



004609527

На правах рукописи

ЯКУБОВ Леонид Александрович

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
МЕЗО-АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАБЕНЗОПОРФИРИНОВ
И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ**

02.00.03 – Органическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

30 СЕН 2010

Иваново - 2010

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

Научный руководитель:

Доктор химических наук, профессор Шапошников Геннадий Павлович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Плахтинский Владимир Владимирович

доктор химических наук, профессор Андрианов Владимир Геннадьевич

Ведущая организация

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН

Защита состоится « 11 » сентября 2010 г. в 13 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.01 при Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7.

Тел. (4932) 32-54-33. Факс: (4932) 32-54-33. E-mail: dissovnet@isuct.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: г. Иваново, пр.Ф.Энгельса, 10

Автореферат разослан « 8 » сентября 2010 г.

Ученый секретарь совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.01



Кувшинова Е.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Порфирины и их аналоги принадлежат к обширному классу тетрапиррольных макрогетероциклов. Научный и практический интерес к этим соединениям обусловлен тем, что они являются активными центрами в важнейших природных соединениях (гемоглобин, миоглобин, цитохромы, хлорофилл и др.), участвуя в процессах обеспечения жизнедеятельности, таких как фотосинтез, клеточное дыхание, электронный транспорт и т.д. С другой стороны, синтетические порфирины нашли применение во многих современных технологиях.

Родоначальником группы синтетических порфиринов является тетрабензопорфирин. Его строение позволяет модифицировать молекулу не только введением различных функциональных групп в изоиндолные фрагменты и заменой атома металла-комплексобразователя, но и введением заместителей в *мезо*-положения макроцикла.

мезо-Арилзамещенные тетрабензопорфирины и их металлокомплексы обладают набором важных прикладных свойств. Так, например, некоторые представители этой группы соединений предложены в качестве жирорастворимых красителей, вакуумных фоторезистов, фотохромных фильтров, препаратов для ФДТ. В то же время, *мезо*-алкилзамещенные тетрабензопорфирины и их металлокомплексы в настоящее время практически не изучены, что связано, на наш взгляд, с отсутствием удобных методов их синтеза, что и определяет малую доступность этих соединений для разноплановых исследований.

Вместе с тем, *мезо*-алкилзамещенные тетрабензопорфирины представляются не менее интересной группой соединений, нежели *мезо*-арилзамещенные. Систематические исследования влияния их строения на электронно-оптические, каталитические и другие физико-химические свойства, несомненно, актуальны, поскольку будут способствовать решению одной из важнейших задач современной органической химии – синтезу веществ с заранее заданными свойствами с целью их практического использования.

Цель работы: разработка новых и модификация известных методов синтеза *мезо*-алкилзамещенных тетрабензопорфиринов различного строения и исследование их физико-химических свойств. Для достижения этой цели предполагалось решить следующие конкретные задачи:

- Осуществить синтез *мезо*-тетраалкилзамещенных тетрабензопорфиринов и их комплексов с цинком, различающихся длиной алкильных заместителей.
- Разработать методы синтеза новых *мезо-транс*-диалкилтетрабензопорфиринов и *мезо-транс*-диалкилдиарилтетрабензопорфиринов.
- Синтезировать *мезо*-алкоксизамещенные тетрабензопорфирины различного строения.
- Получить комплексы *мезо*-алкилзамещенных тетрабензопорфиринов с d-металлами.
- Исследовать спектральные, электрохимические, каталитические и другие физико-химические свойства полученных соединений.

Научная новизна. Модифицирован метод синтеза *мезо*-тетраалкилтетрабензопорфиринатов цинка взаимодействием фталимида с цинковыми солями алифатических карбоновых кислот. На основе кинетических измерений показано, что выход целевых металлокомплексов находится в пределах 16-22%.

Разработаны методы синтеза новых *мезо-транс*-диалкилтетрабензопорфиринов, *мезо-транс*-диалкилдиарилтетрабензопорфиринов и *мезо*-алкокситетрабензопорфиринов различного строения, обеспечивающие их доступность для различных исследований.

Впервые получены комплексы меди, никеля, кобальта, железа с *мезо*-алкилзамещенными тетрабензопорфиринами.

Впервые изучена устойчивость ряда комплексов цинка с *мезо*-алкилтетрабензопорфиринами к термоокислительной деструкции.

Установлена количественная зависимость растворимости мезо-алкилтетрабензопорфиринатов цинка в толуоле от числа и протяженности заместителей.

Научная и практическая значимость. Показано, что комплексы d – металлов с мезо-алкилтетрабензопорфиринами проявляют каталитическую активность в реакции электровосстановления молекулярного кислорода, и могут быть рекомендованы в качестве компонентов катодных масс химических источников тока.

Установлено, что комплексы железа с мезо-алкилтетрабензопорфиринами обладают высокой каталитической активностью и селективностью в реакции аллильного окисления циклогексена трет-бутилпероксидом.

Некоторые мезо-алкилтетрабензопорфиринаты цинка предложены в качестве красителей для полимерных материалов.

Апробация работы. Основные материалы диссертации представлены и получили положительную оценку на: Всероссийской научной конференции «Природные макроциклические соединения и их синтетические аналоги» (г. Сыктывкар, 2007), на III Региональной конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем – «Крестовские чтения» (г. Иваново, 2008), V International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (Moscow, 2008), Научных конференциях фестиваля студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодая наука в классическом университете» (г. Иваново, 2007-2009), на «61-й Научно-технической конференции студентов, магистрантов и аспирантов, посвященной 1000-летию Ярославля» (г. Ярославль, 2008), VII Международной научной конференции «Лиотропные жидкие кристаллы и наноматериалы» (Иваново, 2009).

Работа выполнялась в соответствии с ЕЗН ИГХТУ по темам «Разработка методов синтеза новых аналогов природных порфиринов – макрогетероциклических соединений, модифицированных по периферии, их предшественников, а также металлокомплексов» (1.4.06, 2006-2008), при поддержке Минобразования и науки РФ, грант РНП 2.2.1.1.7280, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы» (ГК № 02740.11.0106).

Вклад автора: личный вклад автора состоит в непосредственном участии в формулировке целей и задач исследования, определении путей и методов их решения, проведении ключевых экспериментов. Анализ, теоретическое обобщение и интерпретация полученных данных проведены под руководством д.х.н., проф. Шапошникова Г.П.

Публикации. Основные материалы исследований представлены 7 статьями в журналах, рекомендованных ВАК, 1 патентом РФ, а также тезисами 8 докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментально-методической части, обсуждения результатов, основных результатов и выводов, библиографии из 100 наименований. Работа изложена на 120 страницах машинописного текста, содержит 34 рисунка и 18 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности работы, сформулирована ее цель.

1. Литературный обзор. В литературном обзоре рассмотрены методы синтеза тетрабензопорфиринов. Проведен анализ физико-химических свойств мезо-замещенных тетрабензопорфиринов, в том числе спектральных и каталитических. Анализ литературных данных подтверждает актуальность работы.

2. Экспериментальная часть. В этой части представлены методики синтеза и очистки соединений, приведены результаты изучения их строения (данные ЯМР ¹H, электронной и колебательной спектроскопии, масс-спектрометрии), а также даны характеристики приборов, применяемых для исследований.

3. Обсуждение результатов

3.1. Синтез мезо-алкилтетрабензопорфиринов и их металлокомплексов

3.1.1. мезо-Тетраалкилтетрабензопорфирины и их комплексы с цинком

До начала наших исследований в литературе имелись сведения о двух методах синтеза комплексов цинка с мезо-тетраалкилтетрабензопорфинами. Первый из них заключался во взаимодействии фталевого ангидрида с алкилмалоновыми кислотами, амидировании образующихся 3-алкилметилефталидов и конденсации полученных 3-алкилметилефталимидов с ацетатом цинка в присутствии трибензиламина при температуре 340 – 360 °С в атмосфере гелия (выход порфиринов на последней стадии – 12-14%, в расчете на исходный фталевый ангидрид – 2-4%). Второй метод основан на конденсации фталимида с избытком цинковых солей алифатических карбоновых кислот при температуре 350 °С в течение 0.5 ч, причем, по данным авторов, выход комплексов достигает 62%.

Однако наши неоднократные попытки воспроизвести предложенную методику оказались безуспешными. Это связано с тем, что максимальная температура реакционной массы в случае использования каприловой, каприновой и стеариновой кислот не превышала 275 °С, а целевые металлокомплексы образовывались лишь в следовых количествах.

Мы изменили соотношения реагентов в сторону увеличения содержания фталимида. Зависимость максимальных температур реакционной массы при различных мольных соотношениях реагентов в случае стеариновой кислоты представлена на рис. 1, а.

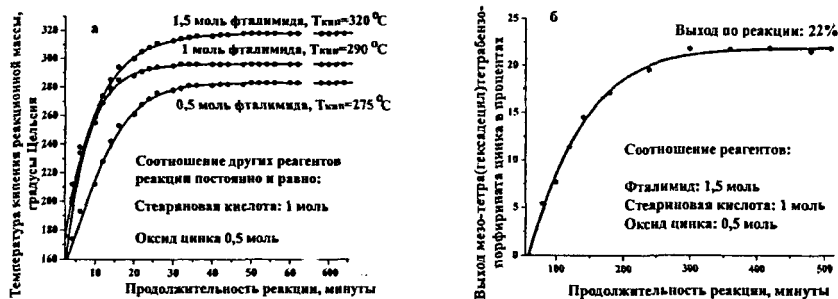
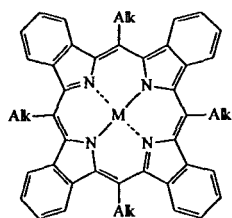


Рис. 1. Зависимость максимальной температуры реакционной массы при различных мольных соотношениях фталимид : стеариновая кислота: оксид цинка (а), и выхода мезо-тетра(гексадецил)тетрабензопорфирината цинка (б) от времени процесса в условиях эксперимента

Полученные данные позволяют утверждать, что в случае солей высших алифатических карбоновых кислот необходимая для успешного проведения процесса температура может



1 - 10

M = Zn, Alk = CH₃ (1), C₂H₅ (2), C₆H₁₃ (3), C₈H₁₇ (4), C₁₆H₃₃ (5); M = 2H, Alk = CH₃ (6), C₂H₅ (7), C₆H₁₃ (8), C₈H₁₇ (9), C₁₆H₃₃ (10)

быть достигнута лишь при использовании полторакратного мольного избытка фталимида. Поэтому, в дальнейшем синтез мезо-тетраалкилтетрабензопорфиринатов цинка проводили именно в этих условиях. Спектрофотометрическим методом, по изменению оптической плотности реакционной массы с учетом коэффициента экстинкции порфирина на полосе поглощения 630 нм, были определены выходы целевых металлокомплексов (рис. 1, б). Установлено, что при взаимодействии фталимида с цинковыми солями алифатических карбоновых кислот выходы комплексов мезо-тетраалкилтетрабензопорфиринов достигают 16–22%.

Таким образом, взаимодействием избытка фталимида с карбоновыми кислотами в присутствии оксида цинка при температуре 320 °С в течение 1.5 ч (соли пропионовой и масляной кислоты)

или 9 часов (соли каприловой, каприновой и стеариновой кислоты) был получен ряд цинковых комплексов мезо-тетраалкилтетрабензопорфиринов (1-5). Обработкой металлокомплексов серной кислотой синтезированы соответствующие основания порфиринов (6-10), соединения (6-8) получены впервые.

Состав и строение порфиринов установлены на основании данных элементного анализа, масс-спектрометрии (MALDI-TOF) и спектроскопии ЯМР ^1H (табл. 1).

Таблица 1.

мезо-Тетраалкилтетрабензопорфирины (1-10)

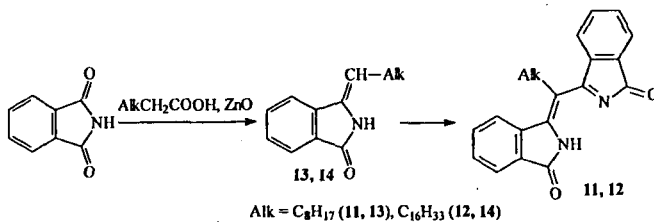
Соединение	Alk	Выход, %	m/z, [M] ⁺	Спектр ЯМР ^1H (CCl_4), δ , м.д.
1	CH_3	22	628	7.81-7.44 м (16H), 2.25 м (12H)**
2	C_2H_5	20	684	7.78-7.45 м (16H), 2.22 м (8H), 1.01 м (12H)**
3	C_6H_{13}	15	908	7.73-7.37 м (16H), 2.26 т (8H), 1.36 с (32H), 0.88 т (12H)
4	C_8H_{17}	14	1020	7.71-7.28 м (16H), 2.27 т (8H), 1.36 с (48H), 0.89 т (12H)
5	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	17	1469	7.75-7.33 м (16H), 2.23 т (8H), 1.33 с (112H), 0.89 т (12H)
6	CH_3	77	566	7.85-7.43 м (16H), 2.23 м (12H), -2.33 с (2H)**
7	C_2H_5	80		7.76-7.41 м (16H), 2.24 м (8H), 1.11 м (12H), -2.17 с (2H)**
8	C_6H_{13}	68		7.72-7.34 м (16H), 2.25 т (8H), 1.32 с (32H), 0.88 т (12H), -2.15 с (2H)
9	C_8H_{17}	72		7.73-7.23 м (16H), 2.24 т (8H), 1.33 с (48H), 0.89 т (12H), -2.11 с (2H)
10	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	79		7.75-7.31 м (16H), 2.25 т (8H), 1.35 с (112H), 0.85 т (12H), -1.98 с (2H)

* в DMSO-d_6

3.1.2. Синтез несимметричных мезо-алкилтетрабензопорфиринов

3.1.2.1. мезо-транс-Диалкилтетрабензопорфирины и их комплексы с цинком

В основе синтеза несимметричных тетрабензопорфиринов лежит принцип достраивания макрокольца, исходя из димерных порфириногенов. Нагревание фталимида с каприновой или стеариновой кислотой и оксидом цинка при температуре 260°C в течении 1 ч приводит к образованию димерных продуктов конденсации (11) и (12) через стадию образования соответствующих 3-алкилметилентфалимидинов (13, 14).



Соединения (11, 12) представляют собой вещества красно-коричневого цвета, хорошо растворимые в различных органических растворителях. Их состав и строение подтверждали данными элементного анализа, масс-спектрометрии, а также электронной и ЯМР ^1H спектроскопии. В масс-спектрах димеров (11, 12) присутствуют сигналы молекулярных ионов с m/z соответственно 386 и 498, и сигналы продуктов их фрагментации. Спектр ЯМР ^1H соединения (11) представлен на рис. 2.

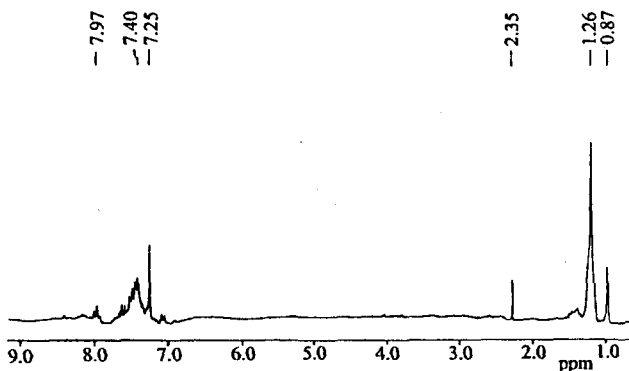
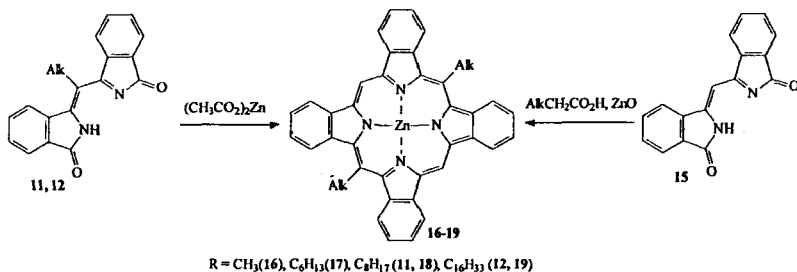


Рис. 2. Спектр ЯМР ^1H соединения (11) в CDCl_3

Как видно из рисунка, в спектре димера (11) присутствует мультиплет в области 7.97 – 7.40 м.д., соответствующий резонансу восьми протонов бензольных колец, сигнал при 2.35 м.д. характеризует резонанс двух протонов α -метиленовой группы алкильного заместителя, сигнал при 1.26 м.д. – резонанс 12 протонов остальных метиленовых групп, и наконец, сигнал при 0.87 м.д. соответствует резонансу трех протонов концевой метильной группы алкильного фрагмента.

Нагреванием соединений (11, 12) с ацетатом цинка при 320°C в течение 30 мин были получены *мезо-транс*-диоктил- и *мезо-транс*-ди(гексадецил)тетрабензопорфиринаты цинка (18, 19). Эти же комплексы были получены встречным синтезом, а именно, взаимодействием соединения (15) с каприновой или стеариновой кислотами и оксидом цинка в тех же температурно-временных условиях. Таким же методом, взаимодействием димера (15) с цинковыми солями пропионовой и каприловой кислот были синтезированы *мезо-транс*-диметил- и *мезо-транс*-дигексилтетрабензопорфирины (16, 17). Соответствующие безметалльные соединения (20-23) получены обработкой металлокомплексов серной кислотой.



Спектры ЯМР ^1H комплексов цинка (16-19) отличаются от спектров соответствующих *мезо*-тетраалкилтетрабензопорфиринатов цинка уменьшением относительной интенсивности сигналов протонов алкильных заместителей и наличием в области слабого поля сигналов двух протонов в *мезо*-положениях макроцикла (рис.3, табл.2).

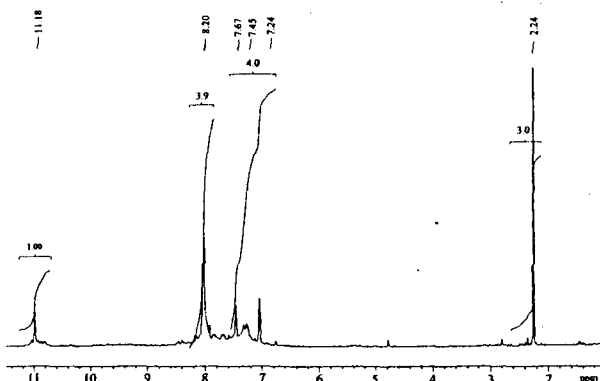


Рис. 3. Спектр ЯМР ^1H мезо-диметилтетрабензопорфирината цинка (16)

Спектры ЯМР ^1H лигандов (20-23) отличаются от спектров металлокомплексов наличием сигналов в наиболее сильном поле в области $-2.45 \div -2.35$ м.д., соответствующих резонансу протонов внутрициклических иминогрупп.

Таблица 2.

мезо-транс-Диалкилтетрабензопорфирины (16-23)

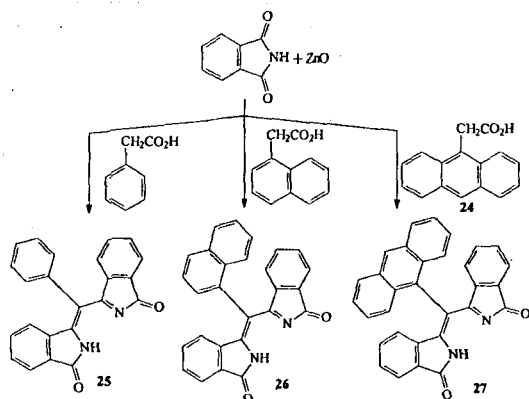
Соединение	Alk	Выход, %	Масс-спектр, m/z, [M] ⁺	Спектр ЯМР ^1H (CDCl ₃), δ , м.д.
16	CH ₃	34	600	11.18 с (2H), 8.20 – 7.24 м (16H), 2.24 с (6H)*
17	C ₆ H ₁₃	35	742	11.03 с (2H), 7.72 – 7.31 м (16H), 2.25 м (4H), 1.33 с (16H), 0.83 т (6H)
18	C ₈ H ₁₇	32	796	11.03 с (2H), 7.75 – 7.36 м (16H), 2.28 м (4H), 1.36 с (24H), 0.87 м (6H)
19	C ₁₆ H ₃₃	35	1020	11.12 с (2H), 7.77 – 7.41 м (16H), 2.26 т (4H), 1.33 с (56H), 0.85 т (6H)
20	CH ₃	67		11.20 с (2H), 7.71 – 7.29 м (16H), 2.27 т (6H), -2.45 с (2H)*
21	C ₆ H ₁₃	78		11.03 с (2H), 7.72 – 7.31 м (16H), 2.24 т (4H), 1.33 с (16H), 0.83 т (6H), -2.43 с (2H)
22	C ₈ H ₁₇	79		11.05 с (2H), 7.76 – 7.33 м (16H), 2.28 т (4H), 1.32 с (24H), 0.84 м (6H), -2.41 с (2H)
23	C ₁₆ H ₃₃	77		11.05 с (2H), 7.78 – 7.43 м (16H), 2.22 т (4H), 1.30 с (56H), 0.86 м (6H), -2.35 с (2H)

* в DMSO-d₆

3.1.2.2. *мезо-транс*-Диалкилдиарилтетрабензопорфирины и их комплексы с цинком

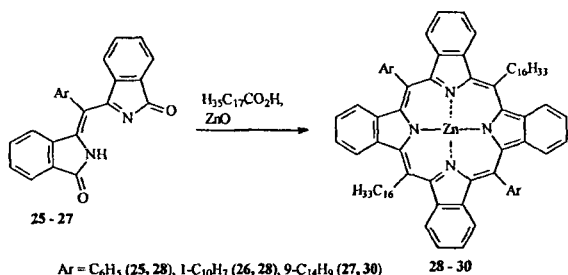
Алкильные заместители достаточно большой протяженности в значительной мере повышают растворимость *мезо*-алкиламещенных тетрабензопорфиринов. Еще большую растворимость придает одновременное присутствие в молекуле тетрабензопорфирина алкильных и арильных заместителей.

Для получения несимметрично замещенных тетрабензопорфиринов часто используется метод ступенчатой конденсации фталимида с различными карбоновыми кислотами. На первой стадии, взаимодействием фталимида с фенилуксусной, 1-нафтилуксусной или 9-антрилуксусной (24) кислотами и оксидом цинка при температуре 240°C, были получены соответствующие арзамещенные димеры (25-27).



Соединения (25-27) представляют собой порошки красно-коричневого цвета, хорошо растворимые в различных органических растворителях. В масс-спектрах соединений зарегистрированы сигналы молекулярных ионов с m/z соответственно 351, 401 и 451.

Нагреванием димеров (25-27) со стеариновой кислотой в присутствии оксида цинка при температуре 350°C в течение 30 мин были синтезированы *мезо-транс*-ди(гексадецил)диарилтетрабензопорфирины цинка (28-30), деметаллированием которых получены соответствующие *мезо-транс*-ди(гексадецил)диарилтетрабензопорфирины (31-33).



Соединения (28-33) представляют собой вещества темно-зеленого цвета, хорошо растворимые в органических растворителях. Их строение установлено на основании данных элементного анализа, электронной и ЯМР ¹H спектроскопии. Полученные данные представлены в табл. 3.

Таблица 3.

мезо-транс-Ди(гексадецил)диарилтетрабензопорфирины(28-33)

Соединение	Ar	Выход, %	Элементный анализ, найдено/вычислено			Спектр ЯМР ¹ H (CDCl ₃), δ, м.д.
			C	N	H	
1	2	3	4	5	6	7
28	C ₆ H ₅	34	<u>85.31</u> 86.44	<u>8.92</u> 8.52	<u>4.98</u> 5.04	7.25-6.85 м (26H), 2.41 τ (4H), 1.23 с (56H), 0.87 м (6H)
29	C ₁₀ H ₇	23	<u>86.11</u> 87.22	<u>8.75</u> 8.15	<u>4.12</u> 4.63	8.27-7.24 м (30H), 2.45 τ (4H), 1.22 с (56H), 0.84 м (6H)
30	C ₁₄ H ₉	14	<u>87.90</u> 87.89	<u>8.02</u> 7.84	<u>3.99</u> 4.27	8.67 - 7.33 м (34H), 2.45 τ (4H), 1.27 с (56H), 0.86 м (6H)

1	2	3	4	5	6	7
31	C ₆ H ₅	78	85.31 86.44	8.92 8.52	4.98 5.04	7.24–6.85 м (26H), 2.41 т (4H), 1.23 с (56H), 0.87 м (6H), -1.55 с (2H)
32	C ₁₀ H ₇	53	86.11 87.22	8.75 8.15	4.12 4.63	8.27–7.24 м (30H), 2.45 т (4H), 1.22 с (56H), 0.84 м (6H), -1.64 с (2H)
33	C ₁₄ H ₉	64	87.90 87.89	8.02 7.84	3.99 4.27	8.68 – 7.31 м (34H), 2.45 т (4H), 1.27 с (56H), 0.86 м (6H), -1.65 с (2H)

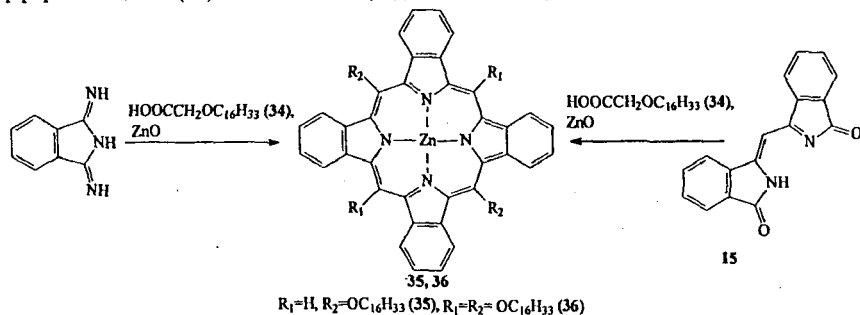
Таким образом, методом ступенчатой конденсации впервые синтезированы *мезо-транс*-диалкилдиарилтетрабензопорфирины и их комплексы с цинком. Установлено, что выход металлокомплексов уменьшается с ростом объема арильного заместителя.

3.1.2.3. *мезо*-Алкокситетрабензопорфиринаты цинка

мезо-Алкоксизамещенные тетрабензопорфирины весьма интересны в теоретическом плане, поскольку их изучение позволит установить влияние электронных эффектов заместителей на физико-химические свойства, прежде всего – спектральные. Однако исследования подобного рода порфиринов до настоящего времени не проводились ввиду отсутствия препаративных методов их получения. В этой связи были разработаны методы синтеза комплексов цинка с *мезо*-гексадецилоксизамещенными тетрабензопорфиринами как симметричного, так и несимметричного строения.

Необходимая для их синтеза гексадецилоксиуксусная кислота (34) была получена алкилированием калиевой соли гликолевой кислоты 1-гексадецилиодидом в ДМФА в присутствии карбоната калия в течение 5 ч при температуре кипения реакционной массы.

Взаимодействие соединения (15) с кислотой (34) в присутствии оксида цинка при температуре 300°C в течение 30 мин приводит к образованию *мезо-транс*-ди(гексадецилокси)тетрабензопорфирината цинка (35), а для синтеза *мезо-тетра*(гексадецилокси)тетрабензопорфирината цинка (36) использовали 1,3-дииминоизоиндоллин:



Состав и строение соединений (35, 36) подтверждали данными элементного анализа, электронной и ЯМР ¹H спектроскопии. Так, в спектре ЯМР ¹H соединения (35) в области 7.80 – 7.30 м.д. отмечен мультиплет, соответствующий резонансу 16 протонов бензольных колец изоиндолльных фрагментов, триплет при 4.01 м.д. характеризует резонанс четырех протонов двух α – метиленовых групп алкоксильных заместителей, мультиплет в области 2.17 – 2.11 м.д. соответствует резонансу четырех протонов четырех β – метиленовых групп, синглет при 1.19 м.д. – резонансу 52 протонов концевых метиленовых групп, а синглет при 0.87 м.д. характеризует резонанс шести протонов двух концевых метильных групп. Резонанс двух протонов в *мезо*-положениях макроцикла в виде синглета отмечен при 9.13 м.д. Спектр ЯМР ¹H комплекса (36) по своему характеру весьма схож со спектром соединения (35) и отличается от последнего увеличением относительной интенсивности сигналов протонов

алифатических заместителей, а также отсутствием резонанса протонов в мезо-положениях макроцикла.

3.1.3. Металлокомплексы мезо-алкилтетрабензопорфиринов

Взаимодействием безметалльных порфиринов с солями металлов в среде уксусной кислоты или ДМФА впервые были синтезированы комплексы меди, никеля, кобальта и железа соответственно с мезо-тетраметил- (37-40) и мезо-транс-диметилтетрабензопорфиринами (41-44), а также с мезо-тетра(гексадецил)- (45-48) и мезо-ди(гесадецил)тетрабензопорфиринами (49-52).

3.2. Физико-химические свойства мезо-алкилзамещенных тетрабензопорфиринов и их металлокомплексов

3.2.1. Электронные спектры поглощения

Положение максимумов полос в электронных спектрах поглощения (ЭСП) мезо-алкилзамещенных тетрабензопорфиринов и их комплексов с цинком представлены в табл. 4.

Таблица 4.

ЭСП мезо-алкилтетрабензопорфиринов и их комплексов с цинком

Соединение	R ₁	R ₂	M	ЭСП, λ _{макс} нм (lg ε)	
				Q	Core
1	2	3	4	5	6
30	CH ₃	CH ₃	Zn	623 (4.58)	421 (5.01)
31	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Zn	624 (4.57)	423 (5.02)
37	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	Zn	624 (4.55)	426 (5.03)
38	C ₈ H ₁₇	C ₈ H ₁₇	Zn	623 (4.58)	423 (5.01)
39	C ₁₆ H ₃₃	C ₁₆ H ₃₃	Zn	625 (4.53)	427 (5.00)
40	CH ₃	CH ₃	2H	665 (4.08), 605 (4.12)	435 (4.97), 420 (4.79)
41	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2H	666 (4.08), 606 (4.11)	435 (4.96), 422 (4.78)
42	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	2H	664 (4.07), 610 (4.12)	434 (4.99), 421 (4.79)
43	C ₈ H ₁₇	C ₈ H ₁₇	2H	665 (4.03), 609 (4.10)	434 (4.96), 423 (4.75)
44	C ₁₆ H ₃₃	C ₁₆ H ₃₃	2H	667 (4.10), 609 (4.13)	432 (4.92), 425 (4.77)
47	CH ₃	H	Zn	626 (4.51)	427 (5.01)
48	C ₆ H ₁₃	H	Zn	626 (4.50)	427 (5.02)
49	C ₈ H ₁₇	H	Zn	626 (4.51)	426 (5.01)
50	C ₁₆ H ₃₃	H	Zn	626 (4.50)	427 (5.02)
51	CH ₃	H	2H	663 (4.27), 608 (4.38)	419 (4.84), 431 (4.92)
52	C ₆ H ₁₃	H	2H	663 (4.27), 608 (4.38)	418 (4.89), 431 (4.93)
53	C ₈ H ₁₇	H	2H	663 (4.27), 608 (4.38)	418 (4.87), 431 (4.91)
54	C ₁₆ H ₃₃	H	2H	663 (4.28), 608 (4.37)	419 (4.86), 433 (4.90)

ЭСП порфиринов-лигандов и комплексов цинка весьма схожи со спектрами тетрабензопорфирина и его цинкового комплекса, причем изменение длины углеродной цепочки алкильных заместителей в молекулах тетраалкилзамещенных порфиринах от одного до шестнадцати атомов углерода незначительно влияет на положение полос. На рис. 4 а, б представлены спектры мезо-тетра(гексадецил)тетрабензопорфирината цинка (5) и соответствующего лиганда (10).

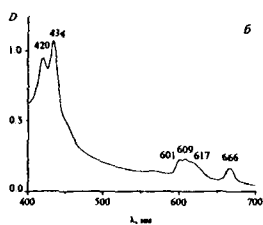
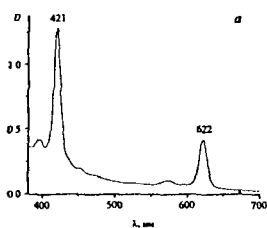


Рис. 4. Электронные спектры поглощения в CHCl_3 . а – комплекс (5), б – лиганд (10)

Уменьшение числа *мезо*-алкильных заместителей до двух также не оказывает влияния на характер ЭСП и положение максимумов полос. Причиной столь незначительного влияния числа и длины алкильных заместителей следует считать отсутствие сколько-нибудь значительного искажения планарного строения макроцикла тетрабензопорфирина при *мезо*-алкильном замещении. Другая картина наблюдается при наличии в *мезо*-положениях тетрабензопорфиринового макроцикла одновременно двух алкильных и двух арильных заместителей. В электронных спектрах поглощения комплексов (28-30) (рис. 5) при увеличении объема *мезо*-арильных заместителей происходит последовательный гипсохромный сдвиг полос поглощения.

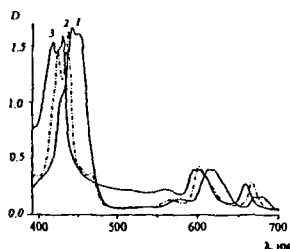
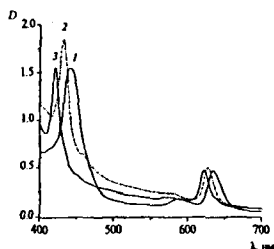


Рис. 5. Электронные спектры поглощения в CCl_4 . 1 – соединение (28), 2 – соединение (29), 3 – соединение (30)

Рис. 6. Электронные спектры поглощения в CCl_4 . 1 – соединение (31), 2 – соединение (32), 3 – соединение (33)

В изменении электронных спектров поглощения свободных оснований порфиринов при переходе от соединения (31) к порфирину (33) (рис. 6) наблюдается та же тенденция. Увеличение объема арильных заместителей также приводит к последовательному гипсохромному смещению полос поглощения. Причина такого изменения спектральных свойств, по нашему мнению, заключается в понижении копланарности заместителей макроцикла. Были проведены квантово-химические расчеты геометрического строения молекул порфиринов (31-33) полуэмпирическим методом АМ1, которые показали, что *мезо*-фенильные заместители в молекуле (31) расположены под углом $\sim 35^\circ$ к плоскости макроцикла, *мезо*-нафтильные заместители в молекуле (32) – уже под углом $\sim 51^\circ$, а *мезо*-антрильные в молекуле (33) выведены из плоскости макроцикла на угол более 70° . Таким образом, результаты квантово-химических расчетов хорошо согласуются с наблюдаемой картиной спектральных изменений.

Введение в молекулу тетрабензопорфирината цинка двух или четырех электронодонорных *мезо*-алкоксильных заместителей в случае порфиринов (35, 36) также не приводит к существенному изменению положения максимумов полос поглощения, что позволяет сле-

лать вывод об отсутствии влияния электронных эффектов заместителей на спектральные свойства мезо-замещенных тетрабензопорфиринов.

Несколько большее влияние на спектральные свойства металлокомплексов оказывает природа металла. Данные о положении максимумов полос в ЭСП металлокомплексов (37-40) представлены в табл. 5.

Таблица 5.

Электронные спектры поглощения металлокомплексов мезо-алкилтетрабензопорфиринов

Соединение	R ₁	R ₂	M	ЭСП, λ _{макс} , нм (lg ε) в пиридине	
				Q	Соре
37	CH ₃	CH ₃	Cu	621(4.44)	418(4.77)
38	CH ₃	CH ₃	Ni	619(4.97)	414(5.28)
39	CH ₃	CH ₃	Co	627(4.61)	431(4.93)
40	CH ₃	CH ₃	FeCl	631(4.51)	430(5.05)

Как и следовало ожидать, положение максимумов полос в ЭСП металлокомплексов мало изменяется при переходе от мезо-тетраалкилтетрабензопорфиринов к мезо-дизамещенным соединениям, а также при варьировании длины алкильных заместителей. Отмечено, что с увеличением степени ковалентности связей металл-макроцикл в случае комплексов с железом, медью и особенно с никелем наблюдается некоторый гипсохромный сдвиг максимумов основных полос поглощения по сравнению с их положением в спектре комплексов цинка. В случае комплексов кобальта отмечен довольно значительный батохромный сдвиг полосы Соре (≈ 10 нм) по сравнению с ее положением в спектре комплексов цинка, без сколько-нибудь существенного изменения положения полосы Q, что связано, очевидно, с характером сольватной оболочки комплекса. Установлено, что в отличие от других, комплексы железа с мезо-алкилзамещенными тетрабензопорфиринами обладают сольватохромизмом. Если в пиридине максимумы полос Q и Соре находятся при 631 и 430 нм, то при переходе к бензолу они смещаются соответственно до 622 и 422 нм.

3.2.2. Термоустойчивость цинковых комплексов мезо-алкилтетрабензопорфиринов

С целью установления влияния числа и размера алкильных заместителей на термоустойчивость мезо-алкилтетрабензопорфиринатов цинка были проведены дериватографические исследования соединений(1-5, 16-19) (табл. 6).

Таблица 6.

Параметры термоокислительной деструкции мезо-алкилзамещенных цинктетрабензопорфиринов

Соединение	Заместители	Температура начала убыли массы, °С	Температура начала макс. убыли массы, °С	Температура макс. экзо-эффекта, °С	Температура постоянной массы, °С
1	(CH ₃) ₄	223	501	565	631
2	(C ₂ H ₅) ₄	223	495	547	613
3	(C ₄ H ₉) ₄	265	492	547	598
4	(C ₆ H ₁₃) ₄	279	491	543	621
5	(C ₁₀ H ₂₁) ₄	292	493	557	599
16	(CH ₃) ₂	237	395	490	587
17	(C ₂ H ₅) ₂	226	472	500	574
18	(C ₄ H ₉) ₂	244	481	500	617
19	(C ₆ H ₁₃) ₂	238	476	521	596

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующий вывод: все исследованные металлокомплексы мезо-алкилзамещенных тетрабензопорфиринов обладают весьма высокой устойчивостью к термоокислительной деструкции. С увеличением числа и длины алкильных заместителей устойчивость металлокомплексов возрастает, что связано, вероят-

но, с экранированием заместителями реакционного центра (связей N-Zn). Кроме того, установлено, что процесс деструкции исследованных соединений начинается с отщепления мезо-заместителей.

3.2.3. Растворимость мезо-алкилзамещенных тетрабензопорфиринов цинка в толуоле

В работе впервые исследована растворимость мезо-алкилзамещенных тетрабензопорфиринов цинка (3-5, 16-19), отличающихся числом и длиной заместителей, в толуоле методом изотермического насыщения при комнатной температуре. Полученные результаты представлены в табл. 7.

Таблица 7.

Равновесная растворимость (S) порфиринов в толуоле			
Соединение	Заместители	Растворимость, $S \pm 0.005$, моль/л	Растворимость, S, г/л
37	$(C_6H_{13})_4$	0.070	63.56
38	$(C_8H_{17})_4$	0.082	83.64
39	$(C_{16}H_{33})_4$	0.091	133.68
48	$(C_6H_{13})_2$	0.022	16.32
49	$(C_8H_{17})_2$	0.032	25.47
50	$(C_{16}H_{33})_2$	0.042	42.84

Как следует из полученных данных, введение алкильных заместителей и увеличение их длины приводит к существенному увеличению растворимости тетрабензопорфиринов (37-50), причем количество заместителей оказывает большее влияние, чем длина. Важно отметить, что растворимость синтезированных соединений значительно (примерно на порядок) выше, чем растворимость порфиразинов и фталоцианинов различной структуры, содержащих гидрофобные объемные заместители.

3.2.4. Электрокаталитические свойства металлокомплексов мезо-алкилзамещенных тетрабензопорфиринов

В настоящей работе исследованы электрохимические и электрокаталитические свойства металлокомплексов мезо-алкилтетрабензопорфиринов (37-52) (табл. 8).

Таблица 8.

Каталитическая активность металлокомплексов в реакции восстановления кислорода

Соединение	Металл	$E_{1/2}^0, В$	Соединение	Металл	$E_{1/2}^0, В$
37	Cu	-0.26	45	Cu	-0.24
38	Ni	-0.27	46	Ni	-0.27
39	Co	-0.20	47	Co	-0.23
40	Fe	-0.22	48	Fe	-0.24
41	Cu	-0.25	49	Cu	-0.17
42	Ni	-0.26	50	Ni	-0.22
43	Co	-0.19	51	Co	-0.18
44	Fe	-0.24	52	Fe	-0.19
УТЭ (без катализатора) -0.35					

Из представленных данных видно, что все исследованные комплексы обладают электрокаталитической активностью, но наибольшую проявляют мезо-транс-ди(гексадецил)-тетрабензопорфирилаты. Это связано, на наш взгляд, с особенностями адсорбции кислорода на поверхности и в объеме катализатора, обусловленными как наличием длинных алкильных заместителей (более пористый слой), так и несимметричностью порфиринов (более высокая полярность соединений).

3.2.5. Каталитические свойства *мезо*-алкилзамещенных тетрабензопорфиринов железа в реакциях окисления непредельных субстратов

В работе впервые было проведено исследование каталитической активности железных комплексов *мезо*-тетраметилтетрабензопорфирина (40) и *мезо-транс*-ди(гексадецил)тетрабензопорфирина (52) в реакции окисления циклогексена *трет*-бутилпероксидом. Установлено, что эти соединения обладают высокой каталитической активностью и селективностью в отношении продуктов аллильного окисления. Кроме того, как по составу продуктов реакции, так и по кинетическому поведению, они могут рассматриваться как модели природных ферментов – пероксидаз и каталаз.

3.2.6. Жидкокристаллические свойства

В диссертации исследованы жидкокристаллические свойства большого ряда *мезо*-алкилзамещенных тетрабензопорфиринов и их металлокомплексов. Установлено, что эти соединения, в основном, не склонны к формированию лиотропных и термотропных мезофаз вследствие незначительного π - π – взаимодействия их макроциклов. Показано, что только *мезо-транс*-диоктилтетрабензопорфирин (22) обладает мезоморфизмом в контактном препарате с тринитрофлуореноном, образуя при температуре 61.4 °С термотропную мезофазу, которая при 37.1 °С переходит в застеклованное состояние (рис 7).



Рис. 7. Контактный препарат соединения (22) – тринитрофлуоренон. Охлаждение: $T = 24.0$ °С.

Таким образом, *мезо-транс*-диоктилтетрабензопорфирин (22) является стеклующимся мезогеном и перспективен для исследований в качестве материала для изготовления солнечных батарей.

3.2.6. *мезо*-Алкилтетрабензопорфирины в качестве жирорастворимых красителей

мезо-Алкилзамещенные тетрабензопорфинаты цинка, содержащие протяженные алкильные заместители и хорошо растворимые в неполярных органических растворителях, были испытаны в качестве красителей для крашения парафина и полиэтилена в массе. Показано, что они обеспечивают насыщенные и ровные окраски зеленого цвета, поэтому некоторые из них запатентованы в качестве красителей.

Основные результаты и выводы:

1. Модифицирован метод синтеза *мезо*-тетраалкилтетрабензопорфиринов цинка взаимодействием фталимида и цинковых солей алифатических карбоновых кислот. На основе кинетических измерений показано, что выход целевых комплексов находится в пределах 16-22%.
2. Разработаны методы ступенчатого синтеза новых *мезо-транс*-диалкилтетрабензопорфиринов, *мезо-транс*-диалкилдиарилтетрабензопорфиринов и *мезо*-алкокситетрабензопорфиринов различного строения.
3. Взаимодействием безметалльных *мезо*-алкилзамещенных тетрабензопорфиринов с солями d-металлов (Cu, Ni, Co, Fe) впервые синтезированы соответствующие металлокомплексы.
4. Исследованы спектральные свойства синтезированных соединений. Установлено, что число и длина алкильных и алкоксильных заместителей незначительно влияет на положение полос в электронных спектрах поглощения. Большее влияние оказывает природа металла-комплекс-

сообразователя. Показано, что с ростом ковалентности связей металл-лиганд происходит гипсохромный сдвиг полос поглощения.

5. Изучена устойчивость ряда комплексов цинка с мезо-алкилтетрабензопорфиринами к термоокислительной деградации. Установлено, что с увеличением числа и длины заместителей термоустойчивость порфиринов повышается, а процесс термодеструкции начинается с отщепления мезо-заместителей.
6. Впервые установлена количественная зависимость растворимости мезо-алкилтетрабензопорфиринов цинка в толуоле от числа и длины заместителей. Показано, что протяженные алкильные фрагменты обеспечивают высокую (до 0.1 моль/л) растворимость комплексов.
7. Изучена каталитическая активность комплексов d – металлов с мезо-алкилтетрабензопорфиринами в реакции электровосстановления кислорода. Показано, что наибольшей активностью обладают комплексы мезо-транс-ди(гексадецил)тетрабензопорфина с медью и кобальтом.
8. Установлено, что комплексы железа с мезо-алкилтетрабензопорфиринами обладают высокой каталитической активностью и селективностью в реакции аллильного окисления циклогексена трет-бутилпероксидом, и могут рассматриваться как модели природных ферментов – пероксидаз и каталаз.

Основные работы по теме диссертации

1. Галанин, Н.Е. Мезоморфные свойства мезо-алкилзамещенных тетрабензопорфиринов и их аза-производных. / Н.Е. Галанин, Л.А. Якубов, Г.П. Шапошников, В.В. Быкова, Н.В. Усольцева, Г.А. Ананьева // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2007. № 3. С. 27-34.
2. Галанин, Н.Е. мезо-транс-Диарилдигексадецилтетрабензопорфирины и их цинковые комплексы. / Н.Е. Галанин, Л.А. Якубов, Г.П. Шапошников // ЖОХ. 2007. Т. 77. Вып. 8. С. 1370-1376.
3. Галанин, Н.Е. мезо-транс-Диалкилзамещенные тетрабензопорфирины и их цинковые комплексы. // Н.Е. Галанин, Л.А. Якубов, В.Е. Майзлис, Г.П. Шапошников // ЖОХ. 2007. Т. 43. Вып. 9. С. 1407-1411.
4. Якубов, Л.А. Синтез и свойства цинковых комплексов мезо-гексадецилоксизамещенных тетрабензопорфина и тетрабензоазопорфиринов. / Л.А. Якубов, Н.Е. Галанин, Г.П. Шапошников // ЖОХ. 2008. Т. 44. Вып. 5. С. 763-768.
5. Галанин, Н.Е. мезо-Тетраалкилтетрабензопорфирины и их цинковые комплексы. Синтез и свойства. / Н.Е. Галанин, Л.А. Якубов, Г.П. Шапошников, Н.Ш. Лебедева, Е.А. Малькова // ЖОХ. 2008. Т.78. Вып. 6. С. 1028-1032.
6. Bikova, V.V. Mesomorphic Properties of meso-substituted Tetrabenzoporphine Derivatives and their Metal Complexes. / V.V. Bikova, N.V. Usol'tseva, N.E. Galanin, G.P. Shaposhnikov, L.A. Yakubov // J. Porph. Phthal. 2008. Vol. 12. N 3-6. P. 763.
7. Bikova, V.V. Synthesis and Induction of Mesomorphic Properties of Tetrabenzoporphine Derivatives. / V.V. Bikova, N.V. Usol'tseva, N.E. Galanin, E.V. Kudrik, G.P. Shaposhnikov, L.A. Yakubov // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2008. Vol. 494. P. 38-47.
8. Патент 2326883 Российская Федерация, МПК C07D487/22, C07F3/06. мезо-транс-Дигексадецилтетрабензопорфиринат цинка / Галанин Н.Е., Якубов Л.А., Майзлис В.Е., Шапошников Г.П.; «Ивановский государственный химико-технологический университет» – 2006146374/04; заявл. 25.12.2006; опубл. 20.06.2008; бюлл. № 17.
9. Якубов Л.А. Тетраалкилтетрабензопорфины и их медные и цинковые комплексы. Синтез и спектральные свойства. // В кн. «60-я научно-техническая конф. студентов, магистрантов и аспирантов, посв. 1000-летию Ярославля». Тез. докл. Ярославль. 2007. С. 351.
10. Быкова, В.В. Индукция мезоморфизма у производных тетрабензопорфина. / В.В. Быкова, Н.В. Усольцева, Е.В. Кудрик, Н.Е. Галанин, Л.А. Якубов, Г.П. Шапошников. // В кн. «Всероссийская научная конф. «Природные макроциклические соединения и их синтетические аналоги». Тез. докл. Сыктывкар. 2007. С. 27.

Ответственный за выпуск

Якубов Л.А.

Подписано в печать 02.07.2010. Формат 60x84 1/8. Бумага писчая.

Усл. печ. л. 1,00. Уч.-изд. л. 1,03. Тираж 80 экз. Заказ 2203

Ивановский государственный
химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании
кафедры экономики и финансов ГОУ ВПО «ИГХТУ»
153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7