

На правах рукописи

ТАРАЙМОВИЧ ЕКАТЕРИНА СЕРГЕЕВНА

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ
ТИАНАФТЕНСОДЕРЖАЩИХ ДИКАРБОНИТРИЛОВ И
ПОРФИРАЗИНОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

02.00.03 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иваново 2010

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Научный руководитель:

Кандидат химических наук, доцент

Корженевский Андрей Брониславович

Доктор химических наук, доцент

Стужин Павел Анатольевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор **Пономарев Гелий Васильевич**

доктор химических наук, ст.н.с. **Майзлиш Владимир Ефимович**

Ведущая организация

УРАН «Институт химии растворов РАН», г. Иваново

Защита состоится «31» мая 2010г. в ___ часов на заседании диссертационного совета Д 212.063.01 при Ивановском государственном химико-технологическом университете по адресу 153460 г.Иваново, пр.Ф.Энгельса, 7 ауд Г
Тел. (4932)32-54-33. Факс (4932)32-54-33. e-mail: dissovet@isuct.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ивановского государственного химико-технологического университета по адресу: 153000 г.Иваново, пр.Ф.Энгельса, 7

Автореферат разослан «29» апреля 2010г.

Ученый секретарь
совета по защите докторских и
кандидатских диссертаций
Д. Д212. 063.01

Кувшинова Е.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Важнейшим классом синтетических тетрапиррольных макрогетероциклических соединений являются фталоцианины и их комплексы. На их основе созданы не только ценные пигменты, но и целый спектр технически важных продуктов, нашедших применение в различных областях в качестве катализаторов, органических полупроводников, новых материалов для оптической записи информации, сенсоров, оптоэлектроники и пр. Глубокая модификация молекулярной структуры этих соединений важна как для получения практически ценных материалов, так и для тонкой "настройки" известных полезных свойств. Одним из перспективных направлений является введение в состав макроциклического лиганда гетероатомов азота или серы, что должно существенно влиять на его электронное строение, а значит координационные, кислотно-основные, окислительно-восстановительные и спектральные свойства. Из трёх типов гетероаннелированных аналогов фталоцианина, описанных в пионерской работе Линстеда и соавт. (*J. Chem. Soc.* 1937; 911-921), в последующие годы подробно изучались только пиридино- и пиразинопорфиразины, а также их бензоаннелированные аналоги (хинолино- и хиноксалинопорфиразины). Всего лишь несколько работ было посвящено исследованию тиофенопорфиразинов, а их бензогомологи, так же упомянутые Линстедом, так и оставались неохарактеризованными и неизученными. Это во многом связано с труднодоступностью их синтетических предшественников - динитрилов тианафтендикарбоновых кислот. Электронная структура атома серы, имеющей свободные d-орбитали, может сильно влиять на свойства порфиразинового π -хромофора и его возбуждённых состояний, что позволяет ожидать для тиофенаннелированных производных проявления новых ценных свойств, в частности нелинейных оптических. При этом наиболее перспективными для исследования являются комплексы металлов подгруппы алюминия, в особенности индия, которые, в случае фталоцианинов, проявили перспективные нелинейно оптические свойства, в частности, эффект оптического лимитирования. Таким образом, разработка эффективных методов синтеза тианафтенсодержащих дикарбонитрилов, синтез на их основе порфиразинов и металлопорфиразинов, а также изучение их спектральных свойств является актуальной научной проблемой.*

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной Целевой Программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы», Государственный контракт № 2077 и Гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых кандидатов наук за 2009 г. МК-4752.2009.3

Цель работы заключается в установлении влияния аннелирования тианафтенных фрагментов на строение, спектральные и кислотно-основные свойства порфиразинового макроцикла. Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:

а) Разработать эффективные методики получения из легкодоступных исходных соединений динитрила тианафтен-2,3-дикарбоновой кислоты и его трет-бутилзамещенного, а также других тианафтенсодержащих дикарбонитрилов;

* Систематические исследования тианафтен-аннелированных порфиразинов были начаты А. Б. Корженевским.

б) На основе тианафтенсодержащих дикарбонитрилов получить соответствующие тианафтенаннелированные порфиразины и их комплексы с металлами подгруппы алюминия;

в) Изучить свойства новых порфиразинов и их предшественников использованием комплекса физико-химических методов - масс-спектрометрия, ИК-, ^1H ЯМР-, электронная спектроскопия, термический анализ.

Научная новизна и практическая значимость

Разработаны новые методы синтеза тианафтен-2,3-хинона[†], тианафтен-2,3-дикарбонитрила[‡], а также бензо[*b*]тиено[2,3:5,6]пирозин-2,3-дикарбонитрила[§] из доступных исходных реагентов. Впервые синтезированы новые гетероциклические аналоги фталоцианина - тианафтен-аннелированный порфиразин и тетра-(2,3-пиразино)порфиразин и их комплексы с металлами III подгруппы, в т.ч. хорошо органорастворимые *трет*-бутилзамещенные производные. Изучено строение и спектральные свойства полученных соединений с использованием методов масс-спектрометрии, электронной, ИК и ^1H ЯМР-спектроскопии.

Изучены основные свойства тианафтен-аннелированных порфиразинов MSNc **1a-c**, MSNc(tBu)₄ **2a-c** и MSNpPyzPA(tBu)₄ **4a-c** и спектральные свойства их кислотных форм, образующихся в кислых средах дихлорметан-трифторуксусная кислота. Изучено влияние расширения π -системы при аннелировании тианафтенных фрагментов на спектральные свойства π -хромофора и основные свойства *мезо*-атомов азота в порфиразиновом макроцикле и его комплексах с металлами подгруппы алюминия.

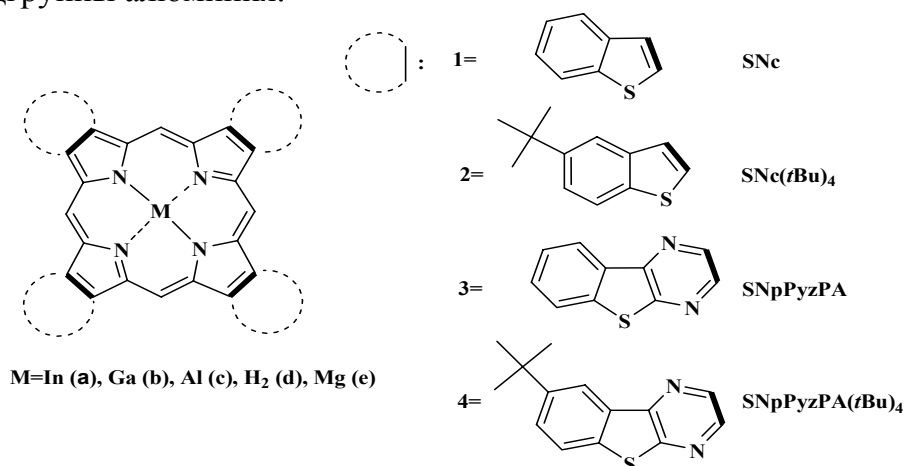


Рис. 1. Структурные формулы полученных макроциклов

Полученные соединения и результаты исследования их спектральных свойств могут быть использованы при разработке новых материалов, в частности обладающих нелинейными оптическими свойствами.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены и обсуждались на: X Юбилейной Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов "Химия и химическая технология в XXI веке" (Томск, 2009); XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии, С.-Петербург, 2009; X Международной конференции по физической и

[†] Здесь и далее вместо названия бензо[*b*]тиофен-2,3-дион по номенклатуре IUPAC для удобства будет использоваться сокращенное тианафтен-2,3-хинон.

[‡] Здесь и далее вместо названия бензо[*b*]тиофен-2,3-дикарбонитрил по номенклатуре IUPAC для удобства будет использоваться тианафтен-2,3-дикарбонитрил.

[§] Далее будет упоминаться как тианафтен-[2,3-*b*]пиразинодикарбонитрил.

координационной химии порфиринов и их аналогов ICPC-10, (Иваново, 2009); I Международной конференции “Новые направления в химии гетероциклических соединений” (Кисловодск, 2009); I Международной молодежной школе-конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов (Туапсе, 2009); XII Молодежной конференции по органической химии (Суздаль, 2009). По теме диссертации опубликовано 8 работ, включающих 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и 6 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Работа изложена на 121 страницах, включает 49 рисунков, 13 таблиц, 20 схем, и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 168 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы.

Литературный обзор состоит из двух разделов. В первом разделе проанализированы основные направления исследований гетероаннелированных порфиразинов и методы их синтеза, во-втором рассмотрены наиболее важные особенности строения и химических свойств ароматических серосодержащих гетероциклов.

Экспериментальная часть содержит методики получения и характеристику всех промежуточных соединений и конечных продуктов. Описаны результаты поиска оптимальной синтетической стратегии получения тианафтен-2,3-дикарбонитрила и 5-*трет*-бутилтианафтен-2,3-дикарбонитрила, приведены доказательства идентификации полученных веществ. Описаны методы исследования спектральных и кислотно-основных свойств полученных макроциклов и их металлокомплексов.

Элементный анализ проводили на CHNS-O анализаторе Flash EA 112 фирмы Thermo Quest. Электронные спектры поглощения (ЭСП) записывали на спектрофотометре Perkin Elmer (Lambda 20) в кварцевых кюветах. ¹H ЯМР спектры регистрировали на ЯМР спектрометрах Tesla BS 587A (80.02 МГц), Bruker AC200 (200.13 МГц), Bruker Avance-500 (500.13 МГц) в дейтерированном хлороформе и диметилсульфоксиде. ИК-спектры получали для образцов, таблетированных в KBr, на Фурье интерферометре Avatar 360 FT-IR ESP (400-4000 см⁻¹). MALDI-TOF масс-спектры получены на спектрометре Ultraflex фирмы Bruker Daltonics, в качестве матрицы использована 2,5-дигидроксибензойная кислота.

3. В **обсуждении** представлены оригинальные результаты по теме диссертации

3.1. Оптимизация синтеза тианафтендикарбонитрила

Схема синтеза тианафтен-2,3-дикарбонитрила, использованная Линстедом (*J. Chem. Soc.* **1937**; 911-921), имея большое количество стадий (1-2-3-4-5-6, Схема 1 и далее 6-9-10-11, Схема 2), даёт низкий выход конечного продукта (9 %). Нами предложены изменения в схеме синтеза, которые позволили поднять выход до 35 %.

1) Тианафтен-2,3-хинон (**4**) синтезирован в одну стадию ацилированием легко доступного тиофенола (**7**) оксалил хлоридом. При оптимизации условий установлено, что максимальный выход (53 %) достигается при температуре реакции 0-5 °С.

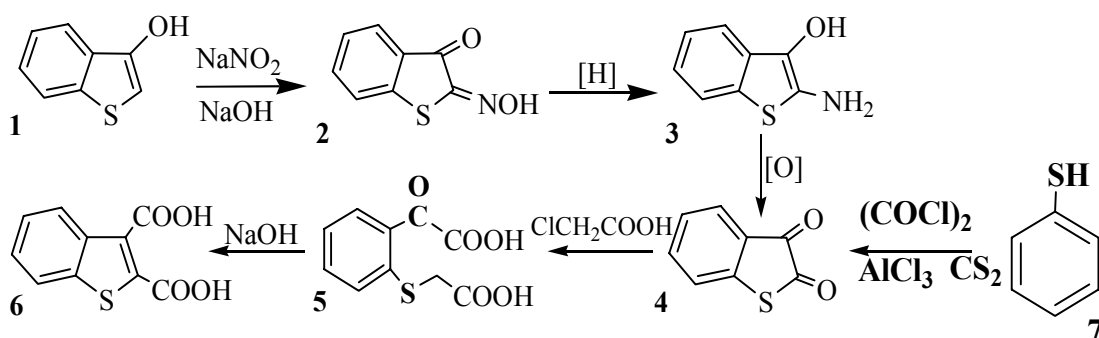


Схема 1. Синтез тианафтен-2,3-хинона 4 и тианафтен-2,3-дикарбоксилоты 6.

2) Превращение тианафтен-2,3-дикарбоксилоты 6 в динитрил 11 предложено проводить через имид 13 (выход до 65%), из которого с выходом более 90% образуется диамид 10 и далее динитрил 11. В схеме Линстеда дихлорангидрид 9, полученный из кислоты 6 через ангидрид 8 с выходом 76%, дает диамид 10 с выходом всего 13%.

3) Установлено, что если при дегидратации кислоты 6 вместо уксусного ангидрида использовать тионил хлорид, то образуется ангидрид 8 и некоторое количество дихлорангидрида 9. Показано, что можно без разделения полученной смеси проводить ее аммонолиз и последующее дегидратирование POCl₃. При этом наряду с имидом 13 образуется дополнительное количество динитрила 11, который выделяется при промывке смеси продуктов хлороформом.

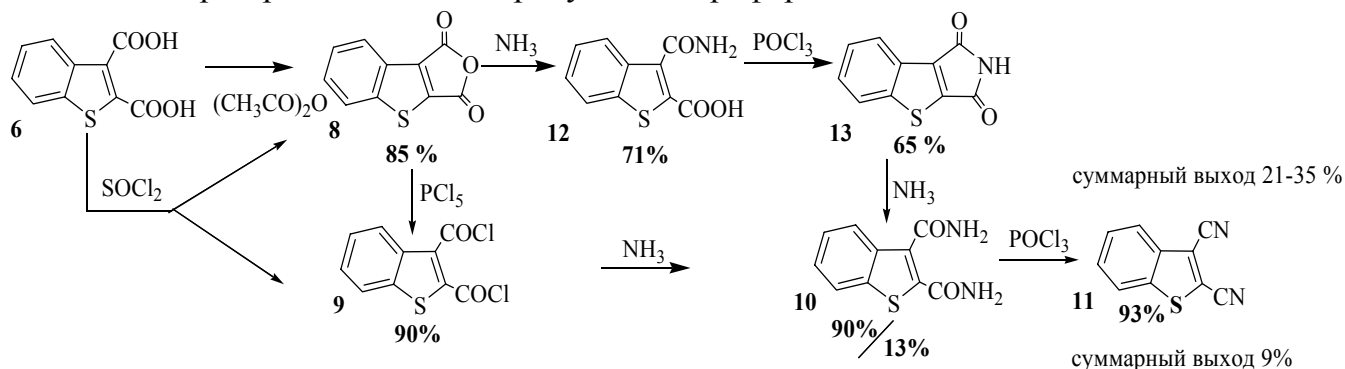


Схема 2. Синтез тианафтен-2,3-дикарбонитрила методом Линстеда (6-8-9-10-11) и усовершенствованным методом (6-8,9-12-13-10-11).

3.2. Разработка синтеза 5-*tert*-бутил-тианафтен-2,3-дикарбонитрила

Для преодоления низкой растворимости тетра(2,3-тианафтен)порфиразина и его комплексов был разработан синтез 5-*tert*-бутил-тианафтен-2,3-дикарбонитрила 18. Исходный реагент – *tert*-бутилбензол 14, из которого по известным методикам получали 4-*tert*-бутил-бензолсульфохлорид 15, и при его восстановлении – 4-*tert*-бутилтиофенол 16. Установлено, что при проведении процесса восстановления выход сильно зависит от порядка смешения реагентов и оптимальным является добавление 4-*tert*-бутил-бензолсульфохлорида в перемешиваемую смесь цинковой пыли и концентрированной серной кислоты. Выход 4-*tert*-бутилтиофенола в этом случае превышал 80 %. Дальнейшие превращения проводились аналогично синтезу тианафтен-2,3-дикарбонитрила по усовершенствованной методике (см. схему 2).

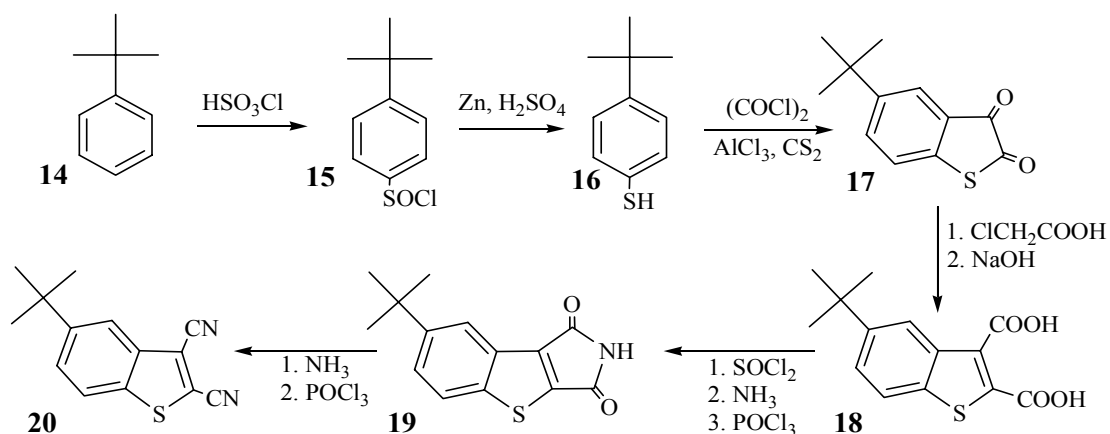


Схема 3. Синтез 5-*т*-бутил-тиафтен-2,3-дикарбонитрила.

Таблица 1. Физико-химические характеристики тиафтен-2,3-дикарбокислоты, ее производных, и их замещенных аналогов.

Результаты элементного анализа					Характеристические пики		
Содержание, %	C	S	N	H	ν_{\max} , cm^{-1}	δ , ppm	m/z
Тиафтен-2,3-дикарбокислота $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4\text{S}$					3542ср и 3413с ($\nu(\text{OH})$), 1710с и 1675с($\nu(\text{CO}$ кис- лота))	8.17- 8.14m	-
Вычислено	54.05	14.43	-	2.72			
Найдено	53.21	13.92	-	2.41			
Тиафтен-2,3-дикарбоимид $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}$					3359с и 3239с ($\nu(\text{NH})$), 1770с и 1700с ($\nu(\text{COимид})$)	-	203
Вычислено	59.1	15.75	6.89	2.48			
Найдено	59.73	16.34	7.42	2.56			
Тиафтен-2,3-дикарбоамид $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{SO}_2\text{N}_2$					3380оч.с и 3268с ($\nu(\text{NH}_2)$), 1668оч.с и 1616оч.с ($\nu(\text{CONH}_2)$)	8.37m, 8.18m, 7.94m, 7.53m	-
Вычислено	54.54	14.55	12.73	3.64			
Найдено	56.84	15.61	11.65	3.35			
Тиафтен-2,3-дикарбонитрил $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{SN}_2$					2230с($\nu(\text{CN})$)	8.08m, 7.95m, 7.69m	184
Вычислено	65.22	17.39	15.22	2.17			
Найдено	64.43	17.03	14.00	2.16			
5- <i>t</i> -Бу-тиафтен-2,3-дикарбокислота $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{SO}_4$					3442ср($\nu(\text{OH})$), 1706оч.с и 1596с ($\nu(\text{COкислота})$)	-	277
Вычислено	60.42	11.52	-	5.07			
Найдено	58.50	11.24	-	4.87			
5- <i>t</i> -Бу-тиафтен-2,3-дикарбоимид $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{SO}_2\text{N}$					3444ср и 3207ср ($\nu(\text{NH})$), 1764с и 1733оч.с ($\nu(\text{COимид})$)	8.20m, 8.01m, 7.89m, 7.65m, 1.43s	-
Вычислено	64.84	12.36	5.40	5.05			
Найдено	64.30	12.13	5.46	5.09			
5- <i>t</i> -Бу-Тиафтен-2,3-дикарбоамид $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{SO}_2\text{N}_2$					3419с, 3332с и 3191с($\nu(\text{NH}_2)$), 1658оч.с и 1612с($\nu(\text{COимид})$)	8.42m, 8.14m, 7.98- 7.87m, 7.64m, 1.35s	-
Вычислено	60.85	11.60	10.14	5.01			
Найдено	60.93	11.78	9.35	5.84			
5- <i>t</i> -Бу-Тиафтен-2,3-дикарбонитрил $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{SN}_2$					2229оч.с ($\nu(\text{CN})$)	8.02m, 7.89m, 7.80- 7.89m, 1.45s	-
Вычислено	69.97	13.34	11.66	5.05			
Найдено	68.71	12.98	10.98	5.09			

3.3. Синтез и идентификация тианафтен-[2,3-*b*]пиразинодикарбонитрила и 8-*трет*-бутил-тианафтен-[2,3-*b*]пиразинодикарбонитрила

На основе тианафтен-2,3-хинона **4a** и его *трет*-бутилпроизводного **4b** конденсацией с диаминодиданитрилом получены новые тианафтен-[2,3-*b*]пиразинодикарбонитрилы **21**:

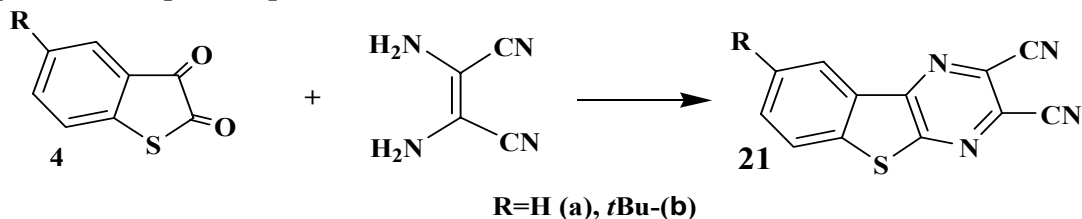


Схема 4. Получение тианафтен[2,3-*b*]пиразинодикарбонитрила.

Таблица 2. Физико-химические характеристики тианафтен[2,3-*b*]пиразинодикарбонитрила и 8-*трет*-бутил тианафтен[2,3-*b*]пиразинодикарбонитрила.

Результаты элементного анализа					Характеристические пики	
Содержание, %	C	S	N	H	ν_{\max} , cm^{-1}	δ , ppm
C₁₂H₄SN₄					2239ср($\nu(\text{CN})$)	-
Вычислено	61.01	13.57	23.71	1.71		
Найдено	60.59	13.56	23.09	1.23		
C₁₆H₁₂SN₄					2962с($\nu(\text{C}$ алиф.), 2239ср($\nu(\text{CN})$))	8.59m, 7.96m, 1.49s
Вычислено	65.73	10.97	19.16	4.14		
Найдено	64.68	10.63	17.83	3.84		

3.4. Синтез и идентификация H₂SNc, H₂SNc(*t*Bu)₄, H₂SNpPyzPA, H₂SNpPyzPA(*t*Bu)₄ и их комплексов с In (III), Ga (III), Al (III)

Тианафтенаннелированные порфиразины H₂SNc и H₂SNc(*t*Bu)₄ получены циклотетрамеризацией соответствующего дикарбонитрила **11** (**20**) при нагревании в *n*-амиловом спирте с амилатом лития. Тианафтенаннелированные тетрапиразинопорфиразины H₂SNpPyzPA и H₂SNpPyzPA(*t*Bu)₄ легко образуются при плавлении динитрила **21** в отсутствие катализатора. Незамещенные макроциклы обладают чрезвычайно низкой растворимостью даже в сильно сольватирующих растворителях.

Комплексы **1a-c**, **2a-c**, **3a-c**, **4a-c** были получены с помощью темплатного синтеза при плавлении соответствующего дикарбонитрила **11**, **20** или **21** с гидроксодиацетатом металла в соотношении 2:1. При конденсации тианафтен-2,3-дикарбонитрила в присутствии бутилата магния в бутиловом спирте был получен **1d**.

Очистка замещенных металлокомплексов и лигандов и **1a,b** осуществлялась с помощью колоночной хроматографии на силикагеле и оксиде алюминия (элюент хлороформ). SNpPyzPA были частично очищены от примесей их экстракцией в хлороформе в аппарате Сокслета и пересаживанием из раствора концентрированной H₂SO₄.

На основе данных масс-спектрометрии и ИК-спектров полученных соединений можно сделать вывод, что в процессе синтеза образуются пентакоординированные гидроксокомплексы. В ИК-спектрах не наблюдается колебаний ацетат-иона, а в масс-спектрах наряду с интенсивными пиками ионов

$[\text{MSn}^+]$ для комплекса **1b** наблюдается и менее интенсивный пик молекулярного иона гидроксокомплекса $[(\text{HO})\text{GaSn}^+]$ (Рис. 2).

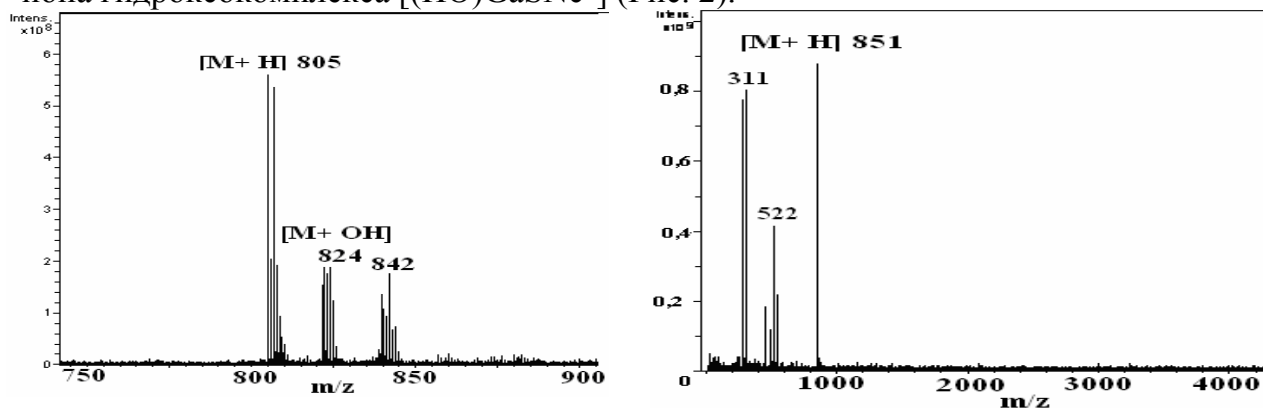


Рис. 2. Масс-спектры (MALDI-TOF) $(\text{HO})\text{GaSnC}$ (слева) и $(\text{HO})\text{InSnC}$ (справа).

ЭСП растворов полученных металлокомплексов **1a-c**, **e** и **2a-c** типичны для металлопорфиразинов. По сравнению с соответствующими комплексами изоэлектронного 2,3-нафталоцианина (800-825 нм) максимум Q -полосы в комплексах **1a-c** смещен гипсохромно более, чем на 100 нм, и на 10-20 нм по сравнению с комплексами фталоцианина (690-700 нм). В тоже время, по сравнению с комплексами β -октафенилзамещённого порфиразина (635-645 нм), в которых фенильные радикалы вследствие некопланарности с макроциклом лишь частично с ним сопряжены, Q -полоса смещена батохромно. Батохромное смещение Q -полосы ($\Delta\lambda_Q$) в ЭСП лигандов **1d**, **2d** сравнимо с эффектом конденсирования с $\beta\pi$ -электронными кольцами тиофена и бензола. Это свидетельствует о том, что тионафтенновые фрагменты, в отличие от нафталиновых, проявляют возмущающее действие на порфиразиновый π -хромофор не как единая 10π -электронная система, а за счет $+C$ эффекта копланарного бензольного кольца и $-I$ -эффекта электроотрицательного атома серы. Наличие *трет*-бутильного заместителя, обладающего $+I$ -эффектом, компенсирует $-I$ -эффект атома серы, и усилению электроно-донорного характера тианафтеннового фрагмента соответствует батохромное смещение Q -полосы на 4-10 нм.

В процессе темплатной циклотетрамеризации динитрилов металлокомплексы образуются в виде смеси 4-х радомеров. Присутствие радомеров в смеси наиболее четко отражено в расщеплении Q -полосы в ЭСП GaSnC и MgSnC . Об этом также свидетельствует наличие комплексных мультиплетов ароматической области спектров ^1H ЯМР. Попытка разделить радомеры была наиболее удачна для $\text{MSnC}(t\text{Bu})_4$ (**2a**) и $\text{MSnC}(t\text{Bu})_4$ (**2b**). $\text{MSnC}(t\text{Bu})_4$ (**2a**) удалось разделить на две фракции, $\text{MSnC}(t\text{Bu})_4$ (**2b**) - на три. Различие между максимумами поглощения всех радомеров составляет 1 нм.

Максимумы Q -полосы в комплексах индия смещены батохромно по сравнению с комплексами Al(III) и Ga(III) , что может объясняться искажением планарности макроцикла и его куполообразной конформацией при координации In(III) , имеющего наибольший ионный радиус (0.81 Å по сравнению с 0.62 Å для Ga(III) и 0.54 Å для Al(III)). В целом, можно сделать вывод о том, что тиазамещение (изоэлектронное замещение этиленовой связи $>\text{C}=\text{C}<$ на атом серы) приводит к некоторой дестабилизации низшей вакантной молекулярной орбитали (НВМО) и увеличению энергии $\pi\text{-}\pi^*$ электронного перехода, что отражается в

ЭСП гипсохромным смещением Q -полосы относительно ЭСП комплексов фталоцианина.

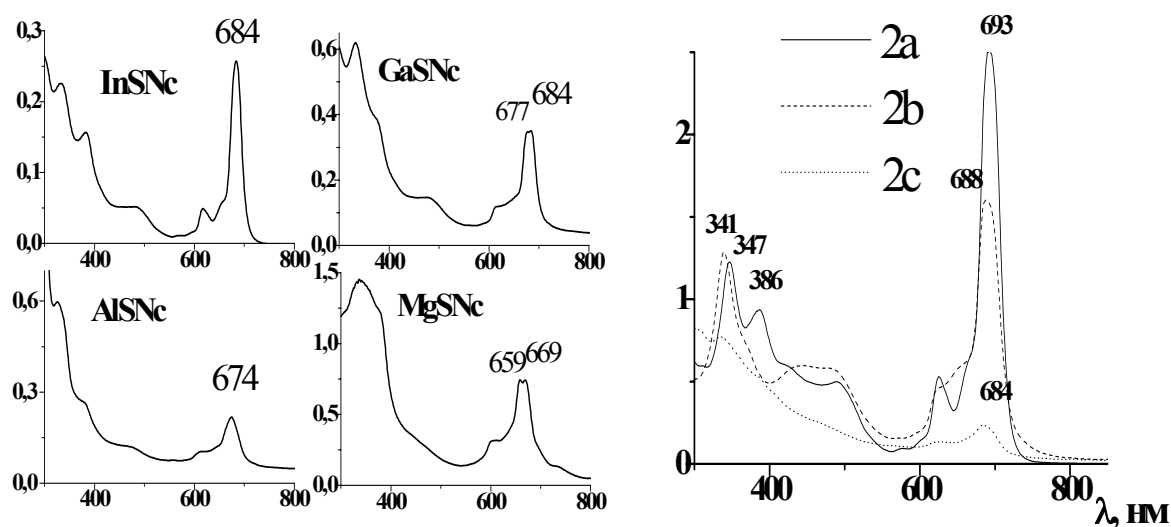


Рис. 3. ЭСП для MSNc(1a-с, е) и MSNc(*t*Bu)₄ (2a-с) в хлороформе.

По положению максимумов поглощения полученные тианафенопорфиразины и их комплексы можно расположить в ряд по увеличению смещения Q -полосы в длинноволновую область: PA < (2,3-Th)₄PA < SNc < Pc < 2,3-Nc.

Расширение электронной π -системы в тианафтен-аннелированных тетра-(2,3-пиразино)порфиразинах также сопровождается относительно небольшим смещением Q -полосы в длинноволновую область, которое меньше, чем в случае нафто и даже бензо-аннелирования. Это указывает на неэффективное включение тианафтенной структуры в сопряжение с основным хромофором молекулы.

Особенностью ЭСП является наличие выраженного поглощения в области 400-470 нм, которое можно связать с внутримолекулярным переносом заряда с тианафтенных фрагментов на электронодефицитный тетрапиразинопорфиразиновый макроцикл. Депротонирование макроцикла при добавлении гидроксида тетрабутиламмония приводит к образованию анионной формы, и это поглощение в ЭСП исчезает.

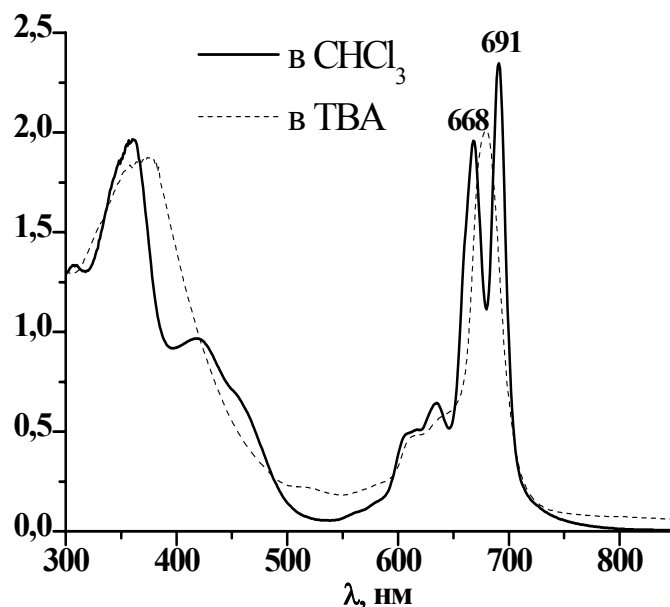


Рис.4 ЭСП H₂SNpPyzPA(*t*Bu)₄.

Таблица 3. Спектральные характеристики полученных макроциклов.

Лиганд	Металл	Растворитель	λ_{\max} (lgε/относительная интенсивность [*])
1	2H	Py	319(2.87), 631(1,05), 649(1.02), 696(1) [*]
		CHCl ₃	325(2.12), 629(1.01), 694(1) [*]
	Al	CHCl ₃	325(2,75), 674(1) [*]
	Ga		334(3.99), 378(3.88), 616(3.66), 677(4.08), 684(4.08)
	In		333 (3.98), 382 (4.01), 616 (3.74), 684 (4.35)
	Mg		337 (1.96), 611 (0.43), 659 (1), 669 (1) [*]
	Py	326(1.34), 381(1.19), 601(0.34), 658(0.98), 670(1) [*]	
2	2H	CHCl ₃	329 (4.56), 636 (4.23), 653 (4.24), 702 (4.42)
	Al		335 (3,24), 628 (0,56), 684 (1) [*]
	Ga		341(4.82), 433(4.49), 483(4.49), 621(4.27), 688(4,92)
	In		347(4.63), 386(4.51), 489(4.24) 625(4.26), 690(4.94), 693(4,94)
3	2H	Py	616 (0,94), 670 (1) [*]
	Al	ДМФ	675 (1) [*]
	Ga		679 (1) [*]
	In		685 (1) [*]
4	2H	CHCl ₃	307 (4.24), 360 (4.41), 418 (4.10), 635 (3.92), 668 (4.41), 691 (4.48)
	Al	CHCl ₃ + 1к. Py	373 (0.68), 611 (0.19), 679 (1) [*]
	Ga	ДХМ	367 (5.22), 622 (4.74), 691 (5.43)
	In		347 (4,63)372 (5.23), 622 (4.77), 692 (5.52)

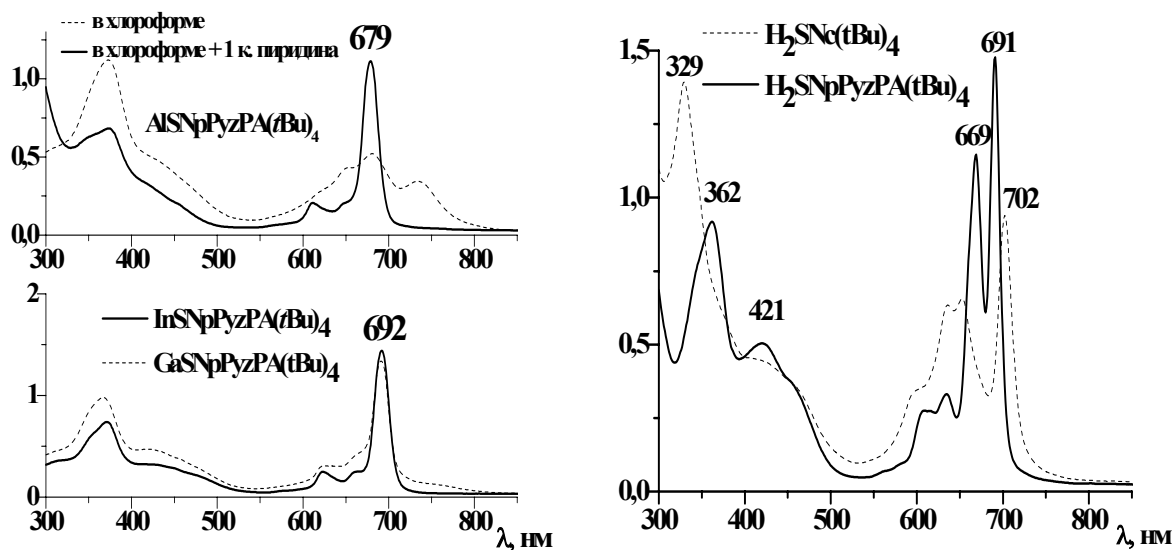


Рис. 5. ЭСП для MSNpPyzPA(*t*Bu)₄ (4a-с), H₂SNpPyzPA(*t*Bu)₄ и H₂SNc(*t*Bu)₄ в хлороформе.

3.5. Основные свойства полученных металлокомплексов

Основность определялась с помощью спектрофотометрического титрования на спектрофотометре Perkin Elmer с программным обеспечением Lambda 20 при 298 К в растворе CH₂Cl₂-CF₃COOH. Константы устойчивости pK_i были определены с использованием зависимости (1) для образующихся кислотных (протонированных) форм металлокомплексов:

$$\log I_i = pK_i + n \log[CF_3COOH] \quad (1),$$

где n – число молекул кислоты, участвующее в образовании данной кислотной формы на стадии I , pK_i – константа устойчивости данной кислотной формы, I_i – индикаторное соотношение, равное:

$$I_i = (A_i - A_0) / (A_\infty - A_i) \quad (2)$$

Спектральные изменения, наблюдаемые при увеличении кислотности среды (слева), и зависимость $\lg I_i$ от $\lg C_{\text{к-ты}}$ (справа) показаны на примере комплексов индия (рисунок 4).

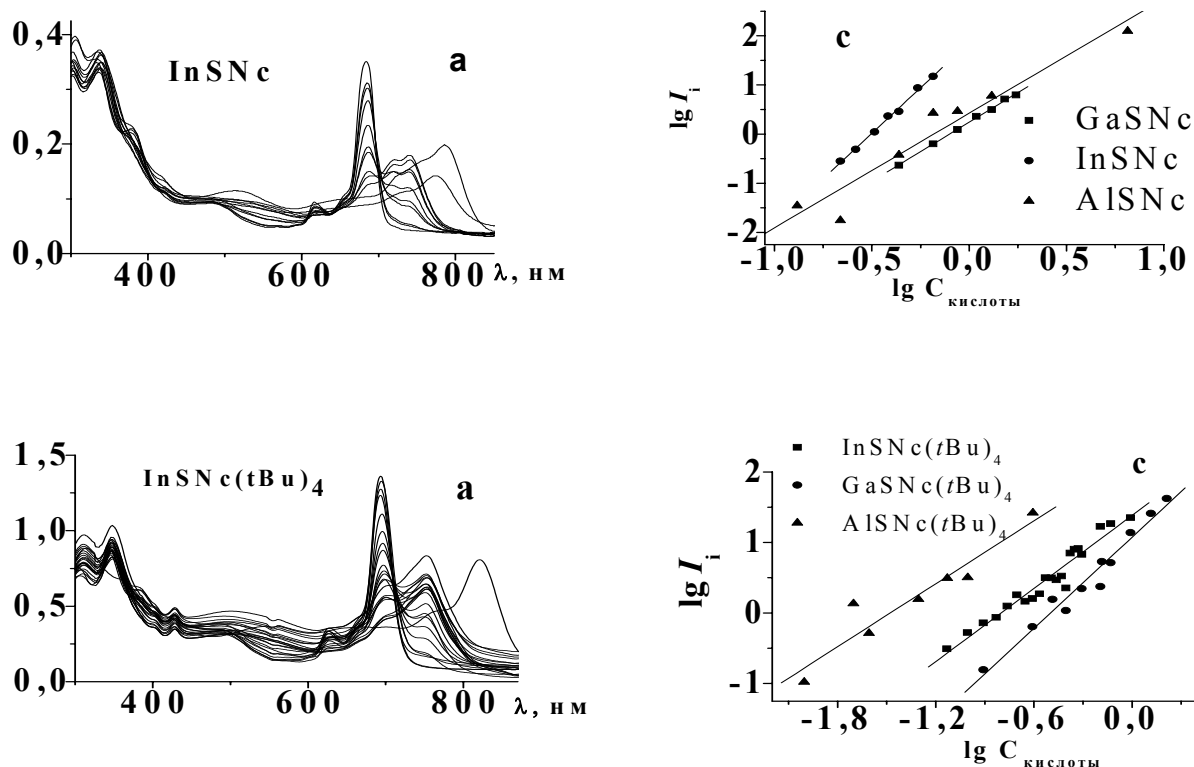


Рис. 6. Спектральные изменения (а), кривая титрования (б) и логарифмическая зависимость изменения оптической плотности от концентрации CF_3COOH (с)

При увеличении кислотности растворов комплексов в дихлорметане наблюдается батохромный сдвиг Q -полосы. В картине спектральных изменений наблюдаются чёткие изобестические точки (у 2а-с только для 1-ой стадии кислотно-основного взаимодействия), свидетельствующие о равновесии двух форм комплексов – нейтральной и протонированной. Величина батохромного сдвига для комплексов In (III), Ga (III), Al (III) с 1 и 2 составляет около 1000 см^{-1} (табл. 4), что характерно для кислотно-основного взаимодействия с одним мезо-атомом азота порфиразинового макроцикла.

С увеличением концентрации кислоты (более 0.762 М и 0.98 М для комплексов InSNc и InSNc(tBu)₄, соответственно), наблюдается дальнейший батохромный сдвиг Q -полосы (рис.5, а), указывающий на участие в завершённом КОВ второго мезо-атома азота. При этом не наблюдается четких изобестических точек, что, возможно, связано с сольватохромным эффектом и/или протонированием при высоких степенях кислотности среды аксиальной ОН-группы и ее замещением на трифторацетат-анион.

Таблица 4. Константы основности металлокомплексов.

Комплекс		$pK_1 \pm \text{Er}$ 1-ой стадии	tg угла наклона (n)	Величина батохромного сдвига $1\text{ст.}, \text{см}^{-1}$
1	(HO)Al	$0,43 \pm 0,05$	2,08	882
	(HO)Ga	$0,10 \pm 0,004$	2,4	1143
	(HO)In	$0,50 \pm 0,005$	3,7	1106
2	(HO)Al	$1,44 \pm 0,16$	1,54	1014
	(HO)Ga	$0,50 \pm 0,06$	2,15	1548
	(HO)In	$0,79 \pm 0,02$	1,73	1132
4	(HO)Al	$0,02 \pm 0,007$	2,26	522
	(HO)Ga	$0,27 \pm 0,04$	1,45	543
	(HO)In	$0,34 \pm 0,06$	1,25	562
(Cl)M ТАР**	(HO)Al	$1,71 \pm 0,02$		
	(HO)Ga	$0,97 \pm 0,03$		
	(HO)In	1,44		
(HO)M Pc ^t Bu ^{††}	(HO)Al	2,95		
	(HO)Ga	2,30		
	(HO)In	2,70		

Из таблицы 4 видно, что основность *мезо*-атомов азота для комплексов Ga (III) **1, 2b** ниже, чем для комплексов с In (III) **1,2a** и Al (III) **1,2c**. Такая зависимость величины pK_1 коррелирует с возрастанием электроотрицательности в ряду Al (1,61) < In (1,69) < Ga (2,01). В случае комплекса с индием за счет выхода атома металла из плоскости порфиразинового цикла его влияние на основность *мезо*-атомов несколько снижено. Аналогичная зависимость основности *мезо*-атомов азота от металла-комплексообразователя в ряду Al(III) \geq In(III) \gg Ga(III) наблюдалась ранее для комплексов β -октафенилзамещённого порфиразина (Cl)MТАР (Иванова С.С., Стужин П.А. // Коорд. химия, **2004**, Т. 30, № 11, С. 813-821.) и *трет*-бутилзамещённого фталоцианина (НО)MPC(*t*Bu)₄ (Боровков Н. Ю., Акопов А. С. // Коорд. химия, **1987**, Т. 13, № 10, С. 1358-1361.).

Сравнение величин pK_1 показывает, что основность *мезо*-атомов азота в комплексах **1a-c** ниже, чем в комплексах β -октафенилпорфиразина (Cl)MТАР и *трет*-бутилзамещённого фталоцианина (НО)MPC(*t*Bu)₄. Это связано с отрицательным индуктивным эффектом атома серы в тианафтенном фрагменте, который превосходит электронодонорный эффект бензольного кольца. Добавление *трет*-бутильной группы на периферию макроцикла в комплексах MSNc(*t*Bu)₄ повышает их основность за счет увеличения донорного эффекта бензольного кольца тианафтенного фрагмента. Следует отметить, что для первой ступени КОВ тангенс угла наклона $\lg I_1$ от $\lg C_{\text{кислоты}}$ составляет 1,5-2,2. Это может быть связано с явлением гомосопряжения аниона кислоты в условиях слабоионизирующей среды с низкой диэлектрической проницаемостью (для дихлорметана 8,9): $N_{\text{meso}}H^+ \dots O\text{CCF}_3O \dots HO\text{CCF}_3$.

Для комплексов **4a-c** величина батохромного смещения Q -полосы при добавлении трифторуксусной кислоты меньше, чем для **1a-c** и **2a-c** (520-565 см^{-1}), а кривые титрования имеют более сложный вид. Это связано с участием в

** pK_{s1} в среде $\text{CF}_3\text{COOH}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$

†† pK_{a1} в среде $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{SO}_4$

кислотно-основном взаимодействии не только *мезо*-атомов азота, но и атомов азота аннелированных пиразиновых колец.

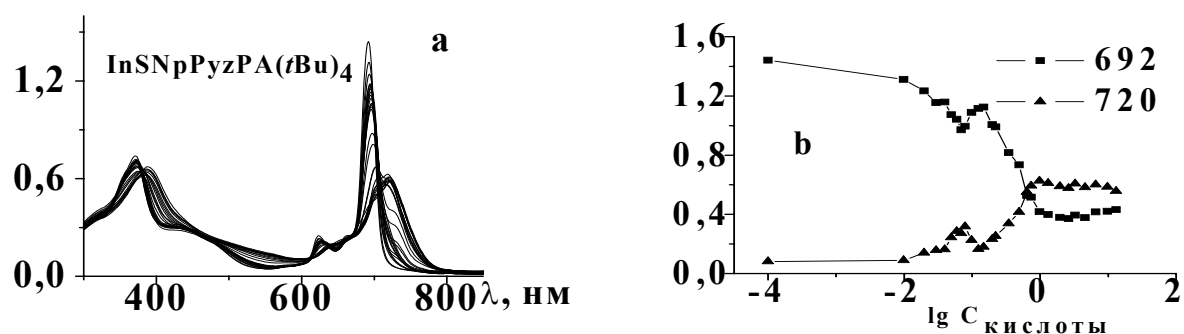


Рис. 7. Спектральные изменения (а), кривая титрования (б) для $\text{InSNpPyzPA}(t\text{Bu})_4$.

Наблюдаемый характер спектральных изменений и вид кривой титрования свидетельствуют, что для комплексов **4a-c** при концентрациях кислоты до 0.1476 М наблюдается три последовательные стадии КОВ с атомами азота трех пиразиновых колец, а далее, наряду с протонированием 4-го пиразинового фрагмента протекает кислотно-основное взаимодействие с одним из *мезо*-атомов азота. Это особенно заметно при анализе кривой титрования **4a** (рис. 7, б). Как видно из таблицы 4, наличие пиразиновых структур в комплексах **4a-c** и КОВ с ними дополнительно снижает основность *мезо*-атомов азота по сравнению с тетра(2,3-тианафтен)порфиразинами **1a-c** и **2a-c**.

ВЫВОДЫ

1. Разработан синтез ключевых предшественников в получении тианафтен-аннелированных порфиразинов из доступных и дешевых реагентов: одностадийный синтез тианафтен-2,3-хинона из тиофенола вместо трехстадийного из тиоиндоксила; усовершенствована методика синтеза тианафтен-2,3-дикарбонитрила из тианафтен-2,3-дикарбоновой кислоты, осуществление которой через стадию получения имида позволило увеличить выход дикарбонитрила в 2 раза;
2. На основе усовершенствованных методик разработан синтез 5-*трет*-бутилтианафтен-2,3-дикарбонитрила для получения порфиразинов, обладающих повышенной растворимостью в органических растворителях;
3. Впервые получен бензотиено[2,3-*b*]-пиразино-2,3-дикарбонитрил и его 8-*трет*-бутилзамещенное производное;
4. Строение всех дикарбонитрилов и промежуточных продуктов доказано с помощью ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии, состав установлен на основе данных элементного анализа;
5. Впервые получены тетра(2,3-тианафтен)порфиразин и тетра(5-*трет*-бутил-2,3-тианафтен)порфиразин путем конденсации дикарбонитрила в присутствии LiOAm . Обнаружено, что дикарбонитрилы имеют более высокую реакционную способность и вступают в циклотетрамеризацию с образованием тетра[(тианафтен-2,3)пиразино-2,3]порфиразинов самопроизвольно при нагревании выше $T_{\text{пл}}$;

6. Впервые получены и охарактеризованы комплексы металлов подгруппы алюминия с тетра(2,3-тианафтен)порфиразином, тетра(5-*трет*-бутил-2,3-тианафтен)порфиразином, тетра[8-*трет*-бутил(тианатен-2,3)пирaziно-2,3]порфиразином. Строение новых порфиразинов и их комплексов доказано на основании анализа методом масс-спектрометрии (MALDI-TOF), ЭСП, ИК- и ¹H ЯМР-спектроскопии. Показано, что порфиразины образуются в виде смеси рандомеров, что отчетливо проявляется в расщеплении Q-полосы комплексов галлия и магния;

7. На основании сравнительного анализа влияния тианафто-, бензо- и нафтоаннелирования на ЭСП порфиразинов сделан вывод о том, тианафтенный фрагмент оказывает влияние на порфиразиновый π-хромофор не как единая 10π-электронная ароматическая система, а за счет донорного эффекта сопряжения входящего в его состав фенильного радикала и отрицательного индуктивного эффекта атома серы;

8. Исследованы основные свойства комплексов и сделан вывод о том, что тианафтенный фрагмент снижает основные свойства за счет отрицательного индуктивного эффекта атома серы. В случае производных тетра(2,3-пирaziно)порфиразина кислотнo-основное взаимодействие с пирaziновыми атомами азота предшествует взаимодействию с *мезо*-атомами азота, которые имеют меньшую основность по сравнению с *мезо*-атомами азота тетра(2,3-тианафтенo)порфиразина. *трет*-Бутильная группа частично компенсирует электроотрицательный эффект атома серы.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах

1. Тараймович Е.С., Корженевский А.Б., Койфман О.И., Стужин П.А., Митасова Ю.В. Изучение основности комплексов тетра(2,3-тионафтенo)порфиразина с металлами подгруппы алюминия//Известия вузов: химия и химическая технология, 2010, Т. 53, № 3, С. 101-105.
2. Taraymovich E.S., Enakieva Yu. Yu., Mitasova Yu. V., Stuzhin P.A. Thianaphthene-annulated tetrapyrzazinoporphyrazine // Macroheterocycles, 2010, V 3, №1, P. 48-50.
3. Тараймович Е.С., Корженевский А.Б., Койфман О.И., Стужин П.А. Подход к синтезу тетра(2,3-тионафтенo)порфиразина и его металлокомплексов// X Юбилейная Всероссийская научно-практическая конференция студентов и аспирантов "Химия и химическая технология в XXI веке", тез. докл., Томск, 2009. С. 136.
4. Тараймович Е.С., Корженевский А.Б., Койфман О.И., Стужин П.А. Комплексы металлов III подгруппы с тетра(2,3-тионафтенo)порфиразином// XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии, тез. докл., С.-Петербург, 2009. С. 170.
5. Taraymovich E.S., Korjenevskij A.B., Koifman O.I., Stuzhin P.A. Complexes of tetra(2,3-thionaphthen)porphyrazine with Mg(II), Ga(II) and In(II)// X Международная конференция по физической и координационной химии порфиринов и их аналогов (ICPC-10), тез. докл., Иваново, 2009. С. 165.
6. Тараймович Е.С., Корженевский А.Б., Койфман О.И., Стужин П.А. Синтез и исследование тетра(2,3-тионафтенo)порфиразинов// I Международная конференция "Новые направления в химии гетероциклических соединений", тез. докл., Кисловодск, 2009. С. 450.

7. Тараймович Е.С., Корженевский А.Б., Койфман О.И., Стужин П.А. Кисотно-основные характеристики металлокомплексов тионафтенпорфиразина в протоно-донорных средах// I Международная молодежная школа-конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов, тез. докл., Туапсе, 2009. С. 65.
8. Тараймович Е.С., Корженевский А.Б., Койфман О.И., Стужин П.А. Синтез производных тианафтен-2,3-дикарбоновой кислоты для получения тетрапиррольных макроциклов// XII Молодежная конференция по органической химии, тез. докл., Суздаль, 2009, С.