Nagy térkitöltésű pirokatekin-ligandumokkal axiálisan funkcionalizált Ti(IV)-ftalocianinok szintézise

Synthesis of peripherally substituted Ti(IV) phthalocyanines bearing bulky catecholate axial ligands

VASS David-Jozsef, BRÉM Balázs, GÁL Emese, GĂINA Luiza*

Babeș-Bolyai Tudományegyetem, Kémia és Vegyészmérnöki Kar,
Kolozsvár (400028) Arany János 11, Románia

ioana.gaina@ubbcluj.ro

ABSTRACT

In this work, peripherally substituted $TiCl_2$-phthalocyanines were synthesized with 4-bromothiophenolate and 4-bromophenolate moieties, and then catecholate substituents were introduced in the axial position. The catecholate substituents were synthesized via microwave-assisted Suzuki coupling between benzylated catecholate bromides and the corresponding boronic acids or boronic acid esters, followed by reductive debenzylation. The catechol derivatives were then reacted with the peripherally substituted $TiCl_2$-phthalocyanines, yielding the corresponding axially functionalized Ti(IV) phthalocyanines. We found that the Suzuki couplings, as well as the Miyaura borylations, required shorter reaction times and achieved higher conversions under microwave conditions compared to conventional conditions. Furthermore, catecholate derivatives showed higher reactivity than racemic BINOL ligands, requiring milder reaction conditions and providing better conversions.

Keywords: phthalocyanines, axial functionalization, Suzuki coupling, Miyaura borylation

ÖSSZEFOGLALÓ

Jelen munkánk során 4-brómfenol és 4-brómtiofenol egységekkel perifériásan szubsztituált $TiCl_2$-ftalocianin komplexeket állítottunk elő, amelyekre axiális helyzetben pirokatekin-származékokat vezettünk be. A pirokatekin ligandumokat benzilezett 4-brómpirokatekin és a megfelelő boronsav vagy boronsavészter mikrohullám-asszisztált Suzuki-kapcsolással állítottuk elő, amelyeket hidrogénezéssel debenzileztünk. A kapott pirokatekin kapcsolási termékeket a $TiCl_2$-ftalocianin komplexekkel reagáltattuk, előállítva ezáltal a megfelelő axiálisan funkcionalizált Ti(IV)-ftalocianint. A kísérleti eredmények arra engedtek következtetni, hogy mind a Suzuki-kapcsolás, mind a Miyaura-borilezés nagyobb konverziót és kisebb reakcióidőt igényelt mikrohullámú környezetben, mint konvencionálisan. Továbbá a pirokatekin származékok nagyobb reaktivitást mutattak az axiális funkcionalizálás iránt, mint a racém BINOL ligandum, rövidebb reakcióidőt igényelt és nagyobb konverziót eredményezett.

Kulcsszavak: ftalocianinok, axiális funkcionalizálás, Suzuki-kapcsolás, Miyaura-borilezés