

УДК 547.975.057

В.Е. Майзлиш

О «МАКРОГЕТЕРОЦИКЛАХ»

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

Приведен обзор публикаций, касающихся синтеза, свойств и возможных областей применения макрогетероциклических соединений различного строения.



Майзлиш Владимир Ефимович -

д.х.н., профессор кафедры технологии тонкого органического синтеза ИГХТУ. Почетный работник высшего профессионального образования РФ, автор около 400 научных работ, свыше 150 статей в отечественных и зарубежных журналах, 75 авторских свидетельств СССР и патентов РФ на изобретения.

Область научных интересов: синтез новых фталоцианиновых и родственных соединений, исследование влияния их строения на физико-химические свойства (спектральные, каталитические, мезоморфные и др.).

Тел.: +7(4932)30-73-46 доб. 2-90,

e-mail: ttoc@isuct.ru

Ключевые слова: макрогетероциклы, порфирины, порфиразины, фталоцианины, краун-эфиры, циклические полиамины, гетероциклы, свойства, синтез

Макрогетероциклические соединения, казалося, составляют сравнительно небольшой раздел органической химии, однако уже почти 100 лет они привлекают внимание ученых и практиков. Понятие макрогетероциклы объединяет различные классы химических соединений, в составе которых имеется более чем 10-членный цикл с несколькими неуглеродными атомами.

Природные макроциклические соединения – порфирины и коррины известны давно. Они входят в состав многих ферментов и коферментов и поэтому представляют особый интерес для биохимии. Синтетические аналоги порфиринов – порфиразины и, в частности, фталоцианины нашли широкое применение в различных областях науки и техники.

Ряд макрогетероциклических металлокомплексов оказалось возможным использовать в качестве адекватных моделей бионеорганических соединений, а многие макроциклические соединения (МГЦС) нашли практическое применение.

В 70-х – 80-х годах прошлого столетия химия МГЦС стала большим самостоятельным разделом химии, она сформировалась на стыке координационной и органической химий как новый интенсивно развивающийся раздел науки. Результаты исследований в этой области широко применяются в неорганической, органической, координационной, аналитической и биологической химии. В химии макроциклических соедине-

ний используют подходы физической химии (теории химического строения, химической кинетики и термодинамики) и разнообразные физические методы исследования геометрического и электронного строения синтезированных соединений.

К настоящему времени получены и изучены тысячи макроциклических соединений. Синтезу и исследованию этих соединений посвящено немало статей, монографий, проводятся Международные конференции, издаются несколько специализированных журналов (Химия гетероциклических соединений, Journal Porphyrins & Phtalocyanines).

Идея создать новый специализированный журнал, представляющий интерес для ученых и специалистов, работающих в области химии, биохимии, физики, технологии огромного разнообразия макрогетероциклических соединений, изучающих различные прикладные аспекты, связанные с их применением при создании новых материалов, в т.ч. в нанотехнологиях, а также в медицине, созрела и осуществилась в Ивановском государственном химико-технологическом университете. В международный редакционный совет журнала вошли известнейшие в области макрогетероциклов отечественные и зарубежные ученые. Эта идея возникла не на пустом месте: в 1956 году В.Ф. Бородин – один из пионеров в изучении фталоцианинов и родственных соединений в СССР начал исследования в области синтеза фта-

лоцианинов [1, 2], в 1959 году вместе с Р.П. Смирновым опубликовал результаты по синтезу макрогетероциклических соединений [3]. Это положило начало изучению в Ивановском химико-технологическом институте (ныне Ивановский государственный химико-технологический университет) химии фталоцианиновых и других пирролсодержащих макрогетероциклических соединений [4-28].

В 1959 году у Б.Д. Березина – основателя Ивановской научной школы по химии порфиринов и их аналогов появились первые публикации, посвященные исследованиям поведения металлофталоцианинов в растворах [29, 30], а в 1962 году – первая статья о химической устойчивости феофитинатов меди и цинка [31], с которой начались широкомасштабные исследования порфиринов, продолженные учениками Б.Д. Березина в различных областях изучения свойств порфиринов (ПФ) и их аналогов. Это исследования кинетических закономерностей образования комплексов порфиринов в зависимости от природы макрокольца и среды, металла-комплексобразователя [32-41], экстракомплексов металлопорфиринов [42, 43]; целый ряд статей связан с разработкой новых методов синтеза ПФ [44-53], изучением кислотной ионизации порфиринов методом растворимости [54, 55], ассоциацией ПФ и их комплексов [56-59], с магнитными свойствами комплексов порфиринов [60], практическим использованием порфиринов [49, 61-63] и др. Позднее начались исследования порфиринполимеров [61, 64-68], супрамолекулярных комплексов порфиринов [69-72].

Первый номер журнала «Макрогетероциклы» вышел в июле 2008 года, а с 2009 года журнал выходит регулярно, периодичностью 4 выпуска в год. За прошедшее время вышло 11 номеров журнала общим объемом свыше 1000 страниц. В них было опубликовано 129 научных работ (5 обзоров, 17 миниобзоров, 82 статьи и 25 кратких сообщений). Из них большинство (95) представлено на английском языке. Основную часть публикаций заняла порфириновая тематика: природные и синтетические порфирины и порфириноиды, порфиразины и порфиразииноиды, фталоцианины. Кроме того, ряд работ посвящен краун-эфирам, криптандам, циклическим полиаминам и полиэфирам, каликс-аренам, олигогетероциклам, макролидам, P,O-макроциклам, P,N-циклофанами, пятичленным N,S-гетероциклам и другим гетероциклам – важным синтетическим предшественникам макрогетероциклов.

Журнал публикует статьи по желанию авторов на русском и английском языках, что привлекает к опубликованию в нем результатов работ зарубежных исследователей.

Среди авторов журнала специалисты как из дальнего (США, Чехия, Испания, Турция, Индия, Франция, Германия, Иран, Бельгия, Италия, Китай, Швейцария), так и ближнего (Белоруссия, Украина, Азербайджан), а также, конечно, российские ученые (Москва, Иваново, Уфа, Казань, Екатеринбург, Нижний Новгород, Астрахань, Ростов-на-Дону, Сыктывкар, Оренбург, Новосибирск).

В журнале отмечены юбилейные даты ученых, внесших значительный вклад в развитие химии макрогетероциклов, (МГЦ) профессора Бориса Дмитриевича Березина [73], профессора Василия Федоровича Бородкина [74], академика РАН Валерия Николаевича Чарушина [75], профессора Клаудио Эрколани [76], профессора Михаэля Ханака [77].

Кроме того, в журнале регулярно появляются заметки-отчеты о прошедших и планирующихся Международных конференциях, на которых рассматриваются вопросы, касающиеся макрогетероциклических соединений [78-83]. С целью сделать научные результаты, обсуждавшиеся на таких научных форумах, доступными для более широкой международной аудитории, ряд докладов также публикуются в журнале. Присутствует в журнале и реклама вышедших из печати монографий на русском языке.

Некоторые выпуски являются тематическими. Так, например, самый первый номер сформирован, в основном, из статей участников 5-й Международной конференции по порфиринам и фталоцианинам (Москва, июль 2008 г). Несколько выпусков посвящены прошедшим в начале июля 2009 года 10-й Международной конференции по физической и координационной химии порфиринов и их аналогов (ICPC-10) (Т. 2, № 3-4), в сентябре 2010 г II-й Международной молодежной школе-конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов (Т. 3, № 4), а также в июле 2011 года 11-й Международной конференции по физической и координационной химии порфиринов и их аналогов (ICPC-11) (Т. 4, № 2), на которых были затронуты наиболее актуальные и практически важные направления исследования порфиринов и родственных соединений, краун-эфиров и других макрогетероциклических соединений. Следует отметить выпуск (Т. 2, № 2), посвященный 80-летию со дня рождения профессора Б.Д. Березина. В нем приводятся обзорные и экспериментальные статьи его учеников, ставших известными специалистами в химии тетрапиррольных МГЦС.

Как уже указывалось выше, подавляющее количество (около 50 %) статей, опубликованных в журнале, составляют результаты исследований по природным и синтетическим порфиринам.

Следует выделить публикации, быстро развивающейся в настоящее время химии порфирина-фуллереновых комплексов. Так, в обзоре А.Ф. Миронова [84] подробно рассмотрены достижения в синтезе, исследовании свойств, а также возможные области применения данного класса соединений. В обзоре Д.В. Конарева и Р.Н. Любовской представлены результаты авторов по синтезу и изучению строения и магнитных свойств молекулярных комплексов анионов фуллеренов с металлопорфиринами, координирующими один или два катиона N-метилдизабициклооктана [85]. В журнале также опубликованы сообщения о получении порфирина- C_{60} фуллереновых конъюгатов по реакции Прадо [86] и по исследованию термодинамики образования супрамолекулярного комплекса между хлоридом тетрафенилпорфирина-индия(III) и пиридинзамещенным пирролидинил[60]фуллереном в хлороформе [87].

Группой российских авторов показана возможность аминометилирования форбиновых производных хлорофилла *a* с использованием бис(N,N-диметиламино)метана [88], использования реакции Манниха при взаимодействии метилфеофорбида *a* с формальдегидом и диалкиламинами с получением соответствующих 13(2)-диалкиламинометильных производных [89] и синтеза природных хлоринов, модифицированных фрагментом холестерина [90].

В миниобзоре М.А. Грин с соавторами [91] рассматривают пути синтеза конъюгатов борных полиэдров с природными ди- и тетрагидропорфинами.

М.А. Филатов, С.Е. Алещенков и А.В. Чепраков предложили новый подход к получению тетрабензо- и тетранафтопорфиринов [92], В.А. Ольшевская и соавторы – одностадийный синтез борированных *мезо*-тетрафенилпорфиринов [93], а О.Н. Суворова с соавторами получили новые интеркалатные соединения на основе цвиттер-ионных 5,10,15,20-тетракис-[1-(3-сульфонатопропил)-пиридиний-4-ил]порфиринов и ксерогеля пятиокиси ванадия [94].

В ряде статей приведены данные по синтезу и свойствам мезогенных 5,15- и 5,10,15,20-*мезо*-арилзамещенных порфиринов с липофильными длинноцепочечными алкильными и ацильными заместителями, а также алкоксиарилпорфиринов с длинноцепочечными заместителями, имеющими концевые карбокси- и карбоксиметильные группы (коллектив авторов из МГАТХТ им. М.В. Ломоносова и ИвГУ) [95, 96], амфифильных *мезо*-арилзамещенных порфиринов, содержащих гидроксильные группы и длинноцепочечные гидрофобные заместители [97], металлокомплексов несиммет-

ричных тетраарилпорфиринов с 4-гидроксифенильными и 3-(4-)-пиридилными заместителями [98], ферроценильного производного порфирина (восстановительным аминированием ферроценилпиразолкарбоксальдегида тетрафенилпорфирином) [99].

В работах представителей ивановской научной школы приведены данные по синтезу *мезо*-тетрааминотетрабензопорфирина цинка [100]; моно-, ди- и тринитро-5-фенил-2,3,7,12,18-гексаметил-13,17-диэтилпорфиринов, используя в качестве нитрующей смеси систему нитрит/трифторуксусная кислота [101]; каликс[4]арен-биспорфиринового конъюгата на основе биладиен-*a*,*c* дигидробромида [102]; тетрабензопорфирина цинка с аннелированным фрагментом N-октилмалеоимида [103]; новых моногидроксизамещенных диарилпорфиринов [104]; разработан синтез *мезо*-монофенилзамещенных *b* октаалкилпорфиринов из 2-формилпирролов и дипиррометанов [105]; *мезо*-дизамещенных тетрабензопорфиринов на основе стеароловой кислоты [106] и дипорфирина с пентаэтиленоксидным спейсором [107].

Большое внимание уделяется и разработке методов исследования порфиринов и определению возможных областей их применения.

Вызывают интерес исследования по использованию дикатиона 3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетрабутилпорфирина в качестве флуоресцентных рецепторов на галогенид-ионы [108], по изучению распределения аминифенилзамещенных порфиринов на поверхности полипропиленовых пленок методом лазерной флуоресцентной микроскопии [109], по магнетокалориметрическому эффекту суспензий (октаэтилпорфирина-то)марганца (III), определенного микрокалориметрическим методом [110]. С.Н. Терехов с соавторами использовали резонансную Рамановскую и время-разрешенную оптическую спектроскопию для исследования фотовозбужденных катионных комплексов тетраакис(N-метил-4-пиридинимил)порфиринов кобальта (II) с ДНК- и АТ-содержащими нуклеиновыми кислотами [111]. Украинские ученые под руководством Ю.В. Коровина (к сожалению, известный ученый в области химии комплексных соединений лантанидов с органическими лигандами Ю.В. Коровин скоропостижно скончался 1 мая 2011 г) исследовали 4f-люминесценции комплексов лантанидов с синтетическими и природными порфинами [112, 113] и показали, что *n*-трет-бутилкаликс[4]арены, модифицированные порфириновыми и бензимидазольными фрагментами, являются полифункциональными лигандами с уникальными комплексообразующими и спектрально-люминесцентными свойствами,