

УДК 541.164+541.144

**ЦИКЛОТРИБРОМВЕРАТРИЛЕН В СИНТЕЗЕ
ПОРФИРИНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИФЕНОЛОВ****А. Я. Вайнер***, член-корреспондент РАН К. М. Дюмаев, А. М. Коваленко, Н. В. Баранник,
Р. М. Драгунская, С. В. Котов, Я. М. Прибыш

Поступило 22.11.2018 г.

Синтезировали порфиринсодержащие полифенолы, соединённые с молекулярной платформой, в качестве которой мы выбрали цикловератриленовый макроцикл. Полифенолы получили с помощью реакции Сузуки–Мияуры между циклотрибромвератриленом и борильным производным N,N-дипорфиринанилина и последующих химических превращений. В частности, деметилирование продукта этой реакции, содержащего периферические метоксигруппы, и последующее блокирование фенольных гидроксильных групп двумя разными кислотолabile защитными группами, циклобутилдициклопропилметильными и 1-перфторэтилциклогексильными, привели к получению целевого полифенола, который был далее использован в качестве основы при разработке нового позитивного фоторезиста, способного реализовать топологические структуры с разрешением 16 нм при экспонировании излучением на длине волны 13,5 нм.

Ключевые слова: циклотрибромвератрилен; порфиринсодержащие полифенолы; молекулярная платформа на основе цикловератриленового макроцикла; реакция Сузуки–Мияуры; борильное производное N,N-дипорфиринанилина; фенольные гидроксилы; кислотолabile защитные группы; фотогенератор кислоты; позитивные фоторезисты; экспонирование излучением на длине волны 13,5 нм; топологические структуры с разрешением 16 нм.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524862184-188>

В последние десятилетия бурное развитие супрамолекулярной химии с использованием комплексов “хозяин–гость” сопровождается постоянным интересом к циклотривератрилену (ЦТВ) как конвергентному соединению типа “хозяин” со сходящимися центрами связывания [1–3]. Циклотривератрилен представляет собой циклический тример вератрола с трибензо[а, d, g]циклононатириновым центральным звеном, характеризующийся наличием открытой молекулярной полости. Известно использование ЦТВ в качестве “хозяина” для связывания фуллеренов, которые в данном тандеме выступают в роли сферических “гостей”.

В случае C₆₀, например, имеет место как стерическая, так и электронная комплементарность между “хозяином” и “гостем”. Радиус кривизны широкой полости “хозяина” (ЦТВ) близок к радиусу большой сферы “гостя” — фуллерена. К тому же арильные кольца ЦТВ богаты электронами вследствие электронодонорных свойств метоксизаместителей, что дополняет электронодефицитную природу соединения C₆₀.

Указанные выше свойства “хозяина” позволяют ЦТВ образовывать различные супрамолекулы “хозяин–гость”, что открывает широкие возможности для применения этих комплексов в таких процессах, как разделение смесей фуллеренов, молекулярное распознавание, образование жидких кристаллов и органических гелей, а также в сенсорной химии [2, 3].

Варьирование природы и числа органических аддендов, присоединённых к каркасу ЦТВ, позволяет модифицировать электронные и физико-химические характеристики ЦТВ с целью повышения эффективности этого соединения при ассоциации с разными “гостями” [4, 5]. В контексте настоящей работы следует упомянуть недавнюю работу [6], авторы которой хотели улучшить связующие свойства ЦТВ посредством реакции последнего с азидосодержащим производным порфирина. Однако такое модифицирование с введением в супрамолекулярную систему порфириновых фрагментов не увенчалось желаемым результатом. В отличие от цитируемой работы, мы допускаем возможность того, что подобные химические превращения могут привести к созданию жёсткой термостабильной молекулярной платформы на основе ЦТВ, полезной в синтезе монодисперсных полифенолов. Последние могут найти практическое

Всероссийский научно-исследовательский институт лекарственных и ароматических растений, Москва

*E-mail: nvbarannik@mail.ru

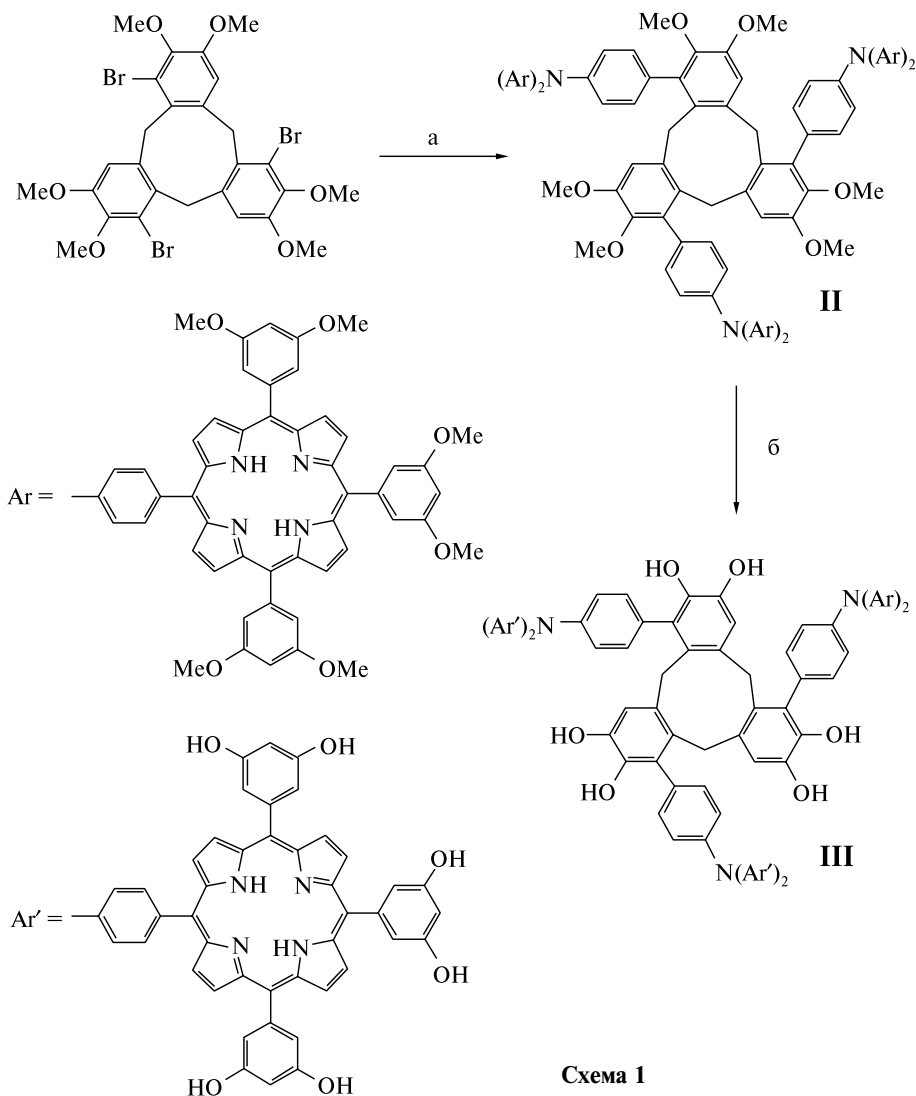
применение при разработке позитивных фоторезистов для современной нанолитографии.

В настоящей работе впервые предлагаем новую стратегию синтеза порфиринасодержащих полифенолов, связанных с молекулярной платформой на основе ЦТВ. Эти соединения получали в ходе реакции Сузуки–Мияуры между циклотрибромвератриленом и моноборильным производным N, N-дипорфиринанилина и последующих химических превращений (схема 1).

Конечный порфириновый полифенол на циклотривератриленовом носителе позволил разработать позитивные фоторезисты, которые дали возможность сформировать топологические структуры с разрешением 16 нм в условиях экстремальной ультрафиолетовой (ЭУФ) нанолитографии с рабочей длиной волны излучения 13,5 нм.

В работе применяли кроме особо оговорённых случаев реактивы фирмы “Sigma-Aldrich” (США). Все эксперименты проводили в атмосфере аргона при использовании стандартной аппаратуры Шленка. Синтез указанного полифенольного производного порфиринасодержащего циклотривератриленового ансамбля осуществляли в соответствии со схемой 1. Отметим, что на схеме исходный циклотрибромвератрилен для лучшего понимания представлен конформацией “седло”, хотя обычно ЦТВ и его производные находятся в конформации “корона” [5].

Циклотрибромвератрилен, полученный по методике [7], конденсировали в условиях реакции Сузуки–Мияуры с 4-(4',4',5',5'-тетраметил-1',3',2'-диоксаборолан-2'-ил)-N,N-дипорфиринанилином (I). Последний синтезировали по методике [8] на



Реагенты в условиях реакций: а — I, $[(dppf)Fe]PdCl_2$, KOAc, ДМСО, 80 °С, 6 ч, 64%; б — BBr_3 , CH_2Cl_2 , 22 °С, 3 ч, 96%.

основе 4-бром-N, N-дипорфиринанилина, который получали в соответствии с рекомендациями работы [9], используя в качестве исходного соединения 5-(4'-иодфенил)-10,15,20-трис(3',5'-диметоксифенил) порфирин. Указанный порфирин, в свою очередь, синтезировали по методике [10].

Реакцию кросс-сочетания проводили в соответствии с методикой [11] в среде диметилсульфоксида (ДМСО), используя в качестве катализатора дихлор[1,1-бис(дифенилфосфино)ферроцен]палладий([dppf]Fe)PdCl₂ ("Strem Chemical Co.", США). Продукт этой реакции (II) подвергали исчерпывающему деметилированию по методике [9] с образованием полифенольного производного порфиринсодержащего ЦТВ (III).

Впервые синтезированные нами соединения I–III очищали посредством препаративной высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Их строение было установлено с помощью масс-спектрометрии MALDI-TOF, ¹H и ¹³C ЯМР- и ИК-спектроскопии, а также подтверждено данными аналитической ВЭЖХ и элементного анализа. В табл. 1 приведены молекулярные массы полученных соединений.

Исследование структуры соединений I–III осуществляли с помощью расположенного на ЦТВ-платформе полифенола III. Отметим, что мы анализировали только те полосы и сигналы, которые имели аналитическое значение для структурной диагностики. Так, в ИК-спектре соединения III порфириновые каркасы были представлены полосами поглощения при 3311 и 1469 см⁻¹ (NH в пиррольных фрагментах), а также полосой при 1440 см⁻¹ (C=N в тех же фрагментах). Наблюдаемая в рассматриваемом спектре полоса при 3526 см⁻¹ была обусловлена колебаниями фенольных гидроксильных групп в соединении III.

В спектре парамагнитного резонанса (ПМР) полифенола III (799, 809 МГц, CDCl₃) порфириновые фрагменты характеризовались сигналами протонов при δ = 3,05 м.д. (NH) и в диапазоне

δ = 8,75–8,92 м.д. (β–H в порфириновых циклах). Циклотривератриленовые группировки полифенола III в указанном спектре ПМР были представлены сигналами при δ = 6,92 м.д. (ArH), δ = 4,75 и 4,13 м.д. (–CH₂). Отметим также наличие интенсивного сигнала в области 10,24 м.д., обусловленного протонами фенольных гидроксильных групп, а также отсутствие синглетного сигнала при δ = 3,89 м.д., который относится к протонам метоксигрупп.

В спектре ЯМР ¹³C (200,13 МГц, CDCl₃) соединения III порфириновые макроциклы ассоциировались с рядом сигналов. В частности, с атомами мезоуглерода были связаны сигналы при δ = 120,3; 120,0 и 119,8 м.д. Сигнал при δ = 145,98 м.д. относился к четвертичным атомам углерода C-2 и C-5 в пиррольных циклах. Последние также характеризовались сигналом атомов углерода C-3 и C-4 при δ = 107,6 м.д. Циклотривератриленовые фрагменты в соединении III в рассматриваемом спектре были представлены рядом сигналов, среди которых можно отметить сигналы при δ = 113,7 м.д. (ArCH) и 34,84 м.д. (–CH₂–).

В процессе разработки позитивных ЭУФ-резистов на основе порфиринового полифенольного производного, соединённого с циклотривератриленовой платформой (III), мы осуществили частичное блокирование фенольных гидроксильных групп, вводя в указанное соединение две разные кислотоллабильные защитные группы — циклобутилдициклопропилметильные и 1-перфторэтилциклогексильные. Модифицирование выполняли согласно методике [12] в тетрагидрофуране, используя SmI₂ в качестве катализатора. Степень блокирования фенольных гидроксильных групп в соединении III указанными выше группами составила 8,7 и 22,9 мол.% соответственно. Необходимую степень превращения достигали, варьируя количество введённых в реакционную массу хлорметильных эфиров циклобутилдициклопропилметанола и 1-перфторэтилциклогексанола, которые получали по методике [13]. Оптимальную глубину этерификации фенольных гидроксильных групп кислотоллабильными группами устанавливали в ходе предва-

Таблица 1. Молекулярные массы синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Молекулярная масса	
		Найденная, <i>m/z</i> *	Рассчитанная, г/моль
I	C ₁₁₂ H ₉₈ BN ₉ O ₁₄	920,8806	920,8798
II	C ₃₄₅ H ₂₈₅ N ₂₇ O ₄₂	3307,8348	3307,8370
III	C ₃₀₉ H ₂₁₃ N ₂₇ O ₄₂	2971,1715	2971,1708

*По данным MALDI-TOF-масс-спектрометрии.

рительных фотолитографических испытаний соответствующих образцов позитивного фоторезиста. Степень замещения фенольных гидроксиллов в супрамолекулярной системе **III** определяли по изменению интенсивности сигнала протонов этих групп при $\delta = 10,24$ м.д. в ПМР-спектре этого соединения. Наконец, исходные производные метанола [14] и фторсодержащего циклогексанола [15] получали по указанным в литературе методикам.

Сформированную на кремниевой подложке (фирма “Rockwood Electronic Materials”, США) из раствора в 1-метокси-2-ацетоксипропане плёнку позитивного резиста на основе содержащего вышеприведённые защитные группы модифицированного порфиринового полифенола (далее соединение **IV**) и перфторбутансульфоната трифенилсульфония в качестве радиационно чувствительного генератора кислоты (5% от массы соединения **IV**) облучали ЭУФ-светом с длиной волны 13,5 нм. Фотолитографические испытания проводили согласно нашей методике [9] на экспериментальной установке интерференционного типа с числовой апертурой 0,33. Плёнку резиста высушивали при 130 °С в течение 90 с, постэкспозиционную сушку осуществляли при 110 °С (90 с). Проявитель — стандартный 2,38%-й водный раствор гидроокиси тетраметиламмония (проявитель NMD-3 фирмы “Токуо Охка Со.”, Япония).

Разработанный в настоящей работе позитивный фоторезист обладал чрезвычайно высокой разрешающей способностью: в плёнке резиста толщиной 25 нм были сформированы топологические структуры с шириной линий и промежутков 16 нм. Неровность края линии составила 2,4 нм, что вполне приемлемо в случае изготовления микросхем с топологическими нормами уровня 16 нм. Разрешающую способность резиста и неровность края линии оценивали с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-5500 (“Hitachi High-Technologies Corp.”, Япония). Необходимо отметить высокую светочувствительность разработанного резиста, которая была равна 7,2 мДж/см².

Позитивный фоторезист на основе модифицированного порфирина содержащего полифенола **IV** обладал плазмостойкостью, адекватной современной нанолитографии и сопоставимой со стойкостью при плазмохимическом травлении промышленных ноловочных фоторезистов типа резиста SAL601 (производитель “Rohm and Haas”, США).

Таким образом, мы впервые синтезировали порфирина содержащий полифенольный ансамбль на циклотривератриленовом носителе посредством реакции Сузуки–Мияуры между циклотривератриленом и 4-(4',4',5',5'-тетраметил-1',3',2'-диоксаборолан-2'-ил)-N,N-дипорфиринанилином и последующих химических превращений продукта этой конденсации. Полученный полифенол был использован при создании позитивных фоторезистов для нанолитографии с экспонирующим излучением на длине волны 13,5 нм, способных реализовать топологические структуры с разрешением 16 нм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Collet A. // *Tetrahedron*. 1987. V. 43. № 24. P. 5725–5739.
2. Rao M.L.N., Talode J.B. // *Asian. J. Org. Chem.* 2016. V. 5. № 1. P. 98–106.
3. Milanole G., Gao B., Mari E., et al. // *Eur. J. Org. Chem.* 2017. № 47. P. 7091–7100.
4. Hardie M.J. // *Chem. Soc. Rev.* 2010. V. 39. № 2. P. 516–527.
5. Peyrard L., Dumartin M. — L., Chierici S., et al. // *J. Org. Chem.* 2012. V. 77. № 16. P. 7023–7027.
6. Deschamps J., Langlois A., Martin G., et al. // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. № 18. P. 9230–9239.
7. Combaut G., Chantraine J.-M., Teste J., Glombitza K.-W. // *Phytochemistry*. 1978. V. 17. № 10. P. 1791–1792.
8. Sonntag M., Kreger K., Hanft D., Strohriegl P. // *Chem. Mater.* 2005. V. 17. № 11. P. 3031–3039.
9. Вайнер А.Я., Дюмаев К.М., Коваленко А.М., Бельский Т.Д., Кричевская С.А., Мартова Л.И. // *ДАН*. 2016. Т. 469. № 5. С. 577–581.
10. Xiao S., Li Y.-L., Li Y.-J., et al. // *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108. № 43. P. 16 677–16 685.
11. Ishiyama T., Murata M., Miyaura N. // *J. Org. Chem.* 1995. V. 60. № 23. P. 7508–7150.
12. Wei B.-G., Chen J., Huang P.-Q. // *Tetrahedron*. 2006. V. 62. № 1. P. 190–198.
13. Goff D.A., Harris R.N., Bottaro J.G., Bedford C.D. // *J. Org. Chem.* 1986. V. 51. № 24. P. 4711–4714.
14. Prakash G.K.S., Reddy V.P., Rasul G., et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1998. V. 120. № 51. P. 13 362–13 365.
15. Gassman P.G., O'Reilly N.J. // *Tetrahedron Lett.* 1985. V. 26. № 43. P. 5243–5246.

CYCLOTRIBROMOVERATRYLENE IN SYNTHESIS OF PORPHYRIN-CONTAINING POLYPHENOLS

**A. Ya. Vainer, Corresponding Member of the RAS K. M. Dymaev, A. M. Kovalenko,
N. V. Barannik, R. M. Dragunskaya, S. V. Kotov, Ya. M. Pribysh**

All-Russian Scientific Research Institute of Medicinal and Aromatic Plants, Moscow, Russian Federation

Received November 22, 2018

In this work we described a method of synthesis of porphyrin-containing polyphenols. These compounds were chemically combined with the molecular platform which based on cyclotrimeratrylene core. The targeted ring system was synthesized through a palladium-catalyzed Suzuki-Miyaura coupling, with cyclotribromoveratrylene and 4-(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)-N,N-diporphyrinaniline as a key intermediates. The subsequent chemical transformations of a mentioned system were made for formation of targeted ring compound with free phenolic groups. These functional moieties were partially protected with acid-labile groups. Additionally, the using of porphyrin-containing polyphenols for chemically amplified positive photoresists could produce topological structures with 16 nm resolution on exposure by 13,5 nm wavelength of light.

Keywords: cyclotribromoveratrylene, porphyrin-containing polyphenols, molecular platform based on cyclotrimeratrylene core, palladium-catalyzed Suzuki-Miyaura coupling, 4-(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)-N,N'-diporphyrinaniline, chemical transformations, free phenolic groups, acid-labile groups, positive photoresist, 16 nm resolution, exposure with 13,5 nm wavelength of light.