinny ulec protony  $\beta$  „górnej” i „dolnej” części cząsteczki. Tymczasem, jak wspomniałam, w widmie obecne są 4 dwuprotonowe dublety, a nie 8 jednoprotynowych.

Nie mogąc jednoznacznie przypisać temu produktowi struktury, postanowiłam sprawdzić, jak związek ten zachowa się w reakcji utleniania z chloranem(VII) żelaza(III). Okazało się, że czerwony związek uległ konwersji w zielony produkt o większej polarności. Postęp reakcji monitorowałam za pomocą TLC. Już po minucie widoczna było znaczna ilość produktu reakcji w mieszaninie z substratem, natomiast po ok. 5

minutach płytka wskazywała obecność wyłącznie produktu. Przeprowadziłam porównawczy eksperyment z udziałem porfiryny **485**. W tym przypadku jednak związek niechętnie ulegał reakcji. Po ok. 2,5 h płytka TLC wskazywała na obecność znacznej ilości substratu, a także kilku produktów o większej polarności od substratów, przy czym żaden z nich nie był tożsamy ze związkiem **493**.

Produkt **493** wyizolowałam, a następnie próbowałam zmierzyć widmo  $^1\text{H}$  NMR oraz widma 2D w  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Niestety, związek ten w trakcie pomiaru widm 2D przekształcił się częściowo w inny zielony związek. Prawdopodobnie przyczyną tego był zbyt długi czas wystawienia tego związku na działanie tlenu obecnego w rozpuszczalniku. Eksperyment powtórzyłam, a widmo  $^1\text{H}$  NMR wyizolowanego produktu **493** próbowałam ponownie zmierzyć w  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , jednak bez powodzenia. Dysponowałam jedynie dobrej jakości widmem  $^1\text{H}$  NMR, chociaż i na tym widmie widać pewną ilość produktu przemiany związku **493** w postaci dodatkowych sygnałów nakładających się na sygnały pochodzące od związku **493** (w widmach zarejestrowanych na aparatach o mniejszej rozdzielczości innej próbki sygnały te nie były obecne). Fragment tego widma umieściłam na Rys. 20.



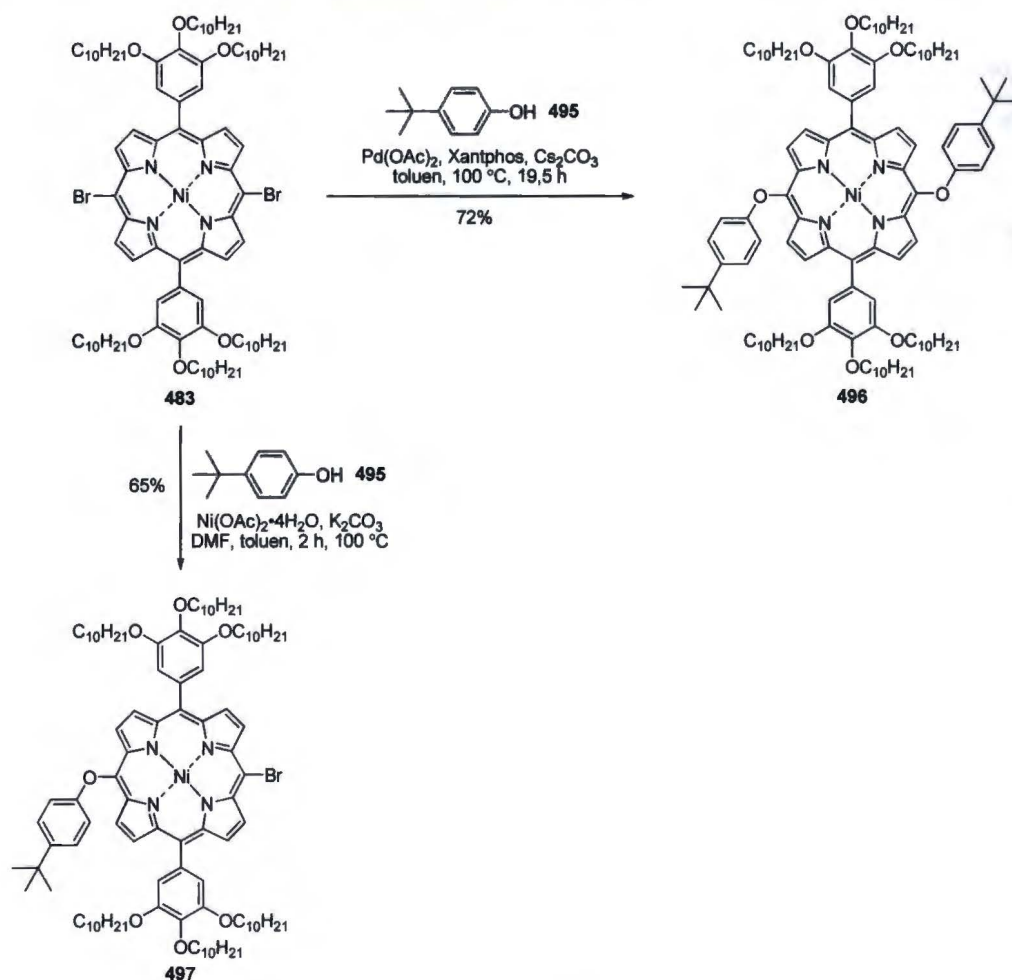
**Rys. 20**

Wyraźnie widać, że symetria  $C_2$  związku, występująca w porfirynach **485** oraz **492** ulega zaburzeniu. Różnicują się zarówno sygnały pochodzące od  $OCH_2$  jak również protony  $\beta$ . Przy  $\delta$  9.54 ppm obecny jest jednoprotonowy dublet nakładający się z jednoprotonowym singletem o przesunięciu  $\delta$  9.57. Można by sądzić, że singlet ten odpowiada protonowi *mezo*, jednak na podstawie porównania widm wiązków **493** i **524** (które przedstawię w dalszej części pracy) bardziej prawdopodobne jest, że singlet ten pochodzi od protonu  $\beta$ , znajdującego się w sąsiedztwie atomu węgla, biorącego udział w reakcji utleniania. Bez problemu można również wskazać sygnały odpowiadające pozostałym sześciu protonom  $\beta$  (charakteryzują się one typową stałą sprzężenia wynoszącą 4.9-5.1 Hz), a także 4 protony jednego z pierścieni benzenowych naftyłu przy  $\delta$  9.24, 8.27, 7.96 i 7.77 (2 dublety i 2 tryplety o stałych sprzężenia 7.7-8.7 Hz). Mogło się również zdarzyć, że dwa aromatyczne protony drugiego pierścienia aromatycznego ugrupowania naftyłowego znalazły się w podobnym otoczeniu i występują jako singlet ( $\delta$  8.27 ppm). Te dane wskazują na to, że reakcja wewnątrzcząsteczkowego sprzężenia w pozycji  $\beta$  zaszła z wytworzeniem pierścienia heterocyklicznego. Zastanawiająca jest jednak obecność dodatkowych sygnałów: dwuprotonowego szerokiego singletu przy  $\delta$  6.04 oraz dwóch dubletów przy  $\delta$  5.46 i 5.38 o stałych sprzężenia odpowiednio 10.9 i 17.7, pochodzących od protonów, które sprzęgają się z trzecim protonem widocznym w widmie w postaci multipletu przy  $\delta$  6.28 ppm (na podstawie  $^1H^1H$  COSY częściowo przekształconego związku **493**). Brałam również pod uwagę, że trzy ostatnie protony mogły pochodzić od produktów rozpadu lub zanieczyszczeń, ponieważ w widmie związku **492** obserwowałam podobny układ, jednak o integracji znacznie mniejszej w stosunku do właściwego widma związku **492**. Pomimo wielu wysiłków nie udało mi się ostatecznie przypisać struktury produktowi **493**. Otrzymanie monokryształu w tym przypadku również nie było możliwe ze względu na obecność 6 długich łańcuchów alkilowych. Być może zastąpienie podstawników decyloksylowych grupami metoksyłowymi rozwiązałoby ten problem.

W związku z niepowodzeniem utleniania porfiryny **488** oraz nietypowym przebiegiem reakcji z udziałem produktu izomeryzacji **492** postanowiłam przeprowadzić analogiczne próby na makrocyclach zawierających podstawniki aryloksylowe. Miało to na celu ograniczenie ewentualnych reakcji ubocznych, którym mogłyby ulegać związki zawierające w swej strukturze aminy drugorzędowe oraz wiązanie potrójne.

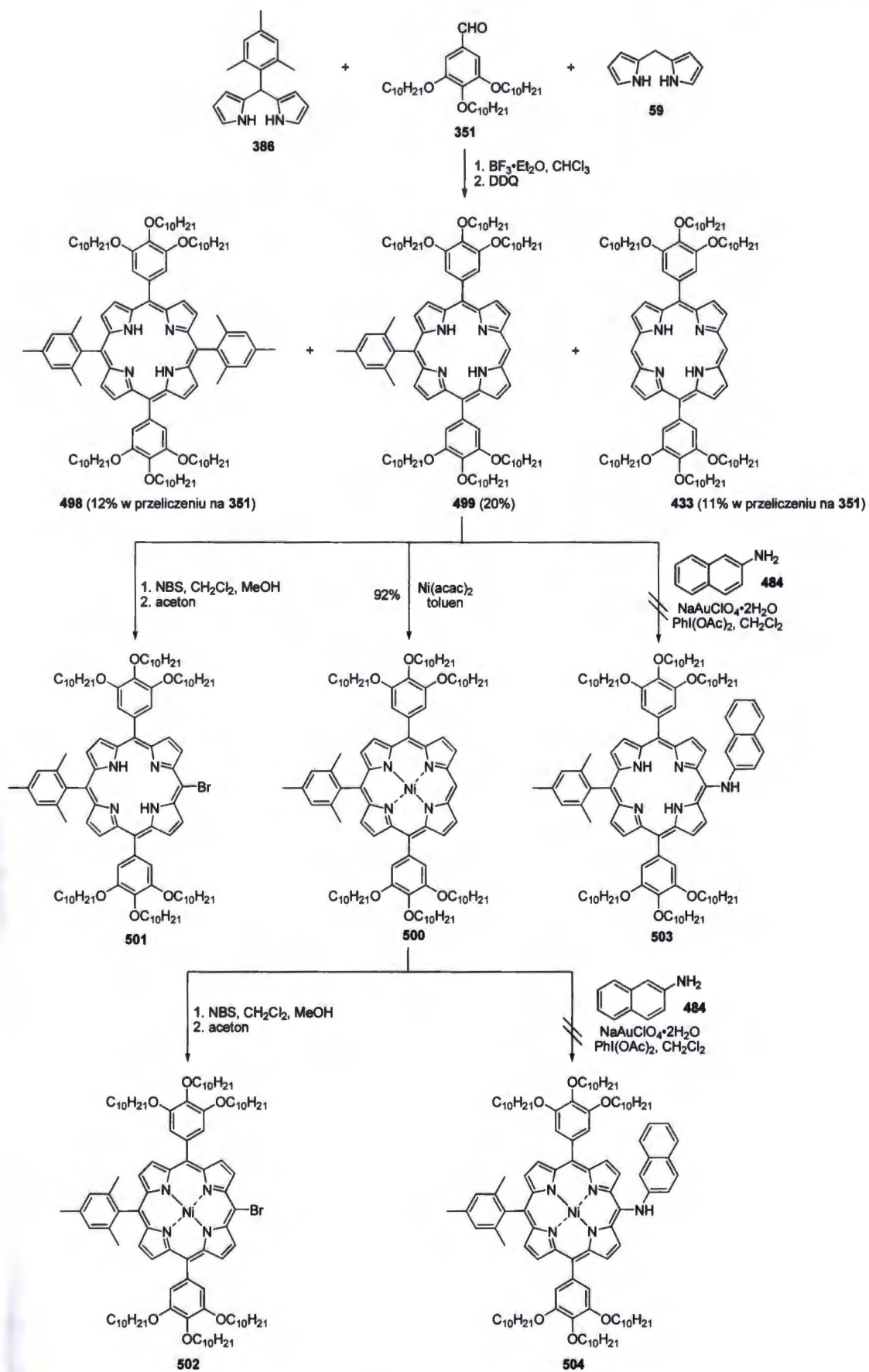
Niklowy kompleks dibromoporfiryny **483** poddałam reakcji eterowania za pomocą fenolu **495** zgodnie z procedurą Zhanga,<sup>399</sup> otrzymując produkt bis-eterowania **496** z wydajnością 72%, oraz w zmodyfikowanych warunkach opartych na publikacji

Chena,<sup>400</sup> co doprowadziło z kolei do powstania produktu mono **497** z wydajnością 65%, mimo stosowania znacznego nadmiaru fenolu (Schemat 110).



Schemat 110

Równoległe prowadziłam prace nad otrzymaniem A<sub>2</sub>B-porfiryny, która umożliwi wprowadzenie tylko jednej grupy aminowej lub fenoksyłowej. Wybrałam do tego celu dwa podejścia. Pierwsze z nich polegało na zastosowaniu mieszanej kondensacji pomiędzy 5-metytylodipirometanem (**386**), benzaldehydem **351** i niepodstawionym dipirometanem **59**, która pozwoliła otrzymać pożądaną *trans*-A<sub>2</sub>B-porfirynę **499** posiadającą jedną pozycję *mezo* wolną z wydajnością 20%, obok *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porfiryny **498** (12% w przeliczeniu na aldehyd **351**, 23% w przeliczeniu na 5-metytylodipirometan) i *trans*-A<sub>2</sub>-porfiryny **433** (11% w przeliczeniu na aldehyd **351**, 20% w przeliczeniu na dipirometan **59**) (Schemat 111).



Schemat 111

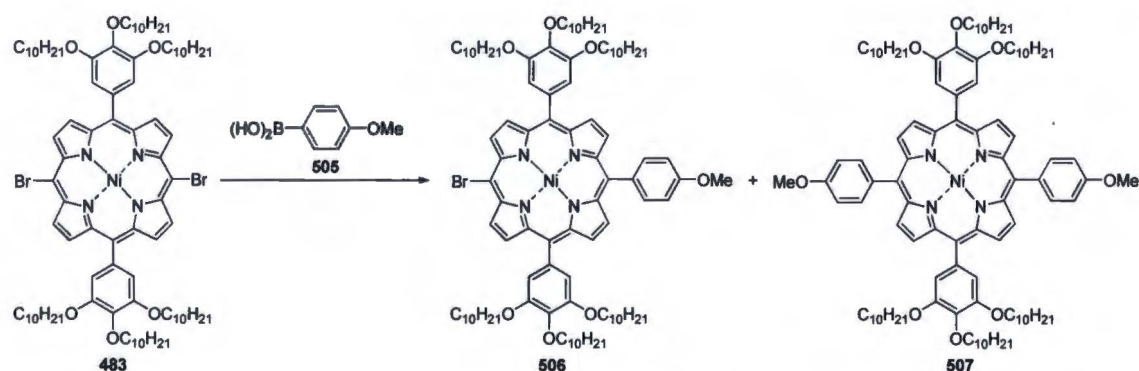


Otrzymaną asymetryczną porfiryne **499** przeprowadziłam w kompleks niklowy **500** za pomocą acetyloacetonianu niklu(II) z wydajnością 92%. Zarówno wolną zasadę, jak i kompleks niklowy poddałam reakcji bromowania, otrzymując oczekiwane makrocycle **501** i **502**, zanieczyszczone produktami ubocznymi. W toku dalszych badań zamierzałam wykorzystać te bromopochodne do otrzymania aminoporfiryn i porfiryn z ugrupowaniami aryloksylowymi. Wyizolowanie tych związków, pomimo wielokrotnej chromatografii różnymi metodami nie powiodło się. Dlatego też podstawnik aminowy próbowałam wprowadzić bezpośrednio, opierając się na publikacji Chena,<sup>401</sup> dotyczącej nukleofilowego podstawienia atomu wodoru w cynkowym kompleksie porfiryryny przez aminy lub tiofenole pod wpływem [bis(acetoksy)jodo]benzenu i NaAuCl<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. W opisanych warunkach wolna zasada **499** nie ulegała reakcji aminowania; odzyskałam 84% substratu. Natomiast w przypadku kompleksu niklu **500** wydzieliłam jedynie śladową ilość związku bardziej polarnego od substratu. Strategia syntezy poprzez mieszaną kondensację okazała się zatem nieskuteczna.

Drugie podejście bazowało na wykorzystaniu kompleksu dibromoporfiryryny **483** i przeprowadzeniu z jego udziałem sprzęgania z jednym ekwiwalentem kwasu boronowego w warunkach reakcji Suzuki, tak aby otrzymać triaryloporfiryne z atomem bromu w czwartej pozycji *mezo* z możliwie dużą wydajnością. Związek ten, jak wyżej, miał posłużyć do przygotowania odpowiednich amino- i aryloksyporfiryn.

Poszukując procedury optymalnej pod względem otrzymywania produktu monopodstawienia, reakcję Suzuki pomiędzy kwasem 4-metoksyboronowym (**505**) i porfiryryną **483** przeprowadziłam w kilku wybranych zestawach warunków, obejmujących różne zasady, katalizatory palladowe oraz rozpuszczalniki. Opierałam się na opublikowanych procedurach,<sup>76,402-404</sup> które odpowiednio do swoich potrzeb zmodyfikowałam. Wyniki umieściłam w Tabeli 21.

Tabela 21



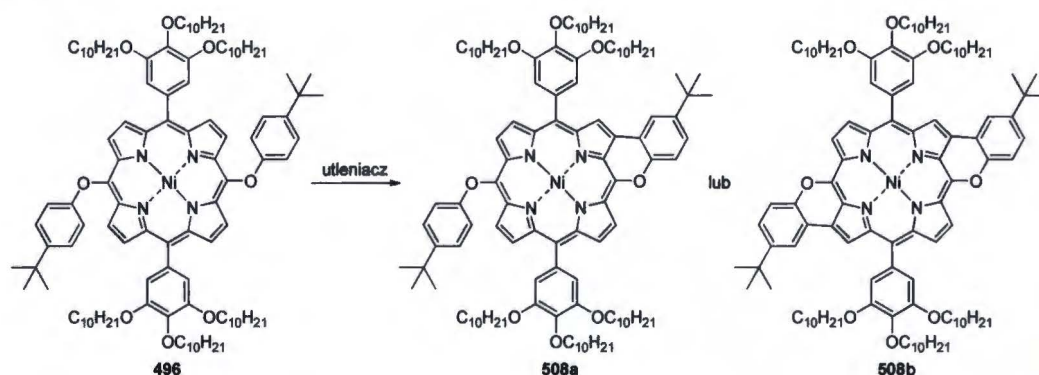
Lp.	Układ katalityczny	Zasada	Rozpuszczalnik	506 <sup>a</sup>	507 <sup>a</sup>	483 <sup>b</sup>	Uwagi
1	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> , PPh <sub>3</sub>	Ba(OH) <sub>2</sub>	1,2-dimetoksyetan, H <sub>2</sub> O	ślady	-	-	konieczne okazało się dodanie THF w celu rozpuszczenia substratu
2	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	toluen	37%	15%	24%	-
3	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	toluen, DMF	28%	22%	5%	-
4	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	THF	8%	36%	13%	wiele produktów, trudny rozdział

<sup>a</sup>Wydajność (%). <sup>b</sup>Odzysk substratu po reakcji (%).

Najlepsze rezultaty uzyskałam, gdy sprzężanie prowadziłam z udziałem węglanu cezu, katalizatora Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> w toluenie lub mieszaninie toluen-DMF. W tych próbach interesujący mnie produkt mono-podstawienia wydzieliłam z wydajnością odpowiednio - 37% i 28%, odzyskując dodatkowo znaczną ilość substratu z reakcji w toluenie (reakcja 2, Tabela 21).

Otrzymany wcześniej produkt bis-eterowania **496** poddałam reakcji oksydacyjnego sprzężania, stosując szereg utleniaczy, takich jak Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O, PIFA + TEMPO, CoF<sub>3</sub>, VOF<sub>3</sub> (Tabela 22). Reakcję prowadziłam w różnych rozpuszczalnikach (toluen, DCM) i w różnej temperaturze, dodając w większości przypadków eterat trifluorku boru. W niektórych przypadkach wykorzystałam procedury literaturowe opisane z przeznaczeniem do syntezy bis-porfiryn i polimerów porfiryń.<sup>405</sup>

Tabela 22

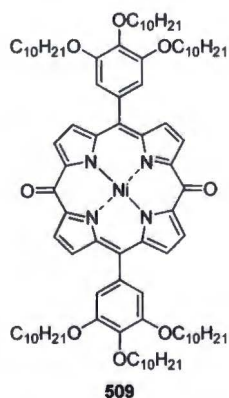


Lp.	Warunki	Obserwacje
1	(FeClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O, MeNO <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , r.t., 25 min	konwersja prawie całkowita, wydzielono związek o brązowej barwie <b>509</b>
2	PIFA, toluen, r.t., po 10 min dodano TEMPO, po 20 min od początku reakcji dodano BF <sub>3</sub> ·Et <sub>2</sub> O, po 1h od początku reakcji dodano PIFA	Nie obserwowano postępu reakcji w obecności 1,5 ekw. PIFA w przeliczeniu na grupę fenoksyłową, jak również po stopniowym dodawaniu innych reagentów. Dopiero po dodaniu kolejnej porcji PIFA wszystko się rozłożyło do brązowego związku.
3	(FeClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O, MeNO <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , -78 °C, 40 min	Konwersja częściowa, widoczny brązowy produkt rozkładu jak w reakcji 1
4	CoF <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , r.t., po 70 min dodano BF <sub>3</sub> ·Et <sub>2</sub> O, całkowity czas prowadzenia reakcji 2 h	Konwersja częściowa, widoczny m. in. brązowy produkt rozkładu jak w reakcji 1
5	VOF <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , r.t., po 1 h dodano kolejną porcję VOF <sub>3</sub> , całkowity czas prowadzenia reakcji 75 min	Po 25 min niewielka konwersja, pojawił się produkt o mniejszej polarności w stosunku do substratu i barwie purpurowej, a także brązowy produkt rozpadu jak w reakcji 1; po 75 min całkowity zanik substratu, lecz nadal mało purpurowego związku, głównie związek 1
6	Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]·3H <sub>2</sub> O, MeCN, H <sub>2</sub> O, CHCl <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 15 min, r.t.	całkowity rozkład
	Cu(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]·3H <sub>2</sub> O, MeCN, H <sub>2</sub> O,	całkowity rozkład, widoczny brązowy produkt jak w reakcji 1

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 15 min, 0 °C do r.t.

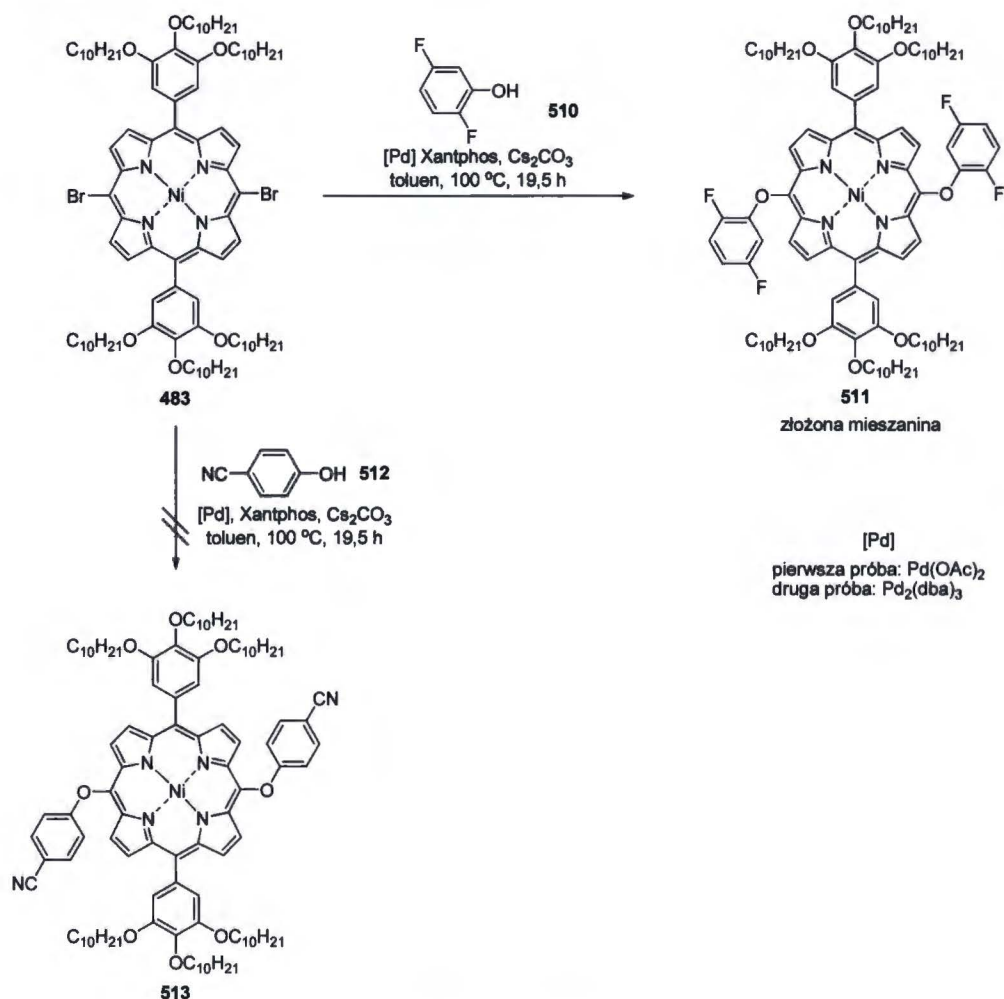
Z reguły zastosowane warunki prowadziły do powstania produktów rozkładu. Głównym produktem rozkładu w większości przeprowadzonych prób był brązowy związek, który charakteryzował się znacznie mniejszym współczynnikiem  $R_f$  w stosunku do substratu. Wydzielonemu związkowi na podstawie widm MS oraz NMR przypisałam strukturę widoczną na Rys. 21. W widmie MS tego związku niskiej rozdzielczości wykonanej techniką FD obecny był pik przy  $m/z$  wynoszącym 1484.9, który odpowiadał jonowi molekularnemu związkowi **509**. Natomiast w widmie <sup>1</sup>H NMR przy 6.33 i 6.55 δ ppm obecne były dwa charakterystyczne czteroprotonowe dublety (z których jeden pokrywał się z singletem pochodzącym od ugrupowania tris(alkoksy)fenylowego) o stałej sprzężenia 4,8 Hz – typowej dla protonów β. Produkt ten powstał na skutek rozszczepienia wiązania C-O oraz dotlenienia do diketonu. Tego typu związki opisał wcześniej Smith i współpracownicy.<sup>406</sup>

Jedynie w przypadku VOF<sub>3</sub> obserwowałam powstanie niewielkich ilości produktu sprzęgania, razem z dużą ilością produktu degradacji przy stosunkowo niewielkiej konwersji.



Rys. 21

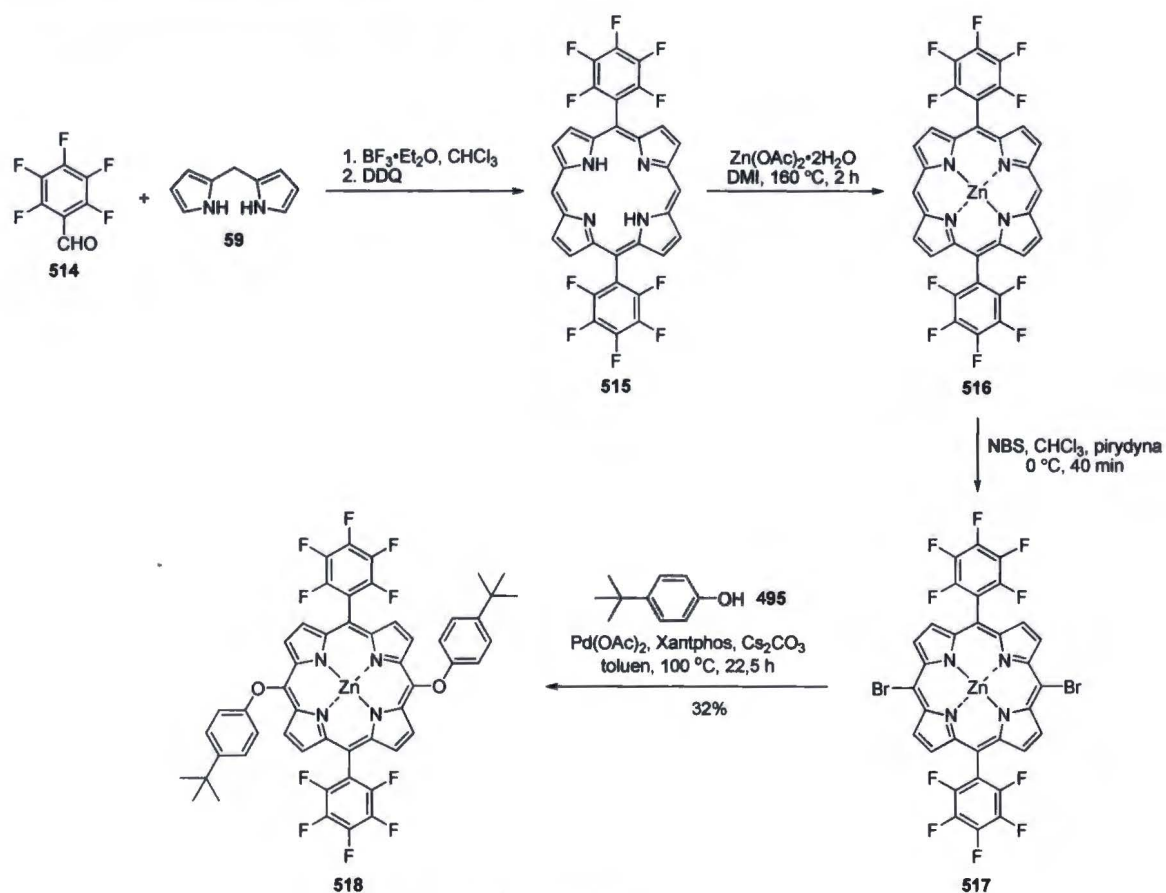
Postanowiłam zoptymalizować strukturę eteru porfiryny poprzez wprowadzenie podstawników elektronoakceptorowych, które stabilizowałyby powstający produkt sprzęgania. W tym celu niklową pochodną dibromoporfiryny poddałam reakcji z 2,5-difluorofenolem oraz 4-cyjanofenolem w dwóch zestawach warunków (Schemat 112). Niestety ubogie w elektrony fenole okazały się bądź to zbyt mało reaktywne w warunkach reakcji, bądź też prowadziły do powstania złożonej mieszaniny.



Schemat 112

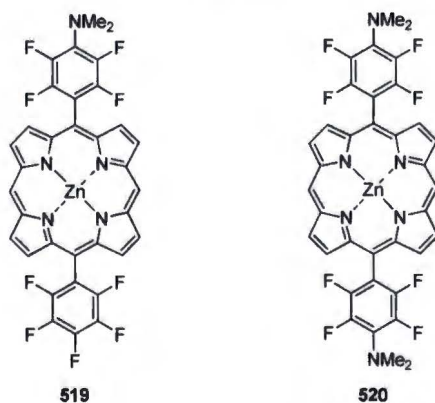
W obliczu wspomnianych trudności zdecydowałam się wprowadzić podstawniki elektroakceptorowe, mające na celu stabilizowanie struktury produktu oksydacyjnego sprzęganina, na wcześniejszym etapie syntezy. Przeprowadziłam syntezę 5,15-bis(pentafluorofenylo)porfiryny zgodnie z procedurą literaturową (Schemat 113).<sup>407</sup> Następnie umieściłam w luce makrocyklicznej cynk. Reakcję kompleksowania początkowo prowadziłam we wrzącym DMF. Jak się jednak okazało, w tych warunkach zachodziła substytucja nukleofilowa pomiędzy dimetyloaminą, powstałą z rozpadu DMF, a atomem fluoru w pozycji 4 pierścienia benzenowego. W związku z tym pożądaney porfirynie towarzyszyły dwa związki o większej polarności. W widmie MS niskiej rozdzielczości (wykonanej techniką ESI) pierwszego z nich obecny był pik przy  $m/z = 729,1$ , który odpowiadał protonowanemu jonowi molekularnemu produktu monopodstawienia **519** (Rys. 22). Z kolei w widmie MS bardziej polarnego związku widoczne był pik przy  $m/z = 755,1$  oraz pik przy  $m/z = 777,1$ , które przypisałam odpowiednio

jonom  $[M+H]^+$  oraz  $[M+Na]^+$  produktu bis-podstawienia **520** (Rys. 22). Tworzenie tego typu pochodnych opisał po raz pierwszy Kadish.<sup>408</sup>



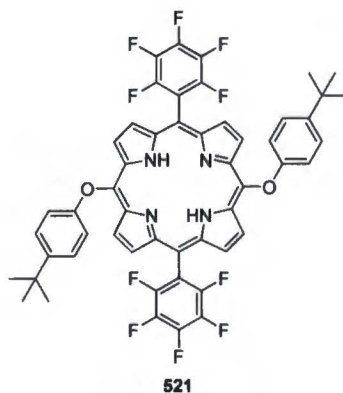
Schemat 113

Wspomniana reakcja uboczna znacznie obniża wydajność pożądanego produktu, a także utrudnia wydzielenie tego związku z mieszaniny **516** oraz produktów podstawienia aminy **519** i **520** (Rys. 22), tym bardziej, że rozpuszczalność tych porfiryn jest bardzo niska przy niewielkiej różnicy wartości współczynników  $R_f$ .



Rys. 22

Problem ten rozwiązałam, zastępując DMF 1,3-dimetylo-2-imidazolidynonem. W rozpuszczalniku tym z powodzeniem otrzymałam kompleks **516**, który następnie bromowałam w obniżonej temperaturze za pomocą NBS, otrzymując porfiryne **517**. Reakcja eterowania tego związku fenolem **495** pozwoliła otrzymać produkt bispodstawienia **518** z wydajnością 32% (Schemat 113). Opierając się na wynikach zebranych podczas utleniania porfiryne **496**, do reakcji sprzęgania wyselekcjonowałam  $\text{VOF}_3$ . Jedynie w obecności tego utleniacza obserwowałam wcześniej niewielką ilość purpurowego produktu o mniejszej polarności od wyjściowej porfiryne **496**. Reakcja na niewielką skalę z udziałem związku **518** i  $\text{VOF}_3$  również prowadziła do powstania produktu o mniejszej polarności. Jednocześnie obserwowałam zmianę barwy produktu (barwa ciemnoczerwona) w stosunku do substratu (barwa fioletowa), co jest znamienne w reakcjach wewnątrzcząsteczkowego aromatycznego sprzęgania porfiryne. Widmo  $^1\text{H}$  NMR wykazało jednak, że produktem reakcji nie jest produkt sprzęgania, lecz wolna zasada **521** (Rys. 23).

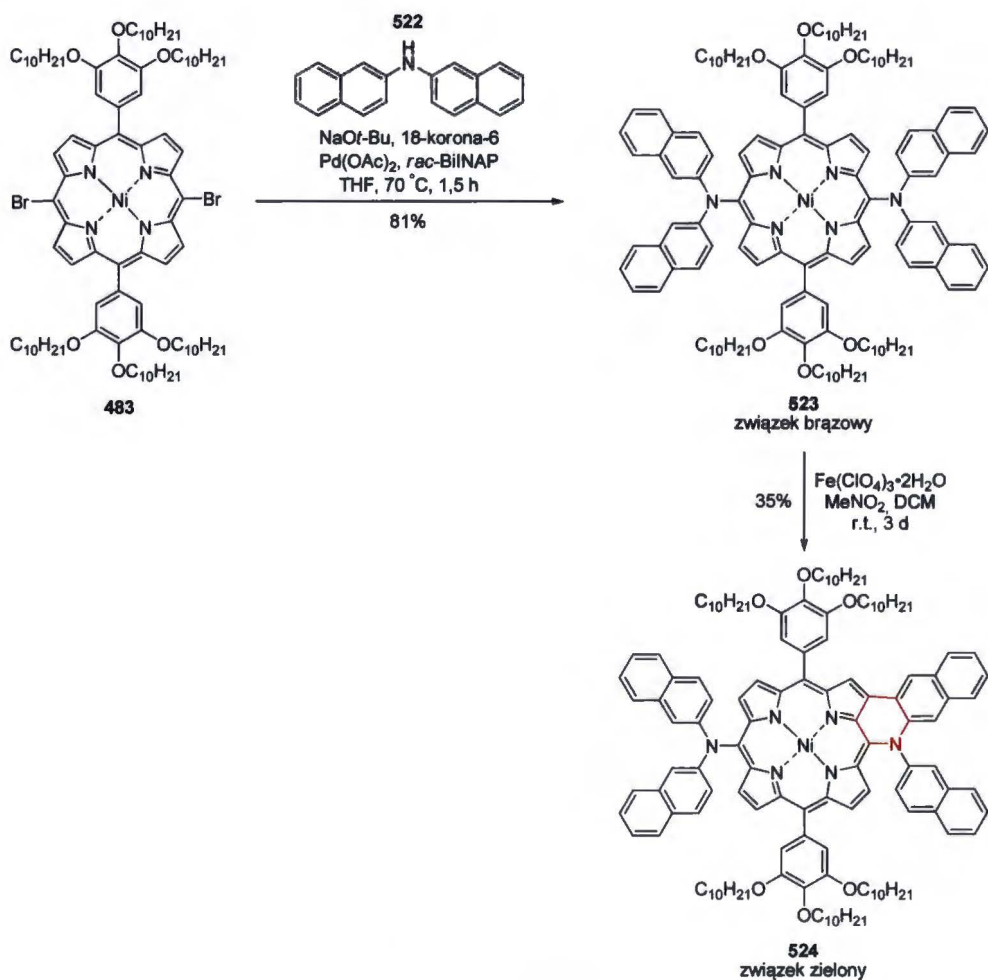


**Rys. 23**

Dodatek eteratu trifluorku boru, który miał na celu przyspieszenie reakcji sprzęgania<sup>409</sup> (dodawany również w reakcjach z udziałem cynkowych kompleksów porfiryne) w tym przypadku spowodował jedynie usunięcie metalu z luki makrocyklicznej. Należy podkreślić, że mimo podobieństwa reakcji porfiryne **496** i **518** produkt ten nie mógł odpowiadać purpurowemu produktowi obserwowanemu w reakcji kompleksu niklu **496**, ponieważ do tej pory jedyną znaną metodą usuwania niklu z luki makrocyklicznej porfiryne jest ogrzewanie kompleksu w stężonym kwasie siarkowym. Te drastyczne warunki często jednak prowadzą do rozkładu porfiryne. Sugerowałoby to, że purpurową substancją był raczej produkt utleniania.

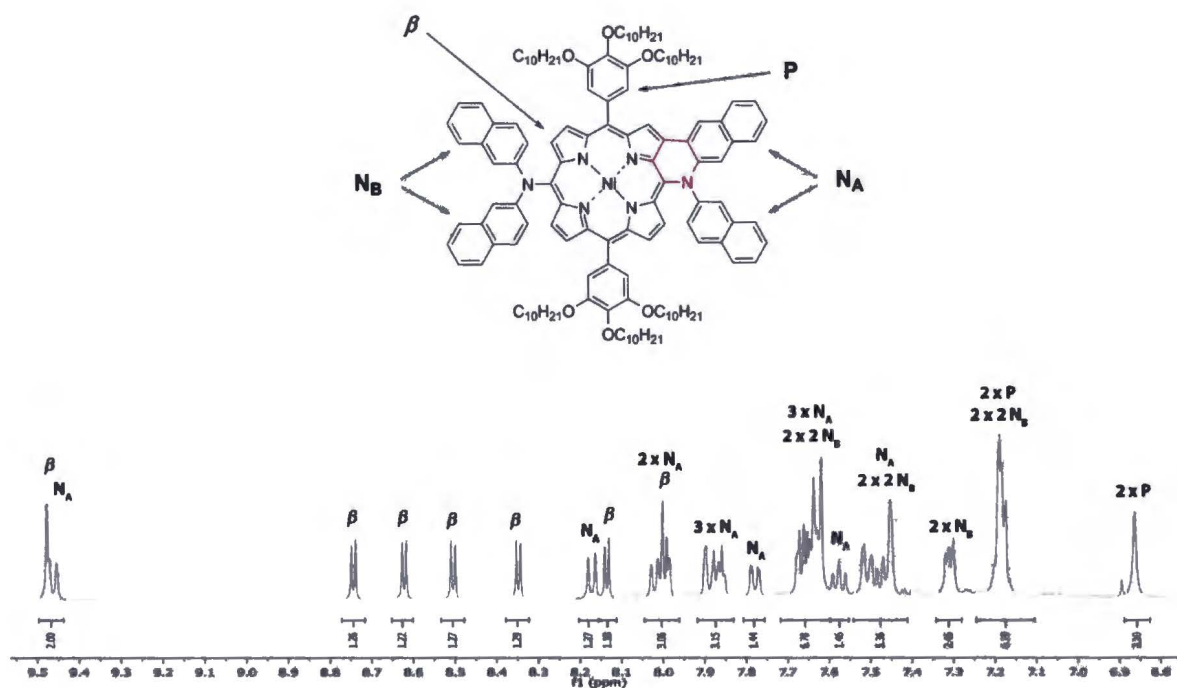
Chociaż wynik reakcji wewnątrzcząsteczkowego sprzęgania eterowych porfiryn wydawał się być bardziej przewidywalny niż aminoporfiryn posiadających grupę NH, to jednak optymalizacja struktury była wymagająca i czasochłonna. Ostatecznie reakcje z udziałem fenoksyloporfiryn nie doprowadziły do uzyskania oczekiwanego produktu. W związku z tym postanowiłam skupić się na ich odpowiednikach z grupami aminowymi. Analizując zebrane dotychczas wyniki, można było wskazać następujące przyczyny negatywnego wyniku reakcji aminoporfiryn z utleniaczem, lub reakcji prowadzących do zaskakujących produktów: (a) obecność wiązania potrójnego, (b) obecność ugrupowania NH, (c) obecność atomu bromu. Wady te wyeliminowałam, wprowadzając do cząsteczki porfiryny ugrupowanie dinaftyloaminowe. W reakcji Buchwalda-Hartwiga dibromoporfiryny **483** z 2,2'-dinaftyloaminą (**522**) otrzymałam produkt bis-podstawienia **523** (Schemat 114), który następnie potraktowałam chloranem(VII) żelaza(III). Reakcja pilotażowa prowadzona na bardzo małą skalę (2,5  $\mu\text{mol}$ ) wykazała, że związek **523** reagował stosunkowo wolno. Po pewnym czasie zaobserwowałam tworzenie się zielonego związku o mniejszym współczynniku  $R_f$ , jednak po ok. dwóch dniach nadal w mieszaninie obecna była pewna ilość substratu.





Schemat 114

Reakcję powtórzyłam w czterokrotnie większej skali, wydłużając czas reakcji do trzech dni. Po tym czasie konwersja substratu była całkowita, co znacznie ułatwiło chromatografię. Warto w tym miejscu wspomnieć, że reakcje wewnątrzcząsteczkowego utleniania porfiryn często prowadzi się do całkowitego zaniku substratu (nawet kosztem wydajności), ponieważ z reguły różnica współczynników  $R_f$  produktu i wyjściowego związku jest minimalna. Widma  $^1\text{H}$  NMR oraz widma dwuwymiarowe potwierdziły strukturę oczekiwanego produktu. W widmie  $^1\text{H}$  NMR widoczne były 6 protonów  $\beta$  w postaci dubletów o stałej sprzężenia 4.9-5.1 Hz oraz jednoprotonowy charakterystyczny singlet przy niskim polu odpowiadający protonowi  $\beta$ , znajdującemu się w sąsiedztwie atomu węgla, który brał udział w reakcji sprzężenia. Sygnał ten nakłada się z dubletem pochodzącym od ugrupowania naftylogowego. Na Rys. 24 umieściłam fragment widma  $^1\text{H}$  NMR związku **524** (obszar protonów aromatycznych) wraz z przypisanymi protonami.



Rys. 24

Przypisując protony przyjęłam, że protony i atomy węgla pierścieni naftylowych, obecne na rysunku po lewej stronie ( $N_B$ ), będą równocenne magnetyczne, podczas gdy protony i atomy węgla obecne po prawej stronie cząsteczki ( $N_A$ ) będą zróżnicowane z powodu utworzenia dodatkowego wiązania C-C. Słuszność tego założenia potwierdziło widmo HSQC. W widmie tym obecnych było 29 rodzajów atomów węgla, które dawały sygnały korelacyjne z protonami aromatycznymi. Analiza widm  $^1\text{H}$  NMR i 2D potwierdziła obecność pożądanego produktu. Jest to pierwszy przypadek powstania pierścienia heterocyklicznego na skutek oksydacyjnego wewnątrzcząsteczkowego sprzężenia aminoporfiryny.

### 3.12. Synteza koroli z podstawnikami zwiększającymi rozpuszczalność

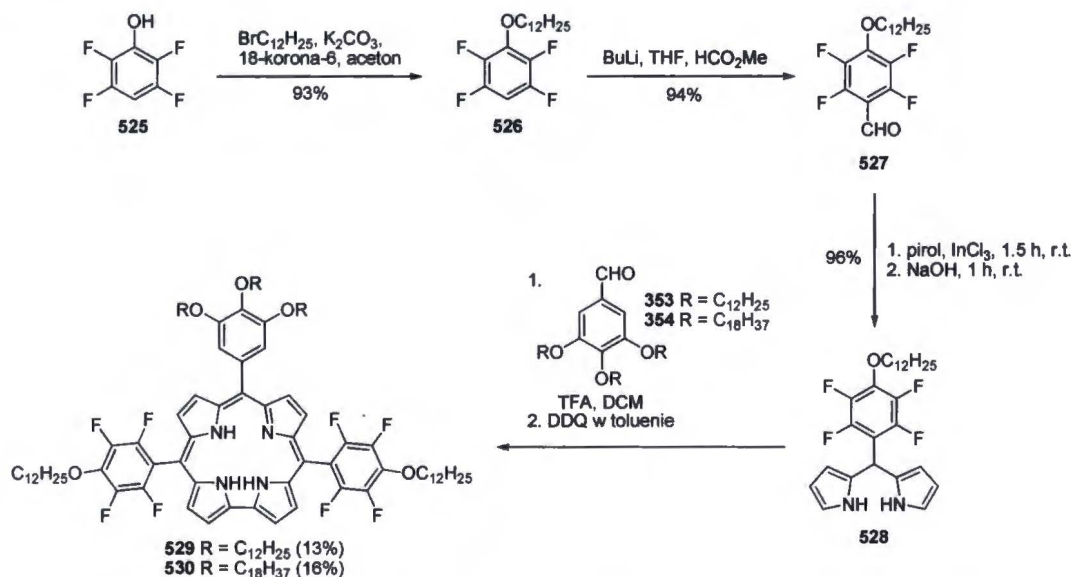
Korole są związkami tetrapiolowymi strukturalnie spokrewnionymi z porfirynami. Podobnie jak porfiryny, są związkami aromatycznymi i mają charakterystyczne pasma absorpcji w zakresie widzialnym oraz wysoką wydajność fluorescencji.<sup>410</sup> Pozornie niewielka zmiana polegająca na zastąpieniu jednego mostka metinowego, obecnego w porfirynie, bezpośrednim wiązaniem węgiel-węgiel w znacznym stopniu różnicuje właściwości chemiczne i fizyczne obu grup związków.

Korole charakteryzują się większą gęstością elektronową w pierścieniu aromatycznym oraz niższą symetrią niż porfiryny, a także niższym potencjałem utlenienia,<sup>411</sup> co przekłada się na mniejszą trwałość tych związków. W roztworze pod wpływem światła ulegają one utlenieniu, polegającym na rozerwaniu wiązania pirol-pirol<sup>412</sup> lub wiązania C-C przy mostku metinowym z wytworzeniem izokorolu lub w dalszej kolejności biliwerdynowych produktów rozpadu.<sup>413</sup> Zmniejszeniu ulega luka makrocykliczna, co w połączeniu z wyższą kwasowością koroli<sup>414,415</sup> wpływa na chemię koordynacyjną tych ligandów.

Na szczególne zainteresowanie zasługują właściwości fotofizyczne tych makrocykli. Proste triarylokoroole silnie absorbują światło przy ok. 410 nm (pasma Soreta) oraz znacznie słabiej w zakresie 500-670 nm (pasma Q), charakteryzują się długim czasem życia w stanie wzbudzonego rzędu kilku ns.<sup>410</sup> Ponadto, pomiary przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową przeprowadzone dla symetrycznych trifenylokoroole wykazały, że związki te charakteryzują się większą wartością  $\sigma^{(2)}$  niż analogiczne porfiryny.<sup>416</sup> Wyniki tych badań skłoniły mnie do podjęcia próby otrzymania korolu o rozszerzonym układzie wiązań  $\pi$ , które dodatkowo charakteryzowałyby się niską temperaturą topnienia lub co najmniej bardzo dobrą rozpuszczalnością w standardowych rozpuszczalnikach organicznych. Pracę swą, podobnie jak w przypadku porfiryn, rozpoczęłam od poszukiwania odpowiednich motywów strukturalnych.

Specyfika koroli, a mianowicie ich mniejsza trwałość w obecności tlenu i światła, wynikająca ze zwiększonej gęstości elektronowej rdzenia, sprawiała, że umieszczenie wyłącznie podstawników polialkoksyfenylowych w pozycjach *mezo* wydało się bardzo ryzykowne. Z tego też względu zaproponowana początkowo przeze mnie strategia syntetyczna zakładała otrzymanie *trans*-A<sub>2</sub>B-koroole posiadających zarówno podstawniki elektronoakceptorowe, jak i elektrondonorowe. Warto również pamiętać, że zróżnicowany charakter elektronowy podstawników jest istotny z punktu widzenia syntezy koroli o dużym przekroju czynnym na absorpcję dwufotonową. Biorąc po uwagę te czynniki, zaprojektowałam dwa korole *trans*-A<sub>2</sub>B, które posiadały dwa podstawniki (alkoksy)tetrafluorofenylowe oraz jeden tris(alkoksy)fenylowy. Taki układ podstawników miał na celu zapewnienie odpowiedniej trwałości docelowych makrocykli. Mianowicie, donorowy charakter grup alkoksylowych miał być kompensowany przez elektronoakceptorowe atomy fluoru. Z kolei długie łańcuchy alkilowe miały za zadanie zwiększyć rozpuszczalność. Istniała również szansa, że obecne w cząsteczce łańcuchy będą indukować właściwości mezomorficzne.

Przeprowadziłam syntezę dipirometanu **528** (Schemat 115), która została wcześniej opracowana w naszym zespole.<sup>417</sup> Fenol **525** w reakcji Williamsona przekształciłam w eter **526**. Związek ten następnie poddałam reakcji Duffa, otrzymując benzaldehyd **527**. Dipirometan **528** otrzymałam zgodnie z ogólną procedurą opisaną przez Lindseyę.<sup>355</sup> W ostatnim etapie przeprowadziłam na dużą skalę syntezę korolu **529** i korolu **530**.

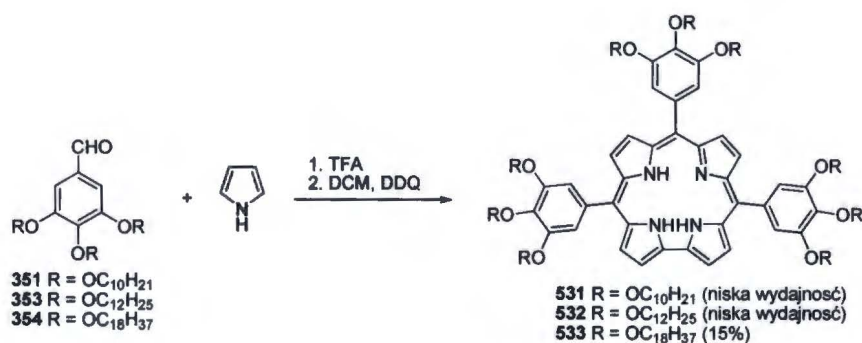


Schemat 115

Badania DSC związków **529** i **530** zostały przeprowadzone w zespole prof. Janniego Swartsa (University of the Free State, RPA). Podczas ogrzewania korolu **529** od temperatury  $-50$  do  $300$  °C obserwowano jedynie przejście fazowe (poniżej  $40$  °C) o niewielkim efekcie cieplnym, co wskazywałoby raczej na przejście kryształ-kryształ. Wyniki te sugerowały, że związek **529** ma w przeważającym stopniu charakter amorficzny. Bardziej interesujące jest zachowanie termiczne drugiego związku. Na krzywych DSC pierwszego ogrzewania korolu **530** wyróżnić można dwa pikki: - przy  $31$  °C - odpowiadający przemianie kryształ-kryształ oraz drugi, który odpowiada izotropizacji związku w temperaturze  $68$  °C. Podczas drugiego cyklu związek krystalizował w temperaturze ok.  $21$  °C ( $37.58$  J/g), a ulegał przemianie w ciecz izotropową ( $-37.26$  J/g) w temperaturze  $32.5$  °C. Porównywalne efekty cieplne wskazują na to, że proces jest odwracalny, a zatem związek w warunkach pomiaru jest stabilny. Dalsze eksperymenty wykazały, że związek zaczyna się rozkładać dopiero w temperaturze powyżej  $300$  °C. Przeprowadzono również eksperyment mający na celu wyjaśnienie obecności dwóch pików podczas pierwszego ogrzewania. W tym celu świeżą

próbkę przeprowadzono w ciecz izotropową, a następnie pozostawiono przez noc. Po tym czasie wykonano kolejny pomiar, który wykazał, że związek topi się w temperaturze 68 °C, jednak podczas kolejnego ogrzewania (wykonanego w krótkim odstępie czasu) znów obserwowano przemianę przy 32.3 °C. Można to wytłumaczyć tym, że próbka krystalizuje ze stanu stopionego do jednej formy krystalicznej, a po długim czasie przechodzi do drugiej – bardziej stabilnej termodynamicznie formy. Tak długi czas przemiany jest związany z występowaniem długich łańcuchów OC<sub>18</sub>. Podobną sytuację obserwowałam podczas krystalizacji porfiryiny **361**. Przyjęcie odpowiedniego upakowania i przejście po raz pierwszy ze stanu ciekłego do stałego zajęło cząsteczce aż pół roku.

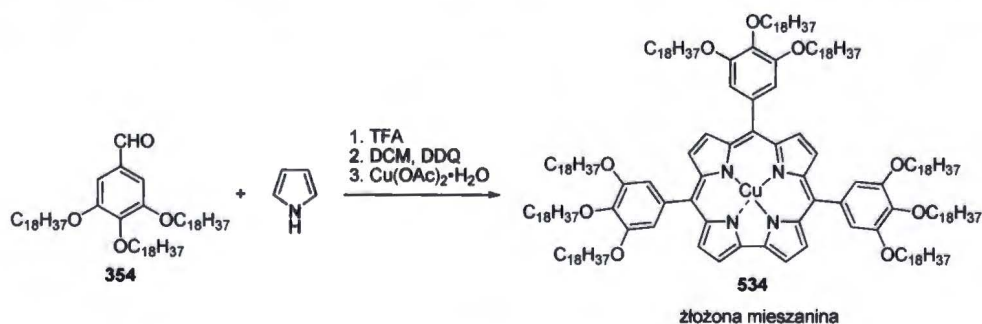
Zaprojektowane przeze mnie związki **529** i **530** okazały się stabilne. Dlatego też, pomimo przedstawionych wcześniej przesłanek, podjęłam próbę otrzymania A<sub>3</sub>-koroli posiadających trzy podstawniki tris(alkoksy)fenylowe. W przypadku powodzenia tej syntezy uzyskane wyniki mogły okazać się niezwykle istotne przy projektowaniu bardziej złożonych struktur, w tym koroli posiadających oprócz podstawników alkoksylfenylowych, również podstawniki aryloetynylowe. Zaplanowałam syntezę trzech A<sub>3</sub>-koroli. Należy podkreślić, że mimo znacznego rozwoju metodologii syntezy koroli w ostatnich latach, brak jest skutecznych procedur przeznaczonych dla lipofilowych bloków budulcowych. Już podczas pierwszych eksperymentów okazało się, że poważnym utrudnieniem w syntezie tego typu związków jest rozpuszczalność wyjściowego aldehydu. Standardowa procedura<sup>356</sup> polegająca na kondensacji dipirometanu z aldehydem bez dodatku rozpuszczalnika w temperaturze pokojowej zawiodła. Stechiometryczna ilość pirolu była niewystarczająca do rozpuszczenia aldehydów o dużej masie molowej. W celu zapewnienia odpowiedniego stosunku molowego reagentów niezbędne okazało się ogrzewanie mieszaniny w temperaturze 55-65 °C. Wydajność reakcji aldehydu **353**, a także aldehydu **351** z pirolem była bardzo niska (Schemat 116). Dodatkowo wydzielenie produktów z mieszaniny poreakcyjnej okazało się niezwykle trudnym zadaniem. Podobnie, procedura syntezy tego typu koroli w układzie woda/metanol, pomimo licznych zalet, jest nieodpowiednia z powodu zbyt niskiej rozpuszczalności reagentów w medium reakcyjnym. Przeprowadziłam próbne eksperymenty z udziałem aldehydu **351** oraz **353** i po dodaniu przygotowanego roztworu kwasu solnego, substraty wytrąciły się. W przypadku reakcji aldehydu **351** obserwowałam jedynie śladowe ilości pożądanego korolu.



Schemat 116

Problem rozpuszczalności wyjściowych aldehydów próbowałam rozwiązać prowadząc reakcję w układzie THF/heksan czy też wspomnianym wcześniej  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorometylobenzenie, jednak bez powodzenia. W związku z tym postanowiłam zoptymalizować procedurę bazującą na reakcji aldehydu z pirolem bez udziału rozpuszczalnika.

Przeprowadziłam kilka reakcji aldehydu **354** z pirolem na małą skalę w celu zoptymalizowania warunków reakcji. Stopniowo zwiększałam stężenie kwasu trifluorooctowego (ostatecznie ośmiokrotnie w stosunku do wyjściowych warunków), co przełożyło się na zwiększenie wydajności reakcji. Jednocześnie zmniejszyłam ilość utleniacza, ponieważ jedną z przyczyn niskiej wydajności mogła być mała trwałość korolu **533**, indukowana zwiększeniem gęstości elektronowej w rdzeniu korolu przez trzy donorowe ugrupowania w pozycjach *mezo*. Próby te doprowadziły do otrzymania korolu **533** z wydajnością 15% (Schemat 116). Ze względu na spodziewaną małą trwałość korolu i problemy pojawiające się podczas wydzielania związku metodą chromatografii postanowiłam również sprawdzić wpływ tworzenia kompleksu miedzi na przebieg reakcji. Syntezę tę przeprowadziłam w warunkach opracowanych dla wolnej zasady, dodając octan miedzi(II) bez wydzielania korolu z mieszaniny reakcyjnej (Schemat 117).



Schemat 117

W tym przypadku otrzymałam jednak skomplikowaną mieszaninę, której nie udało mi się rozdzielić techniką chromatografii kolumnowej.

Podsumowując ten fragment pracy, udało mi się zoptymalizować metodę syntezy 5,10,15-trifenylokoroli wyposażonych w długie łańcuchy alkilowe, opartą na opracowanej w naszym zespole metodzie otrzymywania prostych koroli bez udziału rozpuszczalnika.

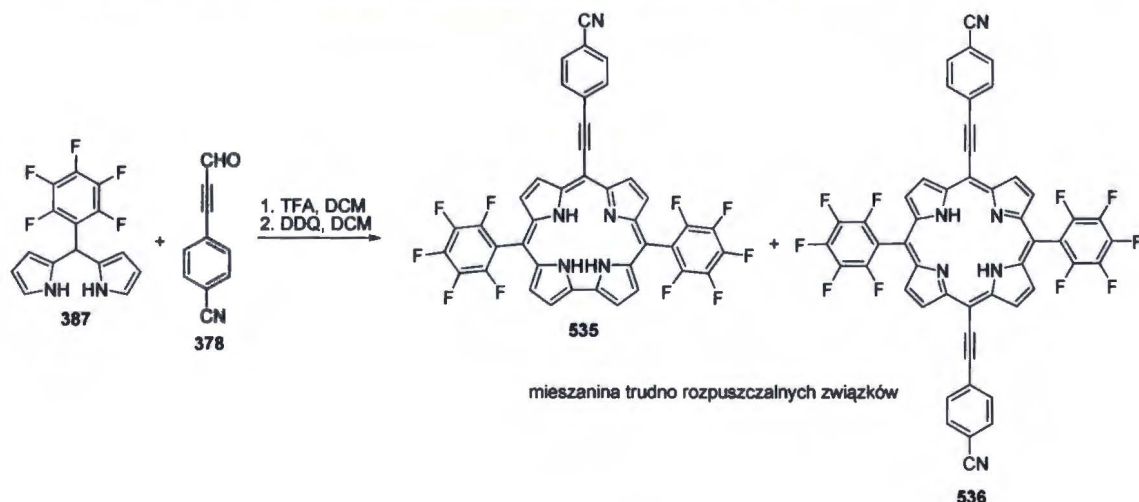
### **3.13. Próby syntezy etynylokoroli**

#### **3.13.1. Kondensacja 5-arylodipirometanów z aldehydami fenylopropargilowymi**

Podjęłam również próbę syntezy korolu posiadającego jedno ugrupowanie aryloetynyłowe. Tego typu pochodne nie zostały do tej pory zsyntetyzowane. Jedyny odnotowany w literaturze przypadek korolu posiadającego trzy wiązania potrójne przyłączone do rdzenia dotyczy korolu powstałego jako produkt uboczny w reakcji otrzymywania porfiryny z (triizopropylsilylo)propynalu i dietylopirolu.<sup>185</sup> Należy jednak podkreślić, że korol ten zawierał ugrupowania (triizopropylsilylo)etynyłowe, a nie aryloetynyłowe.

Analiza retrosyntetyczna wskazuje na dwie możliwe metody syntezy aryloetynylokorolu. Pierwsza z nich oparta jest na reakcji sprzęgania etynylokorolu z halogenkiem aryłowym. Druga z kolei – przewiduje kondensację dipirometanu z aldehydem arylopropargilowym. Prace prowadzone wcześniej w naszym zespole wykazały,<sup>418</sup> że pierwsza droga jest niedostępna z powodu niemożności usunięcia zabezpieczenia silylowego z terminalnego atomu węgla etynylokorolu. Próby usunięcia grupy triizopropylsilylowej za pomocą roztworu TBAF w tetrahydrofuranie (nawet w dużym nadmiarze) czy też zastosowanie roztworu HF w pirydynie zakończyły się niepowodzeniem. Sukcesów nie przyniosły również próby usunięcia grupy trimetylosilylowej za pomocą TBAF czy K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> z zastosowaniem rozmaitych procedur, chociaż reakcja ta zazwyczaj wymaga łagodniejszych warunków. Specyficzne właściwości koroli zadecydowały o tym, że rutynowa reakcja w chemii porfiryn była niemożliwa do przeprowadzenia w odniesieniu do koroli. W świetle tych wyników oczywistym stało się, że powodzenia syntezy związków o tym szkielecie należy upatrywać w kondensacji dipirometanów z aldehydami. Przeprowadzone przez mnie eksperymenty (Schemat 118) wykazały, że kondensacja pomiędzy dipirometanem

a aldehydem propargilowym w chlorku metylenu z TFA jako katalizatorem prawdopodobnie prowadzi do powstania takiego korolu (na podstawie TLC).



### Schemat 118

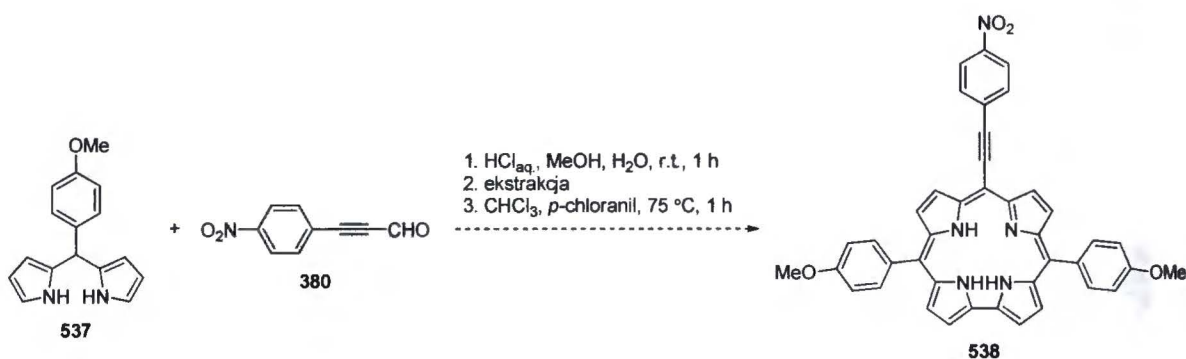
Reakcji tej jednak zawsze towarzyszy powstawanie porfiryny. Z powodu włączenia w struktury obu tych związków jednostek aryloetynylowych ich rozpuszczalność drastycznie maleje na skutek oddziaływań  $\pi$ - $\pi$ . Czyni to izolację korolu, która standardowo jest prowadzona za pomocą chromatografii na żelu krzemionkowym, wyjątkowo uciążliwą i praktycznie uniemożliwia wydzielenie pożądanego związku, tym bardziej że trwałość korolu jest mniejsza niż porfiryny na skutek zwiększonej gęstości elektronowej pierścienia. Podobne doświadczenia stały się udziałem innych osób w naszym zespole, które próbowały otrzymać fenyletynylokorole metodą kondensacji dipirometanów z aldehydami.<sup>419</sup> Kwestię rozpuszczalności powstałych produktów próbowałam rozwiązać, wprowadzając do projektowanej struktury podstawniki zwiększające rozpuszczalność. Eksperymenty przeprowadzone z udziałem dipirometanów **383** i **384** oraz aldehydów **378** i **380** w układzie woda/rozpuszczalnik(i) organiczny(e) prowadziły głównie do powstania śladowych ilości porfiryn. Problemem okazała się tutaj niska rozpuszczalność substratów w medium reakcyjnym.

Pierwsze niepowodzenia oraz doświadczenia zebrane w trakcie pracy z *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-dietynyloporfirynami, skłoniły mnie do sięgnięcia po nietypowy dla chemii koroli dipirometan – 5-(4-metoksyfenylo)dipirometan. Warto tu zwrócić uwagę na fakt, że korol posiadający trzy takie ugrupowania jest wyjątkowo nietrwały i rozpada się podczas chromatografii kolumnowej.

Wbrew przesłankom, które wskazywały na to, że podobny los może spotkać *trans*-A<sub>2</sub>B-korol z dwoma takimi jednostkami, przeprowadziłam reakcję kondensacji



związku **537** z aldehydem **380** (Schemat 119). Reakcję syntezy korolu przeprowadziłam w układzie woda/MeOH z wykorzystaniem kwasu solnego jako katalizatora.<sup>360</sup> Oczyszczanie metodą chromatografii kolumnowej oraz chromatografii wykluczenia sterycznego w THF zakończone krystalizacją pozwoliło wydzielić związek o czystości analitycznej.

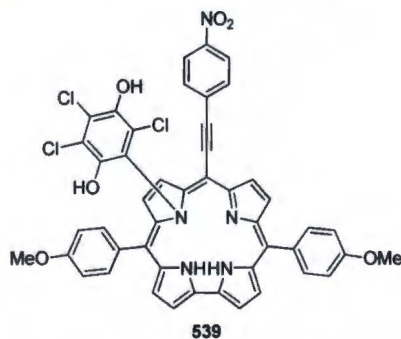


Schemat 119

Zaskakująco, widmo <sup>1</sup>H NMR charakteryzowało się wyraźną (rzadko spotykaną w przypadku widm koroli mierzonych w temperaturze pokojowej) strukturą subtelną. Obecne były 4 dublety o stałej sprzężenia 4.0-4.7 Hz, które przypisałam protonom β, dublet pochodzący od układu AA'BB' podstawników metoksyfenylowych o stałej sprzężenia wynoszącej 8.5 Hz, a także nietypowy szeroki singlet, który przypisałam protonom aromatycznym ugrupowania (4-nitrofenylo)etynylowego. Stosunek wszystkich grup protonów potwierdzał obecność zaplanowanego korolu. Sygnał pochodzący od fragmentu fenyletynyłowego mógł wzbudzać pewne wątpliwości, które później rozwiązało widmo <sup>1</sup>H NMR jego analogu, otrzymanego w reakcji dipirometanu **537** a aldehydem **378**. Zmiana podstawnika spowodowała wyraźne zróżnicowanie protonów aromatycznych ugrupowania fenyletynyłowego, co przejawiało się typową dla układów AA'BB' stałą sprzężenia wynoszącą 7.8 Hz. Ponadto w widmie HSQC produktu reakcji aldehydu **380** z dipirometanem **537** obecne były dwa sygnały korelacyjne odpowiadające sprzężeniu czteroprotonowego pseudosingletu z dwoma rodzajami atomów węgla (sprzężenie H<sub>A</sub>-C<sub>A</sub> oraz H<sub>B</sub>-C<sub>B</sub>). W tych samych miejscach występowały sygnały korelacyjne w widmie HMBC, które z kolei potwierdzały sprzężenie protonu H<sub>A</sub> z atomem węgla C<sub>B</sub> oraz sprzężenie protonu H<sub>B</sub> z atomem węgla C<sub>A</sub> ugrupowania (4-nitrofenylo)etynylowego.

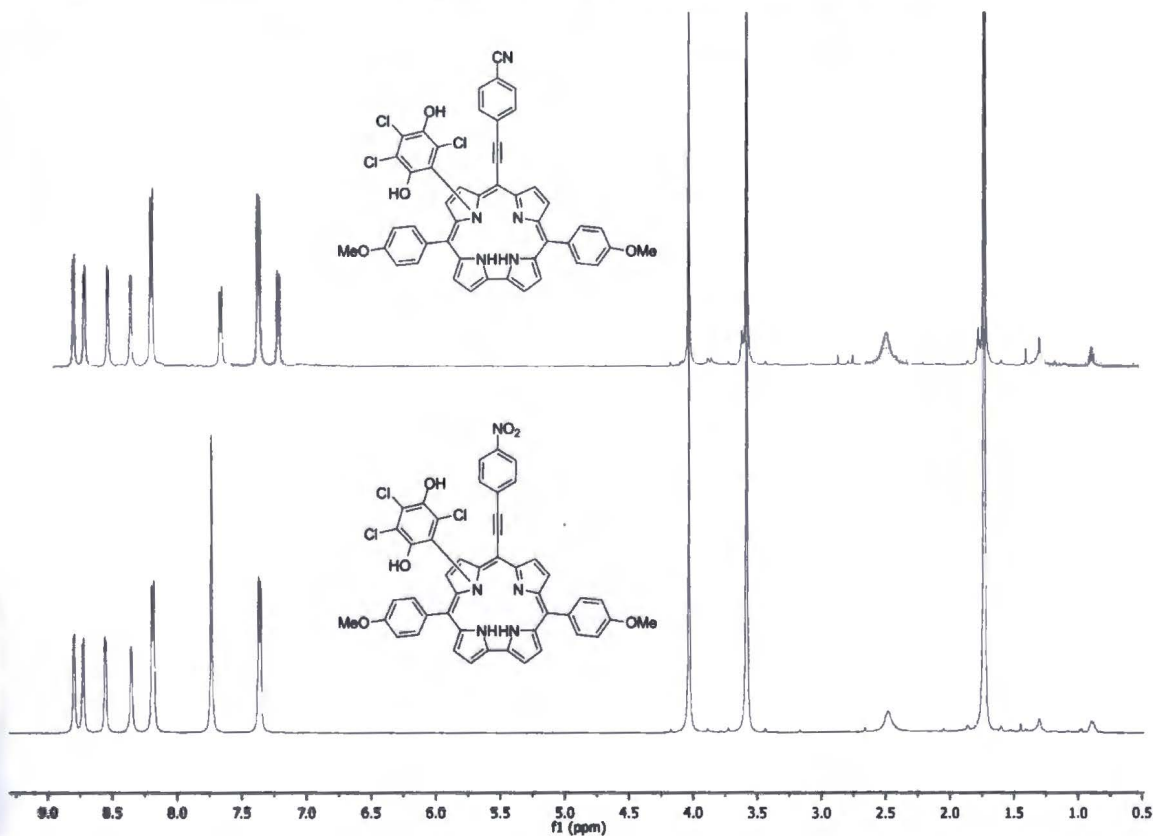
Widmo MS wykonane zarówno techniką MALDI, jak również FD wskazywało jednak na inny przebieg reakcji. W widmach tych obecne były piki przy m/z = 865.1.

Ustaliłam, że w czasie reakcji w strukturę korolu musiał zostać włączony fragment pochodzący od *p*-chloranilu (utleniacza używanego w drugim etapie reakcji), który jest niewidoczny w widmie  $^1\text{H}$  NMR. Dodatkowo, przyłączenie nastąpiło w taki sposób, że nie spowodowało (znacznego) obniżenia symetrii molekuly. Prawdopodobną hipotezą wydaje się być zaproponowana poniżej struktura (Rys. 25).



Rys. 25

Widma obu związków w THF- $d_8$  dla porównania przedstawiłam na Rys. 26.



Rys. 26

W tej cząsteczce wprawdzie przyłączenie następuje w taki sposób, że nie ma ona symetrii  $C_2$ , jednak można by się spodziewać, że wystający ponad płaszczyznę fragment pochodzący od trichlorohydrochinonu nie będzie w znaczny sposób różnicował protonów  $\beta$  oraz protonów układów AA'BB', a różnica względnych przesunięć poszczególnych

sygnałów będzie na tyle mała, że niewidoczna z powodu poszerzenia sygnałów. Za tą hipotezą przemawia profil izotopowy, wskazujący na obecność w cząsteczce trzech atomów chloru, a także fakt, że *N*-podstawione korole znane są w literaturze, choć wszystkie przypadki dotyczą raczej *N*-alkilowych pochodnych.<sup>420,421</sup> W celu ostatecznego przypisania struktury otrzymanego związku podjęłam próbę otrzymania odpowiedniej jakości monokryształu do badań krystalograficznych, co w chemii porfirynoidów nie jest zadaniem łatwym. Próby te jednak, pomimo stosowania różnych technik krystalizacji, zakończyły się niepowodzeniem.

Aby sprawdzić, jaki wpływ na przebieg reakcji wywiera *p*-chloranil, przeprowadziłam analogiczną reakcję pomiędzy dipirometanem **537** i aldehydem **380**, stosując w drugim etapie różne utleniacze, takie jak DDQ, *p*-benzochinon oraz BAIB. W przypadku dwóch ostatnich nie zaobserwowałam tworzenia oczekiwanego produktu, natomiast przebieg reakcji z udziałem DDQ był niejednoznaczny. W tym przypadku powstawało kilka zielonych produktów, jednak w niewielkiej ilości. Przyczyną odmiennego przebiegu reakcji DDQ w stosunku do *p*-benzochinonu oraz BAIB mógł być fakt, że DDQ jest strukturalnie najbliższe *p*-chloranilowi i - podobnie jak on - również zawiera atomy chloru, które mogły ulec podstawieniu. Wyniki tych eksperymentów każą sądzić, że *p*-chloranil odgrywa kluczową rolę w stabilizowaniu struktury powstającego etynylokorolu.

Możliwa jest również druga hipoteza, według której bogata w elektrony cząsteczka korolu **538** tworzy kompleks kanapkowy z cząsteczką *p*-chloranilu. To by tłumaczyło brak zróżnicowania sygnałów w widmie <sup>1</sup>H NMR, a przede wszystkim <sup>13</sup>C NMR.

Chcąc sprawdzić uniwersalność metody otrzymywania pochodnych fenyloetynylokoroli w reakcji z tym utleniaczem, przeprowadziłam reakcję dipirometanu **537** z aldehydami fenylopropargilowymi o zróżnicowanym wpływie elektronowym podstawników oraz reakcje ubogich w elektrony aldehydów **378** i **380** z różnymi dipirometanami. Wyniki tych eksperymentów umieściłam w Tabeli 23.

Tabela 23. Synteza pochodnych aryloetynylokoroli

1. HCl<sub>aq.</sub>, MeOH, H<sub>2</sub>O, r.t., 1 h  
2. ekstrakcja  
3. CHCl<sub>3</sub>, p-chloranil, 70-75 °C, 1 h

Aldehyd	R <sub>2</sub>	Dipirometan	R <sub>1</sub>	Korol	Wydajność <sup>a</sup>
380	NO <sub>2</sub>	537		539	6.0%
378	CN	537		542	4.5%
379	OMe	537		543	3.1%
92	H	537		544	11.4%
380	NO <sub>2</sub>	540		545	5.1%
380	CO <sub>2</sub> Me	541		546	2.7%
378	CN	404		547	11.0%

<sup>a</sup>Wydajność reakcji obliczono, przyjmując, że cząsteczka produktu jest adduktem tetrachlorohydrochinonu i korolu, analogicznie do struktury przedstawionej na Rys. 25.

Wydajności reakcji otrzymywania koroli są niskie, rzędu 3-11%. Należy jednak pamiętać, że są to pierwsze korole o rozszerzonym chromoforze zawierające w swej strukturze ugrupowania aryloetynylowe. Otrzymanie i wydzielenie tego typu związków stwarza zatem szansę badania właściwości fotofizycznych cząsteczek, które wcześniej były syntetycznie nieosiągalne.

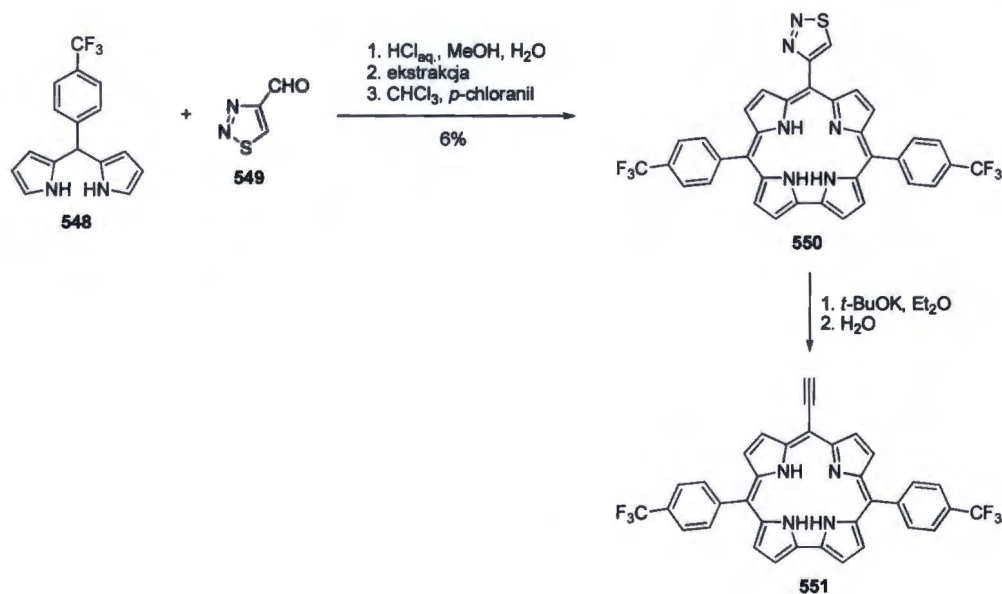
### 3.13.2. Próba otrzymania etynylokorolu poprzez pośredni *trans*-A<sub>2</sub>B-korol z podstawnikiem tiadiazolilowym

We wstępie literaturowym przedstawiłam interesującą pracę Smeetsa i Dehaena<sup>95</sup> dotyczącą syntezy etynyloporfiryn poprzez pośrednie aryloporfiryny posiadające jeden

lub dwa podstawniki tiadiazolilowe. Ku zaskoczeniu autorów potraktowanie tych związków *tert*-butanolem potasu prowadziło do powstania etynyloporfiryn zamiast oczekiwanych alkinotiolanów. Prawdopodobnie w tych warunkach podstawnik porfirynowy, będący dianionem, uwalniał elektrony do pierścienia tiadiazolilowego, zmniejszając kwasowość protonu na węglu C-5 i czyniąc tym samym atak na siarkę bardziej prawdopodobnym. Te obserwacje postanowiłam wykorzystać do otrzymania etynylokoroli, których synteza innymi metodami nastęczała licznych trudności. Bardzo niska rozpuszczalność makrocycli powstających w reakcji kondensacji aldehydu z dipirometanem sprawiała, że oddzielenie etynylokorolu od porfiryny, która zawsze powstaje w pewnych ilościach obok docelowego korolu, było praktycznie niemożliwe. Z kolei inna metoda syntezy aryloetynylokoroli polegająca na sprzęganiu terminalnego etynylokorolu z halogenkiem arylowym była niedostępna z powodu niemożności usunięcia silylowego zabezpieczenia z atomu węgla sp.<sup>418</sup> W obliczu tych trudności przypadkowo odkryta reakcja tiadiazoliloporfiryn z *tert*-butanolanem potasu stanowiła atrakcyjną alternatywę dla standardowych metod syntezy etynylokoroli. Dzięki syntezie poprzez pośredni tiadiazolilokorol wyeliminowany zostałby problem uciążliwej chromatografii, spowodowanej niską rozpuszczalnością powstających makrocycli z wiązaniami potrójnymi. Dodatkowo strategia ta dawałaby nadzieję na otrzymanie terminalnego etynylokorolu, który stanowiłby materiał startowy do syntezy serii aryloetynylokoroli.

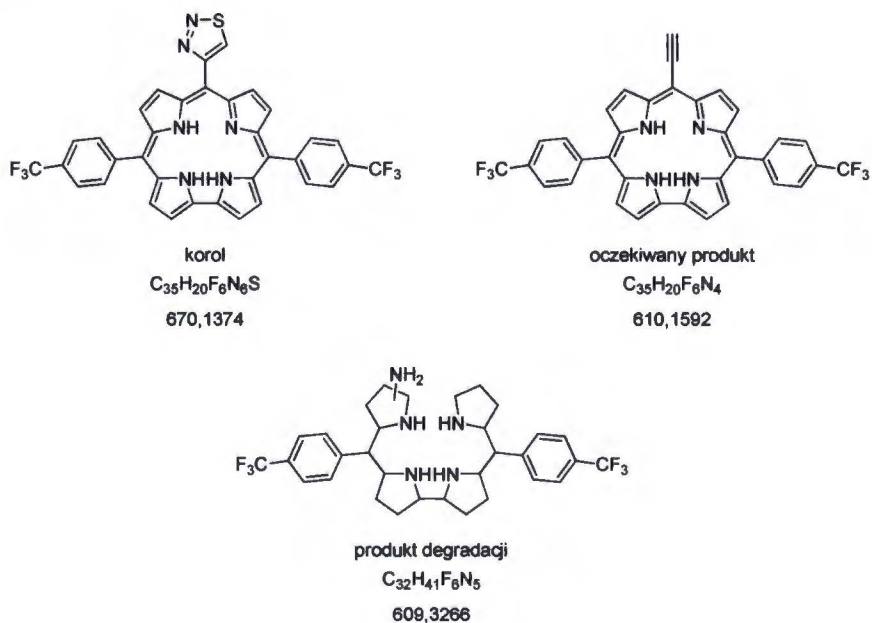
Na partnera reakcji kondensacji handlowo dostępnego tiadiazolilokarboksyaldehydu (**549**) wybrałam dipirometan **548**. Grupa CF<sub>3</sub> obecna w cząsteczce tego związku nie powinna powodować znacznego obniżenia rozpuszczalności docelowego korolu, a co więcej elektronoakceptorowy charakter podstawnika powinien względnie stabilizować makrocycl podczas następczej reakcji z *tert*-butanolanem potasu. Korol, który z natury jest bogaty w elektrony, wyposażony dodatkowo w grupy elektronodonorowe, mógłby ulegać niepożądanym reakcjom w środowisku zasadowym.

Reakcję prowadziłam w układzie woda/metanol, otrzymując tiadiazolilokorol **550** z wydajnością 6% (Schemat 120).



Schemat 120

W następnym etapie związek ten potraktowałam *tert*-butanolanem potasu w warunkach bezwodnych zgodnie z przepisem podanym przez Smeetsa i Dehaena<sup>95</sup> dla porfiryn. Postęp reakcji monitorowałam za pomocą TLC. Substrat nie ulegał reakcji pod wpływem 12 ekw. *t*-BuOK. Dopiero dodanie kolejnej porcji zasady spowodowało zmianę koloru mieszaniny reakcyjnej z fioletowej na brunatną. W wyniku reakcji otrzymałam trudno rozpuszczalny związek, który rozpuszczał się w pewnym stopniu jedynie w THF. W widmie MS wysokiej rozdzielczości wykonanym techniką ESI obecny był pik o *m/z* wynoszącym 609,3266, odpowiadający wzorowi sumarycznemu  $\text{C}_{32}\text{H}_{41}\text{F}_6\text{N}_5$ . Wynik ten sugerował, że produkt **550** w warunkach reakcji ulegał redukcyjnemu rozszczepieniu pierścienia korolu z wytworzeniem produktu uwodornienia fragmentów pirolowych. Proponowaną strukturę produktu degradacji **550** umieściłam na Rys. 27.



Rys. 27

Widma  $^1H$  NMR nie udało się zarejestrować z powodu zbyt niskiej rozpuszczalności powstałego produktu.

Wynik ten również obrazuje ogromną różnicę pomiędzy reaktywnością porfiryn i koroli. Być może w celu uzyskania etynylokorolu konieczny jest dodatkowy czynnik stabilizujący strukturę.

### 3.14. Absorpcja jednofotonowa

Dla zdecydowanej większości otrzymanych przeze mnie związków wykonałam pomiary absorpcji jednofotonowej. Należy podkreślić, że właściwości liniowe *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porfiryn zostały do tej pory gruntownie zbadane i opisane, co przedstawiłam w przeglądzie literaturowym. Mają one jednak kluczowe znaczenie przy projektowaniu cząsteczek aktywnych dwufotonowo, dlatego w niniejszym podrozdziale postanowiłam zwięźle przedstawić wyniki otrzymane dla wybranych związków, ze szczególnym uwzględnieniem cząsteczek, dla których w kolejnym podrozdziale podałam wartości przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową.

Zarówno *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porfiryny, posiadające dwa ugrupowania fenyloetynowe, jak również porfiryny podstawione czterema takimi grupami charakteryzują się batochromowo przesuniętymi pasmami absorpcyjnymi w stosunku do prostych tetraaryloporfiryn, takich jak porfiryne 359. Właściwości liniowe wybranych związków

umieściłam w Tabeli 24. Porfiryny wyposażone w grupy elektronoakceptorowe posiadają pasma absorpcyjne przesunięte w większym stopniu w kierunku niższych energii niż ich odpowiedniki z podstawnikami donorowymi lub neutralnymi, co świadczy o silniejszym oddziaływaniu bogatego w elektrony rdzenia z tymi jednostkami. Nie bez znaczenia ma tu moc podstawnika elektronoakceptorowego. Widoczne jest to wyraźnie w serii porfiryn o zróżnicowanym charakterze podstawników 390-392 i 410, a także na przykładzie strukturalnie zbliżonych 396 i 397 oraz 398 i 399, choć w parze 393 i 394 widoczne jest pewne odstępstwo. Jednocześnie podstawniki elektronodonorowe (porfiryne 410) charakteryzują się bardziej batochromowo przesuniętą absorpcją w stosunku do porfiryn z podstawnikami obojętnymi (392), ponieważ rdzeń w tym przypadku zachowuje się jak słaby akceptor elektronów. Zauważalny jest również wzrost siły oscylatora pasm Q *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-dietynyloporfiryn w porównaniu do porfiryny 359, co wskazuje na silne oddziaływanie pomiędzy rdzeniem porfiryny i podstawnikami aryloetynyłowymi. Wyniki te pozostają w zgodzie z danymi literaturowymi, które przedstawiłam w rozdziale 2.

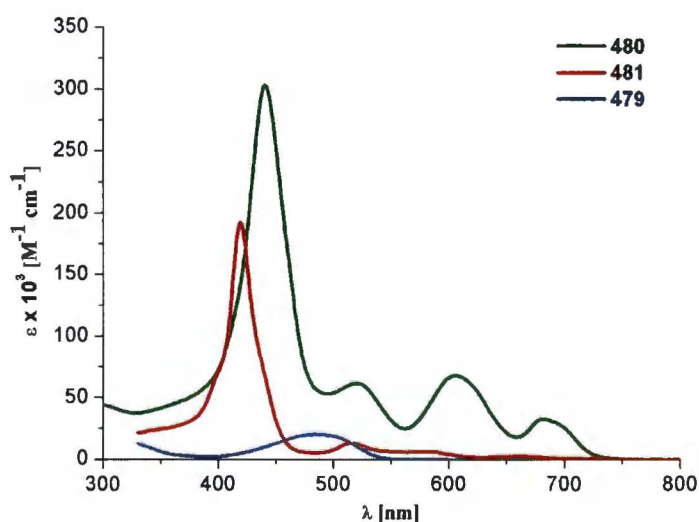
Tabela 24. Absorpcja jednofotonowa wybranych porfiryn

Związek	$\lambda$ [nm]	$\epsilon \times 10^{-3}$ [M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	1PA <sup>a</sup>		Rozp.
			$\lambda_{\max Q}$ [nm]	$\epsilon \times 10^{-3}$ [M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	
359	425	523	649	5,8	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
390	446	433	691	32,7	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
391	453	405	694	68,8	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
392	443	394	689	24,4	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
393	445	461	692	42,3	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
394	447	387	696	30,8	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
396	445	442	694	40,5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
397	442	364	692	27,2	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
398	448	429	693	37,4	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
399	455	332	696	42,2	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
410	449	393	696	24,6	CCl <sub>4</sub>



411	464	294	666	53,7	CCl <sub>4</sub> /0,08% THF
480	440	303	681	32,7	CHCl <sub>3</sub>

Interesującym przykładem jest bis-porfiryna **480**, która stanowi połączenie fragmentu diktopirolopirolowego i dwóch jednostek porfiryny. Widma absorpcyjne związków monomerycznych **481**, **479** oraz bis-porfiryny **480** przedstawiłam na Rys. 28.



Rys. 28

Widmo związku **481** jest typowe dla aryloporfiryń i obejmuje intensywne pasmo Soreta przy krótszych falach oraz słabe pasmo Q o najmniejszej energii. Z kolei w widmie związku **479** obecne jest szerokie pasmo o stosunkowo niewielkiej (w porównaniu do porfiryń) intensywności. Widmo bis-porfiryny wskazuje na oddziaływanie pomiędzy obydwojoma chromoforami, co przejawia się przesunięciem batochromowym zarówno pasma Soreta, jak również pasma Q w porównaniu do monomeru **481**, a także wzrostem siły oscylatora pasma Q w stosunku do pasma B. W przypadku bis-porfiryny **480** nie obserwowałam rozszczepienia pasma B.

Przeprowadziłam również jakościowe pomiary fluorescencji obu porfiryńowych produktów. Związki te wykazują fluorescencję o przesunięciu Stokesa wynoszącym odpowiednio 570 i 500 cm<sup>-1</sup> dla porfiryny **481** i dimeru **480**.

### 3.15. Absorpcja dwufotonowa

#### 3.15.1. Wprowadzenie

Część zsyntetyzowanych przeze mnie związków została poddana badaniom fotofizycznym pod kątem absorpcji dwufotonowej. Eksperymenty te zostały przeprowadzone w Montana State University w Stanach Zjednoczonych w zespole kierowanym przez prof. Aleksandra Rebane. Pragnę podkreślić, że wyniki tych badań miały decydujący wpływ na strukturę projektowanych przeze mnie kolejnych związków oraz strategię ich syntezy. Z tego powodu, mimo że nie uczestniczyłam bezpośrednio w prowadzeniu tych doświadczeń, charakterystyka fotofizyczna otrzymanych przeze mnie porfirynoidów stanowi nieodłączną część mojej rozprawy doktorskiej.

W momencie pisania niniejszej pracy eksperymenty fotofizyczne znajdowały się w różnym stadium zaawansowania. Z tego względu zdecydowałam się na opis wybranych monomerycznych porfiryn wyposażonych w dwie jednostki fenyloetynylowe oraz dimeru porfiryny, w którym dwa makrocykle połączone są mostkiem diketopirolopirolowym.

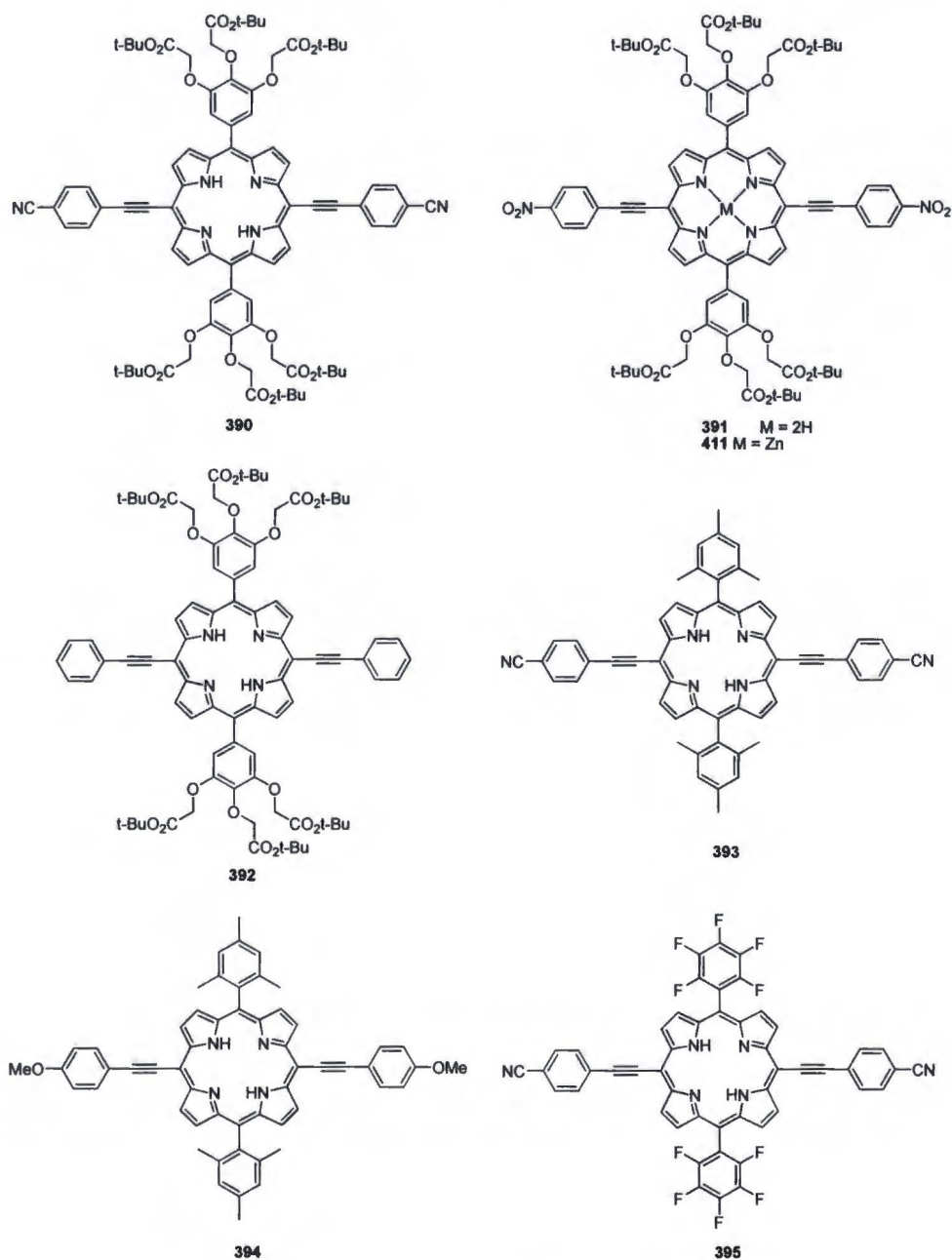
Nie mniej ważnym parametrem w kontekście wykorzystania syntetyzowanych porfiryn jako blokerów optycznych jest długość życia tych związków w stanie trypletowym. Badania tego typu zostały przeprowadzone w laboratorium US Air Force (Ohio, Stany Zjednoczone). W jednym z podrozdziałów zwięźle przedstawię uzyskane wyniki dla dwóch wybranych porfiryn.

#### 3.15.2. Absorpcja dwufotonowa wybranych *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-bis(fenyloetynylo)porfiryn

Wysoka wartość 2PA sprzężonych dimerów i oligomerów porfiryny wynika z co najmniej trzech różnych efektów. Po pierwsze, ze zwiększenia momentu przejścia ze stanu podstawowego do stanu pośredniego, co przejawia się bezpośrednio wzrostem molowego współczynnika absorpcji w regionie pasm Q.<sup>9,56,88,243,284,290,422-426</sup> Drugim czynnikiem jest wzrost momentu przejścia do stanu wzbudzonego łączącego pasmo Q ze stanem końcowym dozwolonym w absorpcji dwufotonowej, który zazwyczaj leży w regionie pasma Soreta. Trzeci efekt wynika z przesunięcia batochromowego pasma Q, dzięki czemu dozwolone przejście jednofotonowe o najniższej energii zostaje przybliżone do energii promieniowania laserowego, co przekłada się na większe prawdopodobieństwo rezonansowego wzmocnienia absorpcji.<sup>427</sup>

Wszystkie te czynniki są bezpośrednio związane z właściwościami rozszerzonego układu elektronów  $\pi$  i rosną proporcjonalnie do liczby jednostek porfiryny. W cząsteczkach złożonych z jednego rdzenia porfiryny dodatkowy wzrost prawdopodobieństwa absorpcji dwufotonowej wynika z obniżenia symetrii i związanego z tym pojawienia się nowych dozwolonych dwufotonowo przejść poniżej pasma Soreta.<sup>282,428</sup> Zwiększoną absorpcję dwufotonową w symetrycznych monomerach porfiryn odnotowano również w przypadku tetraazaporfiryn, w których najsilniej elektronoakceptorowe grupy prowadziły do największego wzrostu 2PA.<sup>429</sup>

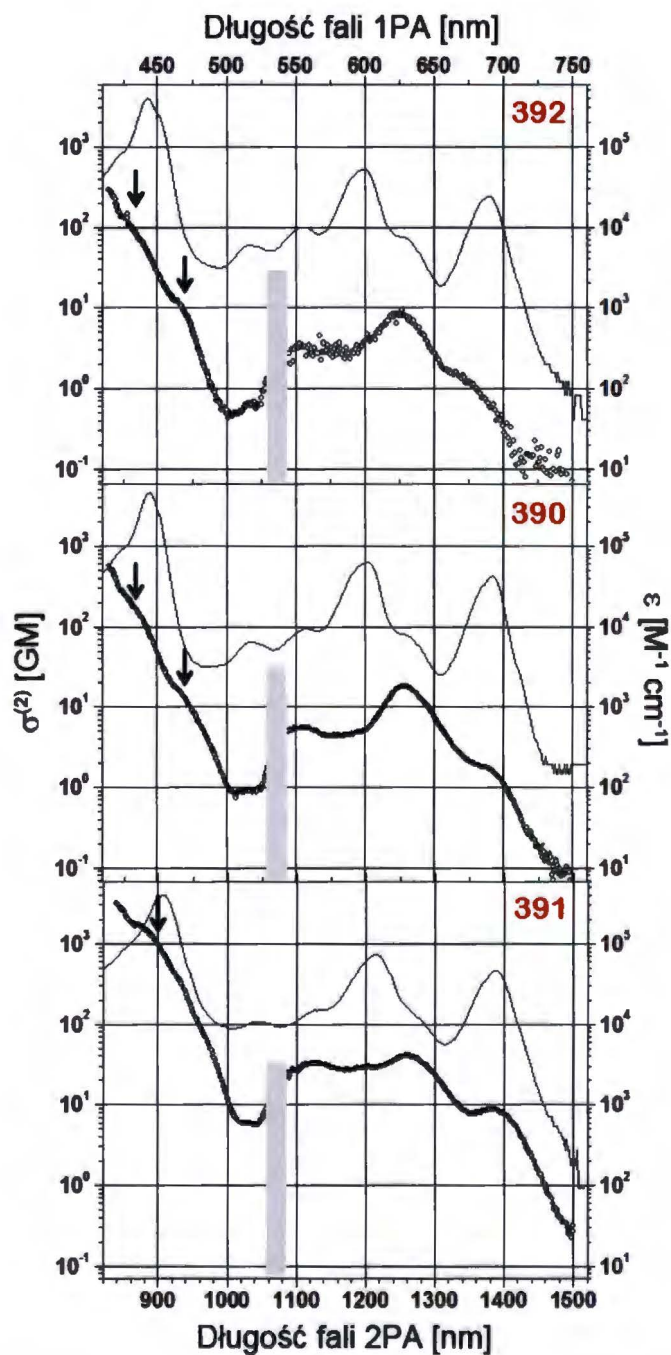
Jak opisałam we wstępie literaturowym, podstawniki etynyłowe wydłużają sprzężenie w obrębie molekuly, prowadząc do charakterystycznego przesuniętego batochromowo widma absorpcyjnego.<sup>51,66,133,151,164,168,430</sup> Interesujące wydało się zbadanie, jak wprowadzenie dwóch ugrupowań etynyłowych zawierających różne grupy elektronodonorowe oraz elektronoakceptorowe wpłynie na absorpcję dwufotonową w szerokim zakresie spektralnym, obejmującym zarówno region pasm Q, jak również pasma Soreta. W przeciwieństwie do prostych tetraaryloporfiryn, które nie wykazują znacznego wzmocnienia 2PA,<sup>9</sup> niezależnie od natury podstawników, efekt grup w fenyletynyloporfirynach powinien być wyraźny. Obliczenia kwantowo-chemiczne dla różnych *mezo*-aryloetynyloporfiryn przeprowadzone dekadę wcześniej przez Zhou *et al.*<sup>287</sup> wskazywały, że grupa nitrowa, która jest jednym z najsilniejszych podstawników elektronoakceptorowych, powinna prowadzić do największego wzmocnienia 2PA. Podążając tym samym tokiem rozumowania, oczekiwałam, że grupy elektronodonorowe będą miały mniejszy wpływ, ponieważ rdzeń porfiryny z natury jest stosunkowo bogaty w elektrony. Zhou *et al.* obliczyli, że wartość przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową struktury wyposażonej w grupy nitrowe ( $\text{NO}_2$ - $\pi$ - $\text{NO}_2$ ) powinna wynosić 3300 GM w porównaniu do 400 GM dla wersji z neutralnymi podstawnikami (H- $\pi$ -H). Przewidywania te okazały się być jakościowo zgodne z wynikami pomiarów przeprowadzonych na otrzymanej przeze mnie serii *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porfiryn. Chęć uzyskania pełnego porównania liniowych i nieliniowych właściwości skłoniła mnie do zaprojektowania szerokiej biblioteki porfiryn posiadających dwie jednostki aryloetynyłowe o typie rozmieszczenia 5,15, których synteza została przedstawiona w podrozdziałach 3.4 i 3.6. Wybrane porfiryny z tej serii, których aktywność dwufotonowa zostanie poniżej omówiona, przedstawiłam na Rys. 29.



Rys. 29

Na podstawie cech etynyloporfiryn przedstawionych we wstępie literaturowym należy się spodziewać, że przekrój czynny na absorpcję dwufotonową tych porfiryn będzie uzależniony od efektów elektronowych podstawników. Ze względu na to, że rdzeń porfiryny jest bogatym w elektrony układem heterocyklicznym, powinien on tworzyć układ A-D-A po dodaniu podstawników elektronoakceptorowych. Można oczekiwać, że wartość  $\sigma^{(2)}$  dla związków o tej budowie powinna być wyższa niż dla układów typu A- $\pi$ -A.<sup>3-5</sup> Pozostałe podstawniki połączone bezpośrednio z rdzeniem porfiryny w pozycjach *mezo*, powinny mieć nieznaczny wpływ na strukturę elektronową, ponieważ ich

pierścienie są odchylone względem płaszczyzny porfiryny. Głównym zadaniem tych podstawników jest zapewnienie rozpuszczalności i zapobieganie agregacji. Badania miały również na celu porównanie właściwości wolnych zasad oraz ich cynkowych kompleksów. Rys. 30 przedstawia widma 2PA wolnych zasad *mezo*-aryloetynyloporfiryn 390, 391 oraz 392.



**Rys. 30.** Zależność  $\sigma^{(2)}$  od podstawników w pierścieniu fenylowym wolnych zasad *mezo*-(aryloetynylo)porfiryn 390-392. Cienka linia ciągła przedstawia molowy współczynnik

absorpcji (prawa pionowa skala) w funkcji długości fali 1PA (górną poziomą skalą); pionowe strzałki wskazują widoczne pasma w regionie pasm Soreta.

Widma absorpcji elektronowej można w przybliżeniu podzielić na region pasm Q (1050-1500 nm) oraz region pasm Soreta (< 1000 nm). Przy długościach fali krótszych niż 820-830 nm zwiększenie udziału absorpcji jednofotonowej (absorpcji proporcjonalnej do energii promieniowania wzbudzającego) utrudnia dokładne oddzielenie jednocześnie zachodzących procesów 1PA i 2PA.<sup>282,428</sup> Porównanie widm 2PA wskazuje na to, że wprowadzenie grup cyjanowych (1), a także nitrowych (2) prowadzi do znacznego wzmocnienia 2PA w porównaniu do aryloetynyloporfiryny wyposażonej w neutralne podstawniki (3). Elektroakceptorowa grupa cyjanowa zwiększa przekrój czynny na absorpcję dwufotonową mniej lub bardziej równomiernie w całym zakresie długości fali 820-1500 nm około dwukrotnie. Z kolei grupy nitrowe wpływają na wzrost przekroju czynnego w zakresie pasm Soreta w przybliżeniu o rząd wielkości względem przekroju czynnego związku **392**. Zarówno widmo porfiryny **390**, jak i **392** składa się z dwóch przejść 2PA w zakresie długości fali 840-960 nm, a kształt widma jest bardzo podobny dla obu związków. Natomiast w widmie 2PA nitroporfiryny **391** widoczne jest wyraźne zbocze przy 900 nm, które dominuje w tej części widma. Fakt, że żadne z tych przejść dwufotonowych nie może utożsamić z przejściami jednofotonowymi, w tym z pasmem Soreta, potwierdza, że odpowiednie dozwolone dwufotonowo przejścia zachodzą do stanów parzystych. Odpowiednie wartości przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową zebrałam w Tabeli 25.

**Tabela 25. Liniowe i nieliniowe właściwości optyczne porfiryn 390-395 oraz 411 w CCl<sub>4</sub>.**

Związek	EWG/EDG	$\lambda_{1PA}^{max}$ [nm]	$\lambda_{2PA}$ [nm] [ $\sigma^{(2)}$ [GM]]
<b>390</b>	CN	446, 691 <sup>a</sup>	870 [150], 960 [10], 1260 [20]
<b>391</b>	NO <sub>2</sub>	453, 694 <sup>a</sup>	870 [1600], 900 [1000], 1260 [40]
<b>411</b>	NO <sub>2</sub>	464, 666 <sup>b</sup>	870 [540], 900 [360], 1210 [23]
<b>392</b>	H	443,689 <sup>a</sup>	840 [200], 1250 [10]
<b>393</b>	CN	445, 692 <sup>a</sup>	840 [100]

<b>394</b>	OMe	447, 696 <sup>a</sup>	840 [30]
<b>395</b>	CN	457, 671 <sup>c</sup>	840 [10]
<b>H<sub>2</sub>TPP</b>	H	421, 654 <sup>b</sup>	800 [7], 1180 [4] <sup>51,151,164</sup>

<sup>a</sup>Widmo zmierzone w CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. <sup>b</sup>Widmo zmierzone w CCl<sub>4</sub>/0.08% THF. <sup>c</sup>Widmo zmierzone w TFA.

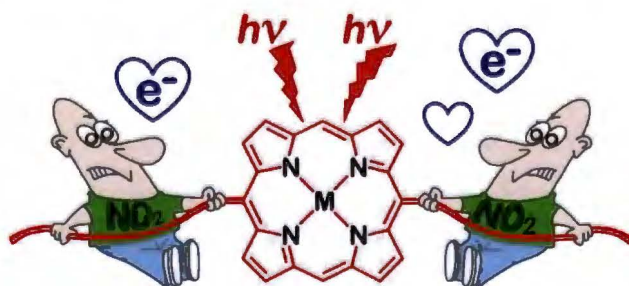
W regionie pasm Soreta wszystkie analizowane widma wykazują nagły wzrost wartości  $\sigma^{(2)}$ , za który odpowiedzialny jest efekt wzmocnienia rezonansowego,<sup>282,428</sup> co przyczynia się do osiągnięcia najwyższej wartości maksymalnej przekroju 2PA w mierzonym zakresie. Jak wspomniano powyżej, wartość ta zależna jest nie tylko od dozwolonych przejść dwufotonowych w regionie Soreta, ale również od właściwości przejść jednofotonowych w obszarze pasm Q. Podczas gdy współczynnik absorpcji pasma Q o najniższej energii jest porównywalny dla wszystkich badanych związków, różnice w długości fali pasm 1PA oraz ich szerokości mają prawdopodobnie wpływ na wartości przekrojów czynnych umieszczonych w Tabeli 25. Przykładowo, fakt, że przy 870 oraz 900 nm związek **391** posiada około trzykrotnie wyższą wartość przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową niż odpowiedni kompleks cynku **411** może wynikać z wynoszącej ok. 30 nm różnicy długości fali odpowiednich pasm Q. W innym przypadku, większą wartość 2PA w regionie pasma Soreta dla cynkowego kompleksu porfiryny wyposażonej w dwa ugrupowania 4-(*N,N*-dibutylo)fenyloetynowe można przypisać częściowo podstawnikom, a częściowo wzmocnieniu rezonansowemu, które wzrosło, ponieważ wprowadzenie atomu cynku spowodowało przesunięcie widma 1PA w kierunku podczerwieni. Występujące tu zależności są zbliżone do obserwowanych w serii fluorenylowych chromoforów wyposażonych w grupy elektronodonorowe oraz elektronoakceptorowe.<sup>431</sup> Innymi słowy, wydaje się, że wprowadzenie atomu cynku do luki makrocyclicznej ma minimalny wpływ na właściwości 2PA. Therien i współpracownicy prowadzili badania nad absorpcją dwufotonową bardzo zbliżonych strukturalnie  $\pi$ -rozszerzonych porfiryn, twierdząc, że wartości przekrojów czynnych na 2PA są rzędu 10 GM. Ponadto uważali, że znaczna część obserwowanej fluorescencji jest wynikiem innych procesów liniowych.<sup>432</sup> Jednakże, bezpośrednie porównanie tych wyników nie jest w tym przypadku uzasadnione, ponieważ warunki doświadczalne używane przez nich znacznie się różniły od warunków stosowanych do pomiaru przekrojów czynnych związków otrzymanych przeze mnie. Laser stosowany przez

Theriena charakteryzował się wysoką częstotliwością repetycji impulsów (100 MHz) oraz niską mocą szczytową ( $\sim 1$  nJ na impuls lasera), podczas gdy w przypadku związków 390-395 oraz 411 zastosowano impulsy o niskiej częstotliwości repetycji (1 kHz) oraz wysokiej mocy szczytowej ( $> 5$  mJ) impulsów. W konsekwencji, w moim przypadku natężenie szczytowe było ok. 1000–10000 większe, co tłumaczy dlaczego Therien i współpracownicy obserwowali znacznie większy liniowy wkład do absorpcji.

Interesujące jest porównanie eksperymentalnych wartości 2PA uzyskanych dla porfiryny 391 z wynikami obliczeń kwantowo-chemicznych.<sup>287</sup> Przewidziana długość fali w rejonie 370-400 nm (pasmo Soreta) w widmie 1PA jest bardzo zbliżona do wartości obserwowanych. Jednocześnie, obliczono, że maksima 2PA powinny znajdować się przy 640-650 nm, tj. powyżej pasma Soreta w widmie 1PA, podczas gdy eksperymentalnie obserwowane przejście 2PA leży przy znacznie niższej energii (900 nm).

Niemniej jednak, dane eksperymentalne wydają się potwierdzać główne przewidywania teoretyczne, mówiące o tym, że maksymalna wartość przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową występuje w regionie pasm Soreta i zwiększana jest przez podstawniki elektronoakceptorowe w większym stopniu niż przez elektronodonorowe. Ponadto, zmierzone wartości maksimum 2PA, wynoszące 1000 i 110 GM, zgadzają się jakościowo z wartościami obliczonymi teoretycznie - odpowiednio 3300 i 400 GM dla nitrowych i neutralnych grup końcowych. W regionie pasm Q wszystkie trzy związki posiadają podobne pasma, które mogą być przypisane odpowiednim pasmom w widmach 1PA.

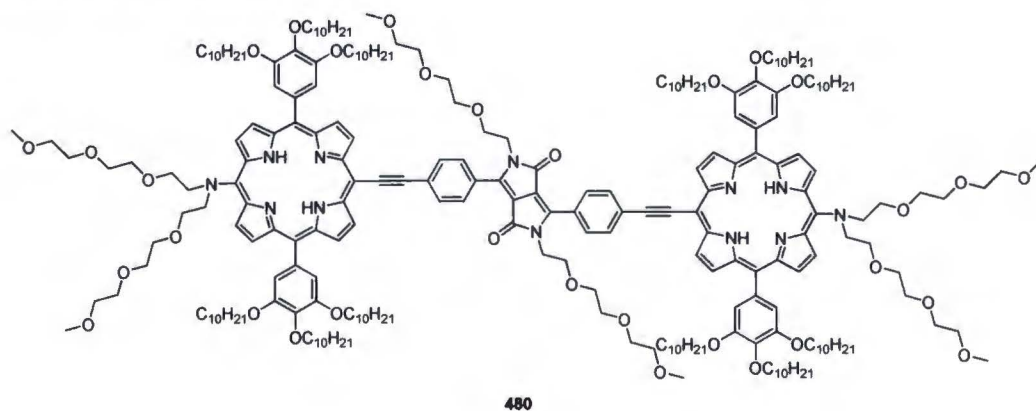
Podsumowując, badania fotofizyczne wykazały, że zarówno wolne zasady, jak i kompleks cynku monomerycznych porfiryn z symetrycznie ułożonymi na peryferium grupami nitrowymi wykazują dużą absorpcję dwufotonową w zakresie bliskiej podczerwieni, z maksymalnymi wartościami  $\sigma^{(2)}$  przekraczającymi 1000 GM. Ze względu na ich dobrą fotostabilność oraz nieskomplikowaną budowę, związki te mogą znaleźć zastosowanie w optoelektronice i fotomedycynie.





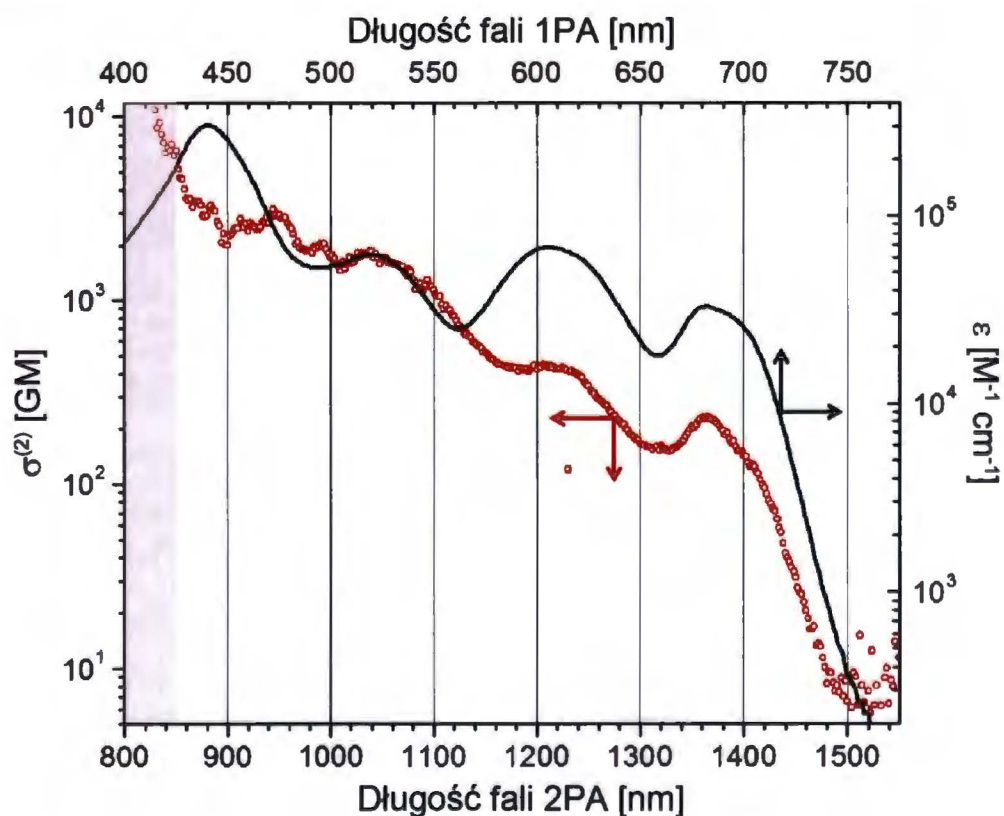
## 3.15.3. Absorpcja dwufotonowa bis-porfiryny z łącznikiem diketopirolopirolowym

Pomiary absorpcji dwufotonowej bis-porfiryny **480** (Rys. 31) wykazały, że związek ten, zgodnie z oczekiwaniami, charakteryzuje się wysoką wartością przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową.



Rys. 31

Rys. 32 przedstawia widmo 2PA związku **480** zarejestrowane w  $\text{CDCl}_3$  metodą TPEF. Dla porównania przedstawiłam widmo absorpcji jednofotonowej w  $\text{CHCl}_3$  (linia ciągła). Do pomiarów 2PA wykorzystano deuterowany chloroform w celu uniknięcia artefaktów spowodowanych absorpcją rozpuszczalnika w bliskiej podczerwieni.



**Rys 32** Widmo 2PA związku **480** w  $\text{CDCl}_3$ . Widmo 1PA w  $\text{CHCl}_3$  (linia ciągła) podano dla porównania. Zaciemniony obszar przy  $\lambda < 850$  nm odnosi się do długości fali, przy których występuje stopniowo wzrastający udział 1PA.

Podobnie jak w przypadku większości związków tetrapiolowych, widmo 2PA dimeru **480** można podzielić na obszar pasm Q (1100-1500 nm) oraz obszar pasm Soreta ( $< 1100$  nm). W obszarze pasm Q pasma odpowiadające przejściom dwufotonowym są zbieżne z pasmami obserwowanymi w widmie 1PA. Jednak ze względu na to, że przejścia te są tylko częściowo dozwolone dwufotonowo, wartości  $\sigma^{(2)}$  są stosunkowo niewielkie ( $\sigma^{(2)} < 10^3$  GM). Intensywne pasmo 2PA w regionie pasm Q o wartości  $\sigma^{(2)}$  wynoszącej ok. 3000 GM widoczne jest przy 940 nm. Fakt, że pasmo to nie ma swojego oczywistego odpowiednika w widmie 1PA można wytłumaczyć poszerzeniem pasm, które maskuje słabsze przejścia. W wysokoenergetycznym krańcu regionu pasm Soreta w widmie 2PA występuje nagły wzrost wartości  $\sigma^{(2)}$  z powodu wzmocnienia rezonansowego,<sup>262,272</sup> który ostatecznie jest przysłonięty przez wzrastający udział absorpcji jednofotonowej, w miarę jak długość fali lasera zbliża się do pasma Q o najniższej energii.

#### 3.15.4. Badanie długości życia wybranych porfiryn w stanie trypletowym

Zarówno porfiryne **391**, jak również **451** posiadają pasmo Soreta w zakresie 400-500 nm. Wartości (0,0) podałam w Tabeli 26 razem z molowym współczynnikiem absorpcji w toluenie.

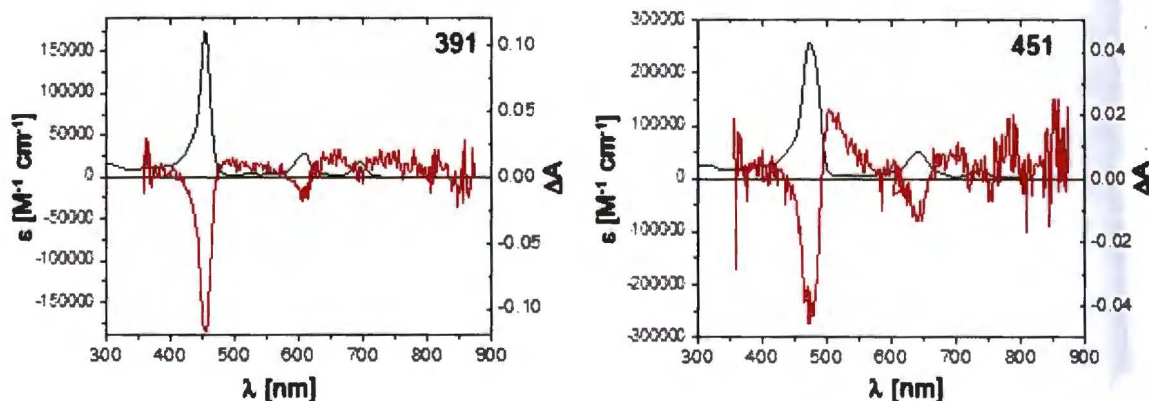
**Tabela 26.** Właściwości singletowego stanu wzbudzonego porfiryn **391** i **451**

Związek	Pasmo B(0,0) ( $\epsilon \times 10^{-3}$ [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ])	Pasmo Q(0,0) ( $\epsilon \times 10^{-3}$ [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ])	$\lambda_{\text{em, max}}^b$ [nm]	$\tau_{\text{s,nas. pow}}$ [ns].
<b>391</b>	455 nm (174,4)	696 nm (18,2)	704	5,2
<b>451</b>	473 nm (258,1)	736 nm (17,1)	746	7,1

Przeprowadzono również badania emisji porfiryn w nasyconym powietrzem toluenie. Obie porfiryne wzbudzano wiązką promieniowania o długości fali 600 nm. Pasma emisyjne w znacznym stopniu pokrywały się z pasmami absorpcyjnymi Q. Wyniki pokazałam poniżej. Długość fali pasm emisyjnych podałam w Tabeli 26. W celu

zmierzenia czasu życia w stanie singletowym w nasyconym powietrzem roztworze zastosowano metodę skorelowanego w czasie zliczania pojedynczych fotonów (ang. *time correlated single photon counting*, TCSPC). Uzyskane wartości (Tabela 26) są stosunkowo wysokie, co jest charakterystyczne dla wolnych zasad porfiryn. Po usunięciu tlenu z roztworu czas życia w stanie singletowym byłby najprawdopodobniej jeszcze dłuższy.

W celu zbadania właściwości trypletowego stanu wzbudzonego każdej z porfiryn wykorzystano nanosekundową fotolizę laserową (ang. *nanosecond laser flash photolysis*). Odtlenione próbki wzbudzano przy długości fali wynoszącej 355 nm i próbkowano od 400 do 850 nm. Wyniki tych pomiarów przedstawiłam na Rys. 33 nałożone na widma absorpcji ze stanu podstawowego, przy czym widma absorpcji ze stanu trypletowego mają jedynie charakter jakościowy.



Rys. 33

Długości czasu życia w stanie trypletowym podałam w Tabeli 27 razem z maksimum absorpcji ze stanu trypletowego  $T_1$ .

Tabela 27. Właściwości trypletowego stanu wzbudzonego porfiryn 391 i 451

Związek	$T_1-T_n$ max [nm]	$\tau_T$ [ $\mu$ s]
391	660	$239 \pm 8$
451	505	$445 \pm 5$

Uzyskane wyniki są typowe dla porfiryn, które, jak wspomniałam, charakteryzują się z reguły długim czasem życia w stanie trypletowym w porównaniu do innych grup

związków. Co istotne, dają podstawę, by sądzić, że otrzymane przeze mnie porfiryny będą wykazywać dostatecznie silną absorpcję z trypletowego stanu wzbudzonego, wspomagającą mechanizm blokowania optycznego oparty głównie na absorpcji dwufotonowej.

#### 4. Podsumowanie i wnioski

Na podstawie wyników przedstawionych w niniejszej pracy można stwierdzić, że zarysowane przeze mnie na wstępie cele zostały w znacznej mierze osiągnięte.

We wczesnej fazie badań udało mi się zidentyfikować motyw strukturalny, który pozwolił otrzymać porfiryny będące cieciami w temperaturze pokojowej. Temperatura izotropizacji otrzymanych przeze mnie związków została wyznaczona na podstawie termogramów DSC. Tetrakis[3,4,5-tris(undecyloksy)fenylo]porfiryne oraz tetrakis[3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]porfiryne są ciekłe w temperaturze pokojowej, a ich temperatura topnienia wynosi odpowiednio  $-24^{\circ}\text{C}$  i  $-55^{\circ}\text{C}$ . Należy podkreślić, że są to pierwsze porfiryny ciekłe w temperaturze pokojowej.

Poszukując innych motywów strukturalnych, pozwalających na skuteczne obniżenie temperatury topnienia, zbadalam wpływ wprowadzenia rozgałęzionych łańcuchów alifatycznych w miejsce *n*-alkilowych. Wbrew oczekiwaniom zamiana ta nie prowadziła do znacznego obniżenia tej temperatury. Warto również podkreślić, że w trakcie realizacji postawionych sobie celów, oprócz wspomnianych wyżej ciekłych  $A_4$ -porfiryn, otrzymałam kilka innych ciekłych porfiryn, w tym porfiryny zawierające wiązania potrójne.

Zaprojektowałam i zsyntetyzowałam serię *trans*- $A_2B_2$ -porfiryn metodą kondensacji [2+2] aldehydów arylopropargilowych z dipirometanami. Prowadząc badania nad syntezą tych związków, ustaliłam, że kluczowy wpływ na powodzenie kondensacji ma rozpuszczalność substratów oraz związków pośrednich w środowisku reakcji. W rezultacie opracowałam dwa zestawy warunków, z których jedno przeznaczone są dla bloków budulcowych o większej polarności (metoda syntezy porfiryn w acetonitrylu), a drugie – dla bloków budulcowych o większej lipofilowości (metoda syntezy porfiryn w toluenie). Szczególnie dobre wyniki można uzyskać, poddając kondensacji aldehydy z grupami elektronooakceptorowymi, co jest tym bardziej istotne, że synteza tego typu *trans*- $A_2B_2$ -porfiryn drogą sprzężenia Sonogashiry *trans*- $A_2$ -dihalogenoporfiryn z alkinami jest znacznie mniej efektywna.

Zwieńczenie badań nad syntezą *trans*- $A_2B_2$ -porfiryn stanowi opracowanie nowatorskich warunków otrzymywania tych związków w układzie woda/tetrahydrofuran, które pozwoliły całkowicie wyeliminować problem tworzenia się porfirynowych

produktów ubocznych w procesie *scramblingu*. W ten sposób metoda ta rozwiązuje najpoważniejszy problem syntezy tych związków metodą kondensacji [2+2], zwiększając atrakcyjność tej strategii syntetycznej. Do tej pory z powodu trudności wydzielania pożądaných *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-bis(fenylotynylo)porfiryn z mieszaniny poreakcyjnej chemicy preferowali wieloetapową metodę syntezy opierającą się na reakcji Sonogashiry bromoporfiryn z alkinami.

Zaprojektowałam serię *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-bis(fenylotynylo)porfiryn, posiadających długie łańcuchy alkilowe i glikolowe. Wprowadzenie tych grup miało nie tylko zwiększać rozpuszczalność i obniżać temp. topnienia ale także indukować właściwości mezomorficzne. Do syntezy tego tych porfiryn wykorzystałam strategię opartą na reakcji Sonogashiry. Warto w tym miejscu dodać, że zarówno wolne zasady, jak również jeden z kompleksów cynkowych tworzą fazę ciekłokrystaliczną. Jednocześnie ustaliłam, że wprowadzenie dwóch wiązań potrójnych C-C do struktury powoduje znaczne zwiększenie temperatury przemiany do cieczy izotropowej. Różnica temperatury izotropizacji strukturalnie podobnych związków różniących się tylko obecnością dwóch wiązań potrójnych C-C wynosiła ponad 100 °C.

W oparciu o wyniki uzyskane w trakcie badań prowadzonych nad syntezą *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porfiryn w układzie woda/rozpuszczalnik organiczny opracowałam nową metodę otrzymywania *trans*-A<sub>2</sub>BC-porfiryn z jednym podstawnikiem fenylotynylowym z bilanu i aldehydu propargilowego. Metoda ta może być również z powodzeniem stosowana w syntezie A<sub>3</sub>B-monoetynyloporfiryn. Dzięki swej prostocie stanowi atrakcyjną alternatywę dla wieloetapowych i wymagających syntetycznie innych metod stosowanych obecnie w syntezie tych cząsteczek.

Motyw strukturalny, który prowadził do największego obniżenia temperatury topnienia wprowadziłam również do *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-tetrakis(fenylotynylo)porfiryn oraz bis-porfiryn z mostkami butadiynyłowymi. Dzięki wprowadzeniu ugrupowań tris(decyloksy)fenylowych te ostatnie charakteryzują się stosunkowo niską temperaturą topnienia. W toku dalszych prac zbadalam reaktywność tych związków, a także wybranych porfiryn w reakcji z TCNE i TCNQ, otrzymując interesujące produkty z mostkami elektronoakceptorowymi.

Zaprojektowałam i otrzymałam dimer, w którym centralna jednostka diketopirolopirolowa była bezpośrednio połączona z dwoma pierścieniami porfiryny. Związek ten charakteryzuje się stosunkowo niską temperaturą topnienia, a także wysoką

wartością  $\sigma^{(2)}$ . Ponadto, wykazuje pewne właściwości, które umiejscawiają go na granicy pomiędzy materiałami krystalicznymi i ciekłokrystalicznymi.

Podjęłam również próbę syntezy porfiryn o rozszerzonym chromoforze, polegającą na wewnątrzcząsteczkowym oksydatywnym sprzęganiu porfiryn posiadających podstawniki *mezo* połączone z rdzeniem za pomocą atomu azotu lub tlenu z wytworzeniem pierścienia heterocyklicznego. Reakcje z udziałem związków zawierających podstawniki fenoksylove zakończyły się niepowodzeniem. Natomiast w trakcie prac z aminoporfirynami zaobserwowałam nietypową przemianę otrzymanej w reakcji Buchwalda-Hartwiga naftyloaminy w izomeryczny związek, który pod wpływem chloranu(VII) żelaza(III) ulegał utlenieniu do substancji o zaskakującej strukturze. Podjęłam próbę przypisania struktury, które jednak utrudniła względnie mała trwałość tej cząsteczki w warunkach prowadzenia eksperymentów NMR.

Sukcesem natomiast zakończyła się reakcja utleniania bis(dinaftyloamino)porfiryny. W tym przypadku obserwowałam powstanie substancji, której na podstawie widm 1D i 2D NMR przypisałam strukturę oczekiwanego produktu. Jest to pierwsza porfiryne, która posiada pierścień heterocykliczny powstały na skutek wewnątrzcząsteczkowego oksydatywnego sprzęgania.

W czteroetapowej syntezie z powodzeniem otrzymałam *trans*-A<sub>2</sub>B-arylokorole. Mimo umieszczenia w ich strukturze długich łańcuchów alkilowych związki te nie tworzyły fazy ciekłokrystalicznej.

Podjęłam również próbę syntezy 10-(fenyloetynylo)koroli w układzie woda/metanol. Bazując się na doświadczeniach zebranych w trakcie badań nad syntezą *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-bis(fenyloetynylo)porfiryn, wybrałam początkowo bogaty w elektrony dipirometan i zaobserwowałam tworzenie się (fenyloetynylo)korolu, który w warunkach reakcji ulegał *N*-arylowaniu cząsteczką *p*-chloranilu. W toku dalszych badań otrzymałam serię kilku strukturalnie zbliżonych związków. Warto dodać, że jest to pierwszy przypadek otrzymania koroli z ugrupowaniami fenyloetynyłowymi.

Przeprowadzone pomiary absorpcji dwufotonowej, a także pomiary DSC *trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porfiryn wykazały wyższość grupy nitrowej nad cyjanową. Otrzymane związki charakteryzują się większym przekrojem czynnym na absorpcję dwufotonową oraz niższą temperaturą topnienia niż ich analogi z grupami cyjanowymi. Wartość  $\sigma^{(2)}$  porfiryny z podstawnikami (4-nitrofenylo)etynyłowymi wynosi aż 1600 GM. Warto podkreślić w tym miejscu, że grupy nitrowe wpływają na wzrost przekroju czynnego w zakresie

pasem Soreta w przybliżeniu o rząd wielkości względem przekroju czynnego analogicznej cząsteczki o neutralnych podstawnikach (1600 *versus* 200 GM).

Otrzymane przeze mnie wyniki stanowią wkład w rozwój chemii materiałowej, a także metodologii syntezy etynyloporfiryn i koroli. Opracowane warunki pozwalają w prosty sposób otrzymać docelowe związki, eliminując wieloetapową wymagającą syntezę i minimalizując w znacznym stopniu uciążliwą w chemii porfiryn chromatografię. Znalezienie motywu strukturalnego warunkującego występowanie porfiryn w stanie ciekłym może stanowić inspirację dla innych badaczy poszukujących podobnych cech w syntetyzowanych przez siebie związkach. Z kolei informacje zebrane zarówno z pomiarów strukturalnych, jak i fotofizycznych, przyczyniają się w znacznym stopniu do poszerzenia wiedzy na temat porfiryn i koroli, ułatwiając w przyszłości projektowanie struktur o zadanych cechach i planowanie syntezy.



## 4. Część eksperymentalna

### 4.1. Uwagi ogólne

Wszystkie związki chemicznie dostępne handlowo zostały użyte bez uprzedniego oczyszczenia, chyba że zostało to zaznaczone. Rozpuszczalniki organiczne stosowane w przedstawionych poniżej procedurach oczyszczano zgodnie z ogólnie przyjętymi, opisanymi w literaturze metodami.

Reakcje z udziałem związków i odczynników wrażliwych na wilgoć i tlen prowadzono w atmosferze argonu.

Przebieg reakcji kontrolowano za pomocą chromatografii cienkowarstwowej, wykonanej na dostępnych handlowo płytkach z folii aluminiowej pokrytej żelazem krzemionkowym (Silica gel 60 F<sub>254</sub>, Merck) lub tlenkiem glinu (Aluminiumoxid 60 F<sub>254</sub> Neutral, Merck). Do detekcji związków na płytkach TLC używano głównie lampy UV. Korole naświetlane światłem o długości fali ok. 365 nm wykazują fluorescencję, która wygasa po pewnym czasie w wyniku rozpadu związku.

Do rozdziału substancji metodą chromatografii kolumnowej stosowano żel krzemionkowy Kieselgel 60 (Merck lub Macherey-Nagel) lub tlenek glinu (Merck). Część związków oczyszczano, stosując bardzo drobny żel krzemionkowy (Silicagel Type D 5F) umieszczony na lejku Schotta (ang. *dry column vacuum chromatography*, DCVC).

Związki oczyszczano również na skalę preparatywną metodą chromatografii wykluczenia sterycznego (ang. *Size Exclusion Chromatography*, SEC) z wykorzystaniem złoża BioRad Bio-Beads SX-1 oraz THF lub toluenu jako eluenta.

Temperatura topnienia związków krystalicznych została zmierzona na aparacie Koeflera Boëtius M firmy HMK lub na aparacie kapilarnym WAS 160/X. W wielu przypadkach temperatura topnienia/izotropizacji została wyznaczona na podstawie termogramów otrzymanych za pomocą skaningowej kalorymetrii różnicowej (ang. *differential scanning calorimetry*, DSC).

Struktura i czystość otrzymanych związków została potwierdzona za pomocą technik magnetycznego rezonansu jądrowego (widma <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, <sup>1</sup>H<sup>1</sup>H COSY, HSQC, HMBC), spektrometrii mas oraz analizy elementarnej. Widma NMR zostały zarejestrowane na aparacie Bruker AM 500 MHz, Varian 600 MHz, Varian 500 MHz, Varian 400 MHz lub Varian 200 MHz z zastosowaniem TMS jako wzorca wewnętrznego

lub acetonu jako wzorca zewnętrznego. Położenie sygnałów podano w skali  $\delta$ . W opisie widm używano następujących skrótów: s – singlet, d – dublet, t – tryplet, q – kwartet, m – multiplet, dd – dublet dubletu, dm – dublet multipletu, br – sygnał poszerzony.

Widma masowe zostały otrzymane z zastosowaniem następujących metod jonizacji: wiązką elektronów (ang. *electron impact*, EI), elektrozpylenie (ang. *electrospray ionization*, ESI), desorpcja polem (ang. *field desorption*, FD).

Widma absorpcyjne (UV/vis) zostały zmierzone w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ , THF lub TFA przy użyciu spektrometru Perkin Elmer Lambda 25 UV/VIS.

Pomiary fluorescencji wykonano na spektrometrze fluorescencyjnym F-7000.

## 4.2. Substraty do syntezy

Następujące związki zostały zsyntetyzowane według procedur opisanych w literaturze: 59,<sup>53</sup> 334,<sup>433</sup> 382,<sup>434</sup> 386,<sup>435</sup> 387,<sup>436</sup> 389,<sup>437</sup> 404,<sup>438</sup> 414,<sup>439</sup> 415,<sup>362</sup> 419,<sup>366</sup> 431,<sup>440</sup> (441, 442, 443, 444),<sup>119</sup> 454,<sup>360</sup> 477,<sup>441</sup> 515,<sup>407</sup> 516,<sup>69</sup> 517,<sup>69</sup> (526-528),<sup>417</sup> 537,<sup>442</sup> 540,<sup>443</sup> 541,<sup>442</sup> 548.<sup>444</sup>

Związki 92, 336, 337, 340, 365, 371-374, 381, 406, 412, 418, 428, 449, 450, 457, 461, 466, 467, 484, 486, 487, 495, 505, 510, 512, 514, 522, 525, 548, 549 były dostępne handlowo.

Związek 425 otrzymałam od dr. Dominika Koszelewskiego. Związek 388 otrzymałam od dr. Michała Gałęzowskiego. Związek 479 został zsyntetyzowany przez mgr Marka Grzybowski.

## 4.3. Opis syntezy i charakterystyka otrzymanych związków

### 5,10,15,20-Tetrakis(4-oktadecyloksyfenylo)porfiryryna (335)

Aldehyd 334 (188 mg, 0.50 mmol) i pirol (35  $\mu\text{l}$ , 0.50 mmol) rozpuszczono w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 ml). Dodano TFA (39  $\mu\text{l}$ , 0.53 mmol) i reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez 3.5 h. Następnie dodano *p*-chloranil (92 mg, 0.37 mmol) i mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 45 °C przez 1 h. Mieszaninę zatężono do  $\frac{1}{3}$  objętości i przesączono przez warstwę zdezaktywowanego tlenku glinu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Frakcje zawierające porfiryrynę odparowano i chromatografowano ( $\text{SiO}_2$ , heksan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  4:1, potem 3:2). Zebrano czystą chromatograficznie porfiryrynę, którą krystalizowano z zimnego  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , otrzymując produkt 335 (55 mg, 26%) w postaci purpurowych kryształów.  $R_f = 0.32$  ( $\text{SiO}_2$ , heksan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1:1); UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 422 (401

000), 455 (112 000), 695 (19 700), 519 (14 500), 556 (10 900), 652 (10 700), 595 nm (5 400);  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -2.73 (s, 2H, NH), 0.88 (t,  $J = 7.0$  Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.23-1.52 (m, 112H,  $\text{CH}_2$ ), 1.62 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.97 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.23 (t,  $J = 6.5$  Hz, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.26 (AA'BB',  $J = 8.6$  Hz, 8H, ArH), 8.10 (AA'BB',  $J = 8.6$  Hz, 8H, ArH), 8.86 (s, 8H,  $\beta$ -H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  14.1, 22.7, 26.3, 29.4, 29.56, 29.67, 29.69, 29.73, 31.9, 68.4, 112.7, 119.8, 134.5, 135.6, 159.0. LR MS (FD) obliczono dla  $\text{C}_{116}\text{H}_{174}\text{N}_4\text{O}_4$  1687.4 otrzymano 1687.7. Anal. elem. obliczono dla  $\text{C}_{116}\text{H}_{174}\text{N}_4\text{O}_4$ : C, 82.51; H, 10.39; N, 3.32, otrzymano: C, 82.27; H, 10.29; N, 3.36.

### **3,4,5-Tris[(*tert*-butoksykarbonylo)metoksy]benzaldehyd (338)**

Monohydrat 3,4,5-trihydroksybenzaldehydu (**336**; 1.50 g, 8.7 mmol) rozpuszczono w MeCN (100 ml). Do roztworu dodano chlorooctan *tert*-butylu (**337**; 5 ml, 35 mmol),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (3.3 g, 24 mmol) oraz KI (3.32 g, 20 mmol). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 8 h. W tym czasie dodano dodatkową porcję  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (3.0 g, 22 mmol). Następnie mieszaninę ochłodzono i przesączono pod zmniejszonym ciśnieniem. Filtrat odparowano i oczyszczano chromatograficznie ( $\text{SiO}_2$ , heksan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  3:2), otrzymując olej, który powoli krystalizował. Osad przekrystalizowano (heksan/EtOAc), uzyskując bezbarwne kryształy (3.83 g, 88%). t.t. 76.9-77.3 °C (heksan/EtOAc);  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.47 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1.48 (s, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 4.64 (s, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.82 (s, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.07 (s, 2H), 9.79 (s, 1H, CHO);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  28.0, 28.1, 66.9, 69.8, 81.8, 82.6, 109.6, 131.1, 143.2, 151.4, 167.4, 168.0, 190.3. HR MS (ESI) obliczono dla  $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_{10}\text{Na}$  519.2201, otrzymano 519.2224. Anal. elem. obliczono dla  $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_{10}$ : C, 60.47; H, 7.31, otrzymano: C, 60.43; H, 7.55.

### **5,10,15,20-Tetrakis[3,4,5-tris[(*tert*-butoksykarbonylo)metoksy]fenylo]porfiryna (339)**

Do roztworu aldehydu **338** (516 mg, 1.04 mmol) w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 ml) dodano pirol (73  $\mu\text{l}$ , 1.05 mmol), a następnie TFA (0.12 ml, 1.6 mmol) i  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (1.8  $\mu\text{l}$ , 0.015 mmol). Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej, monitorując obecność aldehydu za pomocą chromatografii cienkowarstwowej ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /aceton 5:2). Po 3.5 h stwierdzono zanik substratu i dodano DDQ (170 mg, 0.75 mmol) w THF (7 ml). Mieszanie kontynuowano w temperaturze pokojowej przez 1.5 h. Następnie mieszaninę reakcyjną przesączono przez tlenek glinu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Zanieczyszczoną porfiryne oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , potem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /2%

aceton do CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/5% aceton) i DCVC (SiO<sub>2</sub>, toluen, potem toluen/aceton 9:1), co pozwoliło wydzielić czysty produkt, który krystalizowano (Et<sub>2</sub>O/heksan), otrzymując porfiryne **339** (84 mg, 15%) w postaci kryształów o kolorze fukcji.  $R_f = 0.32$  (SiO<sub>2</sub>, toluen/aceton 22:3); UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 422 (415 000), 459 (47 000), 516 (18 600), 552 (9 500), 668 (9 000), 592 (6 700), 844 (3 100), 869 (2 200), 776 (2 000), 765 nm (1 900); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -2.93 (s, 2H, NH), 1.36 (s, 72H, CH<sub>3</sub>), 1.61 (s, 36H, CH<sub>3</sub>), 4.72 (s, 16H, OCH<sub>2</sub>), 5.01 (s, 8H, OCH<sub>2</sub>), 7.37 (s, 8H, ArH), 8.83 (s, 8H,  $\beta$ -H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  28.0, 28.2, 28.3, 67.0, 70.5, 81.6, 82.2, 115.6, 119.3, 137.1, 137.9, 149.5, 167.7, 168.6. LR MS (FD) obliczono dla C<sub>116</sub>H<sub>150</sub>N<sub>4</sub>O<sub>36</sub> 2175.0, otrzymano: 2174.9. Anal. elem. obliczono dla C<sub>116</sub>H<sub>150</sub>N<sub>4</sub>O<sub>36</sub>: C, 64.01; H, 6.95; N, 2.57, otrzymano: C, 64.08; H, 7.03; N, 2.59.

#### **2,4-Bis[(*tert*-butoksykarbonylo)metoksy]-6-hydroksybenzaldehyd (341)**

2,4,6-Trihydroksybenzaldehyd (**340**; 1.35 g, 8.8 mmol) rozpuszczono w MeCN (90 ml). Do roztworu dodano chlorooctan *tert*-butylu (**337**; 4.36 ml, 30.5 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.5 g, 18.0 mmol) oraz KI (2.99 g, 18.0 mmol). Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez 19.5 h, następnie mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 80 °C przez 4 h. Po ochłodzeniu do kolby dodano wodę i roztwór ekstrahowano CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Utworzyła się emulsja, w związku z czym fazę organiczną przemyto solanką. Następnie fazę tę przemyto wodą, suszono nad bezwodnym Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, odsączono od środka suszającego i odparowano rozpuszczalnik, otrzymując czerwony olej, który rozpuszczono w CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> i naniesiono na kolumnę DCVC (SiO<sub>2</sub>, heksan potem heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1). Zebrano dwie frakcje – pierwszą w postaci oleju i drugą w postaci bezbarwnego osadu. Z pierwszej z nich po czasie wykrył się produkt, który przesączono i połączono z osadem z drugiej frakcji, otrzymując czysty produkt **341** (1.511 g, 45%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  1.48 (s, 18H, CH<sub>3</sub>), 4.49 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.53 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>), 5.87 (d,  $J = 2.2$  Hz, 1H, ArH), 5.92 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1H, ArH), 10.20 (s, 1H, CHO), 12.46 (s, 1H, OH); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  27.97, 28.00, 65.4, 65.7, 82.95, 82.99, 92.0, 94.0, 106.5, 161.7, 165.8, 166.2, 166.7, 192.2. HR MS (EI) obliczono dla C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub> 382.1628, otrzymano 382.1612. Anal. elem. obliczono dla C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>: C, 59.68; H, 6.85, otrzymano: C, 59.46; H, 6.91.

#### **2,4,6-Tris[(*tert*-butoksykarbonylo)metoksy]benzaldehyd (342)**

2,4,6-Trihydroksybenzaldehyd (**340**; 1.35 g, 8.8 mmol) rozpuszczono w MeCN (90 ml). Do roztworu dodano chlorooctan *tert*-butylu (**337**; 5.0 ml, 35 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.5 g, 18.0 mmol) oraz KI (3.22 g, 19.4 mmol). Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez 15 h. Postęp reakcji monitorowano za pomocą chromatografii cienkowarstwowej (SiO<sub>2</sub>, heksan, EtOAc/heksan 1:1). Po tym czasie substrat uległ pełnej konwersji, jednak w mieszaninie reakcyjnej obecny był głównie produkt dialkylowania. W związku z tym dodano kolejną porcję chlorooctanu *tert*-butylu (**337**; 1.0 ml, 7 mmol) i reakcję prowadzono w temperaturze 80 °C przez 6 dni. Po ochłodzeniu mieszaninę reakcyjną wylano do wody (100 ml) i ekstrahowano CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 50 ml). Warstwę organiczną suszono nad bezwodnym Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, odsączono od środka suszącego i odparowano rozpuszczalnik. Surowy produkt oczyszczano chromatograficznie (SiO<sub>2</sub>, heksan/EtOAc 4:1 do 7:3). Zebrano czysty chromatograficznie produkt bis-alkilowania **341**, frakcję zawierającą aldehydy **341** i **342** oraz czysty chromatograficznie produkt tris-alkilowania **342**. Frakcję mieszaną krystalizowano (Et<sub>2</sub>O/heksan), wydzielając czysty związek **342**. Ługi poddano ponownej chromatografii (SiO<sub>2</sub>, heksan/EtOAc 4:1 do 7:3), rozdzielając produkty bis- i tris-alkilowania. Odpowiednie frakcje połączono, otrzymując produkt **341** (273 mg, 8%) w postaci bezbarwnego osadu oraz produkt **342**. Krystalizacja aldehydu **342** (Et<sub>2</sub>O/heksan) pozwoliła otrzymać produkt-tris-alkilowania (3.372 g, 78%) w postaci bezbarwnych drobnych kryształów. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.48 (s, 18H, CH<sub>3</sub>), 1.50 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 4.48 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.56 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>), 6.02 (s, 2H, ArH), 10.46 (s, 1H, CHO); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 28.0, 65.7, 66.7, 82.7, 83.0, 93.5, 110.6, 162.2, 163.6, 166.8, 167.0, 187.3. HR MS (EI) obliczono dla C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>O<sub>10</sub>Na 496.2309, otrzymano 496.2296. Anal. elem. obliczono dla C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>O<sub>10</sub>: C, 60.47; H, 7.31, otrzymano: C, 60.20; H, 7.33.

**5,10,15,20-Tetrakis[2,4,6-tris((*tert*-butoksykarbonylo)metoksy)fenylo]porfiryne (**343**)**

Do roztworu aldehydu **342** (200 mg, 0.40 mmol) w CHCl<sub>3</sub> (5.5 ml) dodano pirol (28 µl, 0.40 mmol), a następnie BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O (12.5 µl, 0.10 mmol). Bezpośrednio po dodaniu BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O mieszanina przybrała barwę czerwoną. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez 1.5 h. Następnie dodano DDQ (138 mg, 0.61 mmol) i kontynuowano mieszanie w temperaturze pokojowej. Po 1 h mieszaninę reakcyjną przesączono przez tlenek glinu (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Następnie porfiryne oczyszczano chromatograficznie (SiO<sub>2</sub>, heksan/EtOAc 3:1, potem 7:3), wydzielając produkt **343** zanieczyszczony związkiem o niebieskiej fluorescencji. Związek ten ostatecznie usunięto za pomocą chromatografii

wykluczenia sterycznego (SEC, toluen), otrzymując czystą porfiryne **343** (53 mg, 24%) w postaci kryształów o kolorze fuksji. UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ (ε) = 419 (501 000), 513 (24 300), 588 (7 600), 544 (5 800), 642 nm (2 200); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ -2.57 (s, 2H, NH), 1.31 (s, 72H, CH<sub>3</sub>), 1.61 (s, 36H, CH<sub>3</sub>), 4.07 (s, 16H, OCH<sub>2</sub>), 4.70 (s, 8H, OCH<sub>2</sub>), 6.47 (s, 8H, ArH), 8.81 (s, 8H, β-H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 27.9, 28.2, 66.1, 66.8, 81.7, 82.5, 94.0, 109.7, 115.1, 127.2, 146.5, 159.5, 159.7, 167.8, 167.9. HR MS (FD) obliczono dla C<sub>116</sub>H<sub>150</sub>N<sub>4</sub>O<sub>36</sub> 2175.0030, otrzymano: 2174.9949, profile izotopowe zgodne. Anal. elem. obliczono dla C<sub>116</sub>H<sub>150</sub>N<sub>4</sub>O<sub>36</sub>: C, 64.01; H, 6.95; N, 2.57, otrzymano: C, 64.25; H, 7.24; N, 2.45.

### **2,4-Bis(dodecyloksy)-6-hydroksybenzaldehyd (344) i 2,4,6-tris(dodecyloksy)-benzaldehyd (345)**

2,4,6-Trihydroksybenzaldehyd (**340**; 1.0 g, 6.5 mmol) rozpuszczono w DMF (40 ml). Do roztworu dodano 1-bromododekan (8.3 ml, 34.6 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.42 g, 17.5 mmol) oraz KI (170 mg, 1.0 mmol). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 70 °C przez 21.5 h. Mieszanina przybrała barwę czerwoną. Po ochłodzeniu zawartość kolby wylano do CHCl<sub>3</sub> (200 ml), przemyto solanką (3 x 200 ml). Warstę organiczną suszono nad bezwodnym Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, odsączono od środka suszącego i odparowano rozpuszczalnik, otrzymując czerwony olej. Surowy produkt oczyszczano chromatograficznie (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 3:1), wydzielając produkt bis-alkilowania **344** zanieczyszczony związkiem o mniejszej polarności, czysty produkt **344**, produkt tris-alkilowania **345** oraz frakcję mieszaną zawierającą aldehydy **344** i **345**. Frakcję pierwszą krystalizowano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/heksan), jednak nie udało się oddzielić zanieczyszczenia. Ostatecznie frakcję tę oczyszczono chromatograficznie (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 3:1). Z kolei powtórna chromatografia mieszaniny **344** i **345** (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 3:1) pozwoliła rozdzielić oba produkty. Odpowiednie frakcje połączono, otrzymując czysty aldehyd **344** (2.051 g, 64%) oraz produkt tris-alkilowania **345** (767 mg, 18%).

### **2,4-Bis(dodecyloksy)-6-hydroksybenzaldehyd (344)**

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.17-1.38 (m, 32H, CH<sub>2</sub>), 1.39-1.52 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.78 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.89-4.04 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 5.88 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, ArH), 5.97 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, ArH), 10.10 (s, 1H, CHO), 12.49 (s, 1H, OH); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 14.1, 22.7, 25.9, 26.0, 28.9, 28.92, 29.3, 31.9, 68.52, 68.54, 29.3, 29.5, 29.56, 29.61, 29.63, 91.5, 93.1, 105.9, 163.1, 166.2, 167.7, 182.7, 191.8. HR MS (ESI) obliczono dla C<sub>31</sub>H<sub>55</sub>O<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup> 491.4100, otrzymano

491.4104. Anal. elem. obliczono dla  $C_{31}H_{54}O_4$ : C, 75.87; H, 11.09, otrzymano: C, 75.69; H, 11.05.

### **2,4,6-Tris(dodecyloksy)benzaldehyd (345)**

t.t. 34.6-35.7 °C (lit.<sup>445</sup> t.t. 33 °C);  $^1H$  NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  0.88 (m, 9H,  $CH_3$ ), 1.20-1.52 (m, 54H,  $CH_2$ ), 1.81 (m, 6H,  $OCH_2CH_2$ ), 3.99 (m, 6H,  $OCH_2$ ), 6.03 (s, 2H, ArH), 10.38 (s, 1H, CHO). Pozostałe właściwości spektralne i fizyczne są zgodne z opublikowanymi danymi.<sup>445</sup>

### **3,4,5-Tris(pentyloksy)benzaldehyd (347)**

Do roztworu monohydratu 3,4,5-trihydroksybenzaldehydu (**336**; 1.55 g, 9 mmol) w DMF (55 ml) dodano bromek *n*-amylu (4.46 ml, 36 mmol),  $K_2CO_3$  (3.35 g, 24 mmol) oraz KI (0.29 g, 1.7 mmol). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 160 °C przez 4 h, następnie przez noc mieszano w temperaturze 120 °C, a potem przez 9.5 h ponownie ogrzewano w temperaturze 160 °C. Po ochłodzeniu zawartość kolby wylano do wody (100 ml) i ekstrahowano EtOAc (4 x 30 ml). Ekstrakty organiczne połączono i suszono nad bezwodnym  $Na_2SO_4$ , odsączono od środka suszającego i odparowano rozpuszczalnik, otrzymując brązowy olej. Surowy produkt chromatografowano ( $SiO_2$ , heksan/ $CH_2Cl_2$  3:1 do 1:1), otrzymując czysty związek **347** (2.772 g, 85%) w postaci oleju.  $^1H$  NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  0.88-0.98 (m, 9H,  $CH_3$ ), 1.30-1.57 (m, 12H,  $CH_2$ ), 1.68-1.92 (m, 6H,  $OCH_2CH_2$ ), 4.01-4.10 (m, 6H,  $OCH_2$ ), 7.09 (s, 2H, ArH), 9.83 (s, 1H, CHO). Pozostałe właściwości spektralne i fizyczne są zgodne z opublikowanymi danymi.<sup>446</sup>

### **3,4,5-Tris(heksyloksy)benzaldehyd (348)**

Do roztworu monohydratu 3,4,5-trihydroksybenzaldehydu (**336**; 1.55 g, 9 mmol) w DMF (55 ml) dodano bromek *n*-heksylu (5.05 ml, 36 mmol),  $K_2CO_3$  (3.35 g, 24 mmol) oraz KI (0.29 g, 1.7 mmol). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 160 °C przez 4 h, następnie przez noc mieszano w temperaturze 80 °C, a przez 9.5 h ponownie ogrzewano w temperaturze 160 °C. Po ochłodzeniu zawartość kolby wylano do wody (100 ml) i ekstrahowano EtOAc (4 x 30 ml). Ekstrakty organiczne połączono i suszono nad bezwodnym  $Na_2SO_4$ , odsączono od środka suszającego i odparowano rozpuszczalnik, otrzymując brązowy olej. Surowy produkt chromatografowano ( $SiO_2$ , heksan/ $CH_2Cl_2$  3:1 do 7:3), otrzymując czysty aldehyd **348** (3.25 g, 89%) w postaci oleju.  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  0.87-0.93 (m, 9H,  $CH_3$ ), 1.30-1.38 (m, 12H,  $CH_2$ ), 1.44-1.53 (m, 6H,

OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.69-1.89 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.04 (t, 4H, *J* = 6.6 Hz, OCH<sub>2</sub>), 4.06 (t, 2H, *J* = 6.6 Hz, OCH<sub>2</sub>), 7.09 (s, 2H, ArH), 9.83 (s, 1H, CHO). Pozostałe właściwości spektralne i fizyczne są zgodne z opublikowanymi danymi.<sup>446</sup>

### **3,4,5-Tris(oktyloksy)benzaldehyd (349)**

Do roztworu monohydratu 3,4,5-trihydroksybenzaldehydu (336; 1.12 g, 6.5 mmol) w DMF (40 ml) dodano 1-jodooktan (4.8 ml, 26.6 mmol) i K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.42 g, 17.5 mmol). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano przez 24 h w temperaturze 160 °C. Po ochłodzeniu zawartość kolby wylano do wody (100 ml) i ekstrahowano EtOAc (3 x 30 ml). Ekstrakty organiczne połączono i suszono nad bezwodnym Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, odsączono od środka suszącego i odparowano rozpuszczalnik, otrzymując brązowy olej. Surowy produkt chromatografowano (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 3:1 do 13:6), co pozwoliło wydzielić czysty aldehyd 349 (2.31 g, 72%) w postaci żółtego oleju. <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.87-0.90 (m, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.26-1.37 (m, 24H, CH<sub>2</sub>), 1.46-1.51 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.73-1.78 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.80-1.85 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.02-4.07 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 7.08 (s, 2H, ArH), 9.83 (s, 1H, CHO). Pozostałe właściwości spektralne i fizyczne są zgodne z opublikowanymi danymi.<sup>447</sup>



### **3,4,5-Tris(nonyloksy)benzaldehyd (350)**

Do roztworu monohydratu 3,4,5-trihydroksybenzaldehydu (**336**; 1.12 g, 6.5 mmol) w DMF (40 ml) dodano 1-bromononan (5.0 ml, 26.2 mmol),  $K_2CO_3$  (2.42 g, 17.5 mmol) oraz KI (210 mg, 1.27 mmol). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano przez 24 h w temperaturze 160 °C. Po ochłodzeniu zawartość kolby wylano do wody (100 ml) i ekstrahowano EtOAc (4 x 30 ml). Ekstrakty organiczne połączono i suszono nad bezwodnym  $Na_2SO_4$ , odsączono od środka suszącego i odparowano rozpuszczalnik, otrzymując brązowy olej. Surowy produkt chromatografowano ( $SiO_2$ , heksan/ $CH_2Cl_2$  3:1), co pozwoliło wydzielić czysty aldehyd **350** (3.01 g, 87%) w postaci bezbarwnego osadu. t.t. 35.4-36.4 °C;  $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  0.87-0.90 (m, 9H,  $CH_3$ ), 1.28-1.37 (m, 30H,  $CH_2$ ), 1.45-1.51 (m, 6H,  $CH_2$ ), 1.72-1.78 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.80-1.85 (m, 4H,  $CH_2$ ), 4.02-4.07 (m, 6H,  $OCH_2$ ), 7.08 (s, 2H, ArH), 9.83 (s, 1H, CHO);  $^{13}C$  NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  14.1, 22.7, 22.7, 26.0, 26.1, 29.2, 29.3, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.6, 30.3, 31.9, 31.9, 69.2, 73.6, 107.9, 131.4, 143.9, 153.5, 191.3. Pozostałe właściwości spektralne i fizyczne są zgodne z opublikowanymi danymi.<sup>448</sup>

### **3,4,5-Tris(decyloksy)benzaldehyd (351)**

#### **Metoda A**

Do roztworu monohydratu 3,4,5-trihydroksybenzaldehydu (**336**; 1.12 g, 6.5 mmol) w DMF (40 ml) dodano 1-bromodekan (5.5 ml, 26.5 mmol),  $K_2CO_3$  (2.42 g, 17.5 mmol) oraz KI (180 mg, 1.08 mmol). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano przez 24 h w temperaturze 160 °C. Po ochłodzeniu zawartość kolby wylano do wody (100 ml) i ekstrahowano EtOAc (3 x 30 ml). Ekstrakty organiczne połączono i suszono nad bezwodnym  $Na_2SO_4$ , odsączono od środka suszącego i odparowano rozpuszczalnik, otrzymując brązowy olej. Surowy produkt chromatografowano ( $SiO_2$ , heksan/ $CH_2Cl_2$  3:1 do 13:7), co pozwoliło wydzielić czysty aldehyd **351** (2.94 g, 79%) w postaci bezbarwnego osadu. t.t. 34.6-35.7 °C (lit.<sup>449</sup> t.t. 33 °C);  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  0.87-0.89 (m, 9H,  $CH_3$ ), 1.27-1.37 (m, 36H,  $CH_2$ ), 1.45-1.50 (m, 6H,  $CH_2$ ), 1.73-1.77 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.80-1.85 (m, 4H,  $CH_2$ ), 4.02-4.07 (m, 6H,  $OCH_2$ ), 7.08 (s, 2H, ArH), 9.83 (s, 1H, CHO). Pozostałe właściwości spektralne i fizyczne są zgodne z opublikowanymi danymi.<sup>450</sup>

#### **Metoda B**

Do roztworu monohydratu 3,4,5-trihydroksybenzaldehydu (**336**; 5 g, 29 mmol) w bezwodnym DMF (150 ml) dodano 1-bromodekan (27 ml, 130 mmol) i  $Cs_2CO_3$  (14.2

g, 44 mmol). Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez ok. 3.5 dnia. Postęp reakcji monitorowano za pomocą TLC (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/heksan 3:2). Ze względu na częściową konwersję dodano kolejną porcję 1-bromodekanu (27 ml, 130 mmol) i reakcję ogrzewano w temperaturze 50 °C przez ok. 3.5 dnia. TLC nadal wskazywało obecność substratu oraz produktów niepełnego alkilowania, w związku z czym dodano trzecią porcję czynnika alkilującego (20 ml, 96 mmol) i mieszaninę ogrzewano w temperaturze 100 °C przez ok. 3.5 dnia. Po tym czasie w mieszaninie nadal znajdowała się pewna ilość produktu di- oraz mono-alkilowania, mimo to reakcję zakończono, wylewając do H<sub>2</sub>O (150 ml). Roztwór ekstrahowano EtOAc. Warstwę organiczną suszono nad bezwodnym Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, odsączono od środka suszącego i odparowano rozpuszczalnik oraz znaczną ilość bromku decylu, otrzymując brązowy olej. Surowy produkt chromatografowano (SiO<sub>2</sub>, heksan, potem heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 3:1), co pozwoliło wydzielić czysty aldehyd **351** (9.45 g, 57%) w postaci bezbarwnego osadu. Dane spektroskopowe były identyczne z danymi podanymi wyżej.

#### **Metoda C**

Do roztworu monohydratu 3,4,5-trihydroksybenzaldehydu (**336**, 2.58 g, 15.0 mmol) w MeCN (90 ml) dodano 1-bromodekan (11.2 ml, 54 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (16.6 g, 0.12 mol) oraz eter 18-korona-6 (306 mg, 0.9 mmol). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 21 h. Po ochłodzeniu mieszaniny do temperatury pokojowej dodano wodę i roztwór ekstrahowano CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ekstrakty organiczne połączono i suszono nad bezwodnym Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, odsączono od środka suszącego i odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując brązowy olej. Surowy produkt chromatografowano (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1 do 2:3), co pozwoliło wydzielić czysty aldehyd **351** (4.46 g, 52%) w postaci bezbarwnego osadu. Dane spektroskopowe były identyczne z danymi podanymi wyżej.

#### **Metoda D**

Do roztworu monohydratu 3,4,5-trihydroksybenzaldehydu (**336**, 3.10 g, 18.0 mmol) w MeCN (150 ml) dodano K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (24.9 g, 0.18 mol), TBAHS (306 mg, 0.9 mmol) oraz 1-bromodekan (16.8 ml, 81 mmol). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 20 h. Po ochłodzeniu mieszaniny do temperatury pokojowej dodano wodę i roztwór ekstrahowano CHCl<sub>3</sub> oraz CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 30 ml). Ekstrakty organiczne połączono, przemyto solanką z AcOH, suszono nad bezwodnym Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, odsączono od środka suszącego i odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując brązowy olej. Surowy produkt chromatografowano (SiO<sub>2</sub>, heksan/EtOAc

9:1), co pozwoliło wydzielić czysty aldehyd **351** (10.18 g, 98%) w postaci bezbarwnego osadu. Dane spektroskopowe były identyczne z danymi podanymi wyżej.

### **3,4,5-Tris(undecyloksy)benzaldehyd (352)**

#### **Metoda A**

Do roztworu monohydratu 3,4,5-trihydroksybenzaldehydu (**336**; 1.14 g, 6.6 mmol) w DMF (40 ml) dodano 1-bromoundekan (5.8 ml, 25.9 mmol),  $K_2CO_3$  (2.42 g, 17.5 mmol) oraz KI (180 mg, 1.08 mmol). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano przez 24 h w temperaturze 160 °C, po czym usunięto łąźnię olejową i pozostawiono mieszaninę do ochłodzenia do temperatury pokojowej. Podczas ochładzania produkt wykryształizował. Osad odsączono, przemyto wodą, rozpuszczono w EtOAc i roztwór suszono nad bezwodnym  $Na_2SO_4$ . Następnie odsączono od środka suszającego i odparowano rozpuszczalnik, otrzymując brązowy osad. Surowy produkt chromatografowano ( $SiO_2$ , heksan/ $CH_2Cl_2$  3:1 do 3:2), co pozwoliło wydzielić czysty aldehyd **352** (3.57 g, 87%), który przekryształizowano z EtOH, otrzymując bezbarwne kryształy. t.t. 50.0-50.7 °C (EtOH);  $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  0.88 (m, 9H,  $CH_3$ ), 1.27-1.35 (m, 42H,  $CH_2$ ), 1.45-1.51 (m, 6H,  $CH_2$ ), 1.72-1.78 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.80-1.85 (m, 4H,  $CH_2$ ), 4.05 (m, 6H,  $OCH_2$ ), 7.08 (s, 2H, ArH), 9.83 (s, 1H, CHO);  $^{13}C$  NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  14.1, 22.7, 26.0, 26.1, 29.3, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.6, 29.7, 29.7, 31.9, 31.9, 69.3, 73.6, 107.9, 131.5, 143.9, 153.5, 191.2. HR MS (EI) obliczono dla  $C_{40}H_{72}O_4$  616.5431, otrzymano: 616.5418. Anal. elem. obliczono dla  $C_{40}H_{72}O_4$ : C, 77.87; H, 11.76, otrzymano: C, 77.61; H, 11.90.

#### **Metoda B**

Monohydrat 3,4,5-trihydroksybenzaldehydu (**336**; 0.86 g, 5 mmol) rozpuszczono w MeCN (30 ml). Do roztworu dodano 1-bromoundekan (3.8 ml, 17 mmol),  $K_2CO_3$  (5.52 g, 40 mmol) oraz eter 18-korona-6 (10 mg, 0.038 mmol). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 3 dni. Następnie mieszaninę pozostawiono do ochłodzenia do temperatury pokojowej. W tym czasie produkt wykryształizował. Dodano  $H_2O$  i osad przesączono, otrzymując aldehyd **352** (3.02 g, 98%). Dane spektroskopowe były identyczne z danymi podanymi wyżej.

### **3,4,5-Tris(dodecyloksy)benzaldehyd (353)**

Do roztworu monohydratu 3,4,5-trihydroksybenzaldehydu (**336**; 4.49 g, 26.1 mmol) w DMF (160 ml) dodano 1-bromododekan (34.0 ml, 141.6 mmol),  $K_2CO_3$  (9.71 g, 70.3

mmol) oraz KI (660 mg, 3.98 mmol). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano przez 15 h w temperaturze 160 °C, po czym usunięto łaźnię olejową i pozostawiono mieszaninę do ochłodzenia do temperatury pokojowej. Podczas ochładzania produkt wykrył się. Osad odsączono, przemyto wodą, rozpuszczono w EtOAc i roztwór suszono nad bezwodnym Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Następnie odsączono od środka suszącego i odparowano rozpuszczalnik, otrzymując brązowy osad. Surowy produkt chromatografowano (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 4:1 do 3:7), co pozwoliło wydzielić czysty aldehyd **353** (15.47 g, 90%), który przekryształizowano z EtOAc, otrzymując bezbarwne kryształy. t.t. 50.4-51.3 °C (EtOAc) [lit.<sup>451</sup> t.t. 50 °C (propan-2-ol)]; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.88 (m, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.26-1.36 (m, 48H, CH<sub>2</sub>), 1.45-1.51 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.72-1.78 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.80-1.85 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.02-4.07 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 7.08 (s, 2H, ArH), 9.83 (s, 1H, CHO). Pozostałe właściwości spektralne i fizyczne są zgodne z opublikowanymi danymi.<sup>452</sup>

### **3,4,5-Tris(oktadecyloksy)benzaldehyd (354)**

Do roztworu monohydratu 3,4,5-trihydroksybenzaldehydu (**336**; 1.14 g, 6.6 mmol) w DMF (40 ml) dodano 1-bromooktadekan (8.72 g, 26.2 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.42 g, 17.5 mmol) oraz KI (180 mg, 1.08 mmol). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano przez 22 h w temperaturze 160 °C, po czym usunięto łaźnię olejową i pozostawiono mieszaninę do ochłodzenia do temperatury pokojowej. Podczas ochładzania produkt wykrył się. Osad odsączono, przemyto wodą, rozpuszczono w CHCl<sub>3</sub> i roztwór suszono nad bezwodnym Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Następnie odsączono od środka suszącego i odparowano rozpuszczalnik, otrzymując brązowy osad. Surowy produkt chromatografowano (SiO<sub>2</sub>, heksan/CHCl<sub>3</sub> 4:1 do 7:3), co pozwoliło wydzielić czysty aldehyd **354** (5.86 g, 97%), który przekryształizowano z heksan/EtOAc, otrzymując bezbarwne kryształy. t.t. 73.3-75 °C (heksan/EtOAc) (lit.<sup>453</sup> t.t. 75-76 °C); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.88 (m, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.26-1.36 (m, 84H, CH<sub>2</sub>), 1.45-1.59 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.72-1.78 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.80-1.85 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.02-4.07 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 7.08 (s, 2H, ArH), 9.83 (s, 1H, CHO). Pozostałe właściwości spektralne i fizyczne są zgodne z opublikowanymi danymi.<sup>454</sup>

### **Ogólna procedura otrzymywania A<sub>4</sub>-porfiryn 355-362**

Aldehyd (0.64 mmol) i pirol (56 µl, 0.81 mmol) rozpuszczono w CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (64 ml) w temperaturze pokojowej (w przypadku niektórych stałych aldehydów niezbędne było delikatne podgrzanie do temperatury 40 °C). Następnie przy intensywnym mieszaniu dodano TFA (78 µl, 1.05 mmol) i BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O (2.4 µl, 0.019 mmol). Po 2.5 h do mieszaniny

reakcyjnej dodano roztwór DDQ (110 mg, 0.49 mmol) w THF (6.0 ml) i reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez kolejną godzinę. Szczegóły dotyczące oczyszczania podano dla każdej porfiryny osobno.

### **5,10,15,20-Tetrakis[3,4,5-tris(pentyloksy)fenylo]porfiryna (355)**

Mieszaninę reakcyjną przesączono przez krótką warstwę tlenku glinu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Wszystkie frakcje zawierające porfirynę **355** połączono, odparowano i poddano powtórnej chromatografii (DCVC,  $\text{SiO}_2$ , heksan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  4:1 do 9:13), otrzymując produkt **355** zanieczyszczony związkami o niebieskiej fluorescencji. Kolejna chromatografia (SEC, toluen) pozwoliła wydzielić czystą porfirynę **355** (79 mg, 30%) w postaci fioletowego osadu.  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -2.80 (br s, 2H, NH), 0.87-0.94 (m, 24H,  $\text{CH}_3$ ), 1.04-1.07 (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.26-1.72 (m, 48H,  $\text{CH}_2$ ), 1.80-2.10 (m, 24H,  $\text{CH}_2$ ), 4.09 (t,  $J = 6.5$  Hz, 16H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.30 (t,  $J = 6.5$  Hz, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.42 (s, 8H, ArH), 8.95 (s, 8H,  $\beta$ -H); LR MS (ESI) obliczono dla  $\text{C}_{104}\text{H}_{151}\text{N}_4\text{O}_{12}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  1648.1, otrzymano 1648.3, profile izotopowe zgodne.

### **5,10,15,20-Tetrakis[3,4,5-tris(heksyloksy)fenylo]porfiryna (356)**

Mieszaninę reakcyjną przesączono przez krótką warstwę tlenku glinu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Wszystkie frakcje zawierające porfirynę **356** połączono, odparowano i poddano powtórnej chromatografii (DCVC,  $\text{SiO}_2$ , heksan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  4:1 do 1:1), otrzymując produkt **356** zanieczyszczony związkami o niebieskiej fluorescencji. Kolejna chromatografia (SEC, toluen) pozwoliła wydzielić czystą porfirynę **356** (93 mg, 32%) w postaci fioletowego osadu.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -2.82 (br s, 2H, NH), 0.86 (t,  $J = 7.1$  Hz, 24H,  $\text{CH}_3$ ), 0.99 (t,  $J = 6.8$ , 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.24-1.36 (m, 40H,  $\text{CH}_2$ ), 1.43-1.54 (m, 24H,  $\text{CH}_2$ ), 1.67 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1.87 (m, 16H,  $\text{CH}_2$ ), 1.97 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 4.08 (t,  $J = 6.3$  Hz, 16H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.30 (t,  $J = 6.6$  Hz, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.42 (s, 8H, ArH), 8.95 (s, 8H,  $\beta$ -H).

### **5,10,15,20-Tetrakis[3,4,5-tris(oktyloksy)fenylo]porfiryna (357)**

Mieszaninę reakcyjną przesączono przez krótką warstwę tlenku glinu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Wszystkie frakcje zawierające porfirynę **357** połączono, odparowano i poddano powtórnej chromatografii ( $\text{SiO}_2$ , heksan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  3:1 do 1:1), otrzymując produkt **357** zanieczyszczony związkami o niebieskiej fluorescencji. Kolejna chromatografia (DCVC,  $\text{SiO}_2$ , heksan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  4:1 do 1:1) pozwoliła wydzielić czystą porfirynę **357** w postaci fioletowego osadu (124 mg, 36%).  $R_f = 0.31$  ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /heksan 9:20); t.t. 55.1 °C

(DSC, 5 °C/min); UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ (ε) = 425 (548 000), 518 (24 100), 555 (11 500), 592 (7 200), 649 nm (5 800); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ -2.79 (br s, 2H, NH), 0.82-0.85 (m, 24H, CH<sub>3</sub>), 0.92-0.95 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.24-1.37 (m, 88H, CH<sub>2</sub>), 1.43-1.50 (m, 24H, CH<sub>2</sub>), 1.67 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.86 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 1.97 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 4.08 (t, *J* = 6.5 Hz, 16H, OCH<sub>2</sub>), 4.30 (t, *J* = 6.5 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 7.42 (s, 8H, ArH), 8.93 (s, 8H, β-H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 14.0, 14.2, 22.6, 22.8, 26.1, 26.3, 29.2, 29.4, 29.5, 29.5, 29.7, 30.6, 31.8, 32.0, 69.4, 73.8, 114.3, 120.2, 137.1, 138.0, 151.2. HR MS (FD) obliczono dla C<sub>140</sub>H<sub>222</sub>N<sub>4</sub>O<sub>12</sub> 2151.6884, otrzymano 2151.6714, profile izotopowe zgodne. Anal. elem. obliczono dla C<sub>140</sub>H<sub>222</sub>N<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: C, 78.09; H, 10.39; N, 2.60, otrzymano: C, 77.89; H, 10.47; N, 2.60.

#### **5,10,15,20-Tetrakis[3,4,5-tris(nonyloksy)fenylo]porfiryna (358)**

Mieszaninę reakcyjną przesączono przez krótką warstwę tlenku glinu (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Wszystkie frakcje zawierające porfirynę **358** połączono, odparowano i poddano powtarzanej chromatografii (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 4:1 do 3:2), otrzymując produkt **358** zanieczyszczony związkami o niebieskiej fluorescencji. Kolejna chromatografia (DCVC, SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 4:1 do 1:1) pozwoliła wydzielić czystą porfirynę **358** w postaci amorficznego osadu o ciemnofioletowej barwie (138 mg, 37%). *R<sub>f</sub>* = 0.37 (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/heksan 9:20); t.t. 26.2 °C (DSC, 1 °C/min); UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ (ε) = 425 (567 000), 518 (25 100), 555 (12 000), 592 (6 900), 649 nm (6 900); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ -2.79 (br s, 2H, NH), 0.82-0.85 (m, 24H, CH<sub>3</sub>), 0.91-0.94 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.23-1.41 (m, 112H, CH<sub>2</sub>), 1.45-1.52 (m, 24H, CH<sub>2</sub>), 1.66 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.86 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 1.97 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 4.08 (t, *J* = 6.5 Hz, 16H, OCH<sub>2</sub>), 4.29 (t, *J* = 6.5 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 7.41 (s, 8H, ArH), 8.93 (s, 8H, β-H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 14.1, 14.2, 22.6, 22.8, 26.1, 26.3, 29.2, 29.4, 29.5, 29.5, 29.6, 29.8, 29.8, 30.6, 31.9, 32.0, 69.4, 73.8, 114.3, 120.2, 137.1, 138.0, 151.2. LR MS (FD) obliczono dla C<sub>152</sub>H<sub>246</sub>N<sub>4</sub>O<sub>12</sub> 2319.8762, otrzymano 2319.8374, profile izotopowe zgodne. Anal. elem. obliczono dla C<sub>152</sub>H<sub>246</sub>N<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: C, 78.64; H, 10.68; N, 2.41, otrzymano: C, 78.43; H, 10.70; N, 2.38.

#### **5,10,15,20-Tetrakis[3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]porfiryna (359)**

Mieszaninę reakcyjną przesączono przez krótką warstwę tlenku glinu (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Wszystkie frakcje zawierające porfirynę **359** połączono, odparowano i poddano powtarzanej chromatografii (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 9:1 do 3:2), otrzymując produkt **359** zanieczyszczony związkami o niebieskiej fluorescencji. Kolejna chromatografia (DCVC,

SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 3:1 do 3:2) pozwoliła wydzielić czystą porfiryne 359 w postaci ciemnofioletowego oleju (156 mg, 39%).  $R_f = 0.41$  (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/heksan 9:20); t.t. – 54.6 °C (DSC, 10 °C/min); UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 425 (523 000), 518 (23 200), 555 (11 000), 593 (7 000), 649 nm (5 800); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  –2.79 (br s, 2H, NH), 0.82-0.84 (m, 24H, CH<sub>3</sub>), 0.90-0.92 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.22-1.42 (m, 136H, CH<sub>2</sub>), 1.45-1.52 (m, 24H, CH<sub>2</sub>), 1.66 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.86 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 1.97 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 4.08 (t,  $J = 6.5$  Hz, 16H, OCH<sub>2</sub>), 4.29 (t,  $J = 6.5$  Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 7.41 (s, 8H, ArH), 8.93 (s, 8H,  $\beta$ -H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  14.1, 14.1, 22.6, 22.7, 26.2, 26.3, 29.3, 29.4, 29.5, 29.5, 29.5, 29.6, 29.8, 29.8, 29.9, 30.6, 31.9, 32.0, 69.4, 73.8, 114.3, 120.2, 137.1, 138.0, 151.2. LR MS (FD) obliczono dla C<sub>164</sub>H<sub>270</sub>N<sub>4</sub>O<sub>12</sub> 2488.0640, otrzymano 2488.1479, profile izotopowe zgodne. Anal. elem. obliczono dla C<sub>164</sub>H<sub>270</sub>N<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: C, 79.11; H, 10.93; N, 2.25, otrzymano: C, 78.94; H, 10.99; N, 2.21.

#### **5,10,15,20-Tetrakis[3,4,5-tris(undecyloksy)fenylo]porfiryne (360)**

Mieszaninę reakcyjną przesączono przez krótką warstwę tlenku glinu (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Wszystkie frakcje zawierające porfiryne 360 połączono, odparowano i poddano powtórnej chromatografii (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 9:1 do 3:2), otrzymując produkt 360 zanieczyszczony związkami o niebieskiej fluorescencji. Kolejna chromatografia (DCVC, SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 4:1 do 13:7) pozwoliła wydzielić czystą porfiryne 360 w postaci fioletowego oleju (227 mg, 53%).  $R_f = 0.48$  (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/heksan 9:20); t.t. –23.8 °C (DSC, 5 °C/min); UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 425 (412 000), 518 (18 300), 555 (8 400), 591 (5 500), 649 nm (4 400); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  –2.79 (br s, 2H, NH), 0.82-0.85 (m, 24H, CH<sub>3</sub>), 0.88-0.92 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.22-1.34 (m, 160H, CH<sub>2</sub>), 1.46-1.52 (m, 24H, CH<sub>2</sub>), 1.64-1.70 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.86 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 1.94-2.00 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 4.08 (t,  $J = 6.5$  Hz, 16H, OCH<sub>2</sub>), 4.29 (t,  $J = 6.5$  Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 7.42 (s, 8H, ArH), 8.93 (s, 8H,  $\beta$ -H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  14.0, 14.1, 22.6, 22.7, 26.2, 26.3, 29.3, 29.5, 29.6, 29.6, 29.6, 29.8, 29.8, 29.8, 29.9, 30.6, 31.9, 32.0, 69.4, 73.8, 114.4, 120.2, 137.1, 138.1, 151.2. HR MS (FD) obliczono dla C<sub>176</sub>H<sub>294</sub>N<sub>4</sub>O<sub>12</sub> 2656.2518, otrzymano 2656.1905, profile izotopowe zgodne. Anal. elem. obliczono dla C<sub>176</sub>H<sub>294</sub>N<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: C, 79.52; H, 11.15; N, 2.11, otrzymano: C, 79.26; H, 11.21; N, 2.06.

#### **5,10,15,20-Tetrakis[3,4,5-tris(dodecyloksy)fenylo]porfiryne (361)**

Mieszaninę reakcyjną przesączono przez krótką warstwę tlenku glinu (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Wszystkie frakcje zawierające porfiryne 361 połączono i odparowano. Dwie kolejne

chromatografie (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2:3 do 1:1) pozwoliły wydzielić czystą porfiryne **361** w postaci fioletowego osadu (209 mg, 46%).  $R_f = 0.52$  (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/heksan, 9:20); t.t. 36.4 °C (DSC, 1 °C/min); UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 425 (437 000), 518 (21 300), 554 (9 900), 592 (6 500), 649 nm (5 600); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -2.79 (br s, 2H, NH), 0.83-0.85 (m, 24H, CH<sub>3</sub>), 0.88-0.91 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.22-1.34 (m, 184H, CH<sub>2</sub>), 1.46-1.52 (m, 24H, CH<sub>2</sub>), 1.67 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.86 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 1.97 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 4.08 (t,  $J = 6.4$  Hz, 16 H, OCH<sub>2</sub>), 4.30 (t,  $J = 6.5$  Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 7.42 (s, 8H, ArH), 8.94 (s, 8H,  $\beta$ -H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  14.1, 22.6, 26.2, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.6, 29.6, 29.6, 29.7, 29.8, 29.8, 29.8, 31.9, 32.0, 69.4, 73.8, 114.4, 120.2, 137.1, 138.1, 151.2. HR MS (FD) obliczono dla C<sub>188</sub>H<sub>318</sub>N<sub>4</sub>O<sub>12</sub> 2824.4396, otrzymano 2824.3428, profile izotopowe zgodne. Anal. elem. obliczono dla C<sub>188</sub>H<sub>318</sub>N<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: C, 79.89; H, 11.34; N, 1.98, otrzymano: C, 79.82; H, 11.22; N, 1.87.

#### 5,10,15,20-Tetrakis[3,4,5-tris(oktadecyloksy)fenylo]porfiryne (362)

Mieszaninę reakcyjną przesączono przez krótką warstwę tlenku glinu (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Wszystkie frakcje zawierające porfiryne **362** połączono i odparowano rozpuszczalnik. Osad oczyszczano chromatograficznie (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 3:1 do 3:2), co pozwoliło wydzielić czystą porfiryne **362** (302 mg, 49%), którą rekrytalizowano (heksan/aceton), otrzymując ciemnofioletowe kryształy.  $R_f = 0.67$  (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/heksan, 9:20); t.t. 44.0 °C (DSC, 1 °C/min); UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 425 (450 000), 518 (19 400), 555 (8 800), 592 (5 700), 649 nm (4 600); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -2.79 (br s, 2H, NH), 0.85-0.89 (m, 36H, CH<sub>3</sub>), 1.21-1.34 (m, 328H, CH<sub>2</sub>), 1.46-1.52 (m, 24H, CH<sub>2</sub>), 1.67 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.86 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 1.97 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 4.08 (t,  $J = 6.4$  Hz, 16H, OCH<sub>2</sub>), 4.29 (t,  $J = 6.5$  Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 7.41 (s, 8H, ArH), 8.93 (s, 8H,  $\beta$ -H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  14.1, 14.1, 22.7, 22.7, 26.2, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.6, 29.7, 29.7, 29.8, 29.8, 29.8, 29.8, 29.8, 29.9, 31.9, 31.9, 69.4, 73.8, 114.4, 120.2, 137.1, 138.1, 151.3. HR MS (FD) obliczono dla C<sub>260</sub>H<sub>462</sub>N<sub>4</sub>O<sub>12</sub> 3833.5664, otrzymano 3833.3872, profile izotopowe zgodne. Anal. elem. obliczono dla C<sub>260</sub>H<sub>462</sub>N<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: C, 81.40; H, 12.14; N, 1.46, otrzymano: C, 81.17; H, 12.16; N, 1.45.

#### Chlorek [5,10,15,20-tetrakis[3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]porfiryinato]manganu(III) (363)

Do porfiryne **359** (152 mg, 0.061 mmol) umieszczonej w zaargonowanej kolbie dodano bezwodny DMF (12 ml) i bezwodny toluen (8 ml). Po rozpuszczeniu dodano Mn(OAc)<sub>2</sub>



·4H<sub>2</sub>O i mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 130 °C przez 20 h. Następnie mieszanie kontynuowano w temperaturze pokojowej przez 7 h, po czym mieszaninę reakcyjną przesączono przez Celit. Do przesączu dodano H<sub>2</sub>O i ekstrahowano EtOAc. Warstwę organiczną suszono nad bezwodnym Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, odsączono od środka suszącego i odparowano rozpuszczalnik. Surowy produkt oczyszczano chromatograficznie (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1, potem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, potem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/1% aceton, potem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/1% MeOH, ponieważ część produktu została na starcie). Zebrano dwie frakcje – pierwsza z nich zawierała czysty produkt (87 mg) o barwie zielonej, druga zawierała produkt zanieczyszczony polarnym związkami. Dwie kolejne chromatografie na żelu krzemionkowym (SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>/heksan 1:9 i SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/heksan 1:4) pozwoliły wydzielić czystą porfirybę (22 mg), którą połączono z pierwszą frakcją (109 mg, całkowita wydajność, 69%). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ (ε) = 483 (129 000), 380 (50 800), 407 (47 300), 338 (42 600), 452 (15 200), 622 (12 500), 585 (10 900), 530 (6 800), 765 nm (850). LR MS (FD) obliczono dla C<sub>164</sub>H<sub>268</sub>ClMnN<sub>4</sub>O<sub>12</sub> 2576.0, otrzymano 2576.1, profile izotopowe zgodne. Anal. elem. obliczono dla C<sub>164</sub>H<sub>268</sub>ClMnN<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: C, 76.40; H, 10.48; Cl, 1.38; N, 2.17, otrzymano: C, 76.30; H, 10.30; Cl, 1.34; N, 2.13.

**Chlorek [5,10,15,20-tetrakis[3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]porfirybato]żelaza(III) (364)**  
Porfirybę **359** (124 mg, 0.05 mmol) umieszczono w kolbie i dodano bezwodny DMF (23 ml). W celu rozpuszczenia porfiryby dodano toluen (13 ml). Następnie do roztworu dodano FeCl<sub>2</sub> (125 mg, 1.0 mmol) i mieszaninę ogrzewano w temperaturze 100 °C przez 18 h. Postęp reakcji monitorowano za pomocą TLC (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1). Konwersja była minimalna, w związku z czym dodano Et<sub>i</sub>-Pr<sub>2</sub>N (41 μl, 0.24 mmol), kolejną porcję FeCl<sub>2</sub> (150 mg, 1.2 mmol) i kontynuowano ogrzewanie w temperaturze 100 °C. Po dwóch tygodniach stopień konwersji oszacowany na podstawie płytki TLC wynosił ok. 70%. Mieszaninę reakcyjną wylano do wody, przesączono przez Celit w celu usunięcia stałych zanieczyszczeń i ekstrahowano EtOAc. Połączone ekstrakty organiczne suszono nad bezwodnym Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, odsączono od środka suszącego i usunięto rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Mieszaninę substratu i produktu wysuszono i rozpuszczono w bezwodnym DMF (15 ml) z dodatkiem bezwodnego toluenu (10 ml). Przez roztwór dodatkowo przepuszczono argon. Następnie dodano FeBr<sub>2</sub> (150 mg, 0.70 mmol) w postaci „ziarenek” i ogrzewano w temperaturze 130 °C przez 17 h. Po upływie tego czasu mieszaninę reakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej i przesączono przez warstwę Celitu. Do przesączu dodano wodę i ekstrahowano CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Warstwę organiczną przemyto 2M HCl (aby mieć pewność, że ligand aksjalny w postaci chlorku nie uległ wymianie), następnie wodą i suszono nad bezwodnym Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> z dodatkiem NaCl, odsączono od środka suszącego i usunięto rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Dwie kolejne chromatografie (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; na szczycie kolumny warstwa NaCl) pozwoliły wydzielić czysty produkt **364** (43 mg, 34%) w postaci brązowego gęstego oleju. UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ (ε) = 426 (101 000), 514 (13 600), 681 (4 400). LR MS (FD) obliczono dla C<sub>164</sub>H<sub>268</sub>ClFeN<sub>4</sub>O<sub>12</sub> 2577.0, otrzymano 2576.7 profile izotopowe zgodne. Anal. elem. obliczono dla C<sub>164</sub>H<sub>268</sub>ClFeN<sub>4</sub>O<sub>12</sub>·H<sub>2</sub>O: C, 75.84; H, 10.48; Cl, 1.37; N, 2.16, otrzymano: C, 75.58; H, 10.06; Cl, 1.69; N, 2.09.

#### **5-(bromometylo)undekan (366)**

CBr<sub>4</sub> (16.8 g, 0.051 mol) i alkohol **365** (5.3 ml, 0.025 mol) umieszczono w kolbie dwuszyjnej i rozpuszczono w bezwodnym THF (200 ml). Porcjami dodawano PPh<sub>3</sub> (13.2 g, 0.050 mol). Po krótkim czasie wytrącił się biały osad. Reakcję prowadzono przez 2 h. Następnie mieszaninę przesączono przez krótką warstwę żelu krzemionkowego (SiO<sub>2</sub>, heksan) w celu usunięcia tlenku trifenylfosfiny. Odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, a surowy produkt oczyszczano metodą destylacji frakcyjnej. Związek **366** (4.8 g, 76%) zebrano w temperaturze 95-96 °C przy ciśnieniu 1,4-1,2 mbar. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.85-0.93 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.22-1.42 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 1.59 (m, 1H, CH), 3.45 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>Br).

#### **5-(chlorometylo)undekan (367)**

Do roztrworu alkoholu **365** (15 ml, 0.072 mol) w CHCl<sub>3</sub> (60 ml) dodano pirydynę (5.9 ml, 0.073 mol). Po ochłodzeniu do temperatury 0 °C wkroplono bardzo wolno SOCl<sub>2</sub> (6.7 ml, 0.092 mol). Od momentu wkroplenia reakcję prowadzono w temperaturze otoczenia przez 3 h. Następnie mieszaninę reakcyjną przemyto wodą i zubożniono wodnym roztworem NaHCO<sub>3</sub>. Warstwę organiczną suszono nad bezwodnym MgSO<sub>4</sub> i odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość przesączono przez warstwę żelu krzemionkowego (SiO<sub>2</sub>, heksan), otrzymując produkt **367** w postaci bezbarwnej cieczy (10.14 g, 69%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.83-0.92 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.26-1.38 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 1.63 (m, 1H, CH), 3.81 (dd, *J* = 10 Hz, 5.6 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>Cl), 3.92 (dd, *J* = 10 Hz, 5.6 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>Cl).

### **3,4,5-tris(2-butylooktyloksy)benzaldehyd (368)**

#### **Metoda A**

Do roztworu monohydratu 3,4,5-trihydroksybenzaldehydu (**336**; 0.43 g, 2.5 mmol) w MeCN (15 ml) dodano 5-(bromometylo)undekan (**366**; 3.5 g, 14 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.76 g, 20.0 mmol) i eter 18-korona-6 (5 mg, 19 μmol). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika. Postęp reakcji monitorowano za pomocą TLC (heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1). Po 17 h stwierdzono niepełną konwersję, w związku z czym dodano kolejną porcję czynnika alkilującego **366** (0.9 g, 3.7 mmol). Mieszanie kontynuowano w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 4 h. Po ochłodzeniu zawartość kolby wylano do wody i ekstrahowano CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ekstrakty organiczne połączono i suszono nad bezwodnym MgSO<sub>4</sub>, odsączono od środka suszącego i odparowano rozpuszczalnik, otrzymując brązowy olej. Surowy produkt chromatografowano (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 7:3), co pozwoliło wydzielić czysty aldehyd **368** (571 mg, 35%) w postaci bezbarwnego oleju. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.86-0.92 (m, 18H, CH<sub>3</sub>), 1.26-1.45 (m, 42H, CH<sub>2</sub>), 1.45-1.58 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.76 (m, 1H, CH), 1.82 (m, 2H, CH), 3.90 (d, *J* = 5.6 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.94 (d, *J* = 5.7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 7.08 (s, 2H, ArH), 9.83 (s, 1H, CHO); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 14.08, 14.09, 14.13, 22.68, 22.73, 23.08, 23.15, 26.8, 27.0, 29.1, 29.2, 29.7, 29.9, 30.9, 31.0, 31.2, 31.3, 31.9, 32.0, 38.1, 39.3, 71.7, 76.6, 107.4, 131.3, 143.9, 153.7, 191.4. HR MS (ESI) obliczono dla C<sub>43</sub>H<sub>78</sub>O<sub>4</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup> 681.5792, otrzymano 681.5791. Anal. elem. obliczono dla C<sub>43</sub>H<sub>78</sub>O<sub>4</sub>: C, 78.36; H, 11.93, otrzymano: C, 78.21; H, 11.84.

#### **Metoda B**

Do roztworu monohydratu 3,4,5-trihydroksybenzaldehydu (**336**; 0.86 g, 5 mmol) w DMF (31 ml) dodano 5-(chlorometylo)undekan (**367**; 3.5 g, 17 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (5.52 g, 40 mmol) i KI (1 g, 6 mmol). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 150 °C. Postęp reakcji monitorowano za pomocą TLC (heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1). Po 3 d stwierdzono niepełną konwersję, w związku z czym dodano kolejną porcję czynnika alkilującego **367** (2 g, 9.8 mmol). Mieszanie kontynuowano w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 8 h. Po ochłodzeniu zawartość kolby wylano do wody i ekstrahowano CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ekstrakty organiczne połączono i przemyto wodą, następnie suszono nad bezwodnym Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, odsączono od środka suszącego i odparowano rozpuszczalnik, otrzymując brązowy olej. Surowy produkt chromatografowano (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 7:3), co pozwoliło wydzielić czysty aldehyd **368** (1.22 g, 37%) w postaci bezbarwnego oleju.

**5,10,15,20-Tetrakis[3,4,5-tris(2-butylooktyloksy)fenylo]porfiryne (369)**

Aldehyd **368** (170 mg, 0.26 mmol) i pirol (23  $\mu$ l, 0.33 mmol) rozpuszczono w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (26 ml). Następnie przy intensywnym mieszaniu dodano TFA (32  $\mu$ l, 0.42 mmol) i  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (1  $\mu$ l, 0.008 mmol). Po 2.5 h do mieszaniny reakcyjnej dodano roztwór DDQ (45 mg, 0.20 mmol) w THF (2.5 ml) i reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez kolejną godzinę. Mieszaninę reakcyjną przesączono przez krótką warstwę tlenku glinu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Wszystkie frakcje zawierające porfiryne połączone, odparowano i poddano powtórnej chromatografii ( $\text{SiO}_2$ , heksan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  4:1), otrzymując produkt **369** (29 mg, 16%) w postaci czerwonego oleju. UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 424 (323 000), 467 (66 900), 681 (18 700), 516 (17 900), 555 nm (9 500);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  – 2.80 (br s, 2H, NH), 0.80-1.02 (m, 72H,  $\text{CH}_3$ ), 1.22-1.57 (m, 184H,  $\text{CH}_2$ ), 1.59-2.01 (m, 20H, CH i  $\text{CH}_2$ ), 3.92 (t,  $J$  = 5.2 Hz, 16H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.17 (t,  $J$  = 5.6 Hz, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.39 (s, 8H, ArH), 8.95 (s, 8H,  $\beta$ -H). HR MS (FD) obliczono dla  $\text{C}_{188}\text{H}_{318}\text{N}_4\text{O}_{12}$  2824.4396, otrzymano 2824.4304, profile izotopowe zgodne.

**5,15-Bis[3,4,5-tris(2-butylooktyloksy)fenylo]porfiryne (370)**

Dipirometan **59** (57 mg, 0.39 mmol) oraz aldehyd **368** (253 mg, 0.38 mmol) rozpuszczono w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (49 ml). Przez 0.5 h przez roztwór przepuszczano argon z jednoczesnym stosowaniem ultradźwięków. Po usunięciu tlenu z roztworu dodano TFA (19  $\mu$ l, 0.25 mmol) i mieszano w r.t. przez 1 h, po czym dodano kolejną porcję TFA (10  $\mu$ l, 0.13 mmol) i reakcję kontynuowano przez 2.5 h. Następnie dodano DDQ (2.25 g, 9.9 mmol) i mieszano z utleniaczem w r.t. przez 1 h. Po upływie tego czasu dodano  $\text{Et}_3\text{N}$  (0.54 ml (3.9 mmol) w celu zobojętnienia kwasu. Mieszaninę reakcyjną odparowano do sucha, a surowy produkt oczyszczono chromatograficznie ( $\text{SiO}_2$ , heksan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  9:1 do 7:3), otrzymując czysty związek **370** (40 mg, 13%) w postaci oleju. UV/vis ( $\text{CCl}_4$ )  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 411 (305 000), 504 (15 600), 539 (6 100), 577 nm (5 500);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  – 3.11 (br s, 2H, NH), 0.81-1.04 (m, 36H,  $\text{CH}_3$ ), 1.24-1.58 (m, 92H,  $\text{CH}_2$ ), 1.58-2.02 (m, 10H, CH i  $\text{CH}_2$ ), 3.99 (t,  $J$  = 5.6 Hz, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.21 (t,  $J$  = 5.6 Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.47 (s, 4H, ArH), 9.19 (d,  $J$  = 4.4 Hz, 4H,  $\beta$ -H), 9.39 (d,  $J$  = 4.4 Hz, 4H,  $\beta$ -H), 10.30 (s, 2H, *mezo*-H). HR MS (FD): obliczono dla  $\text{C}_{104}\text{H}_{166}\text{N}_4\text{O}_6$  1567.2807, otrzymano 1567.2775, profile izotopowe zgodne. Anal. elem. obliczono dla  $\text{C}_{104}\text{H}_{166}\text{N}_4\text{O}_6$ : C, 79.64; H, 10.67; N, 3.57, otrzymano: C, 79.45; H, 10.83; N, 3.58.

**3-(4-Cyjanofenylo)prop-2-yn-1-ol (375)**

Do roztworu alkoholu propargilowego (**374**; 2.89 ml, 0.05 mol), 4-jodobenzonitrylu (**371**; 11.2 g, 49 mmol), piperydyny (9.88 ml, 0.1 mol) oraz jodku miedzi(I) (30 mg, 0.16 mmol) w bezwodnym toluenie (100 ml) w atmosferze argonu dodano dichlorek bis(trifenylofosfino)palladu(II) (60 mg, 0.085 mmol). Reakcję prowadzono w temperaturze 35 °C przez 2 h, a następnie mieszaninę reakcyjną przesączono przez żel krzemionkowy. Odparowano rozpuszczalnik, a pozostałość chromatografowano (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1, potem 2:3). Czysty chromatograficznie produkt przekrystalizowano (EtOAc/heksan), otrzymując bezbarwny związek **375** (7.43 g, 96%). t.t. 85.7-86.3 °C (EtOAc/heksan) (lit.<sup>455</sup> t.t. 87.5-88 °C); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.88 (br s, 1H, OH), 4.53 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.51 (m, 2H, ArH), 7.60 (m, 2H, ArH). Pozostałe właściwości spektralne i fizyczne są zgodne z opublikowanymi danymi.<sup>455</sup>

**3-(4-Metoksyfenylo)prop-2-yn-1-ol (376)**

Do roztworu alkoholu propargilowego (**374**; 2.9 ml, 0.05 mol), 1-jodo-4-metoksybenzenu (**372**; 11.47 g, 49 mmol), piperydyny (9.88 ml, 0.1 mol) oraz jodku miedzi(I) (30 mg, 0.16 mmol) w bezwodnym toluenie (100 ml) w atmosferze argonu dodano dichlorek bis(trifenylofosfino)palladu(II) (60 mg, 0.085 mmol). Reakcję prowadzono w temperaturze 35 °C przez 24 h, a następnie mieszaninę reakcyjną przesączono przez żel krzemionkowy (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2:3, potem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość krystalizowano (EtOAc/heksan), otrzymując czysty produkt **376** (4.37 g, 55%). t.t. = 63.1-63.5 °C (EtOAc/heksan) (lit.<sup>350</sup> t.t. 62.5-64.5 °C); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.77 (br s, 1H, OH), 3.81 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.48 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 6.84 (m, 2H, ArH), 7.37 (m, 2H, ArH). Pozostałe właściwości spektralne i fizyczne są zgodne z opublikowanymi danymi.<sup>350</sup>

**3-(4-Nitrofenylo)prop-2-yn-1-ol (377)**

Do roztworu alkoholu propargilowego (**374**; 5.77 ml, 0.1 mol), 1-jodo-4-nitrobenzenu (**373**; 24.5 g, 98 mmol), piperydyny (19.76 ml, 0.2 mol) oraz jodku miedzi(I) (60 mg, 0.32 mmol) w bezwodnym toluenie (100 ml) w atmosferze argonu dodano dichlorek bis(trifenylofosfino)palladu(II) (120 mg, 0.171 mmol). Reakcję prowadzono w temperaturze 35 °C przez 2 h, a następnie mieszaninę reakcyjną przesączono przez żel krzemionkowy. Odparowano rozpuszczalnik, a pozostałość chromatografowano (SiO<sub>2</sub>, toluen/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1). Zebrany związek krystalizowano (CHCl<sub>3</sub>), otrzymując alkohol **377**

w postaci kryształów o barwie złamanej bieli (5.5 g). Przesącz zawierający zanieczyszczony produkt poddano kolejnej chromatografii ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) i krystalizacji, otrzymując dodatkową porcję (7.1 g) czystego związku **7** (12.6 g, całkowita wydajność, 73%). t.t. = 98.7-99.9 °C ( $\text{CHCl}_3$ ) (lit.<sup>455</sup> t.t. 97-98 °C);  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.84 (br s, 1H, OH), 4.55 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.58 (m, 2H, ArH), 8.19 (m, 2H, ArH). Pozostałe właściwości spektralne i fizyczne są zgodne z opublikowanymi danymi.<sup>455</sup>

### **Ogólna procedura utleniania alkoholi propargilowych do aldehydów propargilowych**

Do roztworu TEMPO (269 mg, 1.7 mmol) i alkoholu (17.6 mmol) w DCM (17.7 ml) dodano bisacetoksyjodobenzen (6.28 g, 19.5 mmol). Mieszaninę reakcyjną mieszano przez 1.5 h. Następnie warstwę organiczną przemyto wodnym roztworem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , po czym warstwę wodną ekstrahowano chlorkiem metylenu. Połączone ekstrakty organiczne przemyto wodnym roztworem  $\text{NaHCO}_3$  do pH 7, wysuszono nad bezwodnym  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , odsączono od środka suszącego i odparowano rozpuszczalnik. Szczegóły dotyczące dalszego oczyszczania zostały opisane dla każdego związku osobno.

#### **(4-Cyjanofenylo)propynal (378)**

Surowy produkt oczyszczano chromatograficznie ( $\text{SiO}_2$ , heksan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  3:2), a następnie krystalizowano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /heksan), otrzymując czysty aldehyd **378** w postaci bezbarwnych kryształów. Ługi pokryształacyjne przechromatografowano ( $\text{SiO}_2$ , heksan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  3:2), a wydzielony w ten sposób związek **378** przekryształizowano, otrzymując dodatkową porcję czystego aldehydu **378** (2.31 g, całkowita wydajność, 84%). t.t. 100.9-101.7 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /heksan);  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.70 (m, 4H, ArH), 9.45 (s, 1H, CHO);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  90.3, 91.2, 114.6, 117.7, 124.2, 132.3, 133.4, 176.1. HR MS (EI) obliczono dla  $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{NO}$  155.0371, otrzymano 155.0374. Anal. obliczono dla  $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{NO}$ : C, 77.41; H, 3.25; N, 9.03, otrzymano: C, 77.17; H, 3.23; N, 9.12.

#### **(4-Metoksyfenylo)propynal (379)**

Surowy produkt oczyszczano chromatograficznie ( $\text{SiO}_2$ , heksan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  3:2), a następnie krystalizowano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /heksan), otrzymując czysty aldehyd **379** (2.69 g, 95%) w postaci bezbarwnych kryształów. t.t. 45.4-45.8 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /heksan) (lit.<sup>350</sup> t.t. 47-48.5 °C);  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.85 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.91 (m, 2H, ArH), 7.56 (m, 2H, ArH),

9.40 (s, 1H, CHO). Pozostałe właściwości spektralne i fizyczne są zgodne z opublikowanymi danymi.<sup>350</sup>

**(4-Nitrofenylo)propynal (380)**

Surowy produkt oczyszczano chromatograficznie (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2:3), a następnie krystalizowano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/heksan), otrzymując aldehyd **380** (2.16 g, 81%) w postaci bezbarwnych kryształów. t.t. 120.2-120.7 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/heksan) [lit.<sup>456</sup> t.t. 123.0-123.5 °C (eter naftowy)]; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.78 (m, 2H, ArH), 8.28 (m, 2H, ArH), 9.47 (s, 1H, CHO). Pozostałe właściwości spektralne i fizyczne są zgodne z opublikowanymi danymi.<sup>456</sup>

**5-[3,4,5-Tris(*tert*-butoksykarbonylo)metoksy]fenylo]dipirometan (383)**

Roztwór aldehydu **338** (4.149 g, 8.4 mmol) i pirolu (30 ml, 0.43 mol) odgazowano strumieniem argonu przez 10 min. Następnie dodano InCl<sub>3</sub> (185 mg, 0.84 mmol). Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej w atmosferze argonu przez 2.5 h. Po upływie tego czasu pirol odzyskano, a surowy produkt uzyskany po odparowaniu pirolu oczyszczano chromatograficznie (SiO<sub>2</sub>, AcOEt/heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 15:40:45). Zebrany produkt krystalizowano z cykloheksanu, otrzymując czysty związek **383** (3.13 g, 61%). t.t. 112.3-113.4 °C (cykloheksan); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.42 (s, 18H, CH<sub>3</sub>), 1.48 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 4.50 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.62 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>), 5.33 (s, 1H, CH), 5.88 (m, 2H, pirol), 6.11 (m, 2H, pirol), 6.39 (s, 2H, ArH), 6.65 (m, 2H, pirol), 7.97 (br s, 2H, NH); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 28.0, 28.1, 43.8, 66.8, 70.1, 81.4, 82.2, 107.2, 108.4, 108.8, 117.2, 131.8, 136.7, 137.5, 151.3, 167.9, 168.4. HR MS (ESI) obliczono dla C<sub>33</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Na 635.2939, otrzymano 635.2962. Anal. elem. obliczono dla C<sub>33</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>: C, 64.69; H, 7.24; N, 4.57, otrzymano: C, 64.54; H, 7.15; N, 4.61.

**5-[3,4,5-Tris(decyloksy)fenylo]dipirometan (384)**

Do odgazowanego strumieniem argonu przez 15 min roztworu aldehydu **351** (2.56 g, 4.45 mmol) i pirolu (16 ml, 231 mmol) dodano InCl<sub>3</sub> (130 mg, 0.59 mmol). Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej w atmosferze argonu przez 3 h. Następnie dodano rozarty NaOH (583 mg, 14.58 mmol) i reakcję kontynuowano przez kolejne 0.5 h. Po upływie tego czasu zawiesinę przesączono przez warstwę Celitu. Pirol odzyskano, a surowy produkt uzyskany po odparowaniu pirolu oczyszczano chromatograficznie (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1). Kolejna chromatografia, mająca na celu usunięcie *N*-

odwróconego dipirometanu ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$ /heksan 3:1:16), pozwoliła otrzymać czysty produkt **384** (2.899 g, 94%). t.t. 31.5-32.6 °C;  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.88 (m, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1.17-1.45 (m, 42H,  $\text{CH}_2$ ), 1.64-1.77 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 3.84-3.96 (m, 6H,  $\text{OCH}_2$ ), 5.38 (s, 1H, CH), 5.96 (m, 2H, pirol), 6.16 (m, 2H, pirol), 6.40 (s, 2H, ArH), 6.70 (m, 2H, pirol), 7.92 (br s, 2H, NH);  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  14.1, 22.7, 26.1, 29.4, 29.4, 29.4, 29.6, 29.7, 29.8, 30.3, 31.9, 44.1, 69.0, 73.4, 106.9, 107.1, 108.4, 117.0, 132.4, 136.9, 137.0, 153.1. HR MS (ESI) obliczono dla  $\text{C}_{45}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{O}_3\text{Na}$  713.5592, otrzymano 713.5619. Anal. elem. obliczono dla  $\text{C}_{45}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{O}_3$ : C, 78.21; H, 10.79; N, 4.05, otrzymano: C, 78.19; H, 10.48; N, 3.89.

#### 5-(4-Oktadecyloksyfenylo)dipirometan (**385**)

Mieszaninę aldehydu **334** (1.87 g, 4.99 mmol) i pirolu (35 ml, 506 mmol) ogrzewano do temperatury 50 °C w celu rozpuszczenia aldehydu. Do homogenicznego roztworu dodano  $\text{InCl}_3$  (111 mg, 0.50 mmol) i mieszaninę reakcyjną mieszano w temperaturze pokojowej przez 2 h. Następnie dodano dodatkową porcję  $\text{InCl}_3$  (111 mg, 0.50 mmol) ze względu na niepełną konwersję aldehydu i mieszanie kontynuowano przez kolejne 2 h. Kiedy stwierdzono całkowite przereagowanie związku **334**, dodano roztarty NaOH (1.2 g, 30 mmol). Po 1 h zawiesinę przesączono przez warstwę Celitu, a filtrat odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Brązową oleistą pozostałość krystalizowano z gorącego MeOH, otrzymując **385** (2.109 g, 86%) w postaci kryształów o barwie złamanej bieli. t.t. 75.7-77.8 °C (MeOH);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.88 (m, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.20-1.35 (m, 28H,  $\text{CH}_2$ ), 1.44 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.76 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.92 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 5.42 (s, 1H, CH), 5.91 (m, 2H, pirol), 6.15 (m, 2H, pirol), 6.68 (m, 2H, pirol), 6.84 (AA'BB',  $J = 8.8$  Hz, 2H, ArH), 7.11 (AA'BB',  $J = 8.8$  Hz, 2H, ArH), 7.90 (br s, 2H, NH);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  14.1, 22.7, 26.0, 29.3, 29.3, 29.4, 29.6, 29.6, 29.6, 29.7, 31.9, 43.1, 68.0, 107.0, 108.4, 114.6, 117.0, 129.3, 132.9, 133.9, 158.1. HR MS (EI) obliczono dla  $\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}$  490.3923, otrzymano 490.3918. Anal. elem. obliczono dla  $\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}$ : C, 80.76; H, 10.27; N, 5.71, otrzymano: C, 80.89; H, 10.21; N, 5.56.

#### Ogólna procedura otrzymywania *trans*- $\text{A}_2\text{B}_2$ -porfiryn w MeCN

$\text{NH}_4\text{Cl}$  (214 mg, 4 mmol) dodano do MeCN (40 ml) odgazowanego strumieniem argonu przez 20 min z jednoczesnym stosowaniem ultradźwięków. Zawiesinę ochłodzono w atmosferze argonu do temperatury 0 °C, po czym dodano aldehyd (0.4 mmol) i dipirometan (0.4 mmol), a następnie  $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$  (5  $\mu\text{L}$ , 0.04 mmol). Po 4.5 h dodano



DDQ (180 mg, 0.8 mmol). Mieszaninę reakcyjną mieszano w temperaturze pokojowej przez kolejną godzinę. Szczegóły dotyczące oczyszczania podano dla każdej porfiryny osobno.

**5,15-Bis[(4-cyjanofenyl)etynylo]-10,20-bis[3,4,5-tris((*tert*-butoksykarbonylo)metoksy)fenyl]porfiryna (390)**

Mieszaninę reakcyjną przepuszczono przez krótką warstwę tlenku glinu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Połączono wszystkie frakcje zawierające porfirynę **390**, odparowano rozpuszczalnik i oczyszczano chromatograficznie ( $\text{SiO}_2$ , heksan/aceton 4:1). Wydzielono czystą porfirynę **390** (83.5 mg, 28%), którą krystalizowano (aceton/heksan), otrzymując zielone kryształy.  $R_f = 0.53$  ( $\text{SiO}_2$ , heksan/aceton 1:1); UV/vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 446 (433 000), 603 (58 900), 691 (32 700), 293 (19 300), 559 (8 800), 520 nm (5 200);  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -2.08 (s, 2H, NH), 1.39 (s, 36H,  $\text{CH}_3$ ), 1.63 (s, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 4.75 (s, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 5.02 (s, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.36 (s, 4H, ArH), 7.88 (AA'BB',  $J = 8.2$  Hz, 4H, ArH), 8.10 (AA'BB',  $J = 8.2$  Hz, 4H, ArH), 8.91 (d,  $J = 4.7$  Hz, 4H,  $\beta$ -H), 9.60 (d,  $J = 4.7$  Hz, 4H,  $\beta$ -H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  28.0, 28.3, 66.9, 70.5, 81.7, 82.3, 95.7, 96.1, 100.1, 111.9, 115.4, 118.6, 121.6, 128.5, 132.1, 132.5, 135.9, 138.1, 149.7, 167.7, 168.6. HR MS (ESI) obliczono dla  $\text{C}_{86}\text{H}_{88}\text{N}_6\text{O}_{18}\text{Na}_2$  769.2970, otrzymano 769.2957, profile izotopowe zgodne.

**5,15-Bis[(4-nitrofenyl)etynylo]-10,20-bis[3,4,5-tris((*tert*-butoksykarbonylo)metoksy)fenyl]porfiryna (391)**

Mieszaninę reakcyjną przesączono przez krótką warstwę tlenku glinu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), uzyskując prawie czysty produkt. Krystalizacja ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /heksan) pozwoliła otrzymać czystą porfirynę **391** (110 mg, 36%) w postaci zielonych kryształów.  $R_f = 0.58$  ( $\text{SiO}_2$ , heksan/aceton 1:1); UV/vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 453 (405 000), 608 (93 900), 694 nm (68 800);  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -2.08 (s, 2H, NH), 1.40 (s, 36H,  $\text{CH}_3$ ), 1.64 (s, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 4.78 (s, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 5.04 (s, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.39 (s, 4H, ArH), 8.04 (m, 4H, ArH), 8.33 (m, 4H, ArH), 8.94 (d,  $J = 4.6$  Hz, 4H,  $\beta$ -H), 9.61 (d,  $J = 4.6$  Hz, 4H,  $\beta$ -H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  28.0, 28.3, 66.9, 70.5, 81.7, 82.3, 95.6, 97.1, 100.1, 115.4, 121.7, 124.0, 130.4, 132.1, 135.9, 138.1, 147.1, 149.8, 167.7, 168.6. HR MS (ESI) obliczono dla  $\text{C}_{84}\text{H}_{89}\text{N}_6\text{O}_{22}$  1533.6025, otrzymano 1533.6042, profile izotopowe zgodne.

**5,15-Bis(fenyletynylo)-10,20-bis[3,4,5-tris((*tert*-butoksykarbonylo)metoksy)fenylo]porfiryra (392)**

Mieszaninę reakcyjną przesączono przez krótką warstwę tlenku glinu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Połączono wszystkie frakcje zawierające porfiryne 392, odparowano rozpuszczalnik i oczyszczano chromatograficznie ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  189:1 do 49:1). Czystą chromatograficznie porfiryne (60 mg, 21%) krystalizowano (aceton/heksan), otrzymując produkt 392 w postaci zielonych kryształów.  $R_f = 0.55$  ( $\text{SiO}_2$ , heksan/aceton 1:1); UV/vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 443 (394 000), 599 (52 400), 689 (24 400), 298 (22 700), 555 (10 000), 517 nm (6 000);  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -2.04 (s, 2H, NH), 1.38 (s, 36H,  $\text{CH}_3$ ), 1.62 (s, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 4.74 (s, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 5.02 (s, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.36 (s, 4H, ArH), 7.53 (m, 2H, ArH), 7.60 (m, 4H, ArH), 8.04 (m, 4H, ArH), 8.87 (d,  $J = 4.5$  Hz, 4H,  $\beta$ -H), 9.65 (d,  $J = 4.7$  Hz, 4H,  $\beta$ -H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  28.0, 28.3, 66.8, 70.5, 81.6, 82.3, 91.7, 97.4, 101.3, 115.1, 120.9, 123.8, 128.8, 128.8, 131.7, 136.3, 137.9, 149.7, 167.7, 168.6. HR MS (FD) obliczono dla  $\text{C}_{84}\text{H}_{90}\text{N}_4\text{O}_{18}$  1442.6250, otrzymano 1442.6232, profile izotopowe zgodne.

**5,15-Bis[(4-cyjanofenyletynylo)-10,20-dimezytyloporfiryra (393)**

Mieszaninę reakcyjną przesączono przez krótką warstwę tlenku glinu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , heksan/aceton 4:1), wydzielając czysty produkt i frakcję zawierającą zanieczyszczoną porfiryne 393, którą poddano kolejnej chromatografii ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3/\text{toluen}$  1:3), otrzymując czystą porfiryne 393. Obie frakcje połączono (28 mg, 18%) i krystalizowano z gorącej mieszaniny  $\text{CHCl}_3/\text{heksan}$ , uzyskując zielone kryształy, które przemyto heksanem, a następnie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .  $R_f = 0.37$  ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3/\text{toluen}$  1:1); UV/vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 445 (461 000), 602 (63 600), 692 (42 300), 257 (29 200), 294 (22 500), 558 (9 800), 519 nm (6 900);  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{TFA}/\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.90 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 2.69 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 7.43 (s, 4H, ArH), 8.00 (AA'BB',  $J = 8.2$  Hz, 4H, ArH), 8.20 (AA'BB',  $J = 8.5$  Hz, 4H, ArH), 8.76 (d,  $J = 4.7$  Hz, 4H,  $\beta$ -H), 9.52 (d,  $J = 4.7$  Hz, 4H,  $\beta$ -H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{TFA}/\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  20.6, 21.2, 91.5, 102.5, 112.0, 123.8, 127.4, 128.9, 129.2, 129.9, 132.8, 132.9, 134.1, 139.8, 141.5, 145.3, 145.8. HR MS (FD) obliczono dla  $\text{C}_{56}\text{H}_{40}\text{N}_6$  796.3314, otrzymano 796.3324, profile izotopowe zgodne.

**5,15-Bis[(4-metoksyfenyletynylo)-10,20-dimezytyloporfiryra (394)**

Mieszaninę reakcyjną przesączono przez krótką warstwę tlenku glinu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Następcza chromatografia ( $\text{SiO}_2$ , heksan/  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1:1) pozwoliła wydzielić czystą

porfiryne **394** (14 mg, 9%).  $R_f = 0.46$  ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /heksan 3:2); UV/vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 447 (387 000), 605 (53 900), 696 (30 800), 311 (23 300), 366 (16 600), 521 nm (5 800);  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -1.76 (s, 2H, NH), 1.87 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 2.65 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.94 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.09 (m, 4H, ArH), 7.30 (s, 4H, ArH), 7.93 (m, 4H, ArH), 8.65 (d,  $J = 4.7$  Hz, 4H,  $\beta$ -H), 9.59 (d,  $J = 4.5$  Hz, 4H,  $\beta$ -H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  21.5, 21.5, 55.5, 90.5, 97.2, 101.0, 114.4, 116.0, 120.0, 127.8, 133.2, 137.7, 137.9, 139.2, 160.1. HR MS (FD) obliczono dla  $\text{C}_{56}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_2$  806.3621, otrzymano 806.3594, profile izotopowe zgodne.

### **5,15-Bis[(4-cyjanofenylo)etynylo]-10,20-bis(pentafluorofenylo)porfiryne (395)**

Mieszaninę reakcyjną przesączono przez krótką warstwę tlenku glinu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /heksan 1:1). Wszystkie frakcje zawierające porfiryne nie zostały odparowane z powodu bardzo słabej rozpuszczalności produktu. Porfiryne powoli krystalizowała z roztworu. Następnie krysztale odwirowano, usunięto supernatant, a osad dwukrotnie przemyto heksanem, otrzymując czysty produkt **395** w postaci zielonych krysztalów (14.3 mg, 4%).  $R_f = 0.53$  ( $\text{SiO}_2$ , DMF/ $\text{CCl}_4$  1:12); UV/vis (TFA)  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 457 (265 000), 344 (21 400), 671 nm (1 800);  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, TFA):  $\delta$  7.47 (AA'BB',  $J = 8.2$  Hz, 4H, ArH), 7.72 (AA'BB',  $J = 8.2$  Hz, 4H, ArH), 8.43 (d,  $J = 4.9$  Hz, 4H,  $\beta$ -H), 9.15 (d,  $J = 4.9$  Hz, 4H,  $\beta$ -H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz, TFA):  $\delta$  89.3, 103.6, 104.2, 107.1, 111.4, 126.5, 128.7, 129.3, 132.0, 132.0, 144.0, 146.6. HR MS (FD) obliczono dla  $\text{C}_{50}\text{H}_{19}\text{F}_{10}\text{N}_6$  892.1433, otrzymano 892.1450, profile izotopowe zgodne.

### **5,15-Bis[(4-cyjanofenylo)etynylo]-10,20-bis[3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]porfiryne (398)**

Mieszaninę reakcyjną przesączono przez krótką warstwę tlenku glinu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Wszystkie frakcje zawierające porfiryne połączono, odparowano i powtórnie chromatografowano ( $\text{SiO}_2$ , heksan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  3:1 do 2:3). Wydzielony produkt w postaci osadu zawieszono w heksanie i przesączono, otrzymując czystą porfiryne **398** (23 mg, 7%) w postaci zielonych krysztalów.  $R_f = 0.59$  ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /heksan 7:3); UV/vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 448 (429 000), 604 (62 100), 693 (37 400), 560 (10 500), 521 nm (6 400);  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -2.00 (s, 2H, NH), 0.83 (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 0.92 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.22-1.54 (m, 80H,  $\text{CH}_2$ ), 1.69 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.89 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.99 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.13 (t,  $J = 6.4$  Hz, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.32 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.41 (s, 4H, ArH), 7.86 (AA'BB',  $J = 8.2$  Hz, 4H, ArH), 8.10 (AA'BB',  $J = 8.2$

Hz, 4H, ArH), 8.98 (d,  $J = 4.6$  Hz, 4H,  $\beta$ -H), 9.63 (d,  $J = 4.6$  Hz, 4H,  $\beta$ -H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  14.1, 14.2, 22.7, 22.8, 26.2, 26.3, 29.3, 29.5, 29.5, 29.5, 29.6, 29.6, 29.8, 29.8, 29.9, 30.6, 31.9, 32.0, 69.5, 73.8, 95.6, 96.3, 100.0, 111.9, 114.4, 122.8, 128.6, 132.1, 132.5, 135.9, 138.4, 151.5. HR MS (FD) obliczono dla  $\text{C}_{110}\text{H}_{148}\text{N}_6\text{O}_6$  1649.1460, otrzymano 1649.1483, profile izotopowe zgodne.

#### Ogólna procedura otrzymywania *trans*- $\text{A}_2\text{B}_2$ -porfiryn w toluenie

Aldehyd (0.4 mmol) i dipirometan (0.4 mmol) dodano do bezwodnego toluenu (40 ml) odgazowanego przez 35 min strumieniem argonu z jednoczesnym zastosowaniem ultradźwięków. Następnie dodano  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (10  $\mu\text{l}$ , 0.08 mmol). Reakcję kondensacji prowadzono w temperaturze pokojowej przez 3 h. Po upływie tego czasu dodano DDQ (180 mg, 0.8 mmol). Mieszanie w temperaturze pokojowej kontynuowano przez kolejną godzinę. Szczegóły dotyczące oczyszczania podano dla każdej porfiryny osobno.

#### 5,15-Bis(fenyletynylo)-10,20-bis[3,4,5-tris((*tert*-butoksykarbonylo)metoksy)fenylo]-porfiryra (392)

Mieszaninę reakcyjną przesączono przez krótką warstwę tlenku glinu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , aceton/heksan 1:4). Wszystkie frakcje zawierające porfiryne połączone, odparowano i powtórnie oczyszczano chromatograficznie ( $\text{SiO}_2$ , EtOAc/heksan 1:3), wydzielając czysty związek **392**. Produkt zawieszono w heksanie i odwirowano, otrzymując zielone kryształy (14 mg, 5%). Dane spektroskopowe były identyczne z danymi podanymi dla metody syntezy w MeCN.

#### 5,15-Bis[(4-cyjanofenyletynylo)-10,20-bis(4-oktadecyloksyfenylo)porfiryra (396)

Mieszaninę reakcyjną przesączono przez krótką warstwę tlenku glinu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Następnie produkt oczyszczano chromatograficznie ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /heksan 1:4 do 2:3), co pozwoliło wydzielić czystą porfiryne **396** (35 mg, 14%), którą przekrystalizowano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /heksan), otrzymując **396** w postaci zielonych kryształów.  $R_f = 0.30$  ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /heksan 3:2); UV/vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 445 (442 000), 604 (62 800), 694 (40 500), 384 (26 900), 562 (10 800), 521 nm (6 800);  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -2.02 (s, 2H, NH), 0.88 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.27-1.54 (m, 56H,  $\text{CH}_2$ ), 1.65 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.01 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.28 (t,  $J = 6.5$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.32 (AA'BB',  $J = 8.6$  Hz, 4H, ArH), 7.80 (AA'BB',  $J = 8.4$  Hz, 4H, ArH), 7.99 (AA'BB',  $J = 8.4$  Hz, 4H), 8.08 (AA'BB',  $J = 8.4$  Hz, 4H, ArH), 8.88 (d,  $J = 4.7$  Hz, 4H,  $\beta$ -H), 9.55 (d,  $J = 4.7$  Hz, 4H,  $\beta$ -

H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  14.1, 22.7, 26.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 29.7, 29.7, 29.7, 29.8, 31.9, 68.4, 95.4, 96.3, 99.8, 111.6, 113.1, 118.6, 122.5, 128.5, 131.9, 132.3, 133.1, 135.6, 159.4. HR MS (FD) obliczono dla  $\text{C}_{86}\text{H}_{100}\text{N}_6\text{O}_2$  1248.7908, otrzymano 1248.7883, profile izotopowe zgodne.

**5,15-Bis[(4-cyjanofenylo)etynylo]-10,20-bis[3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]porfiryne (398)**

Mieszaninę reakcyjną przesączono przez krótką warstwę tlenku glinu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Następnie produkt oczyszczano chromatograficznie ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /heksan 1:3 do 3:2), co pozwoliło wydzielić czystą porfiryne, którą krystalizowano z gorącego acetonu, otrzymując **398** (36 mg) w postaci zielonych kryształów. Przesącz zawierający zanieczyszczony produkt poddano kolejnej chromatografii (DCVC, EtOAc/heksan 3:7 do 1:1), a uzyskany osad przekrystalizowano, otrzymując dodatkową porcję (4.5 mg) czystej porfiryne **398** (40.5 mg, całkowita wydajność, 12%). Dane spektroskopowe były identyczne z danymi podanymi dla metody syntezy w MeCN.

**5,15-Bis[3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]-10,20-bis[(4-nitrofenylo)etynylo]porfiryne (399)**

Mieszaninę reakcyjną przesączono przez krótką warstwę żelu krzemionkowego ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /heksan 1:3 do 3:2), po czym produkt oczyszczano za pomocą DCVC ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /heksan 1:3 do 2:3). Następnie związek oczyszczano metodą chromatografii wykluczenia sterycznego (SEC, THF), co pozwoliło wydzielić czysty związek. Osad przekrystalizowano z gorącego acetonu, otrzymując porfiryne **399** (41 mg, 12%) w postaci zielonych kryształów.  $R_f = 0.37$  ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /heksan 1:1); UV/vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 455 (332 000), 609 (61 600), 696 (42 200), 384 (28 300), 523 nm (6 700);  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -1.98 (s, 2H, NH), 0.83 (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 0.92 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.22-1.54 (m, 80H,  $\text{CH}_2$ ), 1.69 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.90 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.00 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.13 (t,  $J = 6.4$  Hz, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.33 (t,  $J = 6.4$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.42 (s, 4H, ArH), 8.12 (AA'BB',  $J = 8.9$  Hz, 4H, ArH), 8.42 (AA'BB',  $J = 8.5$  Hz, 4H, ArH), 9.00 (d,  $J = 4.6$  Hz, 4H,  $\beta$ -H), 9.65 (d,  $J = 4.6$  Hz, 4H,  $\beta$ -H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  14.1, 14.2, 22.7, 22.8, 26.2, 26.3, 29.3, 29.5, 29.5, 29.6, 29.6, 29.8, 29.9, 30.6, 31.9, 32.0, 69.5, 73.8, 95.5, 97.3, 99.9, 114.4, 122.9, 124.1, 130.6, 132.2, 135.8, 138.4, 147.2, 151.5. HR MS (FD) obliczono dla  $\text{C}_{108}\text{H}_{148}\text{N}_6\text{O}_{10}$  1689.1257, otrzymano 1689.1228, profile izotopowe zgodne.

**Procedura otrzymywania porfiryn 394 i 397 w toluenie****5,15-Bis(4-metoksyfenyloetynylo)-10,20-dimezytyloporfiryne (394)**

Aldehyd **379** (64 mg, 0.4 mmol) i dipirometan **386** (106 mg, 0.4 mmol) dodano do bezwodnego toluenu (40 ml), przez który dodatkowo w ciągu 35 min przepuszczano argon z jednoczesnym stosowaniem ultradźwięków. Następnie dodano  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (10  $\mu\text{l}$ , 0.08 mmol) i mieszaninę reakcyjną mieszano w temperaturze pokojowej przez 16.5 h. Po tym czasie dodano DDQ (140 mg, 0.62 mmol) i reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez kolejną godzinę. Następnie mieszaninę reakcyjną przesączono przez krótką warstwę żelu krzemionkowego ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /heksan 7:13 do 1:1). Frakcje zawierające porfiryne połączone i odparowano. Osad zawieszono w heksanie i odwirowano. Usunięto supernatant, a osad przemyto heksanem, otrzymując czystą porfiryne **394** (16 mg, 10%). Dane spektroskopowe były identyczne z danymi podanymi dla metody syntezy w MeCN.

**5,15-Bis(fenyloetynylo)-10,20-bis(4-oktadecyloksyfenylo)porfiryne (397)**

Aldehyd **92** (50  $\mu\text{l}$ , 0.4 mmol) i dipirometan **385** (200 mg, 0.4 mmol) dodano do bezwodnego toluenu (40 ml), przez który dodatkowo w ciągu 35 min przepuszczano argon z jednoczesnym stosowaniem ultradźwięków. Następnie dodano  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (20  $\mu\text{l}$ , 0.16 mmol) i mieszaninę reakcyjną mieszano w temperaturze pokojowej przez 22 h. Po tym czasie dodano DDQ (180 mg, 0.8 mmol) i reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez kolejną godzinę. Następnie mieszaninę reakcyjną przesączono przez krótką warstwę żelu krzemionkowego ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /heksan 1:1). Powtórna chromatografia ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /heksan 1:1 do 3:2) pozwoliła wydzielić czystą porfiryne **397** (7 mg, 3%), którą zawieszono w acetonie i odwirowano, otrzymując **397** w postaci zielonych kryształów.  $R_f = 0.49$  ( $\text{SiO}_2$ , heksan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  3:2); UV/vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 442 (364 000), 601 (50 500), 692 (27 200), 556 (9 800), 517 nm (6 100);  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -1.95 (s, 2H, NH), 0.88 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.26-1.53 (m, 56H,  $\text{CH}_2$ ), 1.64 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.00 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.27 (t,  $J = 6.4$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.31 (AA'BB',  $J = 8.5$  Hz, 4H, ArH), 7.49-7.52 (m, 2H, ArH), 7.56-7.59 (m, 4H, ArH), 8.02-8.03 (m, 4H, ArH), 8.09 (AA'BB',  $J = 8.5$  Hz, 4H, ArH), 8.87 (d,  $J = 4.6$  Hz, 4H,  $\beta$ -H), 9.67 (d,  $J = 4.6$  Hz, 4H,  $\beta$ -H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  14.1, 22.7, 26.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 29.7, 29.7, 29.7, 31.9, 68.4, 92.0, 97.2, 101.0, 113.0, 121.8, 123.9, 128.7, 131.7,

133.5, 135.6, 159.2. HR MS (FD) obliczono dla  $C_{84}H_{102}N_4O_2$  1198.8003, otrzymano 1198.7974, profile izotopowe zgodne.

**Otrzymywanie 5,15-bis[(4-nitrofenylo)etynylo]-10,20-bis[3,4,5-tris((*tert*-butoksykarbonylo)metoksy)fenylo]porfiryny (391) w  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorometylobenzenie**

Dipirometan **383** (123 mg, 0.2 mmol) i aldehyd **380** (35 mg, 0.2 mmol) rozpuszczono w odgazowanym  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorometylobenzenie (20 ml). Dodano  $BF_3 \cdot Et_2O$  (5  $\mu$ l, 0.041 mmol) i mieszaninę reakcyjną mieszano w temperaturze pokojowej przez 3 h. Po tym czasie dodano DDQ (70 mg, 0.31 mmol) i reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez kolejną godzinę. Następnie dodano  $Et_3N$  (2.5 ml, 18 mmol). Po 10 min mieszaninę reakcyjną zateżono i oczyszczano chromatograficznie ( $SiO_2$ ,  $CHCl_3$ /toluen/aceton 85:15:4). Powtórna chromatografia ( $SiO_2$ ,  $CHCl_3$ /toluen/aceton 15:1:1) pozwoliła wydzielić czystą porfiryne **391** (41 mg, 27%). Dane spektroskopowe były identyczne z danymi podanymi wyżej.

**3-(tiofen-2-ylo)prop-2-yn-ol (407)**

Do wysuszonego pod zmniejszonym ciśnieniem  $CuI$  (25 mg, 0.13 mmol) dodano dichlorek bis(trifenylfosfino)palladu(II) (18 mg, 0.025 mmol), bezwodny toluen (29 ml), 2-jodotiofen (**406**; 1.58 ml, 15.5 mmol), alkohol propargilowy (**374**; 1.26 ml, 0.022 mol) i piperydynę (2.9 ml, 0.029 mol). Reakcję prowadzono w r.t. przez 20.5 h. Postęp reakcji monitorowano za pomocą TLC ( $CH_2Cl_2$ /heksan 10:7). Po 15.5 h w mieszaninie obecna była niewielka ilość substratu, w związku z czym temperaturę reakcji podwyższono do 35 °C. Po 2 h usunięto rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość oczyszczano chromatograficznie ( $SiO_2$ ,  $CH_2Cl_2$ /heksan 3:2 do 7:3), otrzymując czysty produkt **408** (2.10 g, 98%).  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  3.03 (s, 1H, OH), 4.49 (s, 2H,  $CH_2$ ), 6.94 (dd,  $J = 5.2$  Hz, 3.6 Hz, 1H, ArH-4), 7.20 (dd,  $J = 3.6$  Hz, 1.2 Hz, 1H, ArH), 7.23 (dd,  $J = 5.2$  Hz, 1.2 Hz, 1H, ArH). Pozostałe właściwości spektralne i fizyczne są zgodne z opublikowanymi danymi.<sup>457</sup>

**(tiofen-2-ylo)propynal (408)**

Do roztworu alkoholu **407** (2.04, 14.8 mmol) w DCM (15 ml) dodano TEMPO (226 mg, 1.45 mmol) i bisacetoksyjodobenzen (5.27 g, 16 mmol). Reakcję prowadzono przez 1.5 h w temperaturze pokojowej. Następnie warstwę organiczną przemyto wodnym roztworem  $Na_2S_2O_3$ , po czym warstwę wodną ekstrahowano chlorkiem metylenu. Połączone

ekstrakty organiczne przemyto wodnym roztworem  $\text{NaHCO}_3$  do pH 7, wysuszono nad bezwodnym  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , odsączono od środka suszącego i odparowano rozpuszczalnik. Pozostałość oczyszczano chromatograficznie ( $\text{SiO}_2$ , heksan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  3:2), wydzielając czysty produkt **408** (1.661 g, 83%) w postaci oleju, który po pewnym czasie się zestalił.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.10 (dd,  $J = 5.2$  Hz, 4.0 Hz, 1H, ArH-4), 7.54 (dd,  $J = 4.0$  Hz, 1.2 Hz, 1H, ArH), 7.56 (dd,  $J = 4.8$  Hz, 1.2 Hz, ArH), 9.40 (s, 1H, CHO);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  89.2, 93.2, 119.1, 127.9, 132.6, 137.5, 176.0. Pozostałe właściwości spektralne i fizyczne są zgodne z opublikowanymi danymi.<sup>458</sup>

#### Ogólna procedura syntezy porfiryn w układzie woda/THF

Do roztworu dipirometanu i aldehydu w THF dodano roztwór przygotowany z  $\text{HCl}_{\text{stęż.}}$  i  $\text{H}_2\text{O}$ . Reakcję prowadzono przez 3 h w temperaturze pokojowej. Następnie mieszaninę ekstrahowano  $\text{CHCl}_3$ , warstwę organiczną przemyto wodą i suszono nad bezwodnym  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , odsączono od środka suszącego, rozcieńczono  $\text{CHCl}_3$  do objętości V i dodano DDQ. Reakcję prowadzono przez 1 h. Ilości reagentów, a także szczegóły dotyczące oczyszczania podano dla każdej porfiryny osobno. Dane spektroskopowe były identyczne z danymi podanymi wcześniej.

#### 5,15-Bis[(4-cyjanofenyl)etynylo]-10,20-bis[3,4,5-tris((*tert*-butoksykarbonylo)metoksy)fenyl]porfiryne (390)

Pierwszy etap: aldehyd **378** (31 mg, 0.2 mmol); dipirometan **338** (123 mg, 0.2 mmol); THF (10 ml);  $\text{HCl}_{\text{stęż.}}$  (0.2 ml, 2.3 mmol);  $\text{H}_2\text{O}$  (5 ml). Drugi etap: V = 50 ml; DDQ (70 mg, 0.31 mmol). Mieszaninę reakcyjną odparowano do sucha. Surowy produkt oczyszczano chromatograficznie ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ /toluen/acetone 55:45:4). Produkt krystalizowano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /pentan), otrzymując czystą porfiryne **390** (15 mg, 10%). Dane spektroskopowe były identyczne z danymi podanymi wcześniej.

#### 5,15-bis[(4-nitrofenyl)etynylo]-10,20-bis[3,4,5-tris((*tert*-butoksykarbonylo)metoksy)fenyl]porfiryne (391)

Pierwszy etap: aldehyd **380** (35 mg, 0.2 mmol); dipirometan **338** (123 mg, 0.2 mmol); THF (10 ml);  $\text{HCl}_{\text{stęż.}}$  (0.2 ml, 2.3 mmol);  $\text{H}_2\text{O}$  (5 ml). Drugi etap: V = 50 ml; DDQ (70 mg, 0.31 mmol). Mieszaninę reakcyjną odparowano do sucha. Surowy produkt oczyszczano chromatograficznie ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ /toluen/acetone 55:45:4). Produkt krystalizowano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /pentan), otrzymując czystą porfiryne **391** (38 mg, 25%).



**5,15-Bis[3,4,5-tris((*tert*-butoksykarbonylo)metoksy)fenylo]-10,20-bis[(tiofen-2-ylo)etynylo]porfiryna (409)**

Pierwszy etap: aldehyd **408** (54 mg, 0.4 mmol); dipirometan **338** (245 mg, 0.4 mmol); THF (20 ml); HCl<sub>stęż.</sub> (0.4 ml, 4.6 mmol); H<sub>2</sub>O (10 ml). Drugi etap: V = 100 ml; DDQ (140 mg, 0.62 mmol). Mieszaninę reakcyjną odparowano do sucha. Surowy produkt oczyszczano chromatograficznie (SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>/toluen/aceton 55:45:4). Produkt krystalizowano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/pentan), otrzymując czystą porfiryne **409** (25 mg, 9%). UV/vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ (ε) = 448 (239 000), 606 (33 200), 695 nm (19 800); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ -2.01 (br s, 2H, NH), 1.39 (s, 36H, CH<sub>3</sub>), 1.62 (s, 18H, CH<sub>3</sub>), 4.74 (s, 8H, OCH<sub>2</sub>), 5.02 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>), 7.24 (m, 1H, ArH<sub>tiofen</sub>), 7.35 (s, 4H ArH), 7.53 (dm, J = 5.2 Hz, 1H ArH<sub>tiofen</sub>), 7.75 (m, 1H, ArH<sub>tiofen</sub>), 8.86 (d, J = 4.8 Hz, 4H, β-H), 9.58 (d, J = 4.8 Hz, 4H, β-H). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 28.0, 28.3, 66.8, 70.5, 81.6, 82.3, 90.7, 95.6, 101.0, 115.1, 121.1, 123.8, 127.6, 128.0, 132.3, 136.2, 137.9, 149.7, 167.7, 168.6. HR MS (ESI) obliczono dla C<sub>80</sub>H<sub>86</sub>N<sub>4</sub>O<sub>18</sub>S<sub>2</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup> 1477.5276, otrzymano 1477.5273; profile izotopowe zgodne.

**5,15-Bis[(4-metoksyfenylo)etynylo]-10,20-bis[3,4,5-tris((*tert*-butoksykarbonylo)metoksy)fenylo]porfiryna (410)**

Pierwszy etap: aldehyd **379** (64 mg, 0.4 mmol); dipirometan **338** (246 mg, 0.4 mmol); THF (28 ml); HCl<sub>stęż.</sub> (1.6 ml, 18.6 mmol); H<sub>2</sub>O (14 ml). Drugi etap: V = 100 ml; DDQ (140 mg, 0.62 mmol). Mieszaninę reakcyjną odparowano do sucha. Surowy produkt bez zateżenia naniesiono na kolumnę (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/heksan 1:1). Następnie zanieczyszczony produkt oczyszczano metodą chromatografii wykluczenia sterycznego (SEC, toluen) i na żelu krzemionkowym (SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>/toluen/aceton 30:20:2). Produkt **410** krystalizowano (aceton/heksan), otrzymując czysty związek **410** (25 mg, 9%) w postaci zielonych kryształów. UV/vis (CCl<sub>4</sub>) λ (ε) = 449 (393 000), 606 (51 500), 311 (25 200), 696 (24 600), 522 nm (6 400); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -1.97 (s, 2H, NH), 1.39 (s, 36 H, CH<sub>3</sub>), 1.63 (s, 18 H, CH<sub>3</sub>), 3.96 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 4.75 (s, 8H, OCH<sub>2</sub>), 5.02 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>), 7.12 (AA'BB', J = 8.9 Hz, 4H, ArH), 7.36 (s, 4H, ArH), 7.97 (AA'BB', J = 8.9 Hz, 4H, ArH), 8.85 (d, J = 4.7 Hz, 4H, β-H), 9.62 (d, J = 4.7 Hz, 4H, β-H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 28.0, 28.3, 55.5, 66.8, 70.5, 81.6, 82.3, 90.6, 97.6, 101.8, 114.5, 115.1, 115.9, 120.8, 133.2, 136.4, 137.8, 149.6, 160.2, 167.7, 168.6; LR MS (FD) obliczono dla C<sub>86</sub>H<sub>94</sub>N<sub>4</sub>O<sub>20</sub> 1502.6, otrzymano 1502.6; profile izotopowe zgodne.

**[5,15-Bis[(4-nitrofenylo)etynylo]-10,20-bis[3,4,5-tris((*tert*-butoksykarbonylo)metoksy)fenylo]porfirinato]cynk (411)**

Do roztworu porfiryny **391** (32 mg, 21 mmol) w CHCl<sub>3</sub> (2 ml), MeOH (0.18 ml) i Et<sub>3</sub>N (0.4 ml, 2.9 mmol) dodano Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (24 mg, 0.11 mmol). Reakcję prowadzono w temperaturze wrzenia mieszaniny rozpuszczalników przez 19 h. Następnie mieszaninę reakcyjną odparowano do sucha, a pozostałość oczyszczano chromatograficznie (SiO<sub>2</sub>, toluen/CHCl<sub>3</sub>/aceton 30:20:2 do 35:15:2). Osad przekrystalizowano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/heksan), otrzymując kompleks **411** (31 mg, 94%) w postaci zielonych kryształów. R<sub>f</sub> = 0.38 (SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>/toluen/aceton 6:4:1); UV/vis (CCl<sub>4</sub>/0.08% THF) λ (ε) = 464 (294 000), 666 (53 700), 281 nm (25 600); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) δ 1.40 (s, 36H, CH<sub>3</sub>), 1.62 (s, 18H, CH<sub>3</sub>), 4.83 (s, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.97 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>), 7.46 (s, 4H, ArH), 8.29 (AA'BB', *J* = 8.8 Hz, 4H, ArH), 8.48 (AA'BB', *J* = 8.8 Hz, 4H, ArH), 9.02 (d, *J* = 4.5 Hz, 4H, β-H), 9.74 (d, *J* = 4.6 Hz, 4H, β-H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) δ 28.3, 28.5, 67.9, 71.1, 81.3, 81.9, 95.7, 99.2, 100.6, 117.1, 123.9, 124.8, 131.3, 131.7, 133.0, 133.8, 138.0, 139.2, 148.2, 150.8, 151.3, 152.9, 168.6, 168.9. HR MS (ESI) obliczono dla C<sub>84</sub>H<sub>86</sub>N<sub>6</sub>O<sub>22</sub>Zn 1596.9886, otrzymano 1596.9897; profile izotopowe zgodne.

**3,4,5-Tris(dodecyloksy)benzoesan etylu (413)**

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.20-1.40 (m, 48H, CH<sub>2</sub>), 1.38 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.42-1.52 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.74 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.81 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.01 (t, *J* = 6.4 Hz, 6H, OCH<sub>2</sub>), 4.35 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.26 (s, 2H, ArH). Pozostałe właściwości spektralne i fizyczne są zgodne z opublikowanymi danymi.<sup>459</sup>

**Kwas 3,4,5-tris(decyloksy)benzoesowy (414)**

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.87-0.90 (m, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.27-1.38 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 1.43-1.51 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.71-1.86 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.01-4.06 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 7.32 (s, 2H, ArH).

**3,4,5-Tris(decyloksy)benzamid (416)**

W kolbie zawierającej wysuszony chlorek **415** (2.07 g, 3.4 mmol) umieszczono dioksan (35 ml). Po rozpuszczeniu związku **415** dodano 25% wodny roztwór NH<sub>3</sub> (0.48 g, 13.6 mmol). Po krótkim czasie zawartość kolby wylano do wody i zobojętniono do pH = 7. Następnie odsączono osad i przemyto dużą ilością wody. Osad rozpuszczono w DCM

i suszono nad bezwodnym Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Odsączono od środka suszającego, odparowano do sucha i krystalizowano (EtOH), otrzymując czysty produkt (1.985 g, 99%). <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.05-1.60 (m, 42H, CH<sub>2</sub>), 1.77 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.00 (t, *J* = 6.6 Hz, 6H, OCH<sub>2</sub>), 5.77 (br s, 2H, CONH<sub>2</sub>), 7.00 (s, 2H, ArH). HR MS (ESI): obliczono dla C<sub>37</sub>H<sub>68</sub>NO<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup> 590.5148, otrzymano 590.5146.

#### **5-(2,2-dibromowinylo)-1,2,3-tris(dodecyloksy)benzen (421)**

W kolbie okrągłodennej wysuszonej w atmosferze argonu umieszczono CBr<sub>4</sub> (755 mg, 2.3 mmol). Związek ten rozpuszczono w bezwodnym CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (6 ml). Roztwór ochłodzono do temperatury 0 °C, po czym dodano PPh<sub>3</sub> (1.185 g, 4.5 mmol). Roztwór przybrał barwę pomarańczową. W drugiej kolbie wysuszonej w atmosferze argonu rozpuszczono aldehyd **353** (1.0 g, 1.5 mmol) w bezwodnym CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 ml). Po upływie 15 min (od momentu dodania PPh<sub>3</sub> do roztworu CBr<sub>4</sub>) roztwór aldehydu **353** wkroplono do kolby zawierającej wygenerowany ylid. Kolbę popłukano bezwodnym CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 ml), który dodano do mieszaniny reakcyjnej. Po 5 min stwierdzono zanik substratu. Mieszaninę reakcyjną odparowano do sucha, a surowy produkt chromatografowano (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 3:2), otrzymując czystą olefinę **421** (1.192 g, 96%) w postaci bezbarwnego osadu, który przekrystalizowano z układu heksan/EtOH.t.t. 35.3-36.6 °C (heksan/EtOH); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.88 (t, *J* = 7.0 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.24-1.37 (m, 48H, CH<sub>2</sub>), 1.46 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.69-1.83 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.93-3.99 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 6.76 (s, 2H, ArH), 7.37 (s, 1H, CH<sub>winylo</sub>); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 14.1, 22.7, 26.1, 29.36, 29.39, 29.41, 29.59, 29.63, 29.66, 29.69, 29.72, 29.74, 29.75, 30.3, 31.93, 31.94, 69.3, 73.4, 88.0, 107.3, 130.0, 136.8, 138.8, 152.9. HR MS (FD): obliczono dla C<sub>44</sub>H<sub>78</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 812.4318, otrzymano 812.4331, profile izotopowe zgodne. Anal. elem. obliczono dla C<sub>44</sub>H<sub>78</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: C, 64.85; H, 9.65; Br, 19.61, otrzymano: C, 64.67; H, 9.54; Br, 19.58.

#### **1,2,3-tris(dodecyloksy)-5-etynylobenzen (422)**

Do kolby okrągłodennej zawierającej wysuszony styren **421** (209 mg, 0.26 mmol) dodano bezwodny THF (3.5 ml). Po rozpuszczeniu substratu roztwór ochłodzono do temperatury -78 °C. Dodano BuLi (2.5 M w heksanie, 0.73 ml, 1.83 mmol). Mieszanina reakcyjna przybrała barwę pomarańczową. Reakcję prowadzono w temperaturze -78 °C przez 1 h. Następnie dodano nasycony roztwór NH<sub>4</sub>Cl (6 ml). Rozdzielono warstwę wodną i organiczną. Warstwę organiczną przemyto H<sub>2</sub>O, wysuszono nad bezwodnym Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,

odsączono od środka suszającego i usunięto rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując pomarańczowy olej. Surowy produkt oczyszczano chromatograficznie (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 4:1), wydzielając frakcję zawierającą mieszaninę substratu i produktu oraz drugą frakcję zawierającą czysty alkin **422**. Dwie kolejne chromatografie (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 3:1) pozwoliły rozdzielić mieszaninę związków **421** i **422**. Odpowiednie frakcje połączono, uzyskując czysty chromatograficznie produkt **422** w postaci bezbarwnego osadu (125 mg, 74%), który przekryształizowano z heksanu. t.t. 44.5-45.4 °C (heksan); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.18-1.38 (m, 48H, CH<sub>2</sub>), 1.45 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.66-1.86 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.99 (s, 1H, CH<sub>alkin</sub>), 3.91-3.99 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 6.69 (s, 2H, ArH); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 14.1, 22.7, 26.0, 26.1, 29.3, 29.36, 29.38, 29.57, 29.62, 29.65, 29.68, 29.73, 30.3, 31.91, 31.93, 69.1, 73.5, 75.7, 84.0, 110.6, 116.3, 139.4, 152.9. HR MS (ESI): obliczono dla C<sub>44</sub>H<sub>78</sub>O<sub>3</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup> 677.5849, otrzymano 677.5848.

#### **5-(2,2-dibromowinylo)-1,2,3-tris(decyloksy)benzen (423)**

W kolbie okrągłodennej wysuszonej w atmosferze argonu umieszczono CBr<sub>4</sub> (1.133 g, 3.4 mmol). Związek ten rozpuszczono w bezwodnym CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (9 ml). Roztwór ochłodzono do temperatury 0 °C, po czym dodano PPh<sub>3</sub> (1.778 g, 6.8 mmol). Roztwór przybrał barwę pomarańczową. W drugiej kolbie wysuszonej w atmosferze argonu rozpuszczono aldehyd **351** (1.293 g, 2.25 mmol) w bezwodnym CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (9 ml). Po upływie 15 min (od momentu dodania PPh<sub>3</sub> do roztworu CBr<sub>4</sub>) roztwór aldehydu **351** wkroplono do kolby zawierającej wygenerowany ylid. Po 20 min mieszaninę reakcyjną odparowano do sucha, a surowy produkt chromatografowano (SiO<sub>2</sub>, heksan, potem heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 7:3), otrzymując czystą olefinę **423** (1.408 g, 86%) w postaci bezbarwnego oleju. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.20-1.39 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 1.45 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.70-1.84 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.94-3.99 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 6.76 (s, 2H, ArH), 7.37 (s, 1H, CH<sub>winylo</sub>); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 14.1, 22.67, 22.69, 26.1, 29.33, 29.38, 29.39, 29.57, 29.62, 29.66, 29.72, 30.3, 31.90, 31.93, 69.2, 73.4, 88.0, 107.2, 130.0, 136.8, 138.7, 152.8. HR MS (ESI): obliczono dla C<sub>38</sub>H<sub>67</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup> 729.3452, otrzymano 729.3430. Anal. elem. obliczono dla C<sub>38</sub>H<sub>66</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: C, 62.46; H, 9.10; Br, 21.87, otrzymano: C, 62.52; H, 9.18; Br, 21.84.

**1,2,3-tris(decyloksy)-5-etynylobenzen (424)**

Do kolby okrągłodennej wysuszonej w atmosferze argonu i zabezpieczonej septum przeniesiono strzykawką roztwór styrenu **423** (1.376 g, 1.88 mmol) w THF (25 ml). Po ochłodzeniu roztworu do temperatury  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  dodano BuLi (2.5 M w heksanie, 7.5 ml, 18.8 mmol). Reakcję prowadzono w temperaturze  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  przez 20 h. Następnie dodano nasycony roztwór  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (60 ml). Rozdzielono warstwę wodną i organiczną. Warstwę wodną ekstrahowano EtOAc. Połączone ekstrakty organiczne suszono nad bezwodnym  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , odsączono od środka suszącego i usunięto rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując olej, który po pewnym czasie się zestalił. Surowy produkt oczyszczano chromatograficznie ( $\text{SiO}_2$ , heksan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  7:3), wydzielając czysty alkin **424** (973 mg, 91%) w postaci bezbarwnego osadu.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.88 (t,  $J = 6.8$  Hz, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 1.22-1.40 (m, 36H,  $\text{CH}_2$ ), 1.44 (m, 6H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.73 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.79 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.99 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{alkin}}$ ), 3.94 (t,  $J = 6.4$  Hz, 6H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.69 (s, 2H, ArH). HR MS (ESI): obliczono dla  $\text{C}_{38}\text{H}_{67}\text{O}_3$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  571.5090, otrzymano 571.5096.

**5-(2,2-dibromowinylo)-1,2,3-tris(2-(2-(2-metoksyetoksy)etoksy)etoksy)benzen (426)**

W kolbie okrągłodennej wysuszonej w atmosferze argonu umieszczono  $\text{CBr}_4$  (0.910 g, 2.74 mmol). Związek ten rozpuszczono w bezwodnym  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (7.5 ml). Roztwór ochłodzono do temperatury  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , po czym dodano  $\text{PPh}_3$  (1.430 g, 5.45 mmol). Roztwór przybrał barwę pomarańczową. W drugiej kolbie wysuszonej w atmosferze argonu rozpuszczono aldehyd **425** (1.071 g, 1.81 mmol) w bezwodnym  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (7.5 ml). Po upływie 15 min (od momentu dodania  $\text{PPh}_3$  do roztworu  $\text{CBr}_4$ ) roztwór aldehydu **425** wkroplono do kolby zawierającej wygenerowany ylid. Po 20 min mieszaninę reakcyjną odparowano do sucha, a surowy produkt chromatografowano ( $\text{SiO}_2$ , EtOAc, potem EtOAc /5% MeOH). Zebrano dwie frakcje. Pierwsza zawierała tlenek trifenylfosfiny, a druga zanieczyszczony produkt. Dwie kolejne chromatografie ( $\text{SiO}_2$ , EtOAc, potem EtOAc/MeOH 9:1) pozwoliły wydzielić czysty produkt **426** (912 mg, 67%) w postaci bezbarwnego oleju.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.37 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 3.54 (m, 6H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.64 (m, 6H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.71 (m, 6H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.80 (m, 6H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.84, (m, 6H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.16 (m, 6H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.80(s, 2H, ArH), 7.35 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{winylo}}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  29.7, 59.0, 68.9, 69.6, 70.48, 70.53, 70.64, 70.77, 71.9, 72.3, 84.7, 88.7, 108.3,

130.3, 136.4, 152.3. HR MS (ESI): obliczono dla  $C_{29}H_{48}Br_2O_{12}Na$   $[M+Na]^+$  769.1405, otrzymano 769.1428.

#### 5-Etynylo-1,2,3-tris(2-(2-(2-metoksyetoksy)etoksy)etoksy)benzen (427)

Do przedmuchanej argonem kolby zawierającej styren **426** (724 mg, 0.97 mmol) dodano bezwodny THF (13 ml). Po rozpuszczeniu substratu roztwór ochłodzono do temperatury  $-78$  °C i dodano BuLi (2.5 M w heksanie, 3.9 ml, 9.8 mmol). Reakcję prowadzono w temperaturze  $-78$  °C przez 22 h. Następnie dodano nasycony roztwór  $NH_4Cl$  (30 ml). Rozdzielono warstwę wodną i organiczną. Warstwę wodną ekstrahowano EtOAc. Połączone ekstrakty organiczne suszono nad bezwodnym  $Na_2SO_4$ , odsączono od środka suszającego i usunięto rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Surowy produkt oczyszczano chromatograficznie ( $SiO_2$ , EtOAc, potem EtOAc/MeOH 19:1 do 9:1), wydzielając czysty alkin **427** (68 mg, 12%) w postaci bezbarwnego oleju.  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  3.36 (s, 9H,  $CH_3$ ), 3.53 (m, 6H,  $OCH_2$ ), 3.63 (m, 7H,  $H_{alkin}$ ,  $OCH_2$ ), 3.71 (m, 6H,  $OCH_2$ ), 3.77 (t,  $J = 4.8$  Hz, 6H,  $OCH_2$ ), 3.83 (t,  $J = 5.2$  Hz, 6H,  $OCH_2$ ), 4.14 (m, 6H,  $OCH_2$ ), 6.72 (s, 2H, ArH).

$^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  59.0, 68.8, 69.6, 70.47, 70.51, 70.61, 70.64, 70.78, 71.9, 72.3, 76.2, 83.5, 111.7, 116.8, 139.7, 152.4. HR MS (ESI): obliczono dla  $C_{29}H_{48}O_{12}Na$   $[M+Na]^+$  611.3038, otrzymano 611.3055.

#### 1-diazo-2-oksopropylofosfonianu dietylu (429)

Zastosowano procedurę analogiczną jak dla 1-diazo-2-oksopropylofosfonianu dimetylu.<sup>460</sup>

$^1H$  NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  1.39 (t,  $J = 7.1$  Hz, 6H,  $CH_3$ ), 2.29 (s, 3H,  $CH_3$ ), 4.12-4.32 (m, 4H,  $OCH_2$ ). Pozostałe właściwości spektralne i fizyczne są zgodne z opublikowanymi danymi.

#### [3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]propynal (430)

##### Metoda A

W tubie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszczono alkin **422** (60 mg, 0.092 mmol). Dodano DMF (135  $\mu$ l), a następnie DMF-DMA (25  $\mu$ l, 0.188 mmol) i mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze  $80$  °C przez 23 h. Postęp reakcji sprawdzano za pomocą chromatografii cienkowarstwowej. W mieszaninie obecny był produkt oraz znaczna ilość substratu. Zawartość tuby wylano do wodnego roztworu  $HCl$  (20 ml) o pH

= 4 i trzykrotnie ekstrahowano Et<sub>2</sub>O. Warstwę organiczną suszono nad bezwodnym Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, odsączono od środka suszającego i odparowano rozpuszczalnik. Surowy produkt oczyszczano chromatograficznie (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 4:1 do 1:1). Zebrano substrat oraz czysty produkt **430** (12 mg, 19%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.21-1.40 (m, 48H, CH<sub>2</sub>), 1.46 (m, 6H OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.74 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.80 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.96 (t, *J* = 6.8 Hz, OCH<sub>2</sub>), 4.01 (t, *J* = 6.4 Hz, OCH<sub>2</sub>), 6.81 (s, 2H, ArH), 9.39 (s, 1H, CHO). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 14.1, 22.7, 26.0, 29.20, 29.36, 29.38, 29.54, 29.61, 29.65, 29.68, 29.71, 30.3, 31.9, 69.2, 73.7, 88.0, 96.5, 111.8, 113.3, 141.8, 153.1, 176.6. HR MS (ESI): obliczono dla C<sub>45</sub>H<sub>79</sub>O<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup> 683.5978, otrzymano 683.5984.

### **Metoda B**

W kolbie umieszczono alkin **422** (60 mg, 0.09 mmol) i suszono pod zmniejszonym ciśnieniem przez 1 h. Następnie dodano bezwodny THF (2.25 ml). Roztwór ochłodzono do temperatury -35 °C i wkroplono BuLi (2.5 M w heksanie; 0.36 mmol, 0.9 mmol). Następnie w temperaturze -35(-40) °C dodano DMF (0.14 ml, 1.8 mmol) i mieszano przez 45 min, po czym mieszaninę wylano do intensywnie mieszanej dwufazowej mieszaniny wodnego roztworu KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (490 mg, 3.6 mmol) i MTBE (2.7 ml). Rozdzielono warstwy. Warstwę organiczną przemyto wodą. Połączone warstwy wodne suszono nad bezwodnym MgSO<sub>4</sub>, odsączono od środka suszającego, usunięto rozpuszczalnik i oczyszczano chromatograficznie (SiO<sub>2</sub>, heksan, potem heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 4:1). Zebrano czysty aldehyd **430** (41 mg, 65%).

### **5,15-Bis[3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]porfiryra (433)**

Dipirometan **59** (1.14 g, 7.8 mmol) oraz aldehyd **351** (4.46 g, 7.8 mmol) rozpuszczono w CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1 l). Przez 0.5 h przez roztwór przepuszczano argon z jednoczesnym stosowaniem ultradźwięków. Po usunięciu tlenu z roztworu dodano TFA (0.38 ml, 5.0 mmol) i mieszano w r.t. przez 75 min. Potem dodano DDQ (2.25 g, 9.9 mmol) i mieszanie kontynuowano przez 1 h. Następnie mieszaninę reakcyjną przesączono przez warstwę Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) i odparowano do sucha. Zanieczyszczony produkt oczyszczono chromatograficznie (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 4:1 do 1:1), otrzymując produkt **433** (2.69 g, 50%). R<sub>f</sub> = 0.40 (heksan/EtOAc 19:1); UV/vis (CCl<sub>4</sub>) λ (ε) = 412 (286 000), 504 (17 500), 299 (16 600), 539 (8 000), 578 (6 700), 635 nm (2 900); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ -3.11 (br s, 2H, NH), 0.83 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 0.92 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.22-1.54

(m, 80H, CH<sub>2</sub>), 1.69 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.90 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.00 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.13 (t,  $J = 6.4$  Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.33 (t,  $J = 6.4$  Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 7.52 (s, 4H, ArH), 9.18 (d,  $J = 5.0$  Hz, 4H,  $\beta$ -H), 9.37 (d,  $J = 5.0$  Hz, 4H,  $\beta$ -H), 10.32 (s, 2H, mezo-H). LR MS (FD): obliczono dla C<sub>92</sub>H<sub>142</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> 1400.14, otrzymano 1400.9, profile izotopowe zgodne. Anal. elem. obliczono dla C<sub>92</sub>H<sub>142</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>: C, 78.92; H, 10.22; N, 4.00, otrzymano: C, 78.71; H, 10.18; N, 3.96.

#### 5,15-Dibromo-10,20-bis[3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]porfiryne (434)

Porfiryne 433 (100 mg, 0.071 mmol) rozpuszczono w CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3.5 ml), dodano MeOH (0.5 ml) oraz NBS (38 mg, 0.21 mmol). Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez 3 h. Następnie mieszaninę reakcyjną odparowano do sucha. Surowy produkt oczyszczano chromatograficznie (SiO<sub>2</sub>, heksan/0.9% EtOAc), wydzielając dibromoporfiryne 434 (110 mg, 99%).  $R_f = 0.42$  (heksan/EtOAc 19:1); UV/vis (CCl<sub>4</sub>)  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 428 (296 100), 523 (15 800), 306 (13 700), 558 (10 500), 603 (4 600), 662 (4 400), 490 nm (4 300); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -2.72 (br s, 2H; NH), 0.83 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 0.92 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.22-1.54 (m, 80H, CH<sub>2</sub>), 1.69 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.90 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.00 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.10 (t,  $J = 6.4$  Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.31 (t,  $J = 6.4$  Hz, 4H; OCH<sub>2</sub>), 7.37 (s, 4H, ArH), 8.94 (d,  $J = 5.0$  Hz, 4H,  $\beta$ -H), 9.59 (d,  $J = 5.0$  Hz, 4H,  $\beta$ -H). LR MS (FD): obliczono dla C<sub>92</sub>H<sub>140</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> 1557.93, otrzymano 1557.9, profile izotopowe zgodne. Anal. elem. obliczono dla C<sub>92</sub>H<sub>140</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>: C, 70.93; H, 9.06; N, 3.60, otrzymano: C, 70.99; H, 9.31; N, 3.43.

#### 5,15-Bis[3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]-10,20-bis[(3,4,5-tris(decyloksy)fenylo)etynylo]porfiryne (435)

Porfiryne 434 (100 mg, 0.064 mmol), umieszczoną w wysuszonej i przedmuchiwanej argonem kolbie, rozpuszczono w bezwodnym toluenie (10 ml) i przeniesiono ilościowo do wysuszonego i przedmuchiwanego argonem naczynia Schlenka. Następnie do roztworu dodano alkin 424 (220 mg, 0.39 mmol), Et<sub>2</sub>NH (3 ml, 21 mmol), bezwodny THF (3 ml), a także Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub> (36 mg, 0.035 mmol) oraz AsPh<sub>3</sub> (64 mg, 0.21 mmol). Mieszaninę reakcyjną mieszano w temperaturze pokojowej, kontrolując postęp reakcji za pomocą TLC (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1). Po 40 h z powodu dużej obecności substratu dodano alkin 424 (110 mg, 0.19 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub> (36 mg, 0.035 mmol), AsPh<sub>3</sub> (64 mg, 0.21 mmol) i Et<sub>3</sub>N (2 ml, 14 mmol). Mieszanie kontynuowano w r.t. przez 30 h. Następnie mieszaninę reakcyjną przesączono przez warstwę Celitu i odparowano do



sucha. Surowy produkt oczyszczano chromatograficznie na żelu krzemionkowym (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 7:3 do 7:13), a także metodą chromatografii wykluczenia sterycznego (THF). Pomimo wielokrotnej chromatografii, zarówno na żelu krzemionkowym, jak i typu SEC, a także chromatografii preparatywnej, nie udało się usunąć zanieczyszczenia, w związku z czym frakcje zawierające porfiryne **435** połączono, rozpuszczono w CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2.5 ml), dodano DIPEA (0.21 ml, 1.2 mmol) oraz MgI<sub>2</sub> (905 mg, 3.3 mmol). Po 2.5 h usunięto rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, a surowy kompleks **438** oczyszczano chromatograficznie (SiO<sub>2</sub>, heksan, potem heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1, potem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), usuwając fluorescencyjne zanieczyszczenie. Wydzielony kompleks **438** rozpuszczono w CHCl<sub>3</sub> (2.1 ml) i dodano TFA (11 μl, 0.14 mmol). Mieszanina zmieniła barwę z zielonej na brązową. Po 8 min dodano Et<sub>3</sub>N (34 μl, 0.24 mmol). Mieszaninę odparowano do sucha, rozpuszczono w heksanie i naniesiono na kolumnę (SiO<sub>2</sub>, heksan, potem heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 7:3 do 1:1), wydzielając czysty produkt **435** (50 mg, 31% po trzech etapach). UV/vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ (ε) = 451 (403 000), 608 (60 100), 696 (34 100), 361 (25 600), 328 (24 500), 523 (7 200), 805 nm (1 000); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ -1.93 (br s, 2H; NH), 0.78-0.96 (m, 36H, CH<sub>3</sub>), 1.15-1.61 (m, 164H, CH<sub>2</sub>), 1.68 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.79-2.03 (m, 24H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.07-4.14 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 4.17 (t, *J* = 6.5 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.31 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H; OCH<sub>2</sub>), 7.21 (s, 4H, ArH), 7.40 (s, 4H, ArH), 8.93 (d, *J* = 4.6 Hz, 4H, β-H), 9.65 (d, *J* = 4.7 Hz, 4H, β-H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 14.05, 14.09, 14.12, 14.14, 22.63, 22.67, 22.71, 22.74, 26.15, 26.16, 26.3, 29.31, 29.36, 29.42, 29.44, 29.45, 29.47, 29.51, 29.54, 29.61, 29.61, 29.64, 29.67, 29.70, 29.75, 29.77, 29.9, 30.4, 30.6, 31.86, 31.91, 31.96, 31.99, 69.4, 73.7, 73.8, 90.6, 97.8, 101.3, 110.3, 114.3, 118.2, 122.0, 136.3, 138.1, 139.7, 151.4, 153.4. HR MS (FD): obliczono dla C<sub>168</sub>H<sub>270</sub>N<sub>4</sub>O<sub>12</sub> 2536.0640, otrzymano 2536.0601, profile izotopowe zgodne.

#### **5,15-Bis[3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]-10,20-bis[(3,4,5-tris(dodecyloksy)fenylo)etynylo]porfiryne (436)**

Porfiryne **434** (50 mg, 0.032 mmol) i alkin **422** (65 mg, 0.099 mmol) umieszczono w wysuszonym i przedmuchanym argonem naczyniu Schlenka. Substraty rozpuszczono w bezwodnym toluenie (10 ml), po czym dodano bezwodny THF (10 ml), a także Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub> (18 mg, 0.017 mmol) oraz AsPh<sub>3</sub> (20 mg, 0.065 mmol). Reakcję prowadzono w r.t. przez 18 h. Następnie mieszaninę reakcyjną przesączono przez warstwę Celitu i odparowano do sucha. Surowy produkt oczyszczano metodą

wykluczenia sterycznego (SEC, toluen oraz SEC, THF), a także za pomocą DCVC (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 3:2). Pomimo wielu chromatografii nie udało się usunąć zanieczyszczeń, a krystalizacja (aceton) pozwoliła usunąć jedynie częściowo związek o niebieskiej fluorescencji. W związku z tym frakcje zawierające porfiryne **436** połączono, rozpuszczono w CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.0 ml), dodano DIPEA (0.9 ml, 5.17 mmol) oraz MgI<sub>2</sub> (100 mg, 0.36 mmol). Po 3.5 h usunięto rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, a surowy kompleks **439** oczyszczano chromatograficznie (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 3:1 do 7:3), usuwając fluorescencyjne zanieczyszczenie. Wydzielony kompleks **439** rozpuszczono w CHCl<sub>3</sub> (0.9 ml) i dodano TFA (5 μl, 0.065 mmol). Po 10 min dodano Et<sub>3</sub>N (34 μl, 0.24 mmol). Mieszaninę odparowano do sucha, a pozostałość oczyszczano chromatograficznie (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 7:3 do 1:1), wydzielając czysty produkt **436** (30 mg, 34% po trzech etapach). UV/vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ (ε) = 452 (280 000), 613 (42 300), 705 nm (22 900); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ -1.93 (br s, 2H; NH), 0.81-0.94 (m, 36H, CH<sub>3</sub>), 1.02-1.47 (m, 168H, CH<sub>2</sub>), 1.47-1.62 (m, 20H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.64-1.74 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.76-2.08 (m, 24H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.08-4.15 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 4.18 (t, *J* = 6.5 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.31 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H; OCH<sub>2</sub>), 7.21 (s, 4H, ArH), 7.41 (s, 4H, ArH), 8.94 (d, *J* = 4.6 Hz, 4H, β-H), 9.66 (d, *J* = 4.7 Hz, 4H, β-H); HR MS (FD): obliczono dla C<sub>180</sub>H<sub>294</sub>N<sub>4</sub>O<sub>12</sub> 2704.2518, otrzymano 2704.2473, profile izotopowe zgodne.

#### **5,15-Bis[3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]-10,20-bis[(3,4,5-tris(2-(2-(2-metoksyetoksy)etoksy)etoksy)fenylo)etynylo]porfiryne (437)**

W wysuszonym i zaargonowanym naczyniu Schlenka umieszczono porfiryne **434** (31 mg, 0.020 mmol) oraz alkin **427** (47 mg, 0.080 mmol). Substraty rozpuszczono w mieszaninie toluenu (3.1 ml) i THF (0.85 ml). Następnie do roztworu dodano Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub> (18 mg, 0.017 mmol), AsPh<sub>3</sub> (32 mg, 0.10 mmol) oraz Et<sub>3</sub>N (1.1 ml, 7.9 mmol). Mieszaninę reakcyjną mieszano w temperaturze pokojowej. Postęp reakcji monitorowano za pomocą TLC (SiO<sub>2</sub>, EtOAc). Po 21.5 h konwersja była niewielka, w związku z czym dodano kolejną porcję Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub> (18 mg, 0.017 mmol) i mieszanie kontynuowano w r.t. przez ok. 2 d. Następnie mieszaninę reakcyjną przesączono przez warstwę Celitu i odparowano do sucha. Surowy produkt oczyszczano chromatograficznie na żelu krzemionkowym (SiO<sub>2</sub>, heksan, potem heksan/EtOAc 4:1 do 1:4, potem EtOAc, potem EtOAc/2% MeOH do EtOAc/5% MeOH), wydzielając produkt **437** w mieszaninie z zielonym związkiem o mniejszej polarności oraz produkt **437**, który

poddano powtórnej chromatografii (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/0.5% MeOH do EtOAc/5% MeOH). Zielony związek obecny w pierwszej frakcji usunięto podczas kolejnej chromatografii na żelu krzemionkowym (SiO<sub>2</sub>, toluen/acetone 7:3), otrzymując czysty związek **437**. Odpowiednie frakcje połączono, otrzymując porfiryne **437** (14 mg, 27%) o barwie zielonej. UV/vis (CCl<sub>4</sub>) λ (ε) = 450 (154 000), 606 (20 600), 697 (10 500), 521 nm (5 000); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ -1.95 (br s, 2H, NH); 0.78-0.96 (m, 18H, CH<sub>3</sub>), 1.04-1.73 (m, 84H, CH<sub>2</sub>), 1.89 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.94-2.03 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.35 (s, 12H, OCH<sub>3</sub>), 3.39 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.51-3.57 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3.57-3.61 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.64-3.70 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 3.73 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 3.76-3.85 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 3.89 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.98 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.12 (t, *J* = 6.5 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.31 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.36 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 7.26 (nakładający się z sygnałem CHCl<sub>3</sub> s, 4H, ArH), 7.40 (s, 4H, ArH), 8.94 (d, *J* = 4.4 Hz, 4H, β-H), 9.63 (d, *J* = 4.4 Hz, 4H, β-H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 14.06, 14.10, 14.14, 22.63, 22.68, 22.74, 26.2, 26.3, 29.3, 29.46, 29.47, 29.54, 29.6, 29.7, 29.8, 29.9, 30.6, 31.9, 32.0, 59.0, 69.2, 69.4, 69.8, 70.6, 70.8, 70.9, 72.0, 72.6, 73.8, 91.0, 97.3, 101.0, 111.5, 114.2, 118.6, 122.0, 127.8, 136.2, 138.1, 151.4, 152.9. HR MS (ESI) obliczono dla C<sub>150</sub>H<sub>234</sub>N<sub>4</sub>O<sub>30</sub>Na<sub>2</sub> [M+2Na]<sup>2+</sup> 1308.8346, otrzymano 1308.8376, profile izotopowe zgodne.

**[5,15-Bis[3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]-10,20-bis[(3,4,5-tris(decyloksy)fenylo)etynylo]-porfirinato]cynk (440)**

Porfiryne **435** (15 mg, 0.006 mmol) rozpuszczono w CHCl<sub>3</sub> (0.6 ml). Do roztworu dodano MeOH (0.1 ml) oraz Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (11 mg, 0.050 mmol) i mieszaninę ogrzewano w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 16.5 h. Następnie usunięto rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, a surowy produkt oczyszczano chromatograficznie (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1), wydzielając czysty związek **458** (15 mg, ~100%) o barwie jasnozielonej. R<sub>f</sub> = 0.49 (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 5:7); UV/vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ (ε) = 454 (132 000), 645 (20 500), 590 (7 500), 539 nm (6 200); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.79-0.96 (m, 36H, CH<sub>3</sub>), 1.14-1.61 (m, 164H, CH<sub>2</sub>), 1.68 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.78-2.03 (m, 24H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.06-4.14 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 4.18 (t, *J* = 6.5 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.31 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H; OCH<sub>2</sub>), 7.21 (s, 4H, ArH), 7.41 (s, 4H, ArH), 9.04 (d, *J* = 4.6 Hz, 4H, β-H), 9.76 (d, *J* = 4.6 Hz, 4H, β-H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 14.07, 14.11, 14.13, 14.15, 22.64, 22.69, 22.73, 22.8, 26.16, 26.19, 26.3, 29.32, 29.37, 29.43, 29.45, 29.47, 29.49, 29.50, 29.53, 29.56, 29.62, 29.66, 29.68, 29.72, 29.77, 29.79, 29.9, 30.2, 30.3, 30.4, 30.6, 31.4, 31.87, 31.92, 31.97, 32.01, 69.39, 69.42, 73.7,

73.8, 91.0, 97.3, 102.0, 110.3, 114.2, 118.5, 122.9, 131.0, 132.8, 137.0, 138.0, 139.6, 150.1, 151.2, 152.1, 153.4.

**[5,15-Bis[[3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]etynylo]-10,20-bis[(triizopropylsililo)etynylo]-porfirynato]magnez (445)**

W wysuszonym i przedmuchanym argonem naczyniu Schlenka umieszczono porfiryne 443 (100 mg, 0.12 mmol) i alkin 424 (272 mg, 0.48 mmol). Substraty rozpuszczono w bezwodnym toluenie (18 ml) i dodano bezwodny THF (5 ml) oraz Et<sub>3</sub>N (6.8 ml, 0.049 mol). Z naczynia usunięto powietrze (3 razy cykl próżnia/argon), po czym dodano AsPh<sub>3</sub> (90 mg, 0.29 mmol) i Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (54 mg, 0.052 mmol). Reakcję prowadzono w r.t. przez 28 h. Następnie mieszaninę przesączono przez warstwę Celitu, odparowano do sucha, a pozostałość oczyszczano chromatograficznie (SiO<sub>2</sub>, heksan/EtOAc/Et<sub>3</sub>N 98:1:1 do 97:2:1), zbierając pożądany produkt zanieczyszczony fluorescencyjnym związkami. Powtórna chromatografia (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1 do 9:16) pozwoliła wydzielić czysty związek 445 (43 mg, 20%) w postaci zielonego osadu. UV/vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ (ε) = 480 (562 000), 692 (80 800), 634 nm (20 100); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 0.82 (m, 24H, CH<sub>3</sub>, CH), 1.00-1.40 (m, 72H, CH<sub>2</sub>), 1.40-1.60 (m, 36H, CH<sub>3</sub>), 1.51 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.76 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.79 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 6.83 (s, 4H, ArH), 9.56 (d, J = 4.0 Hz, 4H, β-H), 9.62 (d, J = 4.0 Hz, 4H, β-H).

**Reakcja sprzęgania porfiryny 444 z alkinem 424**

W wysuszonym i przedmuchanym argonem naczyniu Schlenka umieszczono porfiryne 444 (204 mg, 0.25 mmol) i alkin 424 (551 mg, 0.97 mmol). Substraty rozpuszczono w bezwodnym toluenie (37 ml) i dodano bezwodny THF (10 ml) oraz Et<sub>3</sub>N (14 ml, 0.10 mol). Z naczynia usunięto powietrze (3 razy cykl próżnia/argon), po czym dodano AsPh<sub>3</sub> (150 mg, 0.49 mmol) i Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (100 mg, 0.097 mmol). Reakcję prowadzono w r.t. przez 14.5 h. Następnie mieszaninę przesączono przez warstwę Celitu, odparowano do sucha, a pozostałość dwukrotnie oczyszczano metodą wykluczenia sterycznego (SEC, toluen). Zebrano zanieczyszczony produkt 446 oraz czysty produkt bis-podstawienia 447 (384 mg, 86%). Produkt 446 oczyszczano chromatograficznie na żelu krzemionkowym (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 4:1 do 7:3), wydzielając związek o czystości analitycznej (16 mg, 5%).

**5-[[3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]etynylo]-10,20-bis[(triizopropylsililo)etynylo]-porfiryne (446)**

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -2.28 (br s, 2H, NH), 0.89 (m, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1.20-1.43 (m, 48H,  $\text{CH}_2$ , CH), 1.45-1.65 (m, 42H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ), 1.83 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.95 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.12 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.21 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.26 (s, 2H, ArH), 9.15 (d,  $J = 4.4$  Hz, 2H,  $\beta$ -H), 9.59 (d,  $J = 4.8$  Hz, 2H,  $\beta$ -H), 9.66 (d,  $J = 4.8$  Hz, 2H,  $\beta$ -H), 9.71 (d,  $J = 4.8$  Hz, 2H,  $\beta$ -H), 9.89 (s, 1H, *mezo*-H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  11.8, 14.1, 19.1, 22.7, 26.2, 29.39, 29.44, 29.48, 29.63, 29.66, 29.70, 30.4, 31.9, 69.4, 73.7, 90.2, 97.7, 99.9, 101.3, 102.0, 107.5, 107.8, 110.3, 118.1, 130.6, 139.7, 153.4.

**5,15-Bis[[3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]etynylo]-10,20-bis[(triizopropylsilylo)etynylo]-porfiryne (447)**

UV/vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 468 (317 000), 635 (63 700), 380 (28 300), 316 (25 500), 730 (20 300), 588 nm (14 700);  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -1.52 (s, 2H, NH), 0.87-0.92 (2 nakładające się t, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 1.29-1.54 (m, 114H,  $\text{SiCHCH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ , SiCH), 1.56-1.62 (m, 12H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.84 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.94 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.12 (t,  $J = 6.6$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.20 (m, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.22 (s, 4H), 9.59 (m, 8H,  $\beta$ -H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  11.9, 14.11, 14.14, 19.1, 22.70, 22.73, 26.18, 26.20, 29.39, 29.44, 29.49, 29.51, 29.64, 29.66, 29.71, 29.73, 29.80, 30.4, 31.9, 32.0, 69.5, 73.7, 89.8, 98.3, 100.3, 102.7, 102.9, 107.8, 110.4, 118.0, 139.9, 153.4. HR MS (FD) obliczono dla  $\text{C}_{118}\text{H}_{182}\text{N}_4\text{O}_6\text{Si}_2$  1807.3598, otrzymano 1807.3528, profile izotopowe zgodne. Anal. elem. obliczono dla  $\text{C}_{118}\text{H}_{182}\text{N}_4\text{O}_6\text{Si}_2$ : C, 78.35; H, 10.14; N, 3.10, otrzymano: C, 78.38; H, 10.07; N, 3.28.

**5,15-Bis[[3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]etynylo]-10,20-dietynyloporfiryne (448)**

Porfiryne 447 (190 mg, 0.105 mmol), umieszczoną w wysuszonej kolbie, rozpuszczono w THF (20 ml). Do roztworu dodano TBAF (1.0 M, 0.45 ml, 0.45 mmol). Reakcję prowadzono w atmosferze argonu przez 40 min. Następnie mieszaninę reakcyjną zatężono i chromatografowano ( $\text{SiO}_2$ , heksan/DCM 3:2), co pozwoliło wydzielić czysty produkt, który zawieszono w heksanie i odwirowano, otrzymując porfiryne 448 (135 mg, 86%) w postaci drobnego zielonego osadu. UV/vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 467 (266 000), 625 (50 500), 374 (24 000), 721 (12 900), 578 (11 200), 537 nm (6 100);  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -2.57 (s, 2H, NH), 0.87-0.92 (2 nakładające się t, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 1.29-1.48 (m, 72H,  $\text{CH}_2$ ), 1.56-1.63 (m, 12H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.86 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.96 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.13 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.15 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{alkin}}$ ), 4.22 (m, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.21 (s, 4H), 9.35 (m, 8H,  $\beta$ -H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  14.11, 14.13, 22.70, 22.73, 26.20,

26.22, 29.40, 29.44, 29.52, 29.65, 29.68, 29.73, 29.80, 30.5, 31.9, 32.0, 69.5, 73.8, 84.6, 84.8, 89.7, 98.2, 100.6, 102.5, 110.5, 118.0, 139.9, 153.4. Anal. elem. obliczono dla  $C_{100}H_{142}N_4O_6$ : C, 80.27; H, 9.57; N, 3.74, otrzymano: C, 80.07; H, 9.61; N, 3.67.

**5,15-Bis[[3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]etynylo]-10,20-bis[[4-(trifluorometylo)fenylo]etynylo]porfiryra (451)**

Porfiryneę **448** (40 mg, 0.027 mmol), umieszczoną w wysuszonej i przedmuchanej argonem kolbie, rozpuszczono w bezwodnym THF (6 ml), po czym dodano 1-jodo-4-(trifluorometylo)benzen (**449**; 31  $\mu$ l, 0.21 mmol),  $Et_3N$  (1.5 ml, 11 mmol),  $Pd_2dba_3$  (18 mg, 0.017 mmol), i  $AsPh_3$  (30 mg, 0.098 mmol). Reakcję prowadzono w r.t. przez 26.5 h. Następnie mieszaninę reakcyjną przesączono przez warstwę Celitu, odparowano rozpuszczalnik, a surowy produkt oczyszczano metodą chromatografii wykluczenia sterycznego (SEC, THF). Powtórna chromatografia ( $SiO_2$ , heksan/ $CH_2Cl_2$  3:1) pozwoliła wydzielić czysty produkt **452** (39 mg, 81%) w postaci osadu o barwie zielonej. UV/vis ( $CCl_4$ )  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 472 (273 000), 640 (54 900), 320 (27 700), 736 nm (16 200);  $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  -2.91 (s, 2H, NH), 0.90 (m, 18H,  $CH_3$ ), 1.34 (m, 72H,  $CH_2$ ), 1.55 (m, 8H,  $OCH_2CH_2CH_2$ ), 1.61 (m, 4H,  $OCH_2CH_2CH_2$ ), 1.89 (m, 4H,  $OCH_2CH_2$ ), 1.95 (m, 8H,  $OCH_2CH_2$ ), 4.14 (m, 4H,  $OCH_2$ ), 4.18 (m, 8H,  $OCH_2$ ), 7.12 (s, 4H, ArH), 7.81 (br s, 4H, ArH), 8.02 (d,  $J$  = 5.4 Hz, 4H, ArH), 9.08 (m, 8H,  $\beta$ -H);  $^{13}C$  NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  14.1, 22.7, 26.26, 26.30, 29.44, 29.48, 29.60, 29.70, 29.77, 29.85, 30.5, 32.0, 69.5, 73.8, 89.6, 93.5, 95.8, 98.4, 101.0, 102.6, 110.4, 117.9, 118.7, 122 (q,  $J$  = 251.4 Hz), 125.1, 125.6, 127.4, 130.2, 131.83, 140.0, 153.4. LR MS (FD) obliczono dla  $C_{114}H_{148}F_6N_4O_6$  1783.1, otrzymano 1783.1; profile izotopowe zgodne.

**5,15-Bis[(4-cyjanofenylo)etynylo]-10,20-bis[[3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]etynylo]porfiryra (452)**

Porfiryneę **448** (40 mg, 0.027 mmol) umieszczono w wysuszonej i przedmuchanej argonem kolbie, dodano 4-jodobenzonitryl (**371**; 51 mg, 0.22 mmol). Substraty rozpuszczono w bezwodnym THF (4 ml), po czym dodano bezwodny toluen (2 ml),  $Et_3N$  (1.5 ml, 11 mmol),  $Pd_2dba_3$  (18 mg, 0.017 mmol), i  $AsPh_3$  (30 mg, 0.098 mmol). Reakcję prowadzono w r.t. przez 26 h. Następnie mieszaninę odparowano z żelem krzemionkowym i oczyszczano metodą DCVC ( $SiO_2$ , toluen), Zebrano produkt **452**, który zawieszono w heksanie. Osad odwirowano (24 mg), a ługi oczyszczano chromatograficznie ( $SiO_2$ , toluen), otrzymując dodatkową porcję produktu **452**

o czystości analitycznej (łącznie 29 mg, 64%).  $R_f = 0.32$  (SiO<sub>2</sub>, toluen/heksan 4:1). Widma <sup>1</sup>H NMR nie udało się zarejestrować z powodu bardzo niskiej rozpuszczalności. Wykonano kilka prób, w tym próbę w THF-*d*<sub>8</sub> i THF-*d*<sub>8</sub>/TFA-*d*.

**5-(4-cyjanofenylo)-10,20-dimezytylo-15-[(4-nitrofenylo)etynylo]porfiryna (455)**

Bilan **454** (64 mg, 0.1 mmol) oraz aldehyd **380** (42 mg, 0.24 mmol) rozpuszczono w THF (5.6 ml) i dodano roztwór przygotowany z HCl<sub>stęż.</sub> (0.1 ml, 1.16 mmol) i H<sub>2</sub>O (1.9 ml). Reakcję prowadzono w r.t. przez 2.5 h. Następnie mieszaninę reakcyjną ekstrahowano CHCl<sub>3</sub>, przemyto H<sub>2</sub>O, suszono nad bezwodnym Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, odsączono od środka suszającego, rozcieńczono chloroformem do objętości 25 ml i dodano DDQ (35 mg, 0.15 mmol). Reakcję prowadzono w r.t. przez 1 h, po czym usunięto rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość oczyszczano chromatograficznie (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 3:1 do 11:9). Powtórna chromatografia na żelu krzemionkowym (SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>/toluen/acetone 25:25:1) oraz chromatografia wykluczenia sterycznego (SEC, toluen) pozwoliły wydzielić produkt **455** (30 mg, 38%) w postaci ciemnopurpurowego osadu. UV/vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ (ε) = 440 (199 000), 579 (30 500), 669 (15 600), 534 nm (8 500); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ -2.19 (s, 2H, NH), 1.87 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 2.66 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 7.32 (s, 4H, ArH), 8.02 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H, ArH), 8.07 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H, ArH), 8.32 (m, 4H, ArH), 8.63 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H, β-H), 8.66 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H, β-H), 8.82 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H, β-H), 9.65 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H, β-H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 21.6, 30.3, 94.8, 97.4, 112.1, 118.9, 119.1, 120.3, 123.9, 124.5, 124.8, 124.9, 128.0, 130.6, 130.7, 132.0, 134.7, 135.8, 137.5, 138.2, 139.2, 146.6, 146.9, 151.5, 151.8. HR MS (ESI) obliczono dla C<sub>53</sub>H<sub>41</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup> 793.3291, otrzymano 793.3296; profile izotopowe zgodne. HR MS (ESI) obliczono dla C<sub>53</sub>H<sub>41</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup> 793.3291, otrzymano 793.3296, profile izotopowe zgodne.

**Reakcja bromowania porfiryny 433. Otrzymywanie 5-bromo-10,20-bis[3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]porfiryny (459) oraz 5,15-Dibromo-10,20-bis[3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]porfiryny (434)**

Porfirynę **433** (802 mg, 0.57 mmol) rozpuszczono w CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (29 ml), dodano MeOH (3.3 ml), a następnie NBS (113 mg, 0.63 mmol). Reakcję prowadzono w r.t. przez 5 min, po czym zakończono bromowanie, dodając aceton (5 ml). Następnie mieszaninę reakcyjną odparowano do sucha. Surowy produkt oczyszczano chromatograficznie (SiO<sub>2</sub>, heksan/0.9% EtOAc), wydzielając dibromoporfirynę **434** (168 mg, 19% w przeliczeniu

na związek **433**), monobromoporfirynę **459** (535 mg, 63% w przeliczeniu na związek **433**) oraz nieprzereagowany substrat (107 mg, 13%).

#### **5-Bromo-10,20-bis[3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]porfiryra (459)**

$R_f = 0.42$  (SiO<sub>2</sub>, heksan/EtOAc, 19:1); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -2.99$  (br s, 2H, NH), 0.83 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 0.92 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.22-1.54 (m, 80H, CH<sub>2</sub>), 1.66-1.69 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.87-1.89 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.98-2.00 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.12 (t, 8H,  $J = 6.4$  Hz, OCH<sub>2</sub>), 4.32 (t, 4H,  $J = 6.4$  Hz, OCH<sub>2</sub>), 7.42 (s, 4H, ArH), 9.04-9.07 (m, 4H,  $\beta$ -H), 9.27 (d, 2H,  $J = 5.0$  Hz,  $\beta$ -H), 9.73 (d, 2H,  $J = 5.0$  Hz,  $\beta$ -H), 10.14 (s, 1H, mezo-H). LR MS (FD) obliczono dla C<sub>92</sub>H<sub>141</sub>BrN<sub>4</sub>O<sub>6</sub> 1479.08, otrzymano 1479.0, profile izotopowe zgodne. Anal. elem. obliczono dla C<sub>92</sub>H<sub>141</sub>BrN<sub>4</sub>O<sub>6</sub>: C, 74.71; H, 9.61; N, 3.79, otrzymano: C, 74.77; H, 9.69; N, 3.63.

#### **5,15-Dibromo-10,20-bis[3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]porfiryra (434)**

Dane spektroskopowe były identyczne z danymi podanymi wcześniej.

#### **5,15-bis[3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]-10-[(triizopropylosililo)etynylo]porfiryra (460)**

Do wysuszonej porfiryry **459** (303 mg, 0.20 mmol) znajdującej się w przedmuchiowanej argonem kolbie dodano toluen (30 ml). Porfiryrynę przeniesiono ilościowo do wysuszonego i przedmuchiwanego argonem naczynia Schlenka, popłukując kolbę THF (9 ml). Następnie do roztworu porfiryry dodano (triizopropylosililo)acetylen (217  $\mu$ l, 0.97 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub> (70 mg, 0.068 mmol), AsPh<sub>3</sub> (120 mg, 0.39 mmol) oraz Et<sub>3</sub>N (7 ml, 0.05 mol). Mieszaninę reakcyjną mieszano w temperaturze pokojowej. Postęp reakcji monitorowano za pomocą TLC (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1, przy czym oba związki tylko nieznacznie różniły się wartością  $R_f$ ; produkt, w odróżnieniu od substratu, charakteryzował się natomiast intensywną fluorescencją). Po 20.5 h konwersja była połowiczna, w związku z czym dodano kolejną porcję (triizopropylosililo)acetylen (220  $\mu$ l, 0.99 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub> (36 mg, 0.035 mmol) oraz AsPh<sub>3</sub> (32 mg, 0.10 mmol). Mieszanie kontynuowano w r.t. przez 24 h. Następnie mieszaninę reakcyjną przesączono przez warstwę Celitu i odparowano do sucha. Surowy produkt oczyszczano chromatograficznie na żelu krzemionkowym (SiO<sub>2</sub>, heksan, potem heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 9:1 do 7:3). Wydzielono czysty produkt **460** oraz produkt **460** zawierający ok. 20% substratu (na podstawie widma <sup>1</sup>H NMR). Mieszaninę **460** i **459** oczyszczano metodą chromatografii wykluczenia sterycznego (SEC, toluen), otrzymując czysty produkt oraz frakcję mieszaną. Dwie kolejne chromatografie typu SEC (toluen) pozwoliły oczyścić produkt



**460.** Odpowiednie frakcje połączono, otrzymując porfiryne **460** (142 mg, 44%) w postaci bordowego oleju oraz substrat (26 mg, 9%). UV/vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ (ε) = 428 (354 000), 524 (16 200), 560 (13 800), 599 (6 200), 655 nm (5 300); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ – 2.65 (br s, 2H, NH); 0.76-0.98 (m, 18H, CH<sub>3</sub>), 1.15-1.62 (m, 101H, CH, CH<sub>2</sub> i CH<sub>3</sub>), 1.67 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.87 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.93-2.02 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.11 (t, *J* = 6.5 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.30 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 7.41 (s, 4H, ArH), 9.02 (d, *J* = 4.5 Hz, 2H, β-H), 9.05 (d, *J* = 4.7 Hz, 2H, β-H), 9.24 (d, *J* = 4.5 Hz, 2H, β-H), 9.76 (d, *J* = 4.7 Hz, 2H, β-H), 10.13 (s, 1H, *mezo*-H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 11.8, 11.9, 14.1, 14.2, 19.06, 19.11, 22.7, 22.8, 26.16, 26.27, 26.34, 29.33, 29.39, 29.47, 29.53, 29.56, 29.63, 29.7, 29.8, 29.9, 30.6, 31.9, 32.0, 69.4, 73.8, 98.6, 99.9, 106.4, 109.1, 114.3, 117.7, 120.6, 130.6, 131.4, 136.3, 138.1, 151.4, 152.5. HR MS (FD) obliczono dla C<sub>103</sub>H<sub>162</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>Si 1579.2264, otrzymano 1579.2201, profile izotopowe zgodne. Anal. elem. obliczono dla C<sub>103</sub>H<sub>162</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>Si: C, 78.27; H, 10.33; N, 3.54, otrzymano: C, 77.85; H, 10.07; N, 3.32.

**5,15-bis[3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]-10-(3-hydroksy-3-metylo-1-butynylo)porfiryne (462)**

Porfiryne **459** (165 mg, 0.11 mmol) rozpuszczono w bezwodnym toluenie (15.8 ml) w wysuszonym i zaargonowanym naczyniu Schlenka. Następnie dodano bezwodny THF (5 ml) i Et<sub>3</sub>N (3.6 ml, 0.026 mol). Odgazowano roztwór (3 razy próżnia/argon), po czym dodano 2-metylo-3-butyn-2-ol (**461**; 56 μl, 0.58 mmol), AsPh<sub>3</sub> (47 mg, 0.15 mmol) i Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub> (49 mg, 0.047 mmol). Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej. Po 19 h mieszaninę reakcyjną przesączono przez warstwę Celitu i odparowano do sucha. Surowy produkt oczyszczano chromatograficznie na żelu krzemionkowym (SiO<sub>2</sub>, heksan/EtOAc 19:1) oraz metodą chromatografii wykluczenia sterycznego (SEC, toluen). Wydzielono czysty produkt **462** (105 mg, 64%) w postaci bordowego oleju. R<sub>f</sub> = 0.29 (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2:3); UV/vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ (ε) = 426 (274 000), 520 (13 400), 558 (9 000), 595 (4 700), 653 nm (3 800); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ –2.70 (br s, 2H, NH); 0.81-0.88 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 0.89-0.96 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.17-1.56 (m, 80H, CH<sub>2</sub>), 1.68 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.90 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.96-2.04 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.09 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 4.12 (t, *J* = 6.5 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.32 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 7.43 (s, 4H, ArH), 9.05 (2 nakładające się d, *J* = 4.7 i 4.5 Hz, 4H, β-H), 9.27 (d, *J* = 4.6 Hz, 2H, β-H), 9.68 (d, *J* = 4.7 Hz, 2H, β-H), 10.15 (s, 1H, *mezo*-H), nie udało się zidentyfikować protonu pochodzącego od OH; <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ

14.07, 14.10, 14.2, 22.6, 22.7, 22.8, 26.2, 26.3, 28.9, 29.2, 29.32, 29.35, 29.45, 29.48, 29.50, 29.52, 29.56, 29.63, 29.64, 29.68, 29.76, 29.78, 29.9, 30.2, 30.6, 31.4, 31.87, 31.91, 32.0, 33.8, 66.6, 69.4, 73.8, 84.7, 98.9, 100.6, 106.4, 114.0, 114.4, 120.5, 130.4, 131.4, 131.6, 136.2, 138.1, 139.3, 151.4. HR MS (FD) obliczono dla  $C_{97}H_{148}N_4O_7$  1481.1348, otrzymano 1481.1284, profile izotopowe zgodne. Anal. elem. obliczono dla  $C_{97}H_{148}N_4O_7$ : C, 78.60; H, 10.06; N, 3.78, otrzymano: C, 78.72; H, 9.90; N, 3.51.

### 5,15-Bis[3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]-10-etynyloporfiryra (463)

#### Metoda A:

Do przedmuchianej argonem kolby zawierającej porfiryne 460 (120 mg, 0.076 mmol) dodano THF (15 ml) oraz TBAF (1.0 M w THF, 0.31 ml, 0.31 mmol). Reakcję prowadzono przez 1 h w temperaturze pokojowej. Następnie odpędzono rozpuszczalnik, a surowy produkt chromatografowano ( $SiO_2$ , heksan, potem heksan/ $CH_2Cl_2$  4:1 do 1:1). Następnie związek oczyszczano metodą chromatografii wykluczenia sterycznego (SEC, toluen). Produkt 463 (18 mg, 17%) został wydzielony jako drugie pasmo.  $R_f = 0.51$  ( $SiO_2$ , heksan/ $CH_2Cl_2$  1:1); UV/vis ( $CH_2Cl_2$ )  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 421 (102 000), 513 (12 000), 586 (6 000), 646 nm (4 100);  $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  -2.72 (br s, 2H, NH), 0.81-0.87 (m, 12H,  $CH_3$ ), 0.90-0.95 (m, 6H,  $CH_3$ ), 1.24-1.54 (m, 80H,  $CH_2$ ), 1.68 (m, 4H,  $OCH_2CH_2CH_2$ ), 1.89 (m, 8H,  $OCH_2CH_2$ ), 1.96-2.02 (m, 4H,  $OCH_2CH_2$ ), 4.12 (m, 8H,  $OCH_2$ ), 4.20 (s, 1H,  $CH_{alkin}$ ), 4.32 (m, 4H,  $OCH_2$ ), 7.43 (s, 4H), 9.05 (d,  $J = 4.6$  Hz, 2H,  $\beta$ -H); 9.07 (d,  $J = 4.9$  Hz, 2H,  $\beta$ -H), 9.27 (d,  $J = 4.6$  Hz, 2H,  $\beta$ -H), 9.75 (d,  $J = 4.9$  Hz, 2H,  $\beta$ -H), 10.17 (s, 1H, *mezo*-H);  $^{13}C$  NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  14.07, 14.10, 14.2, 22.6, 22.7, 22.8, 26.2, 26.3, 28.9, 29.2, 29.3, 29.35, 29.45, 29.48, 29.50, 29.52, 29.56, 29.63, 29.64, 29.68, 29.76, 29.78, 29.9, 30.2, 30.6, 31.4, 31.87, 31.91, 32.0, 33.8, 66.6, 69.4, 73.8, 84.7, 98.9, 100.6, 106.4, 114.0, 114.4, 130.4, 131.4, 131.6, 136.2, 138.1, 139.3, 151.4. LR MS (FD) obliczono dla  $C_{94}H_{142}N_4O_6$  1423.1, otrzymano 1425.1, profile izotopowe zgodne.

#### Metoda B:

Do przedmuchianej argonem kolby zawierającej porfiryne 462 (85 mg, 0.057 mmol) dodano toluen (9.5 ml) oraz roztarty w moździerzu NaOH (240 mg, 6 mmol). Reakcję prowadzono w atmosferze argonu we wrzeniu przez 20.5 h. Po ochłodzeniu mieszaninę reakcyjną odparowano do sucha. Surowy produkt oczyszczano chromatograficznie ( $SiO_2$ , heksan/ $CH_2Cl_2$  1:1), otrzymując związek 463 (65 mg, 79%).

**Bis[5,5'-10,20-bis[3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]porfiryno]butadiyn (464)**

Porfiryne 463 (350 mg, 0.25 mmol) rozpuszczono w bezwodnym toluenie (11 ml) w wysuszonym i zaargonowanym naczyniu Schlenka. Następnie dodano bezwodny THF (3.6 ml) i Et<sub>3</sub>N (3 ml, 0.022 mol). Odgazowano roztwór (3 razy próżnia/argon), po czym dodano AsPh<sub>3</sub> (109 mg, 0.36 mmol) i Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub> (73 mg, 0.071 mmol). Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej. Po 26 h mieszaninę reakcyjną przesączono przez warstwę Celitu i odparowano do sucha. Surowy produkt oczyszczano chromatograficznie (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 4:1 do 3:2). Wydzielono czysty produkt 463 (273 mg, 78%) barwy zielonej. R<sub>f</sub> = 0.36 (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/heksan 1:1); UV/vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ (ε) = 443 (275 000), 472 (195 000), 695 (49 600), 603 (46 700), 307 (30 900), 519 nm (30 400); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ -2.35 (br s, 4H, NH), 0.82 (m, 24H, CH<sub>3</sub>), 0.91 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.22-1.44 (m, 136H, CH<sub>2</sub>), 1.48-1.53 (m, 24H, CH<sub>2</sub>), 1.69 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.91 (m, 16H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.00 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.16 (m, 16H, OCH<sub>2</sub>), 4.33 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 7.49 (s, 8H), 9.06 (d, J = 4.7 Hz, 4H, β-H); 9.18 (d, J = 4.7 Hz, 4H, β-H), 9.29 (d, J = 4.4 Hz, 4H, β-H), 10.00 (d, J = 4.7 Hz, 4H, β-H), 10.19 (s, 2H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.02, 1.07, 1.09, 1.11, 1.13, 14.02, 14.05, 14.13, 22.6, 22.7, 26.2, 26.3, 29.3, 29.46, 29.47, 29.53, 29.55, 29.62, 29.68, 29.76, 29.78, 29.87, 30.6, 30.9, 31.9, 32.0; 69.4, 73.8, 82.4, 87.4, 98.1, 107.3, 114.4, 121.2, 130.5, 131.6, 132.2, 136.1, 138.2, 151.5. LR MS (FD) obliczono dla C<sub>188</sub>H<sub>282</sub>N<sub>8</sub>O<sub>12</sub> 2844.2, otrzymano 2944.2, profile izotopowe zgodne. Anal. elem. obliczono dla C<sub>188</sub>H<sub>282</sub>N<sub>8</sub>O<sub>12</sub>: C, 79.33; H, 9.99; N, 3.94, otrzymano: C, 79.43; H, 10.17; N, 4.03.

**Bis[5,5'-15-bromo-10,20-bis[3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]porfiryno]butadiyn (465)**

Porfiryne 464 rozpuszczono w CHCl<sub>3</sub> (7.3 ml), dodano NBS (100 mg, 0.56 mmol) i mieszano w r.t. przez 3 h. Następnie dodano kolejną porcję NBS (100 mg, 0.56 mmol). Mieszanie kontynuowano przez 19 h. W związku z niepełną konwersją dodano trzecią porcję czynnika bromującego (206 mg, 1.16 mmol). Po 5 h reakcję zakończono przez dodanie acetonu (10 ml). Surowy produkt oczyszczano chromatograficznie (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 7:3 do 3:2). Powtórna chromatografia pozwoliła wydzielić czysty produkt 465 (58 mg, 23%). R<sub>f</sub> = 0.51 (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/heksan 1:1); UV/vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ (ε) = 446 (168 000), 477 (94 100), 714 (34 900), 614 (27 800), 527 nm (15 000); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ -2.10 (br s, 4H, NH), 0.83 (t, J = 7.0 Hz, 24H), 0.88-0.94 (m, 12H), 1.17-1.59 (m, 160H, CH<sub>2</sub>), 1.69 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.91 (m, 16H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.00 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.14 (t, J = 6.5 Hz, 16H, OCH<sub>2</sub>), 4.33 (t, J = 6.6 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>),

7.43 (s, 8H, ArH), 8.93 (d,  $J = 4.5$  Hz, 4H,  $\beta$ -H), 9.06 (d,  $J = 4.3$  Hz, 4H,  $\beta$ -H), 9.61 (d,  $J = 4.7$  Hz, 4H,  $\beta$ -H), 9.85 (d,  $J = 4.6$  Hz, 4H,  $\beta$ -H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  14.06, 14.11, 14.14, 22.63, 22.68, 22.74, 26.2, 26.3, 29.3, 29.45, 29.47, 29.51, 29.56, 29.62, 29.69, 29.75, 29.78, 29.9, 30.2, 30.6, 31.4, 31.87, 31.91, 32.0, 69.4, 73.8, 82.7, 87.1, 98.4, 105.9, 114.4, 122.4, 136.1, 138.3, 151.4. LR MS (FD) obliczono dla  $\text{C}_{188}\text{H}_{280}\text{Br}_2\text{N}_8\text{O}_{12}$  3000.0; otrzymano 3001.3.

**Bis[5,5'-10,20-bis[3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]-15-(4-(*N,N*-dimetyloamino)fenylo)-porfiryno]butadiyn (468)**

W wysuszonym i przedmuchiwanym argonem naczyniu Schlenka umieszczono dimer **465** (25 mg, 8.3  $\mu\text{mol}$ ) i alkin **466** (35 mg, 0.24 mmol). Substraty rozpuszczono w bezwodnym toluenie (1.2 ml) i bezwodnym THF (0.5 ml). Do roztworu dodano  $\text{Et}_3\text{N}$  (0.46 ml, 3.3 mmol). Roztwór odgazowano (3 razy próżnia/argon), po czym dodano  $\text{AsPh}_3$  (32 mg, 0.10 mmol) i  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  (18 mg, 0.017 mmol). Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez 20.5 h. Postęp reakcji monitorowano za pomocą TLC. W związku z niepełną konwersją temperaturę reakcji podwyższono do 50 °C i mieszanie kontynuowano jeszcze przez 1.5 h. Następnie mieszaninę reakcyjną przesączono przez warstwę Celitu i odparowano do sucha. Surowy produkt oczyszczano chromatograficznie ( $\text{SiO}_2$ , heksan/DCM 3:2 do 1:1). Powtórna chromatografia ( $\text{SiO}_2$ , heksan/DCM 7:3 do 1:1) pozwoliła wydzielić czysty produkt **468** (7 mg, 27%) o barwie zielonej.  $R_f = 0.67$  ( $\text{SiO}_2$ , heksan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  2:3); UV/vis ( $\text{CCl}_4$ )  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 463 (252 000), 752 (79 500), 636 (75 000), 720 (70 500), 353 nm (36 300);  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -1.60 (br s, 4H, NH), 0.79-0.85 (m, 24H,  $\text{CH}_3$ ), 0.89-0.94 (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.17-1.59 (m, 160H,  $\text{CH}_2$ ), 1.69 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.91 (m, 16H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.00 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.13 (s, 12H,  $\text{NCH}_3$ ), 4.15 (t,  $J = 6.5$  Hz, 16H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.33 (t,  $J = 6.5$  Hz, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.89 (AA'BB',  $J = 8.9$  Hz, 4H, ArH), 7.44 (s, 8H, ArH), 7.91 (AA'BB',  $J = 8.8$  Hz, 4H, ArH), 8.90 (d,  $J = 4.6$  Hz, 4H,  $\beta$ -H), 9.01 (d,  $J = 4.6$  Hz, 4H,  $\beta$ -H), 9.68 (d,  $J = 4.7$  Hz, 4H,  $\beta$ -H), 9.80 (d,  $J = 4.7$  Hz, 4H,  $\beta$ -H).  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  14.06, 14.11, 14.14, 22.63, 22.68, 22.74, 26.2, 26.3, 29.3, 29., 29.48, 29.52, 29.56, 29.63, 29.69, 29.76, 29.78, 29.9, 30.2, 30.6, 31.4, 31.87, 31.92, 32.0, 34.5, 34.9, 40.3, 69.4, 73.8, 82.7, 87.4, 90.5, 98.4, 100.2, 104.4, 110.3, 112.1, 114.3, 122.4, 124.0, 124.4, 133.0, 136.2, 138.2, 151.4, 150.6. LR MS (FD) obliczono dla  $\text{C}_{208}\text{H}_{300}\text{N}_{10}\text{O}_{12}$  3130.3, otrzymano 3130.5.

**Bis[5,5'-10,20-bis[3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]-15-(4-(trifluorometylo)fenylo)porfiry]butadiyn (469)**

W wysuszonym i przedmuchanym argonem naczyniu Schlenka umieszczono dimer **465** (28 mg, 9.3  $\mu\text{mol}$ ) i alkin **467** (43  $\mu\text{l}$ , 0.26 mmol). Substraty rozpuszczono w bezwodnym toluenie (1.4 ml) i bezwodnym THF (0.4 ml). Do roztworu dodano  $\text{Et}_3\text{N}$  (0.52 ml, 3.7 mmol). Roztwór odgazowano (3 razy próżnia/argon), po czym dodano  $\text{AsPh}_3$  (32 mg, 0.10 mmol) i  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  (18 mg, 0.017 mmol). Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez 22.5 h. Postęp reakcji monitorowano za pomocą TLC. W związku z niepełną konwersją temperaturę reakcji podwyższono do 50 °C i mieszanie kontynuowano jeszcze przez 1.5 h. Następnie mieszaninę reakcyjną przesączono przez warstwę Celitu i odparowano do sucha. Surowy produkt oczyszczano chromatograficznie ( $\text{SiO}_2$ , heksan/DCM 7:3 do 1:1). Następnie zanieczyszczony produkt oczyszczano za pomocą chromatografii wykluczenia sterycznego (SEC, THF) oraz chromatografii na żelu krzemionkowym ( $\text{SiO}_2$ , heksan/0.2% EtOAc do heksan/0.9% EtOAc). Wydzielono czysty produkt **469** (23 mg, 77%) o barwie zielonej.  $R_f = 0.52$  ( $\text{SiO}_2$ , heksan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  3:2); UV/vis ( $\text{CCl}_4$ )  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 455 (320 000), 486 (93 300), 744 (73 000), 617 (58 000), 279 nm (37 400);  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -1.81 (br s, 4H, NH), 0.82 (m, 24H,  $\text{CH}_3$ ), 0.91 (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.22-1.53 (m, 160H,  $\text{CH}_2$ ), 1.69 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.91 (m, 16H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.00 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.16 (d,  $J = 6.5$  Hz, 16H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.33 (d,  $J = 6.5$  Hz, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.45 (s, 8H, ArH), 7.85 (AA'BB',  $J = 8.0$  Hz, 4H, ArH), 8.14 (AA'BB',  $J = 7.9$  Hz, 4H, ArH), 8.99 (d,  $J = 4.8$  Hz, 4H,  $\beta$ -H), 9.06 (d,  $J = 4.6$  Hz, 4H,  $\beta$ -H), 9.67 (d,  $J = 4.7$  Hz, 4H,  $\beta$ -H), 9.86 (d,  $J = 4.6$  Hz, 4H,  $\beta$ -H);  $^{13}\text{C NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  14.05, 14.14, 22.6, 22.7, 26.2, 26.3, 29.3, 29.46, 29.48, 29.52, 29.56, 29.63, 29.69, 29.76, 29.78, 29.9, 30.6, 31.9, 32.0, 69.5, 73.8, 83.0, 87.4, 94.2, 96.0, 99.6, 100.8, 114.4, 122.8, 125.1, 125.7, 125.7, 127.5, 130.3, 130.5, 131.9, 135.9, 138.3, 151.5. LR MS (FD) obliczono dla  $\text{C}_{206}\text{H}_{288}\text{F}_6\text{N}_8\text{O}_{12}$  3180.2, otrzymano 3180.6.

**Związek 470**

Porfiryne **391** (33 mg, 0.022 mmol) rozpuszczono w DCM (10 ml) i dodano TCNQ (5 mg, 0.025 mmol). Reakcję prowadzono w r.t. przez 30 dni. Następnie odpędzono rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość oczyszczano chromatograficznie ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ /toluen/aceton 55:45:2 do 35:15:2). Powtórna chromatografia ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ /0.5% aceton do  $\text{CHCl}_3$ /8.5% aceton) pozwoliła wydzielić czysty produkt **470** (8 mg, 22%) o barwie brązowej.  $R_f = 0.34$  ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ /toluen/aceton

18:2:1); UV/vis (CHCl<sub>3</sub>)  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 447 (41 200), 582 nm (6 700); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -2.38 (br s, 2H, NH), 1.26 (s, 54H, CH<sub>3</sub>), 4.71 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.80 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.91 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.92 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>), 5.00 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>), 7.13 (dd,  $J$  = 8.4 Hz, 2.4 Hz, 2H, ArH), 7.17 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2H, ArH), 7.25 (m, 2H, ArH), 7.28 (dd,  $J$  = 8.4 Hz, 2.4 Hz, 2H, ArH), 7.35 (m, 2H, ArH), 7.42 (m, 2H, ArH), 7.48 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2H, ArH), 7.54 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H, ArH), 7.85 (dd,  $J$  = 10.0 Hz, 2Hz, 1H,  $\beta$ -H), 8.11 (dd,  $J$  = 10.0 Hz, 2Hz, 1H,  $\beta$ -H), 8.14 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 1H,  $\beta$ -H), 8.44 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 1H,  $\beta$ -H), 8.81 (m, 1H,  $\beta$ -H), 8.92 (dd,  $J$  = 9.6 Hz, 4.4 Hz, 1H,  $\beta$ -H), 9.61 (d,  $J$  = 4.4 Hz, 1H,  $\beta$ -H). LR MS (FD) obliczono dla C<sub>96</sub>H<sub>92</sub>N<sub>10</sub>O<sub>22</sub> 1736.6, otrzymano 1736.6, profile izotopowe zgodne.

### Związek 472

W wysuszonym i przedmuchanym argonem naczyniu Schlenka umieszczono porfiryne **459** (100 mg, 0.068 mmol) oraz alkin **471** (35 mg, 0.27 mmol). Dodano bezwodny toluen (10.1 ml), bezwodny THF (2.7 ml), a także Et<sub>3</sub>N (3.8 ml, 27 mmol). Następnie z naczynia usunięto powietrze (3 razy cykl próżnia/argon), po czym dodano AsPh<sub>3</sub> (40 mg, 0.13 mmol) oraz Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (27 mg, 0.026 mmol). Reakcję prowadzono w r.t. przez 2 h, po czym mieszaninę reakcyjną przesączono przez warstwę Celitu, odparowano rozpuszczalnik, a surowy produkt oczyszczano chromatograficznie na żelu krzemionkowym (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1). Zebrano frakcję zawierającą czysty produkt (64 mg) oraz frakcję zawierającą zanieczyszczony produkt. Tę drugą oczyszczałam metodą chromatografii wykluczenia sterycznego (SEC, toluen), a następnie na żelu krzemionkowym (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 13:7 do 1:1), otrzymując dodatkową porcję produktu **472** (24 mg; łącznie 88 mg, 85%).  $R_f$  = 0.40 (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1); UV/vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 436 (252 000), 570 (16 300), 527 (9 200), 661 nm (7 300); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  -2.54 (s, 2H, NH), (t,  $J$  = 7.2 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>), 0.93 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.21-1.32 (m, 26H, CH<sub>2</sub>), 1.33-1.40 (m, 50H, CH<sub>2</sub>), 1.52 (m, 16H, CH<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.69 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.90 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.00 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.14 (t,  $J$  = 6.4 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.33 (t,  $J$  = 6.6 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 7.45 (s, 4H, ArH), 7.86 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2H, ArH), 8.11 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 2H, ArH), 9.06 (d,  $J$  = 4.5 Hz, 2H,  $\beta$ -H), 9.10 (d,  $J$  = 4.7 Hz, 2H,  $\beta$ -H), 9.28 (d,  $J$  = 4.5 Hz, 2H,  $\beta$ -H), 9.76 (d,  $J$  = 4.7 Hz, 2H,  $\beta$ -H), 10.18 (s, 1H, *mezo*-H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  14.1, 14.2, 22.6, 22.8, 26.2, 26.3, 29.25, 29.32, 29.37, 29.46, 29.48, 29.52, 29.63, 29.77, 29.78, 29.88, 30.6, 31.9, 32.0, 69.4, 73.8, 107.2, 107.9, 111.5, 114.4, 121.1, 118.7128.46, 128.56, 128.64,

129.0, 130.15, 130.19, 131.4, 131.9, 132.4, 132.6, 133.7, 134.5, 134.6, 136.0, 138.2, 151.5, 153.5, 191.3. LR MS (FD) obliczono dla  $C_{101}H_{145}N_5O_6$  1524.1, otrzymano 1524.2, profile izotopowe zgodne.

#### **Związek 473**

Porfiryne **472** (24.5 mg, 0.016 mmol) rozpuszczono w  $CH_2Cl_2$  (2.7 ml), dodano TCNE (10 mg, 0.078 mmol) i mieszano w r.t. przez 14 h. Następnie usunięto rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, a surowy produkt oczyszczano chromatograficznie ( $SiO_2$ , heksan/ $CH_2Cl_2$  1:1), otrzymując czysty produkt **473** (26 mg, 98%). UV/vis ( $CH_2Cl_2$ )  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 426 (75 600), 514 nm (7 900);  $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  -2.77 (s, 2H, NH), 0.82-0.91 (m, 18H,  $CH_3$ ), 1.20-1.41 (m, 72H,  $CH_2$ ), 1.52 (m, 8H,  $OCH_2CH_2CH_2$ ), 1.69 (m, 4H,  $OCH_2CH_2CH_2$ ), 1.90 (m, 8H,  $OCH_2CH_2$ ), 2.00 (m, 4H,  $OCH_2CH_2$ ), 4.11 (m, 4H,  $OCH_2$ ), 4.15 (t,  $J = 6.4$  Hz, 4H,  $OCH_2$ ), 4.32 (t,  $J = 6.6$  Hz, 4H,  $OCH_2$ ), 7.04 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H, ArH), 7.18 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H, ArH), 7.29 (d,  $J = 1.9$  Hz, 2H, ArH), 7.42 (d,  $J = 2.0$  Hz, 2H, ArH), 8.97 (d,  $J = 4.8$  Hz, 2H,  $\beta$ -H), 9.06 (d,  $J = 4.6$  Hz, 2H,  $\beta$ -H), 9.15 (d,  $J = 4.8$  Hz, 2H,  $\beta$ -H), 9.32 (d,  $J = 4.7$  Hz, 2H,  $\beta$ -H), 10.29 (s, 1H, *mezo*-H).  $^{13}C$  NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  14.07, 14.08, 14.11, 14.15, 19.7, 22.64, 22.66, 22.69, 22.75, 26.1, 26.2, 26.3, 29.32, 29.34, 29.26, 29.55, 29.59, 29.62, 29.65, 29.64, 29.76, 29.78, 29.9, 30.6, 31.4, 31.87, 31.89, 31.92, 32.00, 33.8, 37.1, 69.5, 69.6, 73.9, 92.4, 96.3, 103.9, 109.5, 111.0, 111.1, 111.2, 111.4, 114.1, 114.3, 114.5, 115.8, 116.6, 119.1, 122.9, 124.0, 124.5, 125.5, 126.8, 128.6, 132.3, 132.6, 134.2, 135.4, 136.3, 138.5, 139.3, 147.1, 151.6, 165.7, 166.0. LR MS (FD) obliczono dla  $C_{107}H_{145}N_9O_6$  1652.1, otrzymano 1652.0; profile izotopowe zgodne.

#### **Bis-porfiryna 474**

W kolbie umieszczono dimer **464** (15 mg, 5.3  $\mu$ mol) i dodano TCNE (4.4 mg, 0.034 mmol) oraz  $CH_2Cl_2$  (0.9 ml). Reakcję prowadzono w r.t., kontrolując postęp reakcji za pomocą TLC ( $SiO_2$ ,  $CH_2Cl_2$ /heksan 3:2). Z powodu niskiego stopnia konwersji po 16 h dodano kolejną porcję TCNE (4.4 mg, 0.034 mmol) i kontynuowano mieszanie w temperaturze pokojowej. Po ok. 3 d nadal w mieszaninie obecny był substrat, w związku z czym dodano trzecią porcję TCNE (4.4 mg, 0.034 mmol) i mieszano przez 21 h. Następnie usunięto rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, a surowy produkt oczyszczano chromatograficznie ( $SiO_2$ , heksan/ $CH_2Cl_2$  1:1), otrzymując czystą bis-porfiryne **474** (13 mg, 83%) o barwie brązowej. UV/vis ( $CCl_4$ )  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 421 (82 100), 335

(18 300), 509 (11 400), 734 nm (8 100);  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -2.42 (s, 2H, NH), -2.14 (s, 2H, NH), 0.80 (t,  $J = 7.3$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.82-0.91 (m, 24H,  $\text{CH}_3$ ), 0.93 (t,  $J = 7.0$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.00 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.08 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.13-1.42 (m, 136H,  $\text{CH}_2$ ), 1.43-1.53 (m, 16H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.56 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.77 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.85 (m, 16H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.07 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.02 (br s, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.73 (br s, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.84 (br s, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.14 (m, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.35 (t,  $J = 6.6$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.86 (br s, 2H, ArH), 6.93 (br s, 1H,  $\beta$ -H), 7.09 (d,  $J = 16.0$  Hz, 1H,  $\beta$ -H), 7.42 (d,  $J = 2.0$  Hz, 2H, ArH), 7.43 (d,  $J = 1.7$  Hz, 1H, ArH), 7.47 (d,  $J = 1.7$  Hz, 2H, ArH), 7.62 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1H, ArH), 7.63 (d,  $J = 4.3$  Hz, 1H,  $\beta$ -H), 7.75 (d,  $J = 16.0$  Hz, 1H,  $\beta$ -H), 8.71 (d,  $J = 4.6$  Hz, 2H,  $\beta$ -H), 9.06 (d,  $J = 4.5$  Hz, 4H,  $\beta$ -H), 9.09 (br s, 2H,  $\beta$ -H), 9.39 (d,  $J = 4.8$  Hz, 2H,  $\beta$ -H), 9.50 (d,  $J = 4.4$  Hz, 2H,  $\beta$ -H), 9.99 (s, 1H, mezo-H), 10.47 (s, 1H, mezo-H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  14.04, 14.07, 14.10, 14.16, 25.3, 26.17, 26.20, 26.22, 26.4, 28.6, 28.8, 29.0, 29.1, 29.27, 29.32, 29.34, 29.41, 29.47, 29.52, 29.56, 29.59, 29.64, 29.66, 29.68, 29.71, 29.80, 29.84, 30.0, 30.5, 30.7, 31.8, 31.87, 31.90, 31.95, 32.03, 68.5, 69.1, 69.3, 73.7, 73.8, 87.1, 92.9, 95.6, 95.7, 105.6, 108.8, 112.9, 113.3, 114.00, 114.05, 114.4, 122.5, 123.4, 125.4, 126.8, 128.4, 129.0, 130.5, 131.0, 131.8, 132.1, 132.4, 132.8, 134.2, 134.5, 134.8, 135.6, 138.1, 138.3, 143.3, 145.1, 146.2, 147.4, 148.7, 151.1, 151.4, 151.5, 166.2, 188.9. LR MS (FD) obliczono dla  $\text{C}_{194}\text{H}_{282}\text{N}_{12}\text{O}_{12}$  2972.2, otrzymano 2972.3; profile izotopowe zgodne. Anal. elem. obliczono dla  $\text{C}_{194}\text{H}_{282}\text{N}_{12}\text{O}_{12}$ , 78.34; H, 9.56; N, 5.65, otrzymano: C, 78.32; H, 9.45, N, 5.40.

**5-Bromo-10,20-bis[3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]-15-[bis(2-(2-(2-metoksyetoksy)etoksy)etylo)amino]porfiryna (478)**

Do porfiryny **434** (103 mg, 0.066 mmol) znajdującej się w wysuszonej i zaargonowanej kolbie okrągłodennej dodano aminę **477** (50 mg, 0.162 mmol), prekatalizator - chlorek (XPhos)[2-(2-aminoetylo)fenylo]palladu(II) (5 mg, 6.8  $\mu\text{mol}$ ), bezwodny THF (1.1 ml) i LiHMDS (1 M w toluenie, 0.32 ml, 0.32 mmol). Mieszaninę reakcyjną mieszano w r.t. przez 1 h. Postęp reakcji monitorowano za pomocą TLC ( $\text{SiO}_2$ , EtOAc/heksan 4:1). Z powodu niskiej konwersji dodano kolejną porcję LiHMDS (1 M w toluenie; 0.32 ml, 0.32 mmol) i mieszanie kontynuowano przez 20 h. Następnie mieszaninę reakcyjną wylano do wodnego roztworu  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Warstwę wodną ekstrahowano  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Połączone ekstrakty organiczne suszono nad bezwodnym  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , odsączono od środka suszającego i usunięto rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Surowy produkt oczyszczano



chromatograficznie na żelu krzemionkowym (SiO<sub>2</sub>, heksan/EtOAc 4:1), a następnie metodą chromatografii wykluczenia sterycznego (SEC, toluen), otrzymując czystą porfiryne **478** (30 mg, 25%) w postaci brązowego gęstego oleju. Zaniechano wydzielenia śladowych ilości diaminoporfiryny **482**. UV/vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ (ε) = 427 (149 000), 523 (8 600), 582 (6 300), 674 nm (2 600); <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ -2.62 (s, 2H), 0.81-0.96 (m, 18H, CH<sub>3</sub>), 1.17-1.76 (m, 84H, CH<sub>2</sub>), 1.82-2.02 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.23 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.33-3.38 (m, 4H), 3.45-3.54 (m, 12H), 3.81 (t, *J* = 5.9 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.11 (t, *J* = 6.3 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.30 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.59 (t, *J* = 5.9 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 7.38 (s, 4H, ArH), 8.83 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H, β-H), 8.92 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H, β-H), 9.49 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H, β-H), 9.55 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H, β-H). HR MS (FD) obliczono dla C<sub>106</sub>H<sub>170</sub>BrN<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 1784,20, otrzymano 1784.3; profile izotopowe zgodne.

### **Bis-porfiryne 480**

W wysuszonym i przedmuchiwanym argonem naczyniu Schlenka, zawierającym porfiryne **478** (20 mg, 0.011 mmol), umieszczono diketopirolopirol **479** (3 mg, 4.8 μmol). Substraty rozpuszczono w bezwodnym THF (1.6 ml) i dodano Et<sub>3</sub>N (0.8 ml, 5.7 mmol). Następnie z naczynia usunięto powietrze (3 razy cykl próżnia/argon), po czym dodano AsPh<sub>3</sub> (24 mg, 0.078 mmol) oraz Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (14 mg, 0.014 mmol). Reakcję prowadzono w r.t., monitorując postęp reakcji za pomocą TLC (SiO<sub>2</sub>, heksan/EtOAc 4:3). Po 5 d mieszaninę reakcyjną przesączono przez warstwę Celitu, odparowano rozpuszczalnik, a surowy produkt oczyszczano chromatograficznie na żelu krzemionkowym (SiO<sub>2</sub>, heksan/EtOAc 4:1 do 13:7). Zebrałam produkt **480**, zawierający inny zielony związek o większej polarności, który usunęłam metodą chromatografii wykluczenia sterycznego (SEC, toluen), otrzymując czysty dimer **480** (6.5 mg, 34%) barwy zielonej. *R<sub>f</sub>* = 0.36 (SiO<sub>2</sub>, heksan/EtOAc 1:1); UV/vis (CCl<sub>4</sub>) λ (ε) = 440 (303 000), 605 (67 700), 520 (61 300), 681 (32 700); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ -2.03 (s, 4H, NH), 0.85 (t, *J* = 7.1 Hz, 24H, CH<sub>3</sub>), 0.93 (t, *J* = 7.0 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.20-1.42 (m, 144H, CH<sub>2</sub>), 1.52 (m, 16H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.69 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.890 (m, 16H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.00 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.24 (s, 12H, OCH<sub>3</sub>), 3.37 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3.38 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.50 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3.55 (m, 16H, OCH<sub>2</sub>), 3.59 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.69 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 3.84 (t, *J* = 6.0 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3.92 (t, *J* = 5.5 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.14 (m, 20H, OCH<sub>2</sub>), 4.32 (t, *J* = 6.5 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.63 (t, *J* = 5.6 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 7.41 (s, 8H, ArH), 8.17 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H, ArH), 8.32 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, ArH), 8.78 (d, *J* = 4.5 Hz, 4H, β-H), 8.96 (m, 4H, β-H), 9.45 (d, *J* = 3.8 Hz, 4H, β-H), 9.63 (d, *J* = 4.6 Hz, 4H, β-H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz,

CDCl<sub>3</sub>): δ 14.1, 22.7, 22.8, 26.2, 26.3, 29.3, 29.49, 29.57, 29.65, 29.69, 29.78, 29.88, 30.3, 30.6, 31.9, 32.0, 58.90, 58.91, 59.1, 61.1, 69.1, 69.4, 70.3, 70.5, 70.64, 70.69, 70.73, 71.8, 72.0, 73.8, 95.4, 96.2, 97.6, 110.3, 113.7, 114.3, 121.2, 124.8, 127.1, 127.6, 129.8, 131.75, 131.81, 136.6, 138.1, 148.5, 151.4, 163.1. HR MS (ESI) obliczono dla C<sub>248</sub>H<sub>382</sub>N<sub>12</sub>O<sub>32</sub> [M+4H]<sup>4+</sup> 1010.2158, otrzymano 1010.2154; profile izotopowe zgodne.

**5,15-Bis[3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]-10-[bis(2-(2-(2-metoksyetoksy)etoksy)etylo)-amino]porfiryna (481)**

Produkt powstały w wyniku dehalogenowania związku **478** wydzielano z mieszaniny związków **481** i **478** metodą chromatografii na żelu krzemionkowym (SiO<sub>2</sub>, heksan/EtOAc 4:1) oraz za pomocą wielokrotnej chromatografii wykluczenia sterycznego (SEC, toluen). R<sub>f</sub> = 0.51 (SiO<sub>2</sub>, heksan/EtOAc 7:3); UV/vis (CHCl<sub>3</sub>) λ (ε) = 419 (193 000), 516 (14 200), 659 nm (3 600); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -2.89 (s, 2H), 0.85 (t, J = 6.9 Hz, 12H), 0.93 (t, J = 6.9 Hz, 6H), 1.21-1.41 (m, 68H), 1.48-1.55 (m, J = 14.8, 7.1 Hz, 12H), 1.69 (m, 4H), 1.90 (m, 8H), 2.00 (m, 4H), 3.24 (s, 6H), 3.34-3.38 (m, J = 5.6, 3.8 Hz, 4H), 3.48-3.51 (m, 4H), 3.55 (m, 8H), 3.84 (t, J = 6.0 Hz, 4H), 4.13 (t, J = 6.5 Hz, 8H), 4.32 (t, J = 6.6 Hz, 4H), 4.63 (t, J = 5.9 Hz, 4H), 7.44 (s, 4H), 8.95 (d, J = 4.8 Hz, 2H), 9.04 (d, J = 4.6 Hz, 2H), 9.23 (d, J = 4.6 Hz, 2H), 9.61 (d, J = 4.7 Hz, 2H), 10.05 (s, 1H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 14.08, 14.11, 14.2, 22.66, 22.69, 22.8, 25.9, 26.2, 26.4, 28.7, 29.0, 29.2, 29.3, 29.5, 29.6, 29.65, 29.69, 29.78, 29.79, 29.9, 30.2, 30.3, 30.6, 31.0, 31.4, 31.89, 31.92, 32.0, 34.3, 36.5, 58.9, 61.5, 64.6, 69.4, 70.3, 70.5, 70.6, 70.8, 71.8, 73.8, 104.1, 114.4, 119.3, 124.8, 129.5, 130.9, 136.8, 138.0, 151.1, 151.3, 151.4. HR MS (ESI) obliczono dla C<sub>106</sub>H<sub>172</sub>N<sub>5</sub>O<sub>12</sub> [M+H]<sup>+</sup> 1707.3003, otrzymano 1707.3043; profile izotopowe zgodne.

**5,15-Bis[3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]-10,20-bis[bis(2-(2-(2-metoksyetoksy)etoksy)-etylo)amino]porfiryna (482)**

W wysuszonym i zaargonowanym naczyniu Schlenka umieszczono porfiryne **434** (175 mg, 0.112 mmol). Z naczynia usunięto powietrze (3 razy cykl próżnia/argon), po czym dodano bezwodny THF (2.1 ml), aminę **477** (95 mg, 0.307 mmol), prekatalizator chlorek (XPhos)[2-(2-aminoetylo)fenylo]palladu(II) (10 mg, 0.014 mmol) oraz LiHMDS (1 M w toluenie; 0.54 ml, 0.54 mmol). Mieszaninę reakcyjną mieszano w r.t. przez 19 h. Z powodu niskiej konwersji dodano kolejną porcję LiHMDS (0.50 ml, 0.50 mmol) i reakcję kontynuowano przez 24 h. Następnie mieszaninę reakcyjną rozcieńczono

chlorkiem metylenu i przemyto wodnym roztworem  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Warstwę wodną ekstrahowano  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Połączone ekstrakty organiczne suszono nad bezwodnym  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , odsączono od środka suszającego i usunięto rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Surowy produkt oczyszczano chromatograficznie na żelu krzemionkowym ( $\text{SiO}_2$ , heksan/ $\text{EtOAc}$  4:1 do 1:1), a następnie metodą chromatografii wykluczenia sterycznego (SEC, THF), otrzymując czysty produkt **482** (68 mg, 30%) w postaci brązowego oleju.  $R_f = 0.53$  ( $\text{SiO}_2$ , heksan/ $\text{EtOAc}$  11:9); UV/vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 427 (174 000), 523 (10 000), 587 (9 000), 675 nm (4 100);  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -2.62 (s, 2H), 0.86 (t,  $J = 6.9$  Hz, 12H), 0.93 (t,  $J = 7.1$  Hz, 6H), 1.22-1.47 (m, 68H), 1.52 (m, 12H), 1.69 (m, 4H), 1.89 (m, 8H), 1.99 (m, 4H), 3.25 (s, 12H), 3.37-3.41 (m, 8H), 3.49-3.59 (m, 24H), 3.81 (t,  $J = 6.0$  Hz, 8H), 4.12 (t,  $J = 6.4$  Hz, 8H), 4.31 (t,  $J = 6.5$  Hz, 4H), 4.55 (t,  $J = 5.9$  Hz, 8H), 7.41 (s, 4H), 8.83 (d,  $J = 4.5$  Hz, 4H), 9.47 (d,  $J = 4.0$  Hz, 4H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  11.0, 14.0, 14.1, 14.2, 22.7, 22.8, 23.0, 23.8, 26.2, 26.4, 28.9, 29.3, 29.49, 29.51, 29.6, 29.7, 29.8, 29.9, 30.4, 30.6, 31.9, 32.0, 38.7, 58.9, 61.2, 68.2, 69.4, 70.3, 70.5, 70.6, 70.8, 71.8, 73.8, 114.3, 119.4, 128.4, 128.8, 130.9, 132.5, 137.2, 137.9, 151.2, 167.7. HR MS (ESI) obliczono dla  $\text{C}_{120}\text{H}_{202}\text{N}_6\text{O}_{18}$   $[\text{M}+2\text{H}]^{2+}$  1007.7532, otrzymano 1007.7524; profile izotopowe zgodne. Anal. elem. obliczono dla  $\text{C}_{120}\text{H}_{200}\text{N}_6\text{O}_{18}$ : C, 71.53; H, 10.00; N, 4.17, otrzymano: C, 71.58; H, 10.21; N, 4.03.

**[5,15-Dibromo-10,20-bis[3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]porfirinato]nikiel(II) (483)**

Porfiryne **434** (525 mg, 0.34 mmol) rozpuszczono w toluenie (188 ml) i dodano  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  (1.73 g, 6.73 mmol). Mieszaninę ogrzewano w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 17 h. Następnie usunięto rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość oczyszczano chromatograficznie na żelu krzemionkowym ( $\text{SiO}_2$ , heksan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1:1) oraz metodą wykluczenia sterycznego (SEC, toluen), otrzymując czystą porfiryne **483** (518 mg, 95%) w postaci czerwonego oleju, który stopniowo się zestala.  $R_f = 0.68$  ( $\text{SiO}_2$ , heksan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  3:2); UV/vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 422 (206 000), 535 nm (18 100);  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.85 (t,  $J = 7.1$  Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 0.91 (t,  $J = 7.1$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.20-1.42 (m, 72H,  $\text{CH}_2$ ), 1.47 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.63 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.85 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.93 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.04 (t,  $J = 6.4$  Hz, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.24 (t,  $J = 6.6$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.15 (s, 4H, ArH), 8.82 (d,  $J = 5.1$  Hz, 4H,  $\beta$ -H), 9.44 (d,  $J = 4.9$  Hz, 4H,  $\beta$ -H).  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  14.08, 14.14, 22.6, 22.7, 26.1, 26.3, 29.32, 29.44, 29.56, 29.61, 29.72, 29.76, 29.84, 30.6, 31.9, 32.0, 69.3, 73.7, 102.8, 113.4, 120.1, 133.4, 133.8, 134.9, 138.2, 142.8, 143.3, 151.5. HR MS (FD)

obliczono dla  $C_{92}H_{138}Br_2N_4O_6Ni$  1610.8337, otrzymano 1610.8309; profile izotopowe zgodne. Anal. elem. obliczono dla  $C_{92}H_{138}Br_2N_4O_6Ni$ , 68.44; H, 8.61; N, 3.47, otrzymano: C, 68.44; H, 8.67, N, 3.39. HR MS (FD) obliczono dla  $C_{92}H_{138}Br_2N_4NiO_6$  1610.8337, otrzymano 1610.8309; profile izotopowe zgodne. Anal. elem. obliczono dla  $C_{92}H_{138}Br_2N_4NiO_6$ : C, 68.44; H, 8.61; N, 3.47, otrzymano: C, 68.44; H, 8.67; N, 3.39.

**[5-Bromo-10,20-bis[3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]-15-(2-naftyloamino)porfirinato]-nikiel(II) (485)**

Porfiryne **483** (102 mg, 0.063 mmol) i aminę **484** (180 mg, 1.26 mmol) umieszczono w naczyniu Schlenka. Naczynie zaargonowano i dodano NaOt-Bu (142 mg, 1.48 mmol), eter 18-korona-6 (1 mg, 3.8  $\mu$ mol), Pd(OAc)<sub>2</sub> (1 mg, 4.5  $\mu$ mol) oraz *rac*-BINAP (7.9 mg, 0.013 mmol). Następnie z naczynia usunięto powietrze (3 razy cykl próżnia/argon) i dodano bezwodny THF (9.5 ml). Reakcję prowadzono w temperaturze 68 °C przez 1.5 h. Następnie mieszaninę reakcyjną przesączono przez Celit, odpędzono rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość oczyszczano chromatograficznie (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1). Zebrano produkt **485** zanieczyszczony związkiem o niebieskiej fluorescencji. Chromatografia wykluczenia sterycznego pozwoliła wydzielić czystą porfiryne **485** (91 mg, 86%) w postaci brązowego gęstego oleju. UV/vis (CCl<sub>4</sub>)  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 430 (120 000), 540 (13 900), 796 nm (150); <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.84 (m, 18H, CH<sub>3</sub>), 1.20-1.50 (m, 72H, CH<sub>2</sub>), 1.60 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.88 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.02 (t, *J* = 6.4 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.22 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 6.87 (m, 1H, ArH), 7.16 (s, 4H, ArH), 7.18 (m, 1H, ArH), 7.24 (m, 2H, ArH), 7.53 (s, 1H, ArH), 7.69 (m, 2H, ArH), 8.72 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H,  $\beta$ -H), 8.82 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H,  $\beta$ -H), 9.17 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H,  $\beta$ -H), 9.43 (d, *J* = 5.0 Hz,  $\beta$ -H). LR MS (FD) obliczono dla  $C_{102}H_{146}N_5O_6BrNi$  1674.0, otrzymano 1674.1; profile izotopowe zgodne. Anal. elem. obliczono dla  $C_{102}H_{146}N_5O_6BrNi$ : C, 73.06; H, 8.78; N, 4.18, otrzymano: C, 73.12; H, 8.66, N, 3.91.

**[5,15-bis[3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]-10-[(4-metoksyfenylo)etynylo]-20-(2-naftyloamino)porfirinato]nikiel(II) (488)**

W wysuszonym i przedmuchiwanym argonem naczyniu Schlenka umieszczono alkin **486** (21 mg, 0.16 mmol). Porfiryne **485** (60 mg, 0.036 mmol), umieszczoną w wysuszonej i przedmuchiwanej argonem kolbie, rozpuszczono w bezwodnym toluenie (5 ml) i przeniesiono ilościowo do naczynia Schlenka. Do roztworu dodano bezwodny THF (1.5

ml) oraz Et<sub>3</sub>N (2 ml, 14 mmol), po czym z naczynia usunięto powietrze (3 razy cykl próżnia/argon). Następnie dodano AsPh<sub>3</sub> (32 mg, 0.104 mmol) oraz Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (18 mg, 0.017 mmol) i mieszano w r.t. przez 15 h. Postęp reakcji monitorowano za pomocą TLC (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1). Po 15 h stwierdzono częściowo konwersję, w związku z czym dodano kolejną porcję Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (18 mg, 0.017 mmol). Reakcję kontynuowano w r.t. przez 24 h. Po upływie tego czasu, z powodu obecności znacznej ilości substratu, temperaturę reakcji podwyższono do 60 °C i w tej temperaturze ogrzewano mieszaninę przez ok. 27 h. Następnie mieszaninę reakcyjną przesączono przez warstwę Celitu, rozpuszczalnik usunięto pod zmniejszonym ciśnieniem, a surowy produkt oczyszczano chromatograficznie (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1). Zebrano frakcję zawierającą czysty produkt (40 mg) oraz frakcję zawierającą zanieczyszczony produkt, którą poddano kolejnej chromatografii (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 7:3 do 1:1), wydzielając czysty produkt **488** (14 mg; łącznie 54 mg, 87%). UV/vis (CCl<sub>4</sub>): λ (ε) = 446 (172 000), 553 (15 100), 594 nm (14 500); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 0.84 (t, J = 7.0 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>), 0.91 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.21-1.37 (m, 72H, CH<sub>2</sub>), 1.46 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.61 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.81 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.91 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.92 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.02 (t, J = 6.3 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.21 (t, J = 6.6 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 6.78 (d, J = 1.7 Hz, ArH), 7.09 (d, J = 8.6 Hz, 2H, ArH), 7.19 (s, 4H, ArH), 7.22 (m, 2H, ArH), 7.34 (s, 1H, ArH), 7.51 (br s, 1H, ArH), 7.69 (m, 2H, ArH), 7.90 (d, J = 8.6 Hz, 2H, ArH), 8.69 (d, J = 4.8 Hz, 2H, β-H), 8.86 (d, J = 4.8 Hz, 2H, β-H), 9.10 (d, J = 4.8 Hz, 2H, β-H), 9.54 (d, J = 4.8 Hz, 2H, β-H). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 14.2, 14.3, 23.0, 23.1, 26.5, 26.7, 29.7, 29.81, 29.86, 29.95, 30.00, 30.08, 30.11, 30.15, 30.23, 30.3, 30.9, 31.5, 32.3, 32.4, 55.8, 69.6, 74.0, 89.0, 97.6, 100.0, 109.3, 113.4, 114.7, 116.0, 118.2, 118.9, 120.6, 123.2, 126.4, 126.7, 127.9, 128.8, 129.0, 129.3, 129.4, 131.4, 132.8, 133.4, 133.5, 134.0, 135.1, 135.6, 138.3, 142.8, 143.3, 143.4, 149.5, 151.9, 160.6. LR MS (FD) obliczono dla C<sub>111</sub>H<sub>153</sub>N<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Ni 1726.1, otrzymano 1725.9; profile izotopowe zgodne.

**[5,15-bis[3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]-10-[[4-(trifluorometylo)fenylo]etynylo]-20-(2-naftyloamino)porfirynato]nikiel(II) (489)**

W wysuszonym i przedmuchanym argonem naczyniu Schlenka umieszczono porfiryne **485** (60 mg, 0.036 mmol), alkin **467** (26 μl, 0.16 mmol), CuI (10 mg, 0.053 mmol) oraz toluen (5 ml), THF (1.5 ml), a także Et<sub>3</sub>N (2 ml, 14 mmol). Z naczynia usunięto powietrze (3 razy cykl próżnia/argon), po czym dodano (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub> (10 mg, 0.014 mmol). Reakcję prowadzono w r.t. przez 41 h. Następnie mieszaninę reakcyjną

przesączone przez warstwę Celitu, rozpuszczalnik usunięto pod zmniejszonym ciśnieniem a surowy produkt oczyszczano chromatograficznie (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 13:7). Powtórna chromatografia (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 13:7) pozwoliła wydzielić czysty produkt **489** (5.2 mg, 8%) w postaci zielonego osadu. UV/vis (CCl<sub>4</sub>) λ (ε) = 449 (84 100), 601 (9 900), 554 nm (8 900); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 0.72 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.78 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.04-1.38 (m, 72H, CH<sub>2</sub>), 1.43 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.62 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.71 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.83 (br s, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3.99 (br s, 4H, OCH<sub>2</sub>), 6.77 (d, *J* = 9.1 Hz, 1H, ArH), 7.03 (s, 4H, ArH), 7.39 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H, ArH), 7.56 (m, 2H, ArH), 7.74 (m, 3H, ArH), 7.81 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, ArH), 8.01 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, ArH), 8.04 (s, 1H, ArH), 8.46 (br s, 2H, β-H), 8.77 (d, *J* = 4.9 Hz, 2H, β-H), 9.10 (br s, 2H, β-H), 9.44 (d, *J* = 4.9 Hz, β-H). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 14.0, 14.1, 19.7, 22.62, 22.66, 22.69, 22.71, 24.5, 26.1, 26.2, 27.1, 28.0, 29.28, 29.36, 29.39, 29.52, 29.56, 29.66, 29.69, 29.77, 30.0, 30.2, 30.5, 30.9, 31.4, 31.8, 31.9, 32.8, 34.5, 34.9, 37.1, 37.40, 37.45, 37.50, 69.2, 73.6, 113.4, 119.1, 120.5, 124.0, 124.5, 125.6, 131.7, 135.0, 138.1, 138.45, 138.52, 142.6, 145.4, 147.1, 147.6, 147.7, 151.4.

#### Związek 492 (czerwony)

W wysuszonym i przedmuchiwanym argonem naczyniu Schlenka umieszczono aminę **484** (2.730 mg, 19 mmol), NaOt-Bu (2.45 g, 25 mmol), eter 18-korona-6 (30 mg, 0.11 mmol), Pd(OAc)<sub>2</sub> (15 mg, 0.067 mmol) oraz *rac*-BINAP (120 mg, 0.19 mmol). Porfiryne **483** (1.547 g, 0.96 mmol) znajdującą się w zaargonowanej kolbie rozpuszczono w THF i ilościowo przeniesiono do naczynia Schlenka (łączna objętość THF: 144 ml). Reakcję prowadzono w temperaturze 45-70 °C przez 6 h. Następnie mieszaninę reakcyjną przesączone przez Celit, popłukując chlorkiem metylenu, po czym odpędzono rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem i kolbę umieszczono w zamrażalniku. Płytkę TLC bezpośrednio po reakcji wskazywała na dużą ilość produktu **485**. Po 5 d produkt ten przekształcił się w czerwony związek **492** (główny produkt) oraz inne związki, zarówno o większej, jak i o mniejszej polarności. Mieszaninę rozdzielano metodą chromatografii na żelu krzemionkowym (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 9:11 do 2:3), zbierając frakcję zawierającą zanieczyszczony związek czerwony, drugą frakcję zawierającą czysty produkt **492** (307 mg) oraz frakcję trzecią zawierającą produkt **485**. Chromatografia wykluczenia sterycznego (SEC, toluen) pierwszej frakcji pozwoliła wydzielić dodatkową porcję produktu **492** (39 mg, całkowita wydajność, 22%, przy założeniu, że związek **492** jest izomerem związku **485**). Frakcję trzecią, zawierającą

produkt **485**, oczyszczano dwukrotnie na żelu krzemionkowym ( $\text{SiO}_2$ , heksan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  7:3 i  $\text{SiO}_2$ , heksan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  13:7 do 1:1), wydzielając produkt **485**, obok niezidentyfikowanego związku o większej polarności. Produkt **485** doczyszczono za pomocą chromatografii SEC (toluen), otrzymując czysty związek (99 mg, 6%). UV/vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 419 (153 000), 539 nm (17 700);  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  0.85 (t,  $J = 7.3$  Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 0.92 (t,  $J = 7.0$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.21-1.45 (m, 72H,  $\text{CH}_2$ ), 1.49 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.63 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.85 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.92 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.06 (t,  $J = 6.7$  Hz, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.23 (t,  $J = 6.7$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.36 (d,  $J = 9.2$  Hz, 1H,  $\text{ArH}_{\text{naf}}$ ), 7.27 (s, 4H,  $\text{ArH}_{\text{fen}}$ ), 7.28 (s, 1H,  $\text{ArH}_{\text{naf}}$ ), 7.34 (ddd,  $J = 9.2$  Hz, 6.1 Hz, 1.2 Hz, 1H,  $\text{ArH}_{\text{naf}}$ ), 7.62 (dm, 1H,  $\text{ArH}_{\text{naf}}$ ), 7.65 (dd,  $J = 7.0$  Hz, 1.2 Hz, 1H,  $\text{ArH}_{\text{naf}}$ ), 8.32 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H,  $\text{ArH}_{\text{naf}}$ ), 8.93 (d,  $J = 4.9$  Hz, 2H,  $\beta\text{-H}$ ), 9.00 (d,  $J = 4.9$  Hz, 2H,  $\beta\text{-H}$ ), 9.16 (d,  $J = 4.6$  Hz, 2H,  $\beta\text{-H}$ ), 9.31 (d,  $J = 4.9$  Hz, 2H,  $\beta\text{-H}$ ), 9.87 (s, 1H). LR MS (FD) obliczono dla  $\text{C}_{102}\text{H}_{146}\text{BrN}_5\text{O}_6\text{Ni}$  1674.0, otrzymano 1674.1; profile izotopowe zgodne. Anal. elem. obliczono dla  $\text{C}_{102}\text{H}_{146}\text{BrN}_5\text{O}_6\text{Ni}$ , 73.06; H, 8.78; N, 4.18, otrzymano: C, 73.04; H, 8.63, N, 4.09.

### Związek 493 (zielony)

Związek **492** (24 mg, 0.014 mmol) umieszczono w wysuszonej i przedmuchanej argonem kolbie i dodano  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (6 ml). W wysuszonej i zaargonowanej fiolce umieszczono  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (53 mg, 0.15 mmol) i dodano  $\text{MeNO}_2$  (3 ml, 0.056 mmol) (część  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  nie rozpuściła się). Następnie tak przygotowany roztwór (2 ml) wkroplono do kolby zawierającej porfiryne. Po 15 min rozpuszczalnik usunięto pod zmniejszonym ciśnieniem, a surowy produkt oczyszczano chromatograficznie ( $\text{SiO}_2$ , heksan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  7:3), wydzielając czysty związek **493** (14 mg) o barwie zielonej.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  0.85 (t,  $J = 7.0$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.87 (t,  $J = 7.0$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.93 (t,  $J = 7.0$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.20-1.44 (m, 72H,  $\text{CH}_2$ ), 1.50 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.62 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.67 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.87 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.96 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.07 (t,  $J = 6.4$  Hz, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.10 (t,  $J = 6.4$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.20 (t,  $J = 6.8$  Hz, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.28 (t,  $J = 6.8$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.18 (s, 2H,  $\text{ArH}$ ), 7.30 (s, 2H,  $\text{ArH}$ ), 7.77 (t,  $J = 7.4$  Hz, 1H,  $\text{ArH}_{\text{naf}}$ ), 7.96 (tm,  $J = 7.6$  Hz, 1H,  $\text{ArH}_{\text{naf}}$ ), 8.19 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H,  $\text{ArH}_{\text{naf}}$ ), 8.27 (s, 2H,  $\text{ArH}_{\text{naf}}$ ), 8.65 (d,  $J = 5.0$  Hz, 1H,  $\beta\text{-H}$ ), 8.66 (d,  $J = 4.8$  Hz, 1H,  $\beta\text{-H}$ ), 8.76 (d,  $J = 5.0$  Hz, 1H,  $\beta\text{-H}$ ), 9.14 (d,  $J = 5.0$  Hz, 1H,  $\beta\text{-H}$ ), 9.20 (d,  $J = 5.0$  Hz, 1H,  $\beta\text{-H}$ ), 9.30 (d,  $J = 4.8$  Hz, 1H,  $\beta\text{-H}$ ), 9.55 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H,  $\text{ArH}_{\text{naf}}$ ), 9.57 (s, 1H,  $\beta\text{-H}$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  13.80, 13.82, 13.88, 22.61, 22.63, 22.72, 26.13, 26.26,

26.32, 29.27, 29.31, 29.38, 29.42, 29.47, 29.52, 29.55, 29.60, 29.69, 29.73, 29.81, 29.85, 30.5, 30.6, 31.8, 31.9, 32.0, 69.2, 73.6, 94.7, 112.6, 112.7, 115.0, 115.4, 117.7, 118.1, 118.2, 121.2, 123.2, 125.0, 125.4, 126.8, 128.0, 128.7, 129.6, 129.8, 130.2, 130.6, 130.8, 132.5, 133.5, 133.6, 133.7, 133.9, 134.2, 134.3, 135.0, 135.5, 137.9, 138.4, 140.1, 142.1, 143.5, 143.6, 144.1, 151.7, 152.1.

#### **5,15-Bis[3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]-10,20-bis(4-*tert*-butylofenoksy)porfiryna (496)**

W wysuszonym i przedmuchanym naczyniu Schlenka (3 razy cykl próżnia/argon) umieszczono Pd(OAc)<sub>2</sub> (4.1 mg, 0.018 mmol), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (62 mg, 0.19 mmol) i Xantphos (22 mg, 0.038 mmol). Naczynie ponownie odgazowano i przedmuchano argonem. Do wysuszonej i przedmuchanej argonem fiolki zawierającej porfirynę **483** (183 mg, 0.11 mmol) dodano porcjami toluen (sumarycznie 7.4 ml) i roztwór porcjami przeniesiono do naczynia Schlenka. Następnie do przedmuchanej argonem fiolki zawierającej fenol **495** (151 mg, 1.005 mmol) dodano porcjami toluen (sumarycznie 4.9 ml) i roztwór fenolu **495** porcjami przeniesiono również do naczynia Schlenka. Reakcję prowadzono w temperaturze 100 °C. Po 19.5 h mieszaninę reakcyjną przesączono przez Celit. Surowy produkt oczyszczano chromatograficznie na żelu krzemionkowym (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 4:1 do 7:3), a następnie metodą chromatografii wykluczenia sterycznego (SEC, toluen). Otrzymano czysty produkt **496** (144 mg, 72%) barwy czerwonej.  $R_f = 0.42$  (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 3:2); UV/vis (CCl<sub>4</sub>)  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 421 (215 000), 530 (16 700), 296 nm (15 400); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  0.85 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 0.91 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.23-1.42 i 1.25 (nakładający się m, 80H, OCH<sub>2</sub> i s, 18H, CH<sub>3</sub>), 1.63 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.83 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.93 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.03 (t,  $J = 6.5$  Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.23 (t,  $J = 6.6$  Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 6.81 (AA'BB',  $J = 9.1$  Hz, 4H, ArH), 7.20 i 7.21 (nakładający się s, 4H, ArH i AA'BB',  $J = 9.1$  Hz, 4H, ArH), 8.81 (d,  $J = 4.9$  Hz, 4H,  $\beta$ -H), 9.20 (d,  $J = 4.9$  Hz, 4H,  $\beta$ -H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  14.07, 14.13, 22.6, 22.7, 26.1, 26.3, 29.3, 29.42, 29.45, 29.54, 29.6, 29.72, 29.75, 29.8, 30.5, 31.4, 31.9, 32.0, 34.1, 69.3, 73.7, 113.3, 115.7, 119.6, 126.3, 128.1, 131.8, 132.7, 135.5, 138.0, 140.0, 142.7, 144.4, 151.4, 162.1; LR MS (FD) obliczono dla C<sub>112</sub>H<sub>164</sub>N<sub>4</sub>NiO<sub>8</sub> 1751.2, otrzymano 1751.1; profile izotopowe zgodne. Anal. elem. obliczono dla C<sub>112</sub>H<sub>164</sub>N<sub>4</sub>NiO<sub>8</sub>: C, 76.73; H, 9.43; N, 3.20, otrzymano: C, 76.63; H, 9.40; N, 3.33.



**5,15-Bis[3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]-10-(4-*tert*-butylofenoksy)porfiryne (497)**

Porfiryne **483** (30 mg, 0.019 mmol) umieszczono w naczyniu Schlenka. Dodano fenol **495** (24 mg, 0.16 mmol),  $K_2CO_3$  (22 mg, 0.16 mmol) i  $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$  (2 mg, 0.008 mmol). Z naczynia usunięto powietrze (3 razy cykl próżnia/argon) i dodano bezwodny DMF (2.6 ml). Aby rozpuścić substrat, dodano jeszcze toluen (1 ml) i mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 100 °C przez 2 h. Następnie mieszaninę przesączono przez krótką warstwę  $SiO_2$ , rozcieńczono toluenem i przemyto dwukrotnie wodą. Warstwę organiczną suszono nad bezwodnym  $Na_2SO_4$ , odsączono od środka suszącego i odpędzono rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość oczyszczano chromatograficznie ( $SiO_2$ , heksan/ $CH_2Cl_2$  4:1), wydzielając czysty produkt **497** (20 mg, 65%).  $R_f = 0.43$  ( $SiO_2$ , heksan/ $CH_2Cl_2$  3:2); UV/vis ( $CCl_4$ )  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 422 (171 000), 533 (13 700), 298 nm (12 400);  $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  0.80-0.96 (m, 18H,  $CH_3$ ), 1.16-1.53 (m, 89H,  $CH_2$  i  $CH_3$ ), 1.64 (m, 4H,  $OCH_2CH_2CH_2$ ), 1.85 (m, 8H,  $OCH_2CH_2$ ), 1.94 (m, 4H,  $OCH_2CH_2$ ), 4.05 (t,  $J = 6.5$  Hz, 8H,  $OCH_2$ ), 4.24 (t,  $J = 6.6$  Hz, 4H,  $OCH_2$ ), 6.77 (AA'BB',  $J = 9.1$  Hz, 2H, ArH), 7.18 i 7.19 (nakładające się s, 4H, ArH i AA'BB',  $J = 9.1$  Hz, 2H, ArH), 8.79 (d,  $J = 4.9$  Hz, 2H,  $\beta$ -H), 8.87 (d,  $J = 5.0$  Hz, 2H,  $\beta$ -H), 9.18 (d,  $J = 4.9$  Hz, 2H,  $\beta$ -H), 9.48 (d,  $J = 5.0$  Hz, 2H,  $\beta$ -H);  $^{13}C$  NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  14.08, 14.11, 14.14, 22.65, 22.69, 22.74, 26.1, 26.3, 29.31, 29.36, 29.42, 29.45, 29.46, 29.55, 29.61, 29.65, 29.70, 29.72, 29.75, 29.84, 30.6, 31.4, 31.88, 31.92, 32.0, 34.1, 69.3, 73.7, 101.9, 113.4, 115.8, 119.9, 126.3, 128.6, 132.5, 132.8, 132.9, 133.7, 135.2, 138.1, 139.8, 142.8, 142.9, 143.2, 144.6, 151.5, 161.9; LR MS (FD) obliczono dla  $C_{102}H_{151}BrN_4NiO_7$  1681.0, otrzymano 1680.9; profile izotopowe zgodne.

**Mieszana kondensacja pomiędzy dipirometanem 59, 386 i aldehydem 351**

5-Mezytylodipirometan (**386**; 160 mg, 0.60 mmol), dipirometan **59** (88 mg, 0.60 mmol) i aldehyd **351** (670 mg, 1.17 mmol) rozpuszczono w  $CHCl_3$  (100 ml). Następnie dodano wcześniej przygotowany roztwór  $BF_3 \cdot Et_2O$  (2.5 M w  $CHCl_3$ , 132  $\mu$ l, 0.33 mmol). Po dodaniu kwasu mieszanina reakcyjna przybrała barwę pomarańczową, która z czasem zmieniła się na bordową. Reakcję prowadzono przez 2 h w temperaturze pokojowej, po czym dodano DDQ (410 mg, 1.8 mmol) i mieszanie kontynuowano przez 1 h. Następnie mieszaninę reakcyjną przesączono przez warstwę tlenku glinu ( $Al_2O_3$ ,  $CH_2Cl_2$ ) w celu oddzielenia porfiryne od produktu redukcji DDQ. Frakcje zawierające produkty porfiryneowe połączono, odparowano i chromatografowano ( $SiO_2$ , heksan/ $CH_2Cl_2$  4:1). Zebrano czystą chromatograficznie porfiryne **498** (116 mg, 12% w przeliczeniu na

aldehyd **351**, 23% w przeliczeniu na dipirometan **386**), zanieczyszczoną porfiryne **499** oraz czystą A<sub>2</sub>-porfiryne **433** (86 mg, 11% w przeliczeniu na aldehyd **351**, 20% w przeliczeniu na dipirometan **59**). Produkt **499** krystalizowano z gorącego acetonu, otrzymując czysty związek (86 mg). Ługi oczyszczano metodą chromatografii wykluczenia sterycznego (SEC, toluen), co pozwoliło wydzielić dodatkową porcję związku **499** (89 mg; łącznie 175 mg, 20%).

#### **5,15-Bis[3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]-10,20-dimezytyloporfiryna (498)**

$R_f = 0.49$  (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1); UV/vis (CCl<sub>4</sub>)  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 423 (472 000), 369 (22 900), 516 (21 100), 303 (17 500), 552 (8 800), 594 (6 200), 650 nm (3 900); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  – 2.63 (br s, 2H, NH), 0.84 (t,  $J = 7.0$  Hz, 12H, CH<sub>3</sub>), 0.91 (t,  $J = 7.0$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.16-1.52 (m, 80H, CH<sub>2</sub>), 1.65 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.84 i 1.85 (nakładające się s, 12H, CH<sub>3</sub> i m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.96 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.63 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 4.09 (m,  $J = 6.5$  Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.28 (t,  $J = 6.6$  Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 7.28 (s, 4H, ArH), 7.42 (s, 4H, ArH), 8.67 (d,  $J = 4.6$  Hz, 4H,  $\beta$ -H), 8.88 (d,  $J = 4.8$  Hz, 4H,  $\beta$ -H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  14.07, 14.14, 21.5, 21.6, 22.64, 22.69, 22.74, 26.2, 26.3, 29.31, 29.38, 29.45, 29.47, 29.51, 29.55, 29.6, 29.71, 29.75, 29.77, 29.9, 30.6, 31.9, 32.0, 69.3, 73.7, 114.3, 118.2, 119.4, 127.7, 136.9, 137.7, 137.9, 138.5, 139.3, 151.2; LR MS (ESI) obliczono dla C<sub>110</sub>H<sub>162</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> 1635.2, otrzymano 1635.0; profile izotopowe zgodne. Anal. elem. obliczono dla C<sub>110</sub>H<sub>162</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>: C, 80.73; H, 9.98; N, 3.42, otrzymano: C, 80.60; H, 10.09; N, 3.28.

#### **5,15-Bis[3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]-10-mezytyloporfiryna (499)**

$R_f = 0.30$  (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1); UV/vis (CCl<sub>4</sub>)  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 418 (412 000), 511 (19 400), 302 (16 100), 546 (6 600), 587 (5 500), 643 (1 900); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  – 2.91 (s, 2H, NH), 0.84 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 0.92 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.23-1.44 (m, 72H, CH<sub>2</sub>), 1.46-1.52 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.67 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.83 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.87 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.98 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.63 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.11 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.30 (t,  $J = 6.6$  Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 7.25 (s, 2H, ArH), 7.45 (s, 4H, ArH), 8.72 (d,  $J = 4.7$  Hz, 2H,  $\beta$ -H), 8.95 (d,  $J = 4.7$  Hz, 2H,  $\beta$ -H), 9.10 (d,  $J = 4.5$  Hz, 2H,  $\beta$ -H), 9.31 (d,  $J = 4.5$  Hz, 2H,  $\beta$ -H), 10.17 (s, 1H, *mezo*-H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  14.08, 14.15, 21.5, 21.7, 22.65, 22.75, 26.2, 26.3, 29.3, 29.46, 29.53, 29.56, 29.63, 29.8, 29.9, 30.6, 31.9, 32.0, 69.4, 73.7, 104.7, 114.5, 118.7, 119.3, 127.7, 128.9, 130.3, 131.1, 131.3, 136.6, 137.7, 138.0, 138.8, 139.3, 145.8, 146.9, 151.3; LR MS (FD) obliczono dla C<sub>101</sub>H<sub>152</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> 1517.2, otrzymano

1517.2; profile izotopowe zgodne. Anal. elem. obliczono dla  $C_{101}H_{152}N_4O_6$ : C, 79.90; H, 10.09; N, 3.69, otrzymano: C, 79.83; H, 10.08; N, 3.56.

### **5,15-Bis[3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]porfiryra (433)**

Dane spektroskopowe były identyczne z danymi podanymi wyżej.

### **[5,15-Bis[3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]-10-mezytyloporfiryra]nikiel(II) (500)**

Porfiryne **499** (84 mg, 0.055 mmol) rozpuszczono w toluenie (31 ml) i przeniesiono ilościowo do tuby. Dodano  $Ni(acac)_2$  (282 mg, 1.1 mmol). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 75 °C przez 22 h. Z powodu niskiej konwersji podwyższono temperaturę do 100 °C i reakcję kontynuowano przez 27 h. Po tym czasie stwierdzono całkowitą konwersję, odpędzono rozpuszczalnik, a pozostałość oczyszczano chromatograficznie ( $SiO_2$ , heksan/ $CH_2Cl_2$  7:3), otrzymując czystą porfiryne **499** (80 mg, 92%) w postaci niskotopliwego czerwonego osadu. UV/vis ( $CCl_4$ )  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 412 (162 000), 523 (13 000), 294 (11 500), 552 nm (4 100);  $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  0.77 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 12H,  $CH_3$ ), 0.83 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 6H,  $CH_3$ ), 1.12-1.22 (m, 48H,  $CH_2$ ), 1.22-1.34 (m, 24H,  $CH_2$ ), 1.39 (m, 8H,  $OCH_2CH_2CH_2$ ), 1.56 (m, 4H,  $OCH_2CH_2CH_2$ ), 1.71 (s, 6H,  $ArCH_3$ ), 1.77 (m, 8H,  $OCH_2CH_2$ ), 1.87 (m, 4H,  $OCH_2CH_2$ ), 2.50 (s, 3H,  $ArCH_3$ ), 3.98 (t,  $J$  = 6.6 Hz, 8H,  $OCH_2$ ), 4.18 (t,  $J$  = 6.6 Hz, 4H,  $OCH_2$ ), 7.13 (s, 2H,  $ArH$ ), 7.18 (s, 4H,  $ArH$ ), 8.55 (d,  $J$  = 4.8 Hz, 2H,  $\beta$ -H), 8.78 (d,  $J$  = 5.0 Hz, 2H,  $\beta$ -H), 8.90 (d,  $J$  = 4.6 Hz, 2H,  $\beta$ -H), 9.05 (d,  $J$  = 4.8 Hz, 2H,  $\beta$ -H), 9.75 (s, 1H, *mezo*-H);  $^{13}C$  NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  14.07, 14.13, 21.35, 21.38, 22.6, 22.7, 26.1, 26.3, 29.31, 29.44, 29.46, 29.54, 29.61, 29.70, 29.73, 29.76, 29.84, 30.6, 31.9, 32.0, 69.3, 73.7, 104.6, 113.5, 117.7, 118.5, 127.7, 131.0, 131.8, 132.46, 132.53, 136.0, 137.3, 137.7, 137.9, 138.9, 142.3, 142.78, 142.86, 142.90, 151.4. LR MS (FD) obliczono dla  $C_{101}H_{150}N_4O_6Ni$  1573.1, otrzymano 1572.9; profile izotopowe zgodne. Anal. elem. obliczono dla  $C_{101}H_{150}N_4O_6Ni \cdot H_2O$ , 76.15; H, 9.62; N, 3.52, otrzymano: C, 76.22; H, 9.95, N, 3.13.

### **Sprzężanie porfiryry 483 z kwasem boronowym 505**

#### **Metoda A**

W wysuszonym i zaargonowanym naczyniu Schlenka umieszczono porfiryne **483** (93 mg, 0.058 mmol) i kwas boronowy **505** (9 mg, 0.059 mmol). Substraty rozpuszczono w bezwodnym toluenie (9.3 ml) i dodano bezwodny DMF (4.7 ml). Następnie z naczynia usunięto powietrze (3 razy cykl próżnia/argon), po czym dodano  $CS_2CO_3$  (21 mg, 0.064

mmol) i Pd(PPh)<sub>3</sub> (9.5 mg, 8.2 μmol). Reakcję mieszało w temperaturze 80 °C, monitorując postęp reakcji za pomocą TLC (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1). Po 17.5 h mieszaninę reakcyjną przesączono przez warstwę Celitu i odparowano rozpuszczalnik. Pozostałość rozpuszczono w CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> i przemyto wodą oraz nasyconym roztworem NaCl. Warstwę organiczną suszono nad bezwodnym Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, odsączono od środka suszącego i oczyszczano chromatograficznie (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 3:2 do 3:7). Zebrano substrat (5 mg, 5%), produkt mono-podstawienia **506** (26 mg, 28%) i produkt bis-podstawienia **507** (21 mg, 22%).

#### Metoda B

Do porfiryny **483** (50 mg, 0.031 mmol) umieszczonej w wysuszonym i zaargonowanym naczyniu Schlenka dodano toluen (83 ml), kwas boronowy **505** (6 mg, 0.040 mmol), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (83 mg, 0.25 mmol) i Pd(PPh)<sub>3</sub> (4.3 mg, 3.7 μmol). Mieszaninę ogrzewano w temperaturze 110 °C przez 18 h, następnie przesączono przez warstwę Celitu i odparowano rozpuszczalnik. Pozostałość oczyszczano chromatograficznie (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 3:2 do 3:7). Zebrano substrat (12 mg, 24%), produkt mono-podstawienia **506** (19 mg, 37%) i produkt bis-podstawienia **507** (8 mg, 15%).

**5-Bromo-10,20-bis[3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]-15-(4-metoksyfenylo)porfiryna (506)**  
R<sub>f</sub> = 0.59 (SiO<sub>2</sub>, heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 3:2); UV/vis (CCl<sub>4</sub>) λ (ε) = 423 (230 00), 534 (18 100), 298 nm (16 500); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 0.75 (t, J = 7.1 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>), 0.81 (t, J = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.11-1.33 (m, , CH<sub>2</sub>), 1.37 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.52 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.74 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.81 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.92 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.94 (t, J = 6.5 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.12 (t, J = 6.6 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 7.11 (s, 4H, ArH), 7.12 (d, J = 8.6 Hz, 2H, ArH), 7.79 (d, J = 8.5 Hz, 2H, ArH), 8.64 (d, J = 4.9 Hz, 2H, β-H), 8.73 (d, J = 4.9 Hz, 2H, β-H), 8.82 (d, J = 4.9 Hz, 2H, β-H), 9.41 (d, J = 5.0 Hz, 2H, β-H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 14.2, 14.3, 23.05, 23.14, 26.5, 26.7, 29.72, 29.82, 29.87, 29.96, 30.02, 30.12, 30.17, 30.24, 31.0, 32.3, 32.4, 55.9, 69.6, 74.0, 102.3, 112.9, 113.6, 120.0, 120.2, 132.8, 133.0, 133.1, 133.7, 135.0, 135.7, 138.3, 142.8, 143.5, 143.7, 144.0, 151.9, 160.1. LR MS (FD) obliczono dla C<sub>99</sub>H<sub>145</sub>BrN<sub>4</sub>O<sub>7</sub>Ni 1639.0, otrzymano 1638.9; profile izotopowe zgodne. Anal. elem. obliczono dla C<sub>99</sub>H<sub>145</sub>BrN<sub>4</sub>O<sub>7</sub>Ni: C, 72.42; H, 8.90; N, 3.41, otrzymano: C, 72.17; H, 9.26, N, 3.31.

#### **5,15-Bis[3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]-10,20-bis(4-metoksyfenylo)porfiryna (507)**

UV/vis (CCl<sub>4</sub>) λ (ε) = 422 (228 00), 531 (17 600), 298 nm (16 300); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.85 (m, 18H, CH<sub>3</sub>), 0.95-1.65 (m, 72H, CH<sub>2</sub>), 1.83 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>),

1.92 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.03 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.03 (t,  $J = 6.4$  Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.05 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 4.23 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 7.21 (d,  $J = 6.4$  Hz, 4H, ArH), 7.22 (s, 4H, ArH), 7.84 (d,  $J = 8.8$  Hz, 4H, ArH), 8.69 (d,  $J = 4.8$  Hz, 4H,  $\beta$ -H), 8.76 (d,  $J = 5.2$  Hz, 4H,  $\beta$ -H). LR MS (FD) obliczono dla C<sub>106</sub>H<sub>152</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>Ni 1667.1, otrzymano 1666.8; profile izotopowe zgodne.

### **Oksoporfiryna 509**

Porfiryne **496** (30 mg, 0.017 mmol), umieszczoną w wysuszonej i zaargonowanej kolbie, rozpuszczono w bezwodnym CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (7 ml). W wysuszonej i zaargonowanej fiołce umieszczono FeClO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (63 mg, 0.18 mmol) i dodano MeNO<sub>2</sub> (3.5 ml, 0.065 mol). Roztwór z fiołki dodano do roztworu porfiryne. Reakcję prowadzono 25 min w temperaturze pokojowej. Następnie mieszaninę przesączono przez żel krzemionkowy (SiO<sub>2</sub>, heksan/ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1), wydzielając brązowy związek, który doczyszczono metodą chromatografii wykluczenia sterycznego (SEC, toluen). Otrzymano czysty produkt **509** (16 mg, 64%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.88 (t,  $J = 6.8$  Hz, 18H, CH<sub>3</sub>), 1.18-1.40 (m, 72H, CH<sub>2</sub>), 1.46 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.78 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.95 (t,  $J = 6.4$  Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.00 (t,  $J = 6.8$  Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 6.33 (d,  $J = 4.8$  Hz, 4H,  $\beta$ -H), 6.55 (d,  $J = 4.4$  Hz, 4H,  $\beta$ -H), 6.55 (s, 4H, ArH). LR MS (FD) obliczono dla C<sub>92</sub>H<sub>138</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>Ni 1485.0, otrzymano 1484.9; profile izotopowe zgodne.

### **[5,15-Bis(pentafluorofenilo)-10,20-bis(4-*tert*-butylofenoksy)porfiryinato]cynk (518)**

W wysuszonym i zaargonowanym naczyniu Schlenka umieszczono porfiryne **517** (38 mg, 0.044 mmol). Następnie dodano Xantphos (8.5 mg, 0.015 mmol), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (25 mg, 0.77 mmol) i Pd(OAc)<sub>2</sub> (1.7 mg, 7.6  $\mu$ mol). Reagenty rozpuszczono w bezwodnym THF (0.5 ml), po czym dodano fenol **495** (60 mg, 0.40 mmol) i popłukano naczynie THF (0.5 ml). Reakcję prowadzono w temperaturze 100 °C przez 22.5 h. Następnie mieszaninę reakcyjną przesączono przez Celit, odpędzono rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość oczyszczano chromatograficznie (SiO<sub>2</sub>, heksan/THF 17:3). Powtórna chromatografia (SEC, THF) pozwoliła wydzielić produkt **518** (14 mg, 32%) o purpurowej barwie. UV/vis (THF)  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 423 (429 000), 402 (44 400), 556 (12 400), 606 nm (8 400); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>)  $\delta$  1.24 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 6.94 (AA'BB',  $J = 8.9$  Hz, 4H, ArH), 7.30 (AA'BB',  $J = 8.9$  Hz, 4H, ArH), 8.88 (d,  $J = 4.5$  Hz, 4H,  $\beta$ -H), 9.36 (d,  $J = 4.6$  Hz, 4H,  $\beta$ -H); HR MS (ESI) obliczono dla C<sub>52</sub>H<sub>34</sub>F<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Zn M<sup>+</sup> 1000.1814, otrzymano 1000.1806; profile izotopowe zgodne.

**5,15-Bis(pentafluorofenylo)-10,20-bis(4-*tert*-butylofenoksy)porfiryne (521)**

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -2.54 (s, 2H, NH), 1.28 (s, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 6.96 (dm,  $J = 9.2$  Hz, 4H, ArH), 7.29 (dm,  $J = 8.8$  Hz, 4H, ArH), 8.72 (d,  $J = 4.8$  Hz, 4H,  $\beta$ -H), 9.40 (d,  $J = 4.8$  Hz, 4H,  $\beta$ -H). HR MS (ESI) obliczono dla  $\text{C}_{52}\text{H}_{37}\text{F}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  939.2757, otrzymano 939.2760; profile izotopowe zgodne.

**[5,15-bis[3,4,5-tris(decyloksy)fenylo]-10,20-bis(2,2'-dinaftyloamino)porfirinato]-nikiel(II) (523)**

Porfiryne **483** (101 mg, 0.063 mmol) i aminę **522** (334 mg, 1.24 mmol) umieszczono w naczyniu Schlenka. Reagenty suszono pod zmniejszonym ciśnieniem przez 0.5 h. Następnie naczynie zaargonowano i dodano bezwodny THF (28 ml),  $\text{NaOt-Bu}$  (426 mg, 4.43 mmol), eter 18-korona-6 (5 mg, 0.019 mmol),  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (6 mg, 0.027 mmol) oraz *rac*-BINAP (23.5 mg, 0.038 mmol). Reakcję prowadzono w temperaturze 70 °C przez ok. 2.5 d. Następnie mieszaninę reakcyjną przesączono przez Celit, odpędzono rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość oczyszczano chromatograficznie ( $\text{SiO}_2$ , heksan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  3:2). Powtórne oczyszczanie metodą chromatografii wykluczenia sterycznego (SEC, toluen) oraz na żelu krzemionkowym ( $\text{SiO}_2$ , heksan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  4:1 do 7:3) pozwoliła wydzielić czysty chromatograficznie brązowy produkt **523** (101 mg, 81%).  $R_f = 0.63$  ( $\text{SiO}_2$ , heksan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  3:2); UV/vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 403 (81 600), 469 (72 000), 320 (51 200), 550 (14 800), 603 nm (10 900);  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.83 (t,  $J = 7.0$  Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 0.88 (t,  $J = 7.0$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.17-1.34 (m, 72H,  $\text{CH}_2$ ), 1.41 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.56 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.77 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.86 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.96 (t,  $J = 6.4$  Hz, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.15 (t,  $J = 6.5$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.13 (s, 4H, ArH), 7.28 (m, 8H, ArH), 7.37 (m, 4H, ArH), 7.48 (d,  $J = 2.0$  Hz, 4H, ArH), 7.62 (dd,  $J = 9.0$  Hz, 2.3 Hz, 4H, ArH), 7.73 (m, 8H, ArH), 8.69 (d,  $J = 5.0$  Hz, 4H,  $\beta$ -H), 9.12 (d,  $J = 5.0$  Hz, 4H,  $\beta$ -H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  14.08, 14.12, 22.6, 22.7, 26.1, 26.2, 29.30, 29.39, 29.42, 29.51, 29.58, 29.68, 29.72, 29.80, 30.5, 31.9, 32.0, 113.1, 118.9, 119.7, 122.0, 122.6, 124.3, 126.4, 126.9, 127.6, 129.0, 129.2, 130.8, 133.6, 134.4, 135.2, 137.9, 142.7, 145.5, 149.3, 151.4. LR MS (FD) obliczono dla  $\text{C}_{132}\text{H}_{166}\text{N}_6\text{O}_6\text{Ni}$  1989.2, otrzymano 1989.1; profile izotopowe zgodne. Anal. elem. obliczono dla  $\text{C}_{132}\text{H}_{166}\text{N}_6\text{O}_6\text{Ni}$ : C, 79.61; H, 8.40; N, 4.22, otrzymano: C, 79.59; H, 8.60, N, 4.05.

### **Porfiryne 524**

Porfiryne **523** (20 mg, 0.010 mmol) umieszczono w wysuszonej i przedmuchanej argonem kolbie, po czym dodano bezwodny  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4 ml). W przedmuchanej argonem fiolce umieszczono  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (38 mg, 0.107 mmol) i dodano  $\text{MeNO}_2$  (2.1 ml). Następnie roztwór  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dodano do roztworu porfiryne **523** i mieszano w r.t. przez 3 d. Po tym czasie stwierdzono zanik substratu, mieszaninę odparowano do sucha, a surowy produkt oczyszczano chromatograficznie ( $\text{SiO}_2$ , heksan/  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  4:1 do 11:9). Zanieczyszczony produkt poddano kolejnej chromatografii (SEC, toluen), wydzielając czysty produkt **524** (7 mg, 35%).  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  0.63-0.92 (m, 18H,  $\text{CH}_2$ ), 1.00-1.45 (m, 84H,  $\text{CH}_2$ ), 1.62 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.66-1.79 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.83 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.79 (t,  $J = 6.4$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.91-4.03 (m, 6H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.14 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.86 (s, 2H,  $\text{ArH}_{\text{fen}}$ ), 7.11-7.25 (m, 6H, 2H  $\text{ArH}_{\text{fen}}$  + 4H  $\text{ArH}_{\text{naf}}$ ), 7.28-7.34 (m, 2H,  $\text{ArH}_{\text{naf}}$ ), 7.41-7.54 (m, 5H,  $\text{ArH}_{\text{naf}}$ ), 7.55-7.60 (m, 1H,  $\text{ArH}_{\text{naf}}$ ), 7.60-7.72 (m, 7H,  $\text{ArH}_{\text{naf}}$ ), 7.78 (dd,  $J = 8.6, 2.0$  Hz, 1H,  $\text{ArH}_{\text{naf}}$ ), 7.83-7.92 (m, 3H,  $\text{ArH}_{\text{naf}}$ ), 7.96-8.05 (m, 3H,  $\beta\text{-H}$  i  $\text{ArH}_{\text{naf}}$ ), 8.14 (d,  $J = 5.0$  Hz, 1H,  $\beta\text{-H}$ ), 8.17 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H,  $\text{ArH}_{\text{naf}}$ ), 8.35 (d,  $J = 4.9$  Hz, 1H,  $\beta\text{-H}$ ), 8.51 (d,  $J = 5.1$  Hz, 1H,  $\beta\text{-H}$ ), 8.62 (d,  $J = 4.9$  Hz, 1H,  $\beta\text{-H}$ ), 8.74 (d,  $J = 5.1$  Hz, 1H,  $\beta\text{-H}$ ), 9.46 i 9.47 (nakładające się d,  $J = 8.8$  Hz, 1H,  $\text{ArH}_{\text{naf}}$  i s, 1H,  $\beta\text{-H}$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 11.79, 11.83, 20.58, 20.60, 20.66, 20.68, 23.99, 24.08, 24.14, 24.3, 27.25, 27.31, 27.34, 27.42, 27.47, 27.51, 27.55, 27.59, 27.64, 27.7, 27.8, 28.0, 28.3, 28.5, 29.1, 29.8, 29.90, 29.94, 67.1, 67.2, 71.4, 71.5, 110.0, 110.2, 110.4, 112.5, 112.9, 114.1, 115.1, 115.7, 115.9, 118.7, 120.4, 120.6, 122.0, 123.1, 123.5, 124.2, 124.65, 124.72, 125.1, 125.4, 125.5, 126.0, 126.2, 126.4, 126.7, 127.1, 127.6, 127.7, 128.1, 128.46, 128.54, 129.1, 130.6, 131.1, 131.3, 131.9, 132.2, 132.4, 132.5, 133.0, 133.6, 135.5, 135.66, 135.7, 137.1, 139.1, 140.1, 141.8, 144.0, 144.4, 147.0, 149.4, 150.1.

### **10-[3,4,5-Tris(dodecyloksy)fenylo]-5,15-bis(4-dodecyloksy-2,3,5,6-tetrafluorofenylo)-korol (529)**

Dipirometan **528** (205 mg, 0.43 mmol) i aldehyd **353** (141 mg, 0.21 mmol) rozpuszczono w roztworze TFA w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (0.013 M, 3.0 ml, 0.039 mmol) i mieszano w r.t. przez 3 h. Następnie roztwór ten wkraplano z równoległe przygotowanym roztworem DDQ (118 mg, 0.52 mmol) w toluenie (2 ml) do kolby zawierającej  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (40 ml). Reakcję prowadzono w r.t. przez 1 h. Następnie mieszaninę reakcyjną odparowano z żelom i oczyszczano chromatograficznie (DCVC,  $\text{SiO}_2$ , toluen/heksan 1:4). Powtórna chromatografia ( $\text{SiO}_2$ , toluen/heksan 1:4) pozwoliła wydzielić czysty korol **529**, który

krystalizowano (EtOH), otrzymując produkt w postaci zielonych kryształów (44 mg, 13%). Analogiczną procedurę zastosowano do syntezy korolu **529** na skalę 13 razy większą. UV/vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ (ε) = 413 (139 000), 564 (22 300), 613 nm (13 400); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.85 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.89 (t, *J* = 7.0 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.18-1.45 (m, 80H, CH<sub>2</sub>), 1.48 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.64 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.87 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.96 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.00 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.10 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.28 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.54 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 7.39 (s, 2H, ArH), 8.57 (d, *J* = 3.2 Hz, 2H, ArH), 8.72 (d, *J* = 4.7 Hz, 2H, ArH), 8.76 (d, *J* = 4.7 Hz, 2H, ArH), 9.07 (d, *J* = 4.2 Hz, 2H, ArH); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 14.06, 14.11, 22.65, 22.70, 22.71, 25.7, 26.2, 26.3, 29.32, 29.37, 29.43, 29.47, 29.56, 29.62, 29.64, 29.67, 29.70, 29.75, 29.83, 29.87, 30.2, 30.6, 31.88, 31.94, 31.97, 69.4, 73.7, 75.7, 112.2 (d, *J* = 18 Hz), 113.1, 114.2, 117.1, 125.7, 127.6, 136.5, 138.1, 138.4, 141.4 (dd, *J* = 247.8 Hz, 14.8 Hz), 146.3 (dm, *J* = 244.3 Hz), 151.8. LR MS (FD) obliczono dla C<sub>97</sub>H<sub>138</sub>F<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> 1591.0, otrzymano 1590.8; profile izotopowe zgodne. Anal. elem. obliczono dla C<sub>97</sub>H<sub>138</sub>F<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>: C, 73.17; H, 8.74; N, 3.52, otrzymano: C, 73.03; H, 8.80, N, 3.43.

#### **5,15-Bis(4-dodecyloksy-2,3,5,6-tetrafluorofenylo)-10-[3,4,5-tris(oktadecyloksy)-fenylo]korol (530)**

W kolbie umieszczono aldehyd **354** (1.315 g, 1.44 mmol), dodano CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (21 ml) i ogrzewano w celu rozpuszczenia aldehydu. Następnie dodano dipirometan **528** (1.454 g, 1.60 mmol). Po rozpuszczeniu dipirometanu dodano TFA (72 μl, 0.94 mmol) i mieszano w temperaturze pokojowej. Po 3 h roztwór ten wkraplano z równoległe przygotowanym roztworem DDQ (824 mg, 3.63 mmol) w toluenie (7 ml) do kolby zawierającej CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (275 ml). Reakcję prowadzono w r.t. przez 0.5 h. Następnie usunięto rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, a surowy produkt oczyszczano chromatograficznie (SiO<sub>2</sub>, heksan, potem toluen/heksan 1:4 do 3:7). Zebrano korol zanieczyszczony porfiryń. Dwie kolejne chromatografie (DCVC, SiO<sub>2</sub> heksan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 4:1 do 7:3 i DCVC, SiO<sub>2</sub>, heksan/toluen 4:1) pozwoliły wydzielić czysty korol, który krystalizowano (heksan/EtOH), otrzymując związek **530** (427 mg, 16%) w postaci zielonych kryształów. UV/vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ (ε) = 413 (131 000), 613 (125 000), nm 564 (20 800); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.97 (m, 15H, CH<sub>3</sub>), 1.16-1.44 (m, 108 H, CH<sub>2</sub>), 1.48 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 1.63 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.86 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.92-2.03 (M, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.09 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.27 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H,



OCH<sub>2</sub>), 4.53 (t,  $J = 6.6$  Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 7.38 (s, 2H, ArH), 8.57 (br s, 2H,  $\beta$ -H), 8.72 (d,  $J = 3.6$  Hz, 2H,  $\beta$ -H), 8.76 (d,  $J = 4.2$  Hz, 2H,  $\beta$ -H), 9.08 (d,  $J = 3.6$  Hz, 2H,  $\beta$ -H). LR MS (FD) obliczono dla C<sub>115</sub>H<sub>174</sub>F<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> 1843.3, otrzymano 1843.3; profile izotopowe zgodne.

#### **5,10,15-tris[3,4,5-tris(oktadecyloksy)fenylo]korol (533)**

Aldehyd **354** (137 mg, 0.15 mmol) umieszczono w kolbie i ogrzewano w temperaturze 55 °C do stopienia, po czym dodano pirol (31.5  $\mu$ l, 0.45 mmol), a następnie roztwór TFA w CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (roztwór 10 ml TFA w 100 ml DCM; 24  $\mu$ l, 0.028 mmol). Reakcję prowadzono w temperaturze 55 °C przez 3 h. Następnie dodano CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.75 ml) i roztwór ten wkraplano równolegle z przygotowanym roztworem DDQ (25 mg, 0.11 mmol) w THF (0.75 ml) do kolby zawierającej CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 ml). Po 5 min od zakończenia wkraplania usunięto rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, a surowy produkt oczyszczano chromatograficznie (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/heksan 1:1), otrzymując czysty korol **533** (22 mg, 15%). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 426 (61 700), 576 (9 200), 630 (8 000), 652 nm (6 800); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.89 (m, 27H, CH<sub>3</sub>), 1.20-1.65 (m, 270H, CH<sub>2</sub>), 1.79 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.93 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.64 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.02 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.20 (t,  $J = 6.0$  Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.26 (t,  $J = 6.4$  Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 7.26 (s, 6H, ArH), 8.62 (d,  $J = 4.4$  Hz, 2H,  $\beta$ -H), 8.65 (d,  $J = 3.6$  Hz, 2H,  $\beta$ -H), 8.95 (d,  $J = 4.4$  Hz, 4H,  $\beta$ -H).

#### **Związek 539**

Aldehyd **380** (88 mg, 0.50 mmol) i dipirometan **537** (252 mg, 1.00 mmol) rozpuszczono w MeOH (50 ml). Do roztworu dodano roztwór przygotowany ze stężonego HCl (2.5 ml, 29 mmol) i wody (50 ml). Po chwili powstała zawiesina, a mieszanina reakcyjna przybrała barwę zieloną. Reakcję prowadzono w r.t. przez 1 h. Następnie mieszaninę ekstrahowano CHCl<sub>3</sub>. Połączone ekstrakty organiczne połączone, przemyto wodą i suszono nad bezwodnym Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Odsączono od środka suszającego, rozcieńczono chloroformem do objętości 250 ml i dodano *p*-chloranil (369 mg, 1.5 mmol). Reakcję prowadzono w temperaturze 75 °C przez 1 h. Następnie (bez zatężania) mieszaninę naniesiono na kolumnę chromatograficzną (SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>/toluen/acetone 25:25:2). Zebrano dwie frakcje: związek zielony o mniejszej polarności od produktu **539** oraz frakcję mieszaną zawierającą produkt **539** oraz związek mniej polarny. Powtórna chromatografia (SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>/toluen/acetone 25:25:2) pozwoliła wydzielić związek **539**, który krystalizowano (acetone/heksan). Kryształy odwirowano, a ługi oczyszczano metodą chromatografii wykluczenia sterycznego (SEC, THF), wydzielając związek **539**, który

krystalizowano (THF/pentan), otrzymując kolejną porcję produktu (łącznie 26 mg, 6.0%).  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  4.02 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 7.35 (AA'BB',  $J$  = 8.5 Hz, 4H, ArH), 7.72 (s, 4H, ArH), 8.18 (AA'BB',  $J$  = 8.5 Hz, 4H, ArH), 8.34 (d,  $J$  = 3.4 Hz, 2H,  $\beta$ -H), 8.54 (d,  $J$  = 4.7 Hz, 2H,  $\beta$ -H), 8.71 (d,  $J$  = 4.5 Hz, 2H,  $\beta$ -H), 8.79 (d,  $J$  = 4.0 Hz, 2H,  $\beta$ -H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 54.7, 92.0, 111.1, 113.5, 114.4, 114.9, 119.3, 122.0, 123.7, 125.3, 127.9, 131.6, 132.16, 132.19, 135.7, 136.2, 139.4, 145.5, 146.8, 147.3, 158.7, 160.0, LR MS (FD) obliczono dla C<sub>47</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub> 865.1, otrzymano 865.1; profile izotopowe zgodne.

### Związek 542

Aldehyd **378** (78 mg, 0.50 mmol) i dipirometan **537** (252 mg, 1.00 mmol) rozpuszczono w MeOH (50 ml). Do roztworu dodano roztwór przygotowany ze stężonego HCl (2.5 ml, 29 mmol) i wody (50 ml). Po chwili powstała zielona zawiesina. Reakcję prowadzono w r.t. przez 1 h. Następnie mieszaninę ekstrahowano CHCl<sub>3</sub>. Połączone ekstrakty organiczne połączono, przemyto wodą i suszono nad bezwodnym Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Odsączono od środka suszającego, rozcieńczono chloroformem do objętości 250 ml i dodano *p*-chloranil (369 mg, 1.5 mmol). Reakcję prowadzono w temperaturze 70 °C przez 1 h. Następnie (bez zateżania) mieszaninę naniesiono na kolumnę chromatograficzną (SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>/toluen/aceton 25:25:2). Zebrano wstępnie oczyszczoną mieszaninę związków. Kolejna chromatografia (SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>/toluen/aceton 25:25:2) pozwoliła wydzielić dwie frakcje: związek zielony o mniejszej polarności od produktu **542** oraz produkt **542**. Związek **542** krystalizowano (THF/pentan). Kryształy odwirowano, a ługi oczyszczano metodą chromatografii wykluczenia sterycznego (SEC, THF), wydzielając związek **542**, który krystalizowano (THF/pentan), otrzymując kolejną porcję produktu (łącznie 19 mg, 4.5%). UV/vis (THF)  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 422 (94 600), 435 (92 600), 588 nm (17 500);  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  4.04 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 7.22 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 2H, ArH), 7.37 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 4H, ArH), 7.66 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 2H, ArH), 8.20 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 4H, ArH), 8.36 (d,  $J$  = 3.5 Hz, 2H,  $\beta$ -H), 8.54 (d,  $J$  = 4.2 Hz, 2H,  $\beta$ -H), 8.72 (d,  $J$  = 5.0 Hz, 2H,  $\beta$ -H), 8.80 (d,  $J$  = 4.2 Hz, 2H,  $\beta$ -H).  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  54.8, 92.2, 111.0, 111.2, 113.5, 114.4, 114.9, 117.6, 117.7, 119.2, 119.9, 121.4, 122.4, 123.8, 125.3, 127.9, 130.8, 131.7, 132.0, 132.2, 135.7, 136.2, 137.3, 139.8, 143.0, 144.3, 145.5, 147.3, 158.6, 160.0. LR MS (FD) obliczono dla C<sub>48</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub> 845.1, otrzymano 845.1; profile izotopowe zgodne.

**Związek 543**

Aldehyd **379** (120 mg, 0.75 mmol) i dipirometan **537** (378 mg, 1.50 mmol) rozpuszczono w MeOH (75 ml). Do roztworu dodano roztwór przygotowany ze stężonego HCl (3.75 ml, 44 mmol) i wody (75 ml). Wytrącił się osad, początkowo o niebieskiej barwie; później mieszanina reakcyjna przybrała zieloną barwę. Reakcję prowadzono w r.t. przez 1 h. Następnie mieszaninę ekstrahowano CHCl<sub>3</sub>. Połączone ekstrakty organiczne połączone, przemyto wodą i suszono nad bezwodnym Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Odsączono od środka suszającego, rozcieńczono chloroformem do objętości 375 ml i dodano *p*-chloranil (554 mg, 2.25 mmol). Reakcję prowadzono w temperaturze 70 °C przez 1 h. Następnie (bez zatężania) mieszaninę naniesiono na kolumnę chromatograficzną (SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>/toluen/aceton 25:25:2). Zebrano dwie frakcje: związek zielony o mniejszej polarności od produktu **543** oraz frakcję mieszaną zawierającą produkt **543** oraz związek mniej polarny. Powtórna chromatografia (SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>/toluen/aceton 10:40:1) pozwoliła rozdzielić oba związki. Korol krystalizowano (THF/pentan). Kryształy odwirowano, a ługi krystalizowano (THF/pentan i DCM/pentan). Osad odwirowano, otrzymując czysty produkt (łącznie 20 mg, 3.1%). UV/vis (THF) λ (ε) = 420 (112 000), 433 (106 000), 587 nm (20 700); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ 3.38 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.03 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 6.40 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, ArH), 7.36 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, ArH), 7.41 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, ArH), 8.20 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H, ArH), 8.34 (d, *J* = 3.3 Hz, β-H), 8.34 (d, *J* = 4.6 Hz, β-H), 8.55 (d, *J* = 4.6 Hz, β-H), 8.72 (d, *J* = 3.9 Hz, β-H) (niektóre sygnały w widmie były poszerzone). HR MS (ESI) obliczono dla C<sub>48</sub>H<sub>34</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> [M+H]<sup>+</sup> 851.1595, otrzymano 851.1603; profile izotopowe zgodne.

**Związek 544**

Aldehyd **92** (65 μl, 0.53 mmol) i dipirometan **537** (267 mg, 1.06 mmol) rozpuszczono w MeOH (53 ml). Do roztworu dodano roztwór przygotowany ze stężonego HCl (2.65 ml, 31 mmol) i wody (53 ml). Wytrącił się osad, ale początkowo mało, mieszanina reakcyjna przybrała barwę zieloną. Reakcję prowadzono w r.t. przez 1 h. Następnie mieszaninę ekstrahowano CHCl<sub>3</sub>. Połączone ekstrakty organiczne połączone, przemyto wodą i suszono nad bezwodnym Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Odsączono od środka suszającego, rozcieńczono chloroformem do objętości 265 ml i dodano *p*-chloranil (391 mg, 1.59 mmol). Reakcję prowadzono w temperaturze 70 °C przez 1 h. Następnie (bez zatężania) mieszaninę naniesiono na kolumnę chromatograficzną (SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>/toluen/aceton 25:25:2). Zebrano dwie frakcje: związek zielony o mniejszej polarności od produktu **544** oraz

zanieczyszczony korol **544**. Powtórna chromatografia (SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>/toluen/aceton 25:25:2) pozwoliła wydzielić czysty korol, który krystalizowano (THF/pentan). Krysztaly odwirowano, a ługi krystalizowano (THF/pentan i DCM/pentan). Osad odwirowano, otrzymując czysty produkt (łącznie 50 mg, 11.4%). UV/vis (THF)  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 422 (64 500), 587 nm (14 900); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  4.03 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 6.84 (m, 2H, ArH), 7.04 (m, 3H, ArH), 7.36 (d, *J* = 7.8 Hz, 4H, ArH), 7.51 (m, 1H, ArH), 8.20 (d, *J* = 7.5 Hz, 4H, ArH), 8.33 (m, 2H,  $\beta$ -H), 8.55 (m, 2H,  $\beta$ -H), 8.71 (m, 2H,  $\beta$ -H), 8.78 (m, 2H,  $\beta$ -H) (sygnały w widmie były poszerzone). HR MS (ESI) obliczono dla C<sub>47</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup> 821.1489, otrzymano 821.1496; profile izotopowe zgodne.

### Związek 545

Aldehyd **380** (131 mg, 0.75 mmol) i dipirometan **540** (403 mg, 1.50 mmol) rozpuszczono w MeOH (75 ml). Do roztworu dodano roztwór przygotowany ze stężonego HCl (3.75 ml, 44 mmol) i wody (75 ml). Mieszanina reakcyjna przybrała zieloną barwę. Reakcję prowadzono w r.t. przez 1 h. Następnie mieszaninę ekstrahowano CHCl<sub>3</sub>. Połączone ekstrakty organiczne połączone, przemyto wodą i suszono nad bezwodnym Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Odsączono od środka suszającego, rozcieńczono chloroformem do objętości 375 ml i dodano *p*-chloranil (554 mg, 2.25 mmol). Reakcję prowadzono w temperaturze 70 °C przez 1 h. Następnie (bez zatężania) mieszaninę naniesiono na kolumnę chromatograficzną (SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>/toluen/aceton 25:25:2). Zebrano korol **545** zanieczyszczony dużą ilością niepożądanych produktów. Powtórna chromatografia (SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>/toluen/aceton 25:25:2) pozwoliła na usunięcie jedynie części zanieczyszczeń. Następnie produkt oczyszczano metodą wykluczenia sterycznego (SEC, THF). Zebrano frakcję zawierającą zanieczyszczony produkt **545** oraz frakcję zawierającą czysty produkt. Drugą frakcję krystalizowano (THF/pentan). Ługi połączone z pierwszą frakcją i poddano kolejnej chromatografii typu SEC (THF). Zebrano frakcję zawierającą zanieczyszczony korol oraz frakcję zawierającą czysty związek **545**. Chromatografia na żelu krzemionkowym (SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>/toluen/aceton 40:40:1) pozwoliła wydzielić kolejną porcję produktu. Osad krystalizowano (THF/pentan), otrzymując czysty produkt **545** (łącznie 34 mg, 5.1%). UV/vis (THF)  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 428 (107 000), 602 nm (20 800); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  2.70 (s, 6H, SCH<sub>3</sub>), 6.79 (m, 2H, ArH), 7.08 (m, 2H, ArH), 7.71 (m, 4H, ArH), 8.20 (d, *J* = 6.9 Hz, 4H, ArH), 8.40 (m, 2H,  $\beta$ -H), 8.59 (m, 2H,  $\beta$ -H), 8.75 (m, 2H,  $\beta$ -H), 8.83 (m, 2H,  $\beta$ -H) (sygnały w widmie były poszerzone). HR MS (ESI)

obliczono dla  $C_{47}H_{31}Cl_3N_5O_4S_2$   $[M+H]^+$  898.0883, otrzymano 898.0883; profile izotopowe zgodne.

### Związek 546

Aldehyd **380** (131 mg, 0.75 mmol) i dipirometan **541** (421 mg, 1.50 mmol) rozpuszczono w MeOH (75 ml). Do roztworu dodano roztwór przygotowany ze stężonego HCl (3.75 ml, 44 mmol) i wody (75 ml). Mieszanina reakcyjna przybrała zieloną barwę. Reakcję prowadzono w r.t. przez 1 h. Następnie mieszaninę ekstrahowano  $CHCl_3$ . Połączone ekstrakty organiczne połączone, przemyto wodą i suszono nad bezwodnym  $Na_2SO_4$ . Odsączono od środka suszającego, rozcieńczono chloroformem do objętości 375 ml i dodano *p*-chloranil (554 mg, 2.25 mmol). Reakcję prowadzono w temperaturze 70 °C przez 1 h. Następnie (bez zatężania) mieszaninę naniesiono na kolumnę chromatograficzną ( $SiO_2$ ,  $CHCl_3$ /toluen/aceton 25:25:2). Zebrano dwie frakcje: pierwsza zawierała zielony związek o mniejszej polarności, druga – produkt **546**. Związek **546** poddano powtórnej chromatografii na żelu krzemionkowym ( $SiO_2$ ,  $CHCl_3$ /toluen/aceton 25:25:2) oraz chromatografii wykluczenia sterycznego (SEC, THF), otrzymując czysty produkt oraz frakcję mieszaną. Korol krystalizowano, a ługi połączone z frakcją mieszaną którą poddano kolejnej chromatografii typu SEC (THF). Osad krystalizowano (THF/pentan), otrzymując związek **546** (łącznie 19 mg, 2.7%). UV/vis (THF)  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 433 (77 000), 590 nm (16 700);  $^1H$  NMR (500 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  4.03 (s, 6H,  $OCH_3$ ), 7.74 (AA'BB',  $J$  = 9.1 Hz, 4H, ArH), 8.40 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 4H, ArH), 8.45 (m, 6H, ArH,  $\beta$ -H), 8.67 (d,  $J$  = 4.6 Hz,  $\beta$ -H), 8.78 (d,  $J$  = 4.6 Hz,  $\beta$ -H), 8.92 (d,  $J$  = 3.9 Hz,  $\beta$ -H) (niektóre sygnały w widmie były poszerzone). HR MS (ESI) obliczono dla  $C_{49}H_{31}Cl_3N_5O_8$   $[M+H]^+$  922.1238, otrzymano 922.1241; profile izotopowe zgodne.

### Związek 547

Aldehyd **378** (50 mg, 0.32 mmol) i dipirometan **404** (236 mg, 0.64 mmol) rozpuszczono w MeOH (32 ml). Do roztworu dodano roztwór przygotowany ze stężonego HCl (1.6 ml, 19 mmol) i wody (32 ml). Reakcję prowadzono w r.t. przez 1 h. Następnie mieszaninę ekstrahowano  $CHCl_3$ . Połączone ekstrakty organiczne połączone, przemyto wodą i suszono nad bezwodnym  $Na_2SO_4$ . Odsączono od środka suszającego, rozcieńczono chloroformem do objętości 120 ml i dodano *p*-chloranil (236 mg, 0.96 mmol). Reakcję prowadzono w temperaturze 70 °C przez 1 h. Następnie (bez zatężania) mieszaninę naniesiono na kolumnę chromatograficzną ( $SiO_2$ ,  $CHCl_3$ /toluen/aceton 25:25:2). Zebrano

zanieczyszczony produkt, który oczyszczano metodą chromatografii wykluczenia sterycznego (SEC, THF). Wydzielono korol, frakcję mieszaną oraz drugi zielony związek. Korol poddano kolejnej chromatografii (SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>/toluen/aceton 10:40:1). Zebrano frakcję mieszaną oraz czysty korol. Frakcję mieszaną oczyszczano metodą chromatografii typu SEC (SEC, THF). Wydzielono czysty produkt **547**. Odpowiednie frakcje połączono i krystalizowano (THF/pentan i THF/DCM/pentan), otrzymując czysty związek **547** (29 mg, 11.0%). UV/vis (THF)  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 420 (111 000), 434 (106 000), 585 nm (21 000); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  2.64 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 7.20 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, ArH), 7.62 (d, *J* = 7.7 Hz, 4H, ArH), 7.65 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, ArH), 8.16 (d, *J* = 7.7 Hz, 4H, ArH), 8.38 (m, 2H,  $\beta$ -H), 8.55 (d, *J* = 4.6 Hz, 2H,  $\beta$ -H), 8.72 (d, *J* = 4.6 Hz, 2H,  $\beta$ -H), 8.82 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H,  $\beta$ -H). HR MS (ESI) obliczono dla C<sub>48</sub>H<sub>31</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup> 814.1543, otrzymano 814.1540; profile izotopowe zgodne.

#### **5,15-bis[4-(trifluorometylo)fenylo]-10-(1,2,3-tiadiazol-4-ilo)korol (550)**

Dipirometan **548** (581 mg, 2 mmol) i aldehyd **549** (114 mg, 1.0 mmol) rozpuszczono w MeOH (100 ml). Następnie dodano roztwór przygotowany z HCl<sub>stęż.</sub> (5 ml, 58 mmol) i H<sub>2</sub>O (100 ml). Mieszano w r.t. przez 1 h. Następnie mieszaninę ekstrahowano CHCl<sub>3</sub>, zobojętniono kwas za pomocą NaOH. Warstwę organiczną przemyto wodą, suszono nad bezwodnym Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Odsączono od środka suszającego, rozcieńczono chloroformem do objętości 500 ml i dodano *p*-chloranil (738 mg, 3.0 mmol). Reakcję prowadzono w temperaturze 70 °C przez 1 h. Mieszaninę zatężono i oczyszczano chromatograficznie (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1). Zebrany korol krystalizowano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/heksan), otrzymując związek **550** (38 mg, 6%) w postaci purpurowych kryształów. UV/vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 418 (91 400), 402 (90 800), 549 (12 000), 614 nm (10 500); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  8.58 (m, 4H, ArH), 9.13 (m, 4H, ArH), 9.16 (m, 4H,  $\beta$ -H), 9.27 (s, 1H, ArH<sub>tiadiazol</sub>), 9.38 (m, 4H,  $\beta$ -H) (sygnały w widmie były poszerzone).

## 5. Literatura

- [1] de la Torre, G.; Vázquez, P.; Agulló-López, F.; Torres, T. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1671-1683.
- [2] Perry, J. W.; Mansour, K.; Lee, I.-Y. S.; Wu, X.-L.; Bedworth, P. V.; Chen, C.-T.; Ng, D.; Marder, S. R.; Miles, P.; Wada, T.; Tian, M.; Sasabe, H. *Science* **1996**, *273*, 1533-1536.
- [3] He, G. S.; Tan, L.-S.; Zheng, Q.; Prasad, P. N. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1245-1330.
- [4] Kim, H. M.; Cho, B. R. *Chem. Commun.* **2009**, 153-164.
- [5] Pawlicki, M.; Collins, H. A.; Denning, R. G.; Anderson, H. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3244-3266.
- [6] Göppert-Mayer, M. *Ann. Phys.* **1931**, *401*, 273-294.
- [7] Kaiser, W.; Garrett, C. G. B. *Phys. Rev. Lett.* **1961**, *7*, 229-231.
- [8] Calvete, M.; Yang, G. Y.; Hanack, M. *Synth. Met.* **2004**, *141*, 231-243.
- [9] Karotki, A.; Drobizhev, M.; Kruk, M.; Spangler, C.; Nickel, E.; Mamardashvili, N.; Rebane, A. *J. Opt. Soc. Am. B* **2003**, *20*, 321-332.
- [10] Spangler, C. W. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2013-2020.
- [11] Nardis, S.; Monti, D.; Paolesse, R. *Mini-Rev. Org. Chem.* **2005**, *2*, 355-372.
- [12] Rebane, A.; Drobizhev, M.; Makarov, N. S.; Koszarna, B.; Tasiór, M.; Gryko, D. *T. Chem. Phys. Lett.* **2008**, *462*, 246-250.
- [13] Sternberg, E. D.; Dolphin, D.; Brückner, C. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4151-4202.
- [14] Schmitt, F.; Govindaswamy, P.; Süß-Fink, G.; Ang, W. H.; Dyson, P. J.; Juillerat-Jeanneret, L.; Therrien, B. *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 1811-1816.
- [15] *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations*; Sheldon, R. A., Ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, 1994.
- [16] Monnereau, C.; Ramos, P. H.; Deutman, A. B. C.; Elemans, J. A. A. W.; Nolte, R. J. M.; Rowan, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1529-1531.
- [17] Ho, C.-M.; Zhang, J.-L.; Zhou, C.-Y.; Chan, O.-Y.; Yan, J. J.; Zhang, F.-Y.; Huang, J.-S.; Che, C.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1886-1894.
- [18] Walter, M. G.; Rudine, A. B.; Wamser, C. C. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2010**, *14*, 759-792.

- [19] Martínez-Díaz, M. V.; de la Torre, G.; Torres, T. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7090-7108.
- [20] Imahori, H.; Fukuzumi, S. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 525-536.
- [21] Lan, C.-M.; Wu, H.-P.; Pan, T.-Y.; Chang, C.-W.; Chao, W.-S.; Chen, C.-T.; Wang, C.-L.; Lin, C.-Y.; Diao, E. W.-G. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6460-6464.
- [22] Li, L.-L.; Diao, E. W.-G. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 291-304.
- [23] Finikova, O. S.; Aleshchenkov, S. E.; Briñas, R. P.; Cheprakov, A. V.; Carroll, P. J.; Vinogradov, S. A. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4617-4628.
- [24] Koehorst, R. B. M.; Kleibeuker, J. F.; Schaafsma, T. J.; de Bie, D. A.; Geurtsen, B.; Henrie, R. N.; van der Plas, H. C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1981**, 1005-1009.
- [25] Ito, S.; Murashima, T.; Uno, H.; Ono, N. *Chem. Commun.* **1998**, 1661-1662.
- [26] Crossley, M. J.; Burn, P. L.; Chew, S. S.; Cuttance, F. B.; Newsom, I. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1564-1566.
- [27] Ventura, B.; Durola, F.; Frey, J.; Heitz, V.; Sauvage, J.-P.; Flamigni, L. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1021-1023.
- [28] Lewtak, J. P.; Gryko, D. T. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10069-10086.
- [29] Myśliwiec, D.; Donnio, B.; Chmielewski, P. J.; Heinrich, B.; Stępień, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4822-4833.
- [30] Hayashi, T. In *Handbook of Porphyrin Science*, Vol. 5; Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R., Eds.; World Scientific: Singapore, 2010; pp 1-70.
- [31] Yamada, H.; Kushibe, K.; Okujima, T.; Uno, H.; Ono, N. *Chem. Commun.* **2006**, 383-385.
- [32] Spence, J. D.; Lash, T. D. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1530-1539.
- [33] Shen, Z.; Uno, H.; Shimizu, Y.; Ono, N. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 3442-3447.
- [34] Mai, C.-L.; Huang, W.-K.; Lu, H.-P.; Lee, C.-W.; Chiu, C.-L.; Liang, Y.-R.; Diao, E. W.-G.; Yeh, C.-Y. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 809-811.
- [35] Jiao, C.; Zu, N.; Huang, K.-W.; Wang, P.; Wu, J. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3652-3655.
- [36] Sergeeva, N.; Senge, M. O.; Ryan, A. In *Handbook of Porphyrin Science*, Vol. 3; Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R., Eds.; World Scientific: Singapore, 2010; pp 325-366.
- [37] Beletskaya, I. P.; Tyurin, V. S.; Uglov, A.; Stern, C.; Guillard, R. In *Handbook of Porphyrin Science*, Vol. 23; Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R., Eds.; World Scientific: Singapore, 2012; pp 82-280.



- [38] Arnold, D. P.; Johnson, A. W.; Mahendran, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1978**, 366-370.
- [39] Callot, H. J. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 3413-3416.
- [40] Arnold, D. P.; Nitschinsk, L. J. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 8781-8792.
- [41] Arnold, D. P.; Hartnell, R. D. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 1335-1345.
- [42] Takai, K.; Ichiguchi, T.; Hikasa, S. *Synlett* **1999**, 1268-1270.
- [43] Takai, K.; Nitta, K.; Utimoto, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7408-7410.
- [44] Locos, O. B.; Dahms, K.; Senge, M. O. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 2566-2569.
- [45] Maeda, C.; Shinokubo, H.; Osuka, A. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2493-2496.
- [46] Wiehe, A.; Shaker, Y. M.; Brandt, J. C.; Mebs, S.; Senge, M. O. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 5535-5564.
- [47] Shanmugathan, S.; Johnson, C. K.; Edwards, C.; Matthews, E. K.; Dolphin, D.; Boyle, R. W. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, *4*, 228-232.
- [48] Arnold, D. P.; Bott, R. C.; Eldridge, H.; Elms, F. M.; Smith, G.; Zojaji, M. *Aust. J. Chem.* **1997**, *50*, 495-503.
- [49] Ryan, A.; Gehrold, A.; Perusitti, R.; Pintea, M.; Fazekas, M.; Locos, O. B.; Blaikie, F.; Senge, M. O. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 5817-5844.
- [50] Fazekas, M.; Pintea, M.; Senge, M. O.; Zawadzka, M. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 2236-2239.
- [51] Zhang, T.-G.; Zhao, Y.; Asselberghs, I.; Persoons, A.; Clays, K.; Therien, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9710-9720.
- [52] Screen, T. E. O.; Blake, I. M.; Rees, L. H.; Clegg, W.; Borwick, S. J.; Anderson, H. L. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 320-329.
- [53] Balaz, M.; Collins, H. A.; Dahlstedt, E.; Anderson, H. L. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 874-888.
- [54] Anderson, H. L.; Balaz, M.; Collins, H. A. WO Application, WO 2008119950, 2008.
- [55] Collins, H. A.; Khurana, M.; Moriyama, E. H.; Mariampillai, A.; Dahlstedt, E.; Balaz, M.; Kuimova, M. K.; Drobizhev, M.; Yang, V. X. D.; Phillips, D.; Rebane, A.; Wilson, B. C.; Anderson, H. L. *Nat. Photonics* **2008**, *2*, 420-424.
- [56] Raymond, J. E.; Bhaskar, A.; Goodson, T., III; Makiuchi, N.; Ogawa, K.; Kobuke, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17212-17213.
- [57] Rosenthal, J.; Young, E. R.; Nocera, D. G. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8668-8675.

- [58] Warnan, J.; Favereau, L.; Meslin, F.; Séverac, M.; Blart, E.; Pellegrin, Y.; Jacquemin, D.; Odobel, F. *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1568-1577.
- [59] Tsuda, A.; Hu, H.; Watanabe, R.; Aida, T. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2003**, *7*, 388-393.
- [60] Jin, L.-M.; Chen, L.; Yin, J.-J.; Zhou, J.-M.; Guo, C.-C.; Chen, Q.-Y. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 527-536.
- [61] Ke, H.; Li, W.; Zhang, T.; Zhu, X.; Tam, H.-L.; Hou, A.; Kwong, D. W. J.; Wong, W.-K. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 4536-4543.
- [62] Arnold, D. P.; Hartnell, R. D.; Heath, G. A.; Newby, L.; Webster, R. D. *Chem. Commun.* **2002**, 754-755.
- [63] Shultz, D. A.; Gwaltney, K. P.; Lee, H. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4034-4038.
- [64] Therien, M. J.; Uyeda, H. T. US Patent, US 7445845, 2008.
- [65] Ball, J. M.; Davis, N. K. S.; Wilkinson, J. D.; Kirkpatrick, J.; Teuscher, J.; Gunning, R.; Anderson, H. L.; Snaith, H. J. *Rsc Adv.* **2012**, *2*, 6846-6853.
- [66] Senge, M. O.; Fazekas, M.; Pintea, M.; Zawadzka, M.; Blau, W. J. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 5797-5816.
- [67] Lee, C.-W.; Lu, H.-P.; Lan, C.-M.; Huang, Y.-L.; Liang, Y.-R.; Yen, W.-N.; Liu, Y.-C.; Lin, Y.-S.; Diao, E. W.-G.; Yeh, C.-Y. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1403-1412.
- [68] Yeh, C.-Y.; Diao, E. W.-G.; Lee, C.-W.; Lu, H.-P.; Lan, C.-M. US Patent, US 8148519, 2012.
- [69] Tomizaki, K.; Lysenko, A. B.; Taniguchi, M.; Lindsey, J. S. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 2011-2023.
- [70] Chang, Y.-C.; Wang, C.-L.; Pan, T.-Y.; Hong, S.-H.; Lan, C.-M.; Kuo, H.-H.; Lo, C.-F.; Hsu, H.-Y.; Lin, C.-Y.; Diao, E. W.-G. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8910-8912.
- [71] Lo, C.-F.; Luo, L.; Diao, E. W.-G.; Chang, I.-J.; Lin, C.-Y. *Chem. Commun.* **2006**, 1430-1432.
- [72] Lo, C.-F.; Hsu, S.-J.; Wang, C.-L.; Cheng, Y.-H.; Lu, H.-P.; Diao, E. W.-G.; Lin, C.-Y. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 12018-12023.
- [73] Lin, C.-Y.; Lo, C.-F.; Luo, L.; Lu, H.-P.; Hung, C.-S.; Diao, E. W.-G. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 755-764.
- [74] Yeung, M.; Ng, A. C. H.; Drew, M. G. B.; Vorpapel, E.; Breitung, E. M.; McMahon, R. J.; Ng, D. K. P. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7143-7150.
- [75] Fletcher, J. T.; Therien, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4298-4311.
- [76] Morisue, M.; Morita, T.; Kuroda, Y. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 3457-3463.

- [77] Cheng, K.-L.; Li, H.-W.; Ng, D. K. P. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1593-1598.
- [78] Redmore, N. P.; Rubtsov, I. V.; Therien, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8769-8778.
- [79] Therien, M. J.; DiMugno, S. G. WO Application, WO 9727049, 1997.
- [80] Lin, C.-Y.; Chuang, L.-C.; Yang, Y.-F.; Lin, C.-L.; Kao, H.-C.; Wang, W.-J. *Dalton Trans.* **2004**, 456-462.
- [81] Lin, C.-Y.; Chuang, L.-C.; Lin, Y.-C.; Lin, C.-L. *Dalton Trans.* **2004**, 4006-4009.
- [82] Maeda, C.; Yamaguchi, S.; Ikeda, C.; Shinokubo, H.; Osuka, A. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 549-552.
- [83] Lin, C.-Y.; Chen, Y.-C.; Yao, C.-W.; Huang, S.-C.; Cheng, Y.-H. *Dalton Trans.* **2008**, 793-799.
- [84] Uyeda, H. T.; Zhao, Y.; Wostyn, K.; Asselberghs, I.; Clays, K.; Persoons, A.; Therien, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13806-13813.
- [85] Maeda, C.; Shinokubo, H.; Osuka, A. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5322-5325.
- [86] Lin, V. S.-Y.; DiMugno, S. G.; Therien, M. J. *Science* **1994**, *264*, 1105-1111.
- [87] Angiolillo, P. J.; Lin, V. S.-Y.; Vanderkooi, J. M.; Therien, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12514-12527.
- [88] Ogawa, K.; Ohashi, A.; Kobuke, Y.; Kamada, K.; Ohta, K. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22003-22012.
- [89] Ogawa, K.; Ohashi, A.; Kobuke, Y.; Kamada, K.; Ohta, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13356-13357.
- [90] Hajjaj, F.; Yoon, Z. S.; Yoon, M. C.; Park, J.; Satake, A.; Kim, D.; Kobuke, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4612-4623.
- [91] Seo, J.-W.; Jang, S. Y.; Kim, D.; Kim, H.-J. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 2733-2739.
- [92] Staley, S. W.; Eliasson, B.; Kearney, P. C.; Schreiman, I. C.; Lindsey, J. S. In *Molecular Electronic Devices*; 3 ed.; Carter, F. L.; Siatkowski, R. E.; Wohltjen, H., Eds.; Elsevier (North Holland): 1988; pp 543-554.
- [93] Rucareanu, S.; Schuwey, A.; Gossauer, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3396-3413.
- [94] Rucareanu, S.; Mongin, O.; Schuwey, A.; Hoyler, N.; Gossauer, A.; Amrein, W.; Hediger, H.-U. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4973-4988.
- [95] Smeets, S.; Dehaen, W. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 9841-9844.
- [96] Kalisch, W. W.; Senge, M. O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1107-1109.

- [97] Senge, M. O.; Feng, X. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4165-4168.
- [98] Senge, M. O.; Feng, X. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 3615-3621.
- [99] Anabuki, S.; Tokuji, S.; Aratani, N.; Osuka, A. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2778-2781.
- [100] Liu, Z.; Yasseri, A. A.; Loewe, R. S.; Lysenko, A. B.; Malinovskii, V. L.; Zhao, Q.; Surthi, S.; Li, Q.; Misra, V.; Lindsey, J. S.; Bocian, D. F. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5568-5577.
- [101] Lindsey, J. S.; Loewe, R. S. US Patent, US 7378520, 2008.
- [102] Lindsey, J. S.; Loewe, R. S. US Patent, US 7718794, 2010.
- [103] Rao, P. D.; Dhanalekshmi, S.; Littler, B. J.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7323-7344.
- [104] Tamaru, S.; Yu, L. H.; Youngblood, W. J.; Muthukumaran, K.; Taniguchi, M.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 765-777.
- [105] Yamada, H.; Kushibe, K.; Mitsuogi, S.; Okujima, T.; Uno, H.; Ono, N. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4731-4733.
- [106] Anderson, H. L. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1101-1104.
- [107] Kim, K. S.; Noh, S. B.; Katsuda, T.; Ito, S.; Osuka, A.; Kim, D. *Chem. Commun.* **2007**, 2479-2481.
- [108] Plater, M. J.; Aiken, S.; Bourhill, G. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 2405-2413.
- [109] LeCours, S. M.; DiMagno, S. G.; Therien, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11854-11864.
- [110] Plater, M. J.; Aiken, S.; Bourhill, G. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2225-2229.
- [111] Huang, X.; Zhu, C.; Zhang, S.; Li, W.; Guo, Y.; Zhan, X.; Liu, Y.; Bo, Z. *Macromolecules* **2008**, *41*, 6895-6902.
- [112] Nielsen, K. T.; Spanggaard, H.; Krebs, F. C. *Macromolecules* **2005**, *38*, 1180-1189.
- [113] Hirata, O.; Yamamoto, M.; Sugiyasu, K.; Kubo, Y.; Ikeda, M.; Takeuchi, M.; Shinkai, S. *J. Supramol. Chem.* **2002**, *2*, 133-142.
- [114] Hirata, O.; Kubo, Y.; Takeuchi, M.; Shinkai, S. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 11211-11218.
- [115] Lee, C.-H.; Yoon, H.; Kim, P.; Cho, S.; Kim, D.; Jang, W.-D. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4246-4248.
- [116] Benkstein, K. D.; Stern, C. L.; Splan, K. E.; Johnson, R. C.; Walters, K. A.; Vanhelsmont, F. W. M.; Hupp, J. T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2818-2822.

- [117] Keefe, M. H.; O'Donnell, J. L.; Bailey, R. C.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1936-1939.
- [118] Zhang, J. L.; Williams, M. E.; Keefe, M. H.; Morris, G. A.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T. *Electrochem. Solid State Lett.* **2002**, *5*, E25-E28.
- [119] Screen, T. E. O.; Lawton, K. B.; Wilson, G. S.; Dolney, N.; Ispasoiu, R.; Goodson, T.; Martin, S. J.; Bradley, D. D. C.; Anderson, H. L. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 312-320.
- [120] Sprafke, J. K.; Kondratuk, D. V.; Wykes, M.; Thompson, A. L.; Hoffmann, M.; Drevinskas, R.; Chen, W.-H.; Yong, C. K.; Kärnbratt, J.; Bullock, J. E.; Malfois, M.; Wasielewski, M. R.; Albinsson, B.; Herz, L. M.; Zigmantas, D.; Beljonne, D.; Anderson, H. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17262-17273.
- [121] Hoffmann, M.; Kärnbratt, J.; Chang, M.-H.; Herz, L. M.; Albinsson, B.; Anderson, H. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4993-4996.
- [122] Grozema, F. C.; Houarner-Rassin, C.; Prins, P.; Siebbeles, L. D. A.; Anderson, H. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13370-13371.
- [123] Shultz, D. A.; Mussari, C. P.; Ramanathan, K. K.; Kampf, J. W. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5752-5759.
- [124] Plater, M. J.; Aiken, S.; Bourhill, G. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 2415-2422.
- [125] Wytko, J.; Berl, V.; McLaughlin, M.; Tykwinski, R. R.; Schreiber, M.; Diederich, F.; Boudon, C.; Gisselbrecht, J.-P.; Gross, M. *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 1964-1977.
- [126] Therien, M. J.; DiMugno, S. G. US Patent, US 5371199, 1994.
- [127] Therien, M. J. US Application, US 20040067198, 2004.
- [128] Therien, M. J. WO Application, WO 02104072, 2002.
- [129] Splan, K. E.; Hupp, J. T. *Langmuir* **2004**, *20*, 10560-10566.
- [130] Lee, C. Y.; She, C.; Jeong, N. C.; Hupp, J. T. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6090-6092.
- [131] Chang, J.-C.; Ma, C.-J.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M.; Yeh, C.-Y. *Dalton Trans.* **2005**, 1504-1508.
- [132] Taylor, P. N.; Wylie, A. P.; Huuskonen, J.; Anderson, H. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 986-989.
- [133] Goldberg, P. K.; Pundsack, T. J.; Splan, K. E. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 10452-10460.
- [134] Anderson, H. L. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 972-981.

- [135] Jiang, B.; Yang, S.-W.; Barbini, D. C.; Jones, W. E., Jr. *Chem. Commun.* **1998**, 213-214.
- [136] Anderson, H. L.; Martin, S. J.; Bradley, D. D. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 655-657.
- [137] Susumu, K.; Therien, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8550-8552.
- [138] Anderson, H. L. *Chem. Commun.* **1999**, 2323-2330.
- [139] Cheng, F.; Adronov, A. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5053-5059.
- [140] Lee, S. J.; Mulfort, K. L.; O'Donnell, J. L.; Zuo, X.; Goshe, A. J.; Wesson, P. J.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T.; Tiede, D. M. *Chem. Commun.* **2006**, 4581-4583.
- [141] Youm, K.-T.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T. *Chem. Commun.* **2008**, 3375-3377.
- [142] Screen, T. E. O.; Thorne, J. R. G.; Denning, R. G.; Bucknell, D. G.; Anderson, H. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9712-9713.
- [143] Lee, S. J.; Mulfort, K. L.; Zuo, X.; Goshe, A. J.; Wesson, P. J.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T.; Tiede, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 836-838.
- [144] Rauch, V.; Wytko, J. A.; Takahashi, M.; Kikkawa, Y.; Kanosato, M.; Weiss, J. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1998-2001.
- [145] Gunter, M. J.; Mander, L. N. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4792-4795.
- [146] Wilson, G. S.; Anderson, H. L. *Synlett* **1996**, 1039-1040.
- [147] Yamamoto, T.; Fukushima, N.; Nakajima, H.; Maruyama, T.; Yamaguchi, I. *Macromolecules* **2000**, *33*, 5988-5994.
- [148] Taylor, P. N.; Anderson, H. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11538-11545.
- [149] Lv, F.; He, X. J.; Lu, L.; Wu, L.; Liu, T. J. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2011**, *15*, 217-222.
- [150] Plater, M. J.; Aiken, S.; Gelbrich, T.; Hursthouse, M. B.; Bourhill, G. *Polyhedron* **2001**, *20*, 3219-3224.
- [151] Reeve, J. E.; Collins, H. A.; De Mey, K.; Kohl, M. M.; Thorley, K. J.; Paulsen, O.; Clays, K.; Anderson, H. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2758-2759.
- [152] Totten, R. K.; Ryan, P.; Kang, B.; Lee, S. J.; Broadbelt, L. J.; Snurr, R. Q.; Hupp, J. T.; Nguyen, S. T. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4178-4180.
- [153] Krivokapic, A.; Anderson, H. L. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 3639-3641.
- [154] Marx, T.; Breitmaier, E. *Liebigs Ann. Chem.* **1994**, 857-858.
- [155] Li, G.; Wang, T.; Schulz, A.; Bhosale, S.; Lauer, M.; Espindola, P.; Heinze, J.; Fuhrhop, J.-H. *Chem. Commun.* **2004**, 552-553.
- [156] Milgrom, L. R.; Rees, R. D.; Yahioğlu, G. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4905-4908.

- [157] Sugiura, K.; Fujimoto, Y.; Sakata, Y. *Chem. Commun.* **2000**, 1105-1106.
- [158] Senge, M. O.; Ryppa, C.; Fazekas, M.; Zawadzka, M.; Dahms, K. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13562-13573.
- [159] Ryppa, C.; Senge, M. O.; Hatscher, S. S.; Kleinpeter, E.; Wacker, P.; Schilde, U.; Wiehe, A. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3427-3442.
- [160] Hatscher, S.; Senge, M. O. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 157-160.
- [161] Kato, A.; Sugiura, K.; Miyasaka, H.; Tanaka, H.; Kawai, T.; Sugimoto, M.; Yamashita, M. *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 578-579.
- [162] Wu, C.-H.; Pan, T.-Y.; Hong, S.-H.; Wang, C.-L.; Kuo, H.-H.; Chu, Y.-Y.; Diao, E. W.-G.; Lin, C.-Y. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4329-4331.
- [163] Kuramochi, Y.; Sandanayaka, A. S. D.; Satake, A.; Araki, Y.; Ogawa, K.; Ito, O.; Kobuke, Y. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2317-2327.
- [164] Zhang, T.-G.; Zhao, Y.; Song, K.; Asselberghs, I.; Persoons, A.; Clays, K.; Therien, M. J. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9703-9712.
- [165] Takeuchi, M.; Tanaka, S.; Shinkai, S. *Chem. Commun.* **2005**, 5539-5541.
- [166] Therien, M. J.; Susumu, K. WO Application, WO 2007081991, 2007.
- [167] Fletcher, J. T.; Therien, M. J. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 331-341.
- [168] Monnereau, C.; Blart, E.; Montembault, W.; Fontaine, L.; Odobel, F. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 10113-10121.
- [169] Therien, M. J.; Fletcher, J. T. US Application, US 20030166921, 2003.
- [170] Winters, M. U.; Dahlstedt, E.; Blades, H. E.; Wilson, C. J.; Frampton, M. J.; Anderson, H. L.; Albinsson, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4291-4297.
- [171] Hsieh, C.-P.; Lu, H.-P.; Chiu, C.-L.; Lee, C.-W.; Chuang, S.-H.; Mai, C.-L.; Yen, W.-N.; Hsu, S.-J.; Diao, E. W.-G.; Yeh, C.-Y. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1127-1134.
- [172] Lee, C. Y.; Hupp, J. T. *Langmuir* **2010**, *26*, 3760-3765.
- [173] LeCours, S. M.; Guan, H.-W.; DiMagno, S. G.; Wang, C. H.; Therien, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1497-1503.
- [174] Tsuda, A.; Hu, H.; Tanaka, R.; Aida, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4884-4888.
- [175] Aratani, N.; Cho, H. S.; Ahn, T. K.; Cho, S.; Kim, D.; Sumi, H.; Osuka, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9668-9681.
- [176] Tsuda, A.; Sakamoto, S.; Yamaguchi, K.; Aida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15722-15723.
- [177] Wiehe, A.; Ryppa, C.; Senge, M. O. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3807-3809.

- [178] Yahioğlu, G.; Ibanez-Garcia, D. US Application, US 20060293249, 2006.
- [179] Proess, G.; Pankert, D.; Hevesi, L. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 269-272.
- [180] Lindsey, J. S.; Schreiman, I. C.; Hsu, H. C.; Kearney, P. C.; Marguerettaz, A. M. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827-836.
- [181] Milgrom, L. R.; Yahioğlu, G. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 9061-9064.
- [182] Milgrom, L. R.; Yahioğlu, G. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4069-4072.
- [183] Milgrom, L. R.; Yahioğlu, G.; Bruce, D. W.; Morrone, S.; Henari, F. Z.; Blau, W. *J. Adv. Mater.* **1997**, *9*, 313-316.
- [184] Anderson, H. L.; Wylie, A. P.; Prout, K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 1607-1611.
- [185] Krivokapic, A.; Cowley, A. R.; Anderson, H. L. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1089-1096.
- [186] Yen, W.-N.; Lo, S.-S.; Kuo, M.-C.; Mai, C.-L.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M.; Yeh, C.-Y. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4239-4242.
- [187] Kuo, M.-C.; Li, L.-A.; Yen, W.-N.; Lo, S.-S.; Lee, C.-W.; Yeh, C.-Y. *Dalton Trans.* **2007**, 1433-1439.
- [188] Liu, Y.-C.; Kuo, M.-C.; Lee, C.-W.; Liang, Y.-R.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M.; Yeh, C.-Y. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 7223-7226.
- [189] Samarat, A.; Kuninobu, Y.; Takai, K. *Synlett* **2011**, 2177-2180.
- [190] Matsunaga, S.; Endo, N.; Mori, W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4550-4557.
- [191] Löw, N. L.; Dzyuba, E. V.; Brusilowskij, B.; Kaufmann, L.; Franzmann, E.; Maison, W.; Brandt, E.; Aicher, D.; Wiehe, A.; Schalley, C. A. *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 234-245.
- [192] Hatano, J.; Obata, N.; Yamaguchi, S.; Yasuda, T.; Matsuo, Y. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 19258-19263.
- [193] Uetomo, A.; Kozaki, M.; Suzuki, S.; Yamanaka, K.; Ito, O.; Okada, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13276-13279.
- [194] Callot, H. J. *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4987-4990.
- [195] Callot, H. J. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, 1492-1496.
- [196] Annoni, E.; Pizzotti, M.; Ugo, R.; Quici, S.; Morotti, T.; Bruschi, M.; Mussini, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3857-3874.
- [197] Vail, S. A.; Schuster, D. I.; Guldi, D. M.; Isosomppi, M.; Tkachenko, N.; Lemmetyinen, H.; Palkar, A.; Echegoyen, L.; Chen, X.; Zhang, J. Z. H. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 14155-14166.



- [198] Yedukondalu, M.; Maity, D. K.; Ravikanth, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 1544-1561.
- [199] Ali, H.; van Lier, J. E. *Tetrahedron* **1994**, *50*, 11933-11944.
- [200] Hisaki, I.; Hiroto, S.; Kim, K. S.; Noh, S. B.; Kim, D.; Shinokubo, H.; Osuka, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5125-5128.
- [201] Vicente, M. G. H.; Smith, K. M. *Tetrahedron* **1991**, *47*, 6887-6894.
- [202] Gosper, J. J.; Ali, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1707-1708.
- [203] Jiang, X.; Smith, K. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1054-1056.
- [204] Jiang, X.; Smith, K. M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1996**, 1601-1606.
- [205] Imahori, H.; Higuchi, H.; Matsuda, Y.; Itagaki, A.; Sakai, Y.; Ojima, J.; Sakata, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 2500-2506.
- [206] Rumyantseva, V. D.; Mironov, A. F.; Evstigneeva, R. P.; Stepanov, A. N.; Perov, A. A.; Kupriyanov, S. E. *Zh. Obshch. Khim.* **1979**, *49*, 883-889.
- [207] Brunner, H.; Schellerer, K.-M. *Monatsh. Chem.* **2002**, *133*, 679-705.
- [208] Castella, M.; Trull, F. R.; López Calahorra, F. L.; Velasco, D.; González, M. M. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 4017-4025.
- [209] Aihara, H.; Jaquinod, L.; Nurco, D. J.; Smith, K. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3439-3441.
- [210] Nath, M.; Huffman, J. C.; Zaleski, J. M. *Chem. Commun.* **2003**, 858-859.
- [211] Nath, M.; Huffman, J. C.; Zaleski, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11484-11485.
- [212] Nath, M.; Pink, M.; Zaleski, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 478-479.
- [213] Nath, M.; Pink, M.; Zaleski, J. M. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 4152-4157.
- [214] Bhyrappa, P.; Velkannan, V.; Maity, A. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2010**, *14*, 459-467.
- [215] Lin, V. S.-Y.; Therien, M. J. *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 645-651.
- [216] Boerner, L. J. K.; Mazumder, S.; Pink, M.; Baik, M.-H.; Zaleski, J. M. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 14539-14551.
- [217] Chandra, T.; Kraft, B. J.; Huffman, J. C.; Zaleski, J. M. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5158-5172.
- [218] Huang, T.-H.; Chen, Y.-J.; Lo, S.-S.; Yen, W.-N.; Mai, C.-L.; Kuo, M.-C.; Yeh, C.-Y. *Dalton Trans.* **2006**, 2207-2213.

- [219] Lovett, J. E.; Hoffmann, M.; Cnossen, A.; Shutter, A. T. J.; Hogben, H. J.; Warren, J. E.; Pascu, S. I.; Kay, C. W. M.; Timmel, C. R.; Anderson, H. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13852-13859.
- [220] Sedghi, G.; Sawada, K.; Esdaile, L. J.; Hoffmann, M.; Anderson, H. L.; Bethell, D.; Haiss, W.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8582-8583.
- [221] Buchler, C. In *The Porphyrins*, Vol. 1; Dolphin, D., Ed.; Academic Press: New York, 1979.
- [222] Wagner, R. W.; Johnson, T. E.; Li, F.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5266-5273.
- [223] Morisue, M.; Kobuke, Y. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4993-5000.
- [224] Ogawa, K.; Hasegawa, H.; Inaba, Y.; Kobuke, Y.; Inouye, H.; Kanemitsu, Y.; Kohno, E.; Hirano, T.; Ogura, S.; Okura, I. *J. Med. Chem.* **2006**, *49*, 2276-2283.
- [225] Duncan, T. V.; Ishizuka, T.; Therien, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9691-9703.
- [226] Li, Z.; Park, T.-H.; Rawson, J.; Therien, M. J.; Borguet, E. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 2722-2727.
- [227] Ishizuka, T.; Sinks, L. E.; Song, K.; Hung, S.-T.; Nayak, A.; Clays, K.; Therien, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2884-2896.
- [228] Arnold, D. P.; Nitschinsk, L. J. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 693-696.
- [229] Arnold, D. P.; James, D. A. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3460-3469.
- [230] Arnold, D. P.; James, D. A.; Kennard, C. H. L.; Smith, G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2131-2132.
- [231] Susumu, K.; Duncan, T. V.; Therien, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5186-5195.
- [232] Zhou, W.; Jin, F.; Huang, X.; Duan, X.-M.; Zhan, X. *Macromolecules* **2012**, *45*, 7823-7828.
- [233] Susumu, K.; Frail, P. R.; Angiolillo, P. J.; Therien, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8380-8381.
- [234] Shediach, R.; Gray, M. H. B.; Uyeda, H. T.; Johnson, R. C.; Hupp, J. T.; Angiolillo, P. J.; Therien, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7017-7033.
- [235] Fletcher, J. T.; Therien, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12393-12394.
- [236] Tanihara, J.; Ogawa, K.; Kobuke, Y. *J. Photochem. Photobiol. A* **2006**, *178*, 140-149.

- [237] Frampton, M. J.; Akdas, H.; Cowley, A. R.; Rogers, J. E.; Slagle, J. E.; Fleitz, P. A.; Drobizhev, M.; Rebane, A.; Anderson, H. L. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5365-5368.
- [238] Nakano, A.; Yasuda, Y.; Yamazaki, T.; Akimoto, S.; Yamazaki, I.; Miyasaka, H.; Itaya, A.; Murakami, M.; Osuka, A. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 4822-4833.
- [239] Aimi, J.; Oya, K.; Tsuda, A.; Aida, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2031-2035.
- [240] Ozawa, H.; Kawao, M.; Tanaka, H.; Ogawa, T. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 4749-4755.
- [241] Dy, J. T.; Ogawa, K.; Satake, A.; Ishizumi, A.; Kobuke, Y. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3491-3500.
- [242] Taylor, P. N.; Huuskonen, J.; Rumbles, G.; Aplin, R. T.; Williams, E.; Anderson, H. L. *Chem. Commun.* **1998**, 909-910.
- [243] Drobizhev, M.; Stepanenko, Y.; Rebane, A.; Wilson, C. J.; Screen, T. E. O.; Anderson, H. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12432-12433.
- [244] Aimi, J.; Nagamine, Y.; Tsuda, A.; Muranaka, A.; Uchiyama, M.; Aida, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5153-5156.
- [245] Hogben, H. J.; Sprafke, J. K.; Hoffmann, M.; Pawlicki, M.; Anderson, H. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20962-20969.
- [246] Hoffmann, M.; Wilson, C. J.; Odell, B.; Anderson, H. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3122-3125.
- [247] O'Sullivan, M. C.; Sprafke, J. K.; Kondratuk, D. V.; Rinfray, C.; Claridge, T. D. W.; Saywell, A.; Blunt, M. O.; O'Shea, J. N.; Beton, P. H.; Malfois, M.; Anderson, H. L. *Nature* **2011**, *469*, 72-75.
- [248] Higuchi, H.; Ishikura, T.; Miyabayashi, K.; Miyake, M.; Yamamoto, K. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 9091-9095.
- [249] Ferri, A.; Polzonetti, G.; Licoccia, S.; Paolesse, R.; Favretto, D.; Traldi, P.; Russo, M. V. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 4063-4069.
- [250] Polzonetti, G.; Ferri, A.; Russo, M. V.; Iucci, G.; Licoccia, S.; Paolesse, R. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1999**, *17*, 832-839.
- [251] Polzonetti, G.; Carravetta, V.; Iucci, G.; Ferri, A.; Paolucci, G.; Goldoni, A.; Parent, P.; Laffon, C.; Russo, M. V. *Chem. Phys.* **2004**, *296*, 87-100.
- [252] Fratoddi, I.; Battocchio, C.; Polzonetti, G.; Sciubba, F.; Delfini, M.; Russo, M. V. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4906-4913.
- [253] Jiang, F.-L.; Fortin, D.; Harvey, P. D. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2614-2623.

- [254] Thorley, K. J.; Hales, J. M.; Anderson, H. L.; Perry, J. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7095-7098.
- [255] Larock, R. C.; Yum, E. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6689-6690.
- [256] Larock, R. C.; Yum, E. K.; Refvik, M. D. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7652-7662.
- [257] Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004-2021.
- [258] Bock, V. D.; Hiemstra, H.; van Maarseveen, J. H. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 51-68.
- [259] Amblard, F.; Cho, J. H.; Schinazi, R. F. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4207-4220.
- [260] Shen, D.-M.; Liu, C.; Chen, Q.-Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 1419-1422.
- [261] Séverac, M.; Le Pleux, L.; Scarpaci, A.; Blart, E.; Odobel, F. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 6518-6522.
- [262] Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596-2599.
- [263] Tornøe, C. W.; Christensen, C.; Meldal, M. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057-3064.
- [264] Maeda, C.; Kim, P.; Cho, S.; Park, J. K.; Lim, J. M.; Kim, D.; Vura-Weis, J.; Wasielewski, M. R.; Shinokubo, H.; Osuka, A. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5052-5061.
- [265] Sakamoto, T.; Kondo, Y.; Shiraiwa, M.; Yamanaka, H. *Synthesis* **1984**, 245-247.
- [266] Lin, C.-Y.; Chuang, L.-C.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 244-248.
- [267] Boerner, L. J. K.; Nath, M.; Pink, M.; Zaleski, J. M. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9311-9315.
- [268] *Handbook of Porphyrin Science*; Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R., Eds., 2011; Vol. 14.
- [269] Kasha, M.; Rawls, H. R.; El-Bayoumi, M. A. *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371-392.
- [270] Piet, J. J.; Taylor, P. N.; Anderson, H. L.; Osuka, A.; Warman, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1749-1757.
- [271] Beljonne, D.; O'Keefe, G. E.; Hamer, P. J.; Friend, R. H.; Anderson, H. L.; Brédas, J.-L. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 9439-9460.
- [272] Gouterman, M. *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 1139-1161.
- [273] Stranger, R.; McGrady, J. E.; Arnold, D. P.; Lane, I.; Heath, G. A. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7791-7797.
- [274] Arnold, D. P.; Heath, G. A.; James, D. A. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1999**, *3*, 5-31.

- [275] Drobizhev, M.; Stepanenko, Y.; Dzenis, Y.; Karotki, A.; Rebane, A.; Taylor, P. N.; Anderson, H. L. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7223-7236.
- [276] Schaffer, A. M.; Gouterman, M. *Theor. Chim. Acta* **1970**, *18*, 1-13.
- [277] Barkigia, K. M.; Fajer, J.; Adler, A. D.; Williams, G. J. B. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2057-2061.
- [278] Lash, T. D. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2001**, *5*, 267-288.
- [279] Falk, J. E.; Smith, K. M. *Porphyrins and metalloporphyrins: a new edition based on the original volume by J. E. Falk*; Elsevier Scientific Pub. Co.: Amsterdam, 1975.
- [280] Kuimova, M. K.; Collins, H. A.; Balaz, M.; Dahlstedt, E.; Levitt, J. A.; Sergent, N.; Suhling, K.; Drobizhev, M.; Makarov, N. S.; Rebane, A.; Anderson, H. L.; Phillips, D. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 889-896.
- [281] Blau, W.; Byrne, H.; Dennis, W. M.; Kelly, J. M. *Opt. Commun.* **1985**, *56*, 25-29.
- [282] Drobizhev, M.; Meng, F.; Rebane, A.; Stepanenko, Y.; Nickel, E.; Spangler, C. W. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 9802-9814.
- [283] Karotki, A.; Drobizhev, M.; Dzenis, Y.; Taylor, P. N.; Anderson, H. L.; Rebane, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 7-10.
- [284] Ahn, T. K.; Kim, K. S.; Kim, D. Y.; Noh, S. B.; Aratani, N.; Ikeda, C.; Osuka, A.; Kim, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1700-1704.
- [285] Cheng, L.-T.; Tam, W.; Marder, S. R.; Stiegman, A. E.; Rikken, G.; Spangler, C. W. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10643-10652.
- [286] Dewar, M. J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3345-3350.
- [287] Zhou, X.; Ren, A.-M.; Feng, J.-K.; Liu, X.-J. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2004**, *679*, 157-164.
- [288] Rebane, A.; Makarov, N. S.; Drobizhev, M.; Spangler, B.; Tarter, E. S.; Reeves, B. D.; Spangler, C. W.; Meng, F.; Suo, Z. Y. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 7997-8004.
- [289] Karki, L.; Vance, F. W.; Hupp, J. T.; LeCours, S. M.; Therien, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2606-2611.
- [290] Drobizhev, M.; Stepanenko, Y.; Dzenis, Y.; Karotki, A.; Rebane, A.; Taylor, P. N.; Anderson, H. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15352-15353.
- [291] Easwaramoorthi, S.; Jang, S. Y.; Yoon, Z. S.; Lim, J. M.; Lee, C.-W.; Mai, C.-L.; Liu, Y.-C.; Yeh, C.-Y.; Vura-Weis, J.; Wasielewski, M. R.; Kim, D. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 6563-6570.
- [292] Morisue, M.; Ogawa, K.; Kamada, K.; Ohta, K.; Kobuke, Y. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2121-2123.

- [293] Hu, X.; Xiao, D.; Keinan, S.; Asselberghs, I.; Therien, M. J.; Clays, K.; Yang, W.; Beratan, D. N. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 2349-2359.
- [294] Priyadarshy, S.; Therien, M. J.; Beratan, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1504-1510.
- [295] Duncan, T. V.; Rubtsov, I. V.; Uyeda, H. T.; Therien, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9474-9475.
- [296] Krishnan, V.; Tronin, A.; Strzalka, J.; Fry, H. C.; Therien, M. J.; Blasie, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11083-11092.
- [297] Ghoroghchian, P. P.; Frail, P. R.; Susumu, K.; Blessington, D.; Brannan, A. K.; Bates, F. S.; Chance, B.; Hammer, D. A.; Therien, M. J. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **2005**, *102*, 2922-2927.
- [298] Lee, S. J.; Cho, S.-H.; Mulfort, K. L.; Tiede, D. M.; Hupp, J. T.; Nguyen, S. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16828-16829.
- [299] Conklin, D.; Nanayakkara, S.; Park, T.-H.; Lagadec, M. F.; Stecher, J. T.; Therien, M. J.; Bonnell, D. A. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 2414-2419.
- [300] Deisenhofer, J.; Norris, J. R. *The Photosynthetic Reaction Center*; Academic Press: New York, 1993.
- [301] Collin, J.-P.; Harriman, A.; Heitz, V.; Odobel, F.; Sauvage, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5679-5690.
- [302] Seth, J.; Palaniappan, V.; Wagner, R. W.; Johnson, T. E.; Lindsey, J. S.; Bocian, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11194-11207.
- [303] Jiang, D.-L.; Aida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10895-10901.
- [304] Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 40-48.
- [305] Cho, H. S.; Rhee, H.; Song, J. K.; Min, C. K.; Takase, M.; Aratani, N.; Cho, S.; Osuka, A.; Joo, T.; Kim, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5849-5860.
- [306] Duncan, T. V.; Wu, S. P.; Therien, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10423-10435.
- [307] Imahori, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, 621-636.
- [308] Winters, M. U.; Kärnbratt, J.; Blades, H. E.; Wilson, C. J.; Frampton, M. J.; Anderson, H. L.; Albinsson, B. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7385-7394.
- [309] Hasobe, T.; Fukuzumi, S.; Hattori, S.; Kamat, P. V. *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 265-272.
- [310] Eu, S.; Hayashi, S.; Umeyama, T.; Oguro, A.; Kawasaki, M.; Kadota, N.; Matano, Y.; Imahori, H. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 3528-3537.

- [311] Rochford, J.; Chu, D.; Hagfeldt, A.; Galoppini, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4655-4665.
- [312] Liu, D.; Fessenden, R. W.; Hug, G. L.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2583-2590.
- [313] Kim, S.; Lee, J. K.; Kang, S. O.; Ko, J.; Yum, J.-H.; Fantacci, S.; De Angelis, F.; Di Censo, D.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16701-16707.
- [314] Yella, A.; Lee, H.-W.; Tsao, H. N.; Yi, C. Y.; Chandiran, A. K.; Nazeeruddin, M. K.; Diau, E. W.-G.; Yeh, C.-Y.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Science* **2011**, *334*, 629-634.
- [315] Bonnett, R. *Chemical Aspects of Photodynamic Therapy*; Gordon and Breach Science Publishers: Amsterdam, 2000.
- [316] MacDonald, I. J.; Dougherty, T. J. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2001**, *5*, 105-129.
- [317] Moan, J.; Peng, Q. In *Photodynamic Therapy*; Patrice, T., Ed. Cambridge, 2004; pp 3-13.
- [318] Moan, J. *Photochem. Photobiol.* **1986**, *43*, 681-688.
- [319] Moan, J.; Berg, K. *Photochem. Photobiol.* **1992**, *55*, 931-948.
- [320] Nyman, E. S.; Hynninen, P. H. *J. Photochem. Photobiol. B* **2004**, *73*, 1-28.
- [321] Franks, W. *Age Ageing* **2002**, *31*, 5-6.
- [322] Ericson, M. B.; Wennberg, A.-M.; Larkö, O. *Ther. Clin. Risk Manag.* **2008**, *4*, 1-9.
- [323] Welch, A. J.; van Gemert, M. J. C. In *Electro-Optics Handbook*; Waynant, R. W.; Ediger, M. N., Eds.; McGraw-Hill: New York, 1993; pp 24.21.-24.29.
- [324] Bhawalker, J. D.; He, G. S.; Prasad, P. N. *Rep. Prog. Phys.* **1996**, *59*, 1041-1070.
- [325] Drobizhev, M.; Rebane, A.; Karotki, A.; Spangler, C. W. *Recent Res. Dev. Appl. Phys.* **2001**, *4*, 1-26.
- [326] Dahlstedt, E.; Collins, H. A.; Balaz, M.; Kuimova, M. K.; Khurana, M.; Wilson, B. C.; Phillips, D.; Anderson, H. L. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 897-904.
- [327] Fetzer, J. C. *Large (C ≥ 24) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Chemistry and Analysis*; Wiley, 2000.
- [328] Würthner, F. *Chem. Commun.* **2004**, 1564-1579.
- [329] Janiak, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885-3896.
- [330] Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R. *The Porphyrin Handbook*; Academic Press Inc., 2000; Vol. 1-20.

- [331] Ichikawa, M.; Yokota, Y.; Jeon, H. G.; Banoukepa, G. D.; Hirata, N.; Oguma, N. *Org. Electron.* **2013**, *14*, 516-522.
- [332] Durmus, M.; Lebrun, C.; Ahsen, V. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2004**, *8*, 1175-1186.
- [333] Maya, E. M.; Snow, A. W.; Shirk, J. S.; Pong, R. G. S.; Flom, S. R.; Roberts, G. *L. J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1603-1613.
- [334] Swarts, J. C.; Langner, E. H. G.; Krokeide-Hove, N.; Cook, M. J. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 434-443.
- [335] Frampton, M. J.; Magennis, S. W.; Pillow, J. N. G.; Burn, P. L.; Samuel, I. D. W. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 235-242.
- [336] Weyermann, P.; Diederich, F. *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 599-617.
- [337] Pollak, K. W.; Leon, J. W.; Frechet, J. M. J.; Maskus, M.; Abruna, H. D. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 30-38.
- [338] Lindsey, J. S.; Wagner, R. W. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 828-836.
- [339] Mąkosza, M.; Fedoryński, M. *Adv. Catal.* **1987**, *35*, 375-422.
- [340] Geier, G. R., III; Riggs, J. A.; Lindsey, J. S. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2001**, *5*, 681-690.
- [341] Humphrey, J. L.; Kuciauskas, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3902-3903.
- [342] Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R. *The Porphyrin Handbook*; Academic Press Inc., 2000; Vol. 3.
- [343] Yiu, A. T.; Beaujuge, P. M.; Lee, O. P.; Woo, C. H.; Toney, M. F.; Fréchet, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *134*, 2180-2185.
- [344] Dou, L.; Gao, J.; Richard, E.; You, J.; Chen, C.-C.; Cha, K. C.; He, Y.; Li, G.; Yang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10071-10079.
- [345] Leung, A. C. W.; MacLachlan, M. J. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 1923-1932.
- [346] Lu, J.; Liang, F.; Drolet, N.; Ding, J.; Tao, Y.; Movileanu, R. *Chem. Commun.* **2008**, *0*, 5315-5317.
- [347] Littler, B. J.; Ciringh, Y.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2864-2872.
- [348] Geier, G. R.; Littler, B. J.; Lindsey, J. S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 701-711.
- [349] Lindsey, J. S. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 300-311.
- [350] Wadsworth, D. H.; Geer, S. M.; Detty, M. R. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3662-3668.
- [351] Han, Z. F.; Shinokubo, H.; Oshima, K. *Synlett* **2001**, 1421-1422.
- [352] Dess, D. B.; Martin, J. C. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4155-4156.



- [353] DeMico, A.; Margarita, R.; Parlanti, L.; Vescovi, A.; Piancatelli, G. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6974-6977.
- [354] Belot, S.; Quintard, A.; Krause, N.; Alexakis, A. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 667-695.
- [355] Laha, J. K.; Dhanalekshmi, S.; Taniguchi, M.; Ambroise, A.; Lindsey, J. S. *Org. Process Res. Dev.* **2003**, *7*, 799-812.
- [356] Gryko, D. T.; Koszarna, B. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 350-357.
- [357] Briñas, R. P.; Brückner, C. *Synlett* **2001**, 442-444.
- [358] Gryko, D. T.; Piechota, K. E. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2002**, *6*, 81-97.
- [359] Gryko, D. T.; Koszarna, B. *Synthesis* **2004**, 2205-2209.
- [360] Koszarna, B.; Gryko, D. T. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3707-3717.
- [361] Ishi-i, T.; Kuwahara, R.; Takata, A.; Jeong, Y.; Sakurai, K.; Mataka, S. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 763-776.
- [362] Percec, V.; Ahn, C.-H.; Bera, T. K.; Ungar, G.; Yeardley, D. J. P. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1070-1083.
- [363] Beginn, U.; Lattermann, G. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1994**, *241*, 215-219.
- [364] Vereshchagin, A. L.; Bryanskii, O. V.; Semenov, A. A. *Khim. Geterotsykl. Soedin.* **1983**, 46-48.
- [365] Lalezari, I.; Lalezari, P. *J. Med. Chem.* **1989**, *32*, 2352-2357.
- [366] Cardolaccia, T.; Li, Y. J.; Schanze, K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2535-2545.
- [367] Brooks, P. R.; Wirtz, M. C.; Vetelino, M. G.; Rescek, D. M.; Woodworth, G. F.; Morgan, B. P.; Coe, J. W., Central Research Division, Pfizer Inc.
- [368] Pelphrey, P. M.; Popov, V. M.; Joska, T. M.; Beierlein, J. M.; Bolstad, E. S. D.; Fillingham, Y. A.; Wright, D. L.; Anderson, A. C. *J. Med. Chem.* **2007**, *50*, 940-950.
- [369] Seyferth, D.; Marmor, R. S.; Hilbert, P. *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1379-1386.
- [370] Gilbert, J. C.; Weerasooriya, U. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1837-1845.
- [371] Colvin, E. W.; Hamill, B. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1977**, *0*, 869-874.
- [372] Ghosh, A. K.; Bischoff, A.; Cappiello, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 821-832.
- [373] Roth, G. J.; Liepold, B.; Müller, S. G.; Bestmann, H. J. *Synthesis* **2004**, 59-62.
- [374] Müller, S.; Liepold, B.; Roth, G. J.; Bestmann, H. J. *Synlett* **1996**, 521-522.
- [375] Lee, K. Y.; Lee, M. J.; GowriSankar, S.; Kim, J. N. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 5043-5046.

- [376] Journet, M.; Cai, D. W.; DiMichele, L. M.; Larsen, R. D. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 6427-6428.
- [377] O'Shea, D. F.; Miller, M. A.; Matsueda, H.; Lindsey, J. S. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7325-7338.
- [378] Liu, C.; Shen, D.-M.; Chen, Q.-Y. *Chem. Commun.* **2006**, 770-772.
- [379] Youngblood, W. J.; Gryko, D. T.; Lammi, R. K.; Bocian, D. F.; Holten, D.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 2111-2117.
- [380] Bruce, M. I.; Rodgers, J. R.; Snow, M. R.; Swincer, A. G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 271-272.
- [381] Michinobu, T.; Boudon, C.; Gisselbrecht, J.-P.; Seiler, P.; Frank, B.; Moonen, N. N. P.; Gross, M.; Diederich, F. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1889-1905.
- [382] Kivala, M.; Boudon, C.; Gisselbrecht, J.-P.; Enko, B.; Seiler, P.; Müller, I. B.; Langer, N.; Jarowski, P. D.; Gescheidt, G.; Diederich, F. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4111-4123.
- [383] Koszelewski, D.; Nowak-Król, A.; Gryko, D. T. *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 1887-1894.
- [384] Kivala, M.; Boudon, C.; Gisselbrecht, J. P.; Seiler, P.; Gross, M.; Diederich, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6357-6360.
- [385] Hopf, H.; Kreutzer, M.; Jones, P. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1127-1128.
- [386] Odom, S. A.; Kelley, R. F.; Ohira, S.; Ensley, T. R.; Huang, C.; Padilha, L. A.; Webster, S.; Coropceanu, V.; Barlow, S.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W.; Bredas, J. L.; Anderson, H. L.; Wasielewski, M. R.; Marder, S. R. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 10826-10832.
- [387] Odom, S. A.; Webster, S.; Padilha, L. A.; Peceli, D.; Hu, H.; Nootz, G.; Chung, S.-J.; Ohira, S.; Matichak, J. D.; Przhonska, O. V.; Kachkovski, A. D.; Barlow, S.; Brédas, J.-L.; Anderson, H. L.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W.; Marder, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7510-7511.
- [388] Webster, S.; Odom, S. A.; Padilha, L. A.; Przhonska, O. V.; Peceli, D.; Hu, H. H.; Nootz, G.; Kachkovski, A. D.; Matichak, J.; Barlow, S.; Anderson, H. L.; Marder, S. R.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 14854-14867.
- [389] Qu, S. Y.; Tian, H. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3039-3051.
- [390] Nielsen, C. B.; Turbiez, M.; McCulloch, I. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 1859-1880.
- [391] Guo, E. Q.; Ren, P. H.; Zhang, Y. L.; Zhang, H. C.; Yang, W. J. *Chem. Commun.* **2009**, 5859-5861.

- [392] Ftouni, H.; Bolze, F.; Nicoud, J. F. *Dyes Pigm.* **2013**, *97*, 77-83.
- [393] Li, L. S.; Huang, Y. Y.; Peng, J. B.; Cao, Y.; Peng, X. B. *J Mater Chem A* **2013**, *1*, 2144-2150.
- [394] Warnan, J.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Odobel, F. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 675-677.
- [395] Kurotobi, K.; Kim, K. S.; Noh, S. B.; Kim, D.; Osuka, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3944-3947.
- [396] Takanami, T.; Hayashi, M.; Hino, F.; Suda, K. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 7353-7357.
- [397] Callot, H. J.; Tschamber, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6175-6178.
- [398] Paolesse, R.; Nardis, S.; Stefanelli, M.; Fronczek, F. R.; Vicente, M. G. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3047-3050.
- [399] Gao, G. Y.; Colvin, A. J.; Chen, Y.; Zhang, X. P. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3261-3264.
- [400] Liu, C.; Shen, D. M.; Chen, Q. Y. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2732-2736.
- [401] Shen, D. M.; Liu, C.; Chen, X. G.; Chen, Q. Y. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 206-211.
- [402] Yamaguchi, T.; Kimura, T.; Matsuda, H.; Aida, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6350-6355.
- [403] Cheng, F. Y.; Zhang, S.; Adronov, A.; Echegoyen, L.; Diederich, F. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6062-6070.
- [404] Shi, B. L.; Boyle, R. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 1397-1400.
- [405] Brennan, B. J.; Kenney, M. J.; Liddell, P. A.; Cherry, B. R.; Li, J.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Gust, D. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10034-10036.
- [406] Barnett, G. H.; Hudson, M. F.; McCombie, S. W.; Smith, K. M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1973**, *0*, 691-696.
- [407] Lahaye, D.; Muthukumar, K.; Hung, C. H.; Gryko, D.; Reboucas, J. S.; Spasojevic, I.; Batinic-Haberle, I.; Lindsey, J. S. *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, *15*, 7066-7086.
- [408] Kadish, K. M.; Han, B. C.; Franzen, M. M.; Araullo-McAdams, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8364-8368.
- [409] Lewtak, J. P.; Gryko, D.; Bao, D.; Sebai, E.; Vakuliuk, O.; Ścigaj, M.; Gryko, D. T. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 8178-8181.
- [410] Ventura, B.; Degli Esposti, A.; Koszarna, B.; Gryko, D. T.; Flamigni, L. *New J. Chem.* **2005**, *29*, 1559-1566.

- [411] Shen, J.; Shao, J.; Ou, Z.; E, W.; Koszarna, B.; Gryko, D. T.; Kadish, K. M. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2251-2265.
- [412] Tardieux, C.; Gros, C. P.; Guillard, R. *J. Heterocycl. Chem.* **1998**, *35*, 965-970.
- [413] Świder, P.; Nowak-Król, A.; Voloshchuk, R.; Lewtak, J. P.; Gryko, D. T.; Danikiewicz, W. *J. Mass Spectrom.* **2011**, *45*, 1443-1451.
- [414] Mahammed, A.; Weaver, J. J.; Gray, H. B.; Abdelas, M.; Gross, Z. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2077-2079.
- [415] Grigg, R.; Hamilton, R. J.; Jozefowicz, M. L.; Rochester, C. H.; Terrell, R. J.; Wickwar, H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1973**, *0*, 407-413.
- [416] Rebane, A.; Drobizhev, M.; Makarov, N. S.; Koszarna, B.; Tasiór, M.; Gryko, D. T. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *462*, 246-250.
- [417] van Hameren, R.; Elemans, J. A. A. W.; Wyrostek, D.; Tasiór, M.; Gryko, D. T.; Rowan, A. E.; Nolte, R. J. M. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 66-69.
- [418] Koszarna, B. Praca doktorska, Instytut Chemii Organicznej PAN, 2006.
- [419] Lewtak, J. T. Praca doktorska, Instytut Chemii Organicznej PAN, 2012.
- [420] Saltsman, I.; Balazs, Y.; Goldberg, I.; Gross, Z. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *251*, 263-269.
- [421] Johnson, A. W.; Kay, I. T. *J. Chem. Soc.* **1965**, 1620-1629.
- [422] Kim, D. Y.; Ahn, T. K.; Kwon, J. H.; Kim, D.; Ikeue, T.; Aratani, N.; Osuka, A.; Shigeiwa, M.; Maeda, S. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 2996-2999.
- [423] Pawlicki, M.; Morisue, M.; Davis, N. K. S.; McLean, D. G.; Haley, J. E.; Beuerman, E.; Drobizhev, M.; Rebane, A.; Thompson, A. L.; Pascu, S. I.; Accorsi, G.; Armaroli, N.; Anderson, H. L. *Chemical Science* **2012**, *3*, 1541-1547.
- [424] Yoon, Z. S.; Kwon, J. H.; Yoon, M. C.; Koh, M. K.; Noh, S. B.; Sessler, J. L.; Lee, J. T.; Seidel, D.; Aguilar, A.; Shimizu, S.; Suzuki, M.; Osuka, A.; Kim, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14128-14134.
- [425] Yoon, M. C.; Noh, S. B.; Tsuda, A.; Nakamura, Y.; Osuka, A.; Kim, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10080.
- [426] Mori, S.; Kim, K. S.; Yoon, Z. S.; Noh, S. B.; Kim, D.; Osuka, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11344.
- [427] Drobizhev, M.; Karotki, A.; Kruk, M.; Krivokapic, A.; Anderson, H. L.; Rebane, A. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *370*, 690-699.
- [428] Nickel, E.; Spangler, C. W.; Rebane, A. US Patent, US 6953570, 2005.

- [429] Drobizhev, M.; Karotki, A.; Kruk, M.; Rebane, A. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *355*, 175-182.
- [430] Collini, E.; Mazzucato, S.; Zerbetto, M.; Ferrante, C.; Bozio, R.; Pizzotti, M.; Tessore, F.; Ugo, R. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *454*, 70-74.
- [431] Rebane, A.; Drobizhev, M.; Makarov, N. S.; Beuerman, E.; Haley, J. E.; Douglas, M. K.; Burke, A. R.; Flikkema, J. L.; Cooper, T. M. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 4255-4262.
- [432] Fisher, J. A. N.; Susumu, K.; Therien, M. J.; Yodh, A. G. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 134506.
- [433] Li, J. X.; Grennberg, H. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3869-3875.
- [434] Lemhadri, M.; Doucet, H.; Santelli, M. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 9839-9847.
- [435] Gałężowski, M.; Gryko, D. T. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5942-5950.
- [436] Osuka, A.; Noya, G.; Taniguchi, S.; Okada, T.; Nishimura, Y.; Yamazaki, I.; Mataga, N. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 33-46.
- [437] Singh, K.; Behal, S.; Hundal, M. S. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 6614-6622.
- [438] Strachan, J. P.; O'Shea, D. F.; Balasubramanian, T.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3160-3172.
- [439] Barbera, J.; Puig, L.; Romero, P.; Serrano, J. L.; Sierra, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4487-4492.
- [440] Yelamaggad, C. V.; Achalkumar, A. S.; Rao, D. S. S.; Prasad, S. K. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8308-8318.
- [441] Selve, C.; Ravey, J. C.; Stebe, M. J.; Elmoudjahid, C.; Mourni, E. M.; Delpuech, J. J. *Tetrahedron* **1991**, *47*, 411-428.
- [442] Faugeras, P. A.; Boens, B.; Elchinger, P. H.; Vergnaud, J.; Teste, K.; Zerrouki, R. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 4630-4632.
- [443] Gryko, D. T.; Clausen, C.; Roth, K. M.; Dontha, N.; Bocian, D. F.; Kuhr, W. G.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7345-7355.
- [444] Kuhn, E.; Bulach, V.; Hosseini, M. W. *Chem. Commun.* **2008**, 5104-5106.
- [445] Michinobu, T.; Nakanishi, T.; Hill, J. P.; Funahashi, M.; Ariga, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10384-10385.
- [446] Maruyama, S.; Sato, K.; Iwahashi, H. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 714-716.
- [447] Holst, H. C.; Pakula, T.; Meier, H. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 6765-6775.
- [448] Contoret, A.; Eastwood, A.; Farrar, S.; Kelly, S. M.; Nicholls, E.; O'Neill, M.; Richards, G.; Wu, C. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2001**, *368*, 4039-4046.

- [449] Kaiser, T. E.; Wang, H.; Stepanenko, V.; Wurthner, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5541-5544.
- [450] Kretzschmann, H.; Muller, K.; Kolshorn, H.; Schollmeyer, D.; Meier, H. *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1735-1745.
- [451] Percec, V.; Imam, M. R.; Bera, T. K.; Balagurusamy, V. S. K.; Peterca, M.; Heiney, P. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4739-4745.
- [452] Meier, H.; Prass, E.; Zerban, G.; Kosteyn, F. *Z Naturforsch B* **1988**, *43*, 889-896.
- [453] Barbera, J.; Iglesias, R.; Serrano, J. L.; Sierra, T.; de la Fuente, M. R.; Palacios, B.; Perez-Jubindo, M. A.; Vazquez, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2908-2918.
- [454] Tamiaki, H.; Obata, T.; Azefu, Y.; Toma, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 733-738.
- [455] Ikeda, T.; Asakawa, M.; Miyake, K.; Shimizu, T. *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1418-1419.
- [456] Bumagin, N. A.; Ponomaryov, A. B.; Beletskaya, I. P. *Synthesis* **1984**, *1984*, 728-729.
- [457] Bare, T. M.; Brown, D. G.; Horchler, C. L.; Murphy, M.; Urbanek, R. A.; Alford, V.; Barlaam, C.; Dyroff, M. C.; Empfield, J. B.; Forst, J. M.; Herzog, K. J.; Keith, R. A.; Kirschner, A. S.; Lee, C. M. C.; Lewis, J.; McLaren, F. M.; Neilson, K. L.; Steelman, G. B.; Trivedi, S.; Vacek, E. P.; Xiao, W. H. *J. Med. Chem.* **2007**, *50*, 3113-3131.
- [458] Suchy, P.; Dvorak, D.; Havelkova, M. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1999**, *64*, 119-129.
- [459] Yoshio, M.; Mukai, T.; Ohno, H.; Kato, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 994-995.
- [460] Pietruszka, J.; Witt, A. *Synthesis* **2006**, 4266-4268.

B. Orig. 346/13



Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

O-B.346/13



90000000185724