

## Несимметричные порфиразины на основе 3,6-диоктилокси-фталонитрила и 5,6-дифенил-2,3-дицианопиразина и их комплексы с медью. Синтез и спектральные свойства

М. В. Корельчук, Н. Е. Галанин,<sup>@</sup> Г. П. Шапошников

ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ МГЦ, 153000 Иваново, Россия

<sup>@</sup>E-mail: nik-galanin@yandex.ru

*Взаимодействием 3,6-диоктилксифталонитрила (компонент А) и 5,6-дифенил-2,3-дицианопиразина (компонент В) в гексан-1-оле в присутствии гексан-1-олята лития синтезированы несимметричные порфиразины типов А<sub>3</sub>В, ААВВ и АВ АВ. Их взаимодействием с ацетатом меди получены соответствующие металлокомплексы. Исследованы спектральные свойства синтезированных порфиразинов.*

**Ключевые слова:** Несимметричные порфиразины, синтез, спектральные свойства.

## Unsymmetrical Porphyrazines Based on 3,6-Dioctyloxyphthalonitrile and 5,6-Diphenyl-2,3-dicyanopyrazine and Their Complexes with Copper. Synthesis and Spectral Properties

Mary V. Korelchuk, Nikolay E. Galanin,<sup>@</sup> and Gennady P. Shaposhnikov

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000 Ivanovo, Russia

<sup>@</sup>Corresponding author E-mail: nik-galanin@yandex.ru

*By interaction of 3,6-dioctyloxyphthalonitrile (component A) and 5,6-diphenyl-2,3-dicyanopyrazine (component B) in hexane-1-ole at the presence of lithium hexane-1-olate the unsymmetrical porphyrazines of A<sub>3</sub>B, AABV and AV AV types are synthesized. By their interaction with copper acetate the corresponding complexes are received. Spectral properties of the synthesized porphyrazines are studied.*

**Keywords:** Unsymmetrical porphyrazines, synthesis, spectral properties.

### Введение

Одной из наиболее перспективных групп тетрапиррольных макрогетероциклических соединений являются порфиразины несимметричного строения. В силу наличия у них выраженных дипольных моментов эти соединения представляют несомненный практический интерес для использования в оптических технологиях,<sup>[1-3]</sup> наличие функциональных групп различной природы определяет возможность использования этих

соединений в медицине, в частности, для фотодинамической терапии онкологических заболеваний.<sup>[4-7]</sup> Для синтеза таких порфиразинов наиболее часто используется метод совместной конденсации двух различных о-динитрилов.<sup>[8-11]</sup> В результате обычно образуется смесь всех возможных порфиразинов, которые, в соответствии с общепринятой классификацией, подразделяются на типы: А<sub>4</sub>, А<sub>3</sub>В, ААВВ, АВ АВ, АВ<sub>3</sub> и В<sub>4</sub>, где А и В – различные периферийные фрагменты молекулы порфиразина. Следует отметить, что в отличие от симметричных,

порфиразины несимметричного строения являются относительно малоизученной группой соединений, что связано с трудностью их выделения и очистки.

В настоящей работе путем совместной конденсации 3,6-диоктилосифталонитрила (**1**) с 5,6-дифенил-2,3-дицианопиразином (**2**) в гексан-1-оле в присутствии гексан-1-олята лития синтезированы порфиразины несимметричного строения типов  $A_3B$ ,  $AABB$  и  $ABAB$ , взаимодействием которых с ацетатом меди получены соответствующие металлокомплексы. Исследованы спектральные свойства синтезированных соединений.

## Экспериментальная часть

Электронные спектры поглощения полученных соединений в дихлорметане квалификации "х.ч." измерены на спектрофотометре Helios Zeta при концентрациях  $\sim 5 \cdot 10^{-6}$  моль/л, ИК спектры – на спектрофотометре Avatar 360 FT-IR в области  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  в тонких пленках, спектры ЯМР  $^1\text{H}$  в  $\text{CDCl}_3$  и  $\text{DMCO-d}_6$  – на приборе Bruker Avance-500 (в качестве реперных использованы сигналы остаточных протонов растворителей при 7.28 и 2.50 м.д. соответственно), масс-спектры зарегистрированы на хромато-масс-спектрометре Varian Saturn 2000R. Элементный анализ выполнен на приборе FlashEA 1112 CHNS-O Analyzer.

3,6-Дигидроксифталонитрил (98 %) и диаминоалеодинитрил (98 %) получены от фирмы "Aldrich", бензил (99 %) – от фирмы "Acros Organics" и использовались без дополнительной обработки.

**3,6-Диоктилосифталонитрил (1).** Смесь 2.00 г (12.5 ммоль) 3,6-дигидроксифталонитрила, 5.30 г (27.5 ммоль) 1-бромоктана, 6.9 г (50 ммоль)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и 30 мл ДМФА перемешивали при  $140\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 6 ч, охлаждали, разбавляли 100 мл воды, выпавший осадок отфильтровывали, промывали 50 мл 10%-ного раствора  $\text{HCl}$ , 100 мл воды, 50 мл ацетона и высушивали. Выход 4.50 г (94 %), светло-серый порошок, хорошо растворим в бензоле, хлороформе, плохо растворим в ацетоне.  $T_{\text{пл.}} = 156\text{--}157\text{ }^\circ\text{C}$ . ИК  $\nu\text{ см}^{-1}$ : 3087, 2919, 2851, 2224, 1496, 1463, 1287, 1198, 1078, 832, 469.  $^1\text{H}$  ЯМР  $\delta$  м.д.: 7.17 с (2H), 4.08–4.04 т (4H), 1.86–1.82 т (4H), 1.50–1.46 т (4H), 1.32–1.25 м (16H), 0.90–0.87 т (6H). Масс-спектр (EI, 70 эВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 384  $[M]^+$  (55), 357  $[M-\text{HCN}]^+$  (69), 255  $[M-\text{OC}_8\text{H}_{17}]^+$  (100), 126  $[M-2\text{OC}_8\text{H}_{17}]^+$  (72). Найдено, %: C 74.71; H 9.47; N 7.12.  $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 74.96; H 9.44; N 7.28.

**5,6-Дифенил-2,3-дицианопиразин (2).** Смесь 2.10 г (10 ммоль) бензила, 1.10 г (10 ммоль) диаминоалеодинитрила и 20 мл ледяной уксусной кислоты кипятили 6 ч, охлаждали, разбавляли 20 мл воды, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой до pH 7, высушивали и перекристаллизовывали из этанола. Выход 2.51 г (89 %), светло-желтый порошок, растворим в ДМСО, ДМФА, хлороформе, плохо растворим в воде.  $T_{\text{пл.}} = 243\text{--}244\text{ }^\circ\text{C}$ . ИК спектр,  $\nu\text{ см}^{-1}$ : 2224, 1617, 1513, 1377, 1203, 1072, 946. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 7.79–7.76 д (2H), 7.44–7.42 т (4H), 7.40–7.38 т (4H). Масс-спектр (EI, 70 эВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 282  $[M]^+$  (100), 255  $[M-\text{HCN}]^+$  (48), 206  $[M-\text{Ph}]^+$  (37). Найдено, %: C 76.66; H 3.58; N 19.63.  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_4$ . Вычислено, %: C 76.58; H 3.57; N 19.85.

**Несимметричные порфиразины (3–5).** В кипящий раствор гексан-1-олята лития в гексан-1-оле, приготовленный растворением 0.1 г лития в 30 мл безводного гексан-1-оля, вносили 0.34 г (1 ммоль) соединения **1**, выдерживали 15 мин, добавляли 0.56 г (2 ммоль) соединения **2**, выдерживали еще

2 ч и отгоняли 20 мл спирта. Реакционную массу охлаждали, добавляли 50 мл ацетона и 5 мл уксусной кислоты, выпавший осадок отфильтровывали, промывали на фильтре 40 мл ацетона и высушивали. Остаток экстрагировали хлороформом, экстракт хроматографировали на колонке, заполненной силикагелем Kieselgel 60 (элюент – смесь дихлорметана и ТГФ, 20:1). При этом происходило разделение смеси на 3 зоны, содержащие соответственно порфиразины **3–5**. После удаления растворителя получили:

**Три[1,4-бис(октилокси)бензо](5,6-дифенилпиразино)порфиразин (3),  $A_3B$ .** Выход 43 мг (9 %), зеленый порошок, хорошо растворим в бензоле, хлороформе, плохо растворим в ацетоне, ДМФА. ЭСП ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{макс. нм}}$  ( $A/A_{\text{макс.}}$ ): 737 (1.00), 667 (0.45), 516<sub>пл.</sub>, 417<sub>пл.</sub>, 350 (0.89).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  м.д.: 8.05–8.02 м (6H), 7.61 с (6H), 7.51–7.49 м (4H), 4.83–4.80 т (4H), 4.68–4.65 т (8H), 1.84–1.80 м (12H), 1.30–1.27 м (60H), 0.89–0.87 т (18H), 0.18 с (2H). Найдено, %: C 75.89; H 8.73; N 9.54.  $\text{C}_{90}\text{H}_{120}\text{N}_{10}\text{O}_6$ . Вычислено, %: C 75.17; H 8.41; N 9.74.

**цис-Ди[1,4-бис(октилокси)бензо]ди(5,6-дифенилпиразино)порфиразин (4),  $AABB$ .** Выход 80 мг (12 %), зеленый порошок, хорошо растворим в бензоле, хлороформе, плохо растворим в ацетоне, ДМФА. ЭСП ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{макс. нм}}$  ( $A/A_{\text{макс.}}$ ): 745 (0.56), 709 (0.96), 509<sub>пл.</sub>, 416<sub>пл.</sub>, 360 (1.00).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  м.д.: 8.06–8.04 м (4H), 7.72 с (4H), 7.58–7.53 м (8H), 7.48–7.46 м (8H), 4.89–4.82 т (4H), 4.71–4.69 т (4H), 1.82–1.79 м (8H), 1.32–1.29 м (40H), 0.89–0.87 т (12H), 0.16 с (2H). Найдено, %: C 75.61; H 8.01; N 12.13.  $\text{C}_{84}\text{H}_{94}\text{N}_{12}\text{O}_4$ . Вычислено, %: C 75.53; H 7.09; N 12.58.

**транс-Ди[1,4-бис(октилокси)бензо]ди(5,6-дифенилпиразино)порфиразин (5),  $ABAB$ .** Выход 113 мг (17 %), зеленый порошок, хорошо растворим в бензоле, хлороформе, плохо растворим в ацетоне, ДМФА. ЭСП ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{макс. нм}}$  ( $A/A_{\text{макс.}}$ ): 756 (0.50), 711 (0.28), 670 (0.25), 639 (0.15), 449<sub>пл.</sub>, 367 (1.00).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  м.д.: 7.89 с (12H), 7.71 с (4H), 7.39 с (8H), 4.96–4.93 т (8H), 1.88–1.85 м (8H), 1.33–1.28 м (40H), 0.89–0.87 т (12H), 0.23 с (2H). Найдено, %: C 75.88; H 7.57; N 12.39.  $\text{C}_{84}\text{H}_{94}\text{N}_{12}\text{O}_4$ . Вычислено, %: C 75.53; H 7.09; N 12.58.

**Комплексы меди с несимметричными порфиразинами (6–8). Общая методика.** 0.015 ммоль ( $\sim 20$  мг) порфиразина **3**, **4** или **5** растворяли в смеси 20 мл хлороформа и 10 мл этанола, добавляли 100 мг (0.46 ммоль) дигидрата ацетата меди, кипятили 1 ч, добавляли 50 мл воды, органический слой отделяли, промывали 100 мл воды, растворитель удаляли. Остаток растворяли в дихлорметане и хроматографировали на колонке, заполненной силикагелем Kieselgel 60 (элюент – смесь дихлорметана и ТГФ, 10:1), собирая основную зеленую зону. После удаления растворителя получили:

**Три[1,4-бис(октилокси)бензо](5,6-дифенилпиразино)порфиразинат меди (6),  $A_3B$ .** Выход 15 мг (72 %), зеленый порошок, хорошо растворим в бензоле, хлороформе, плохо растворим в ацетоне, ДМФА. ЭСП ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{макс. нм}}$  ( $A/A_{\text{макс.}}$ ): 723 (1.00), 655 (0.45), 430<sub>пл.</sub>, 345 (0.77). Найдено, %: C 72.37; H 8.05; N 9.25.  $\text{C}_{90}\text{H}_{118}\text{CuN}_{10}\text{O}_6$ . Вычислено, %: C 72.09; H 7.93; N 9.34.

**цис-Ди[1,4-бис(октилокси)бензо]ди(5,6-дифенилпиразино)порфиразинат меди (7),  $AABB$ .** Выход 17 мг (80 %), зеленый порошок, хорошо растворим в бензоле, хлороформе, плохо растворим в ацетоне, ДМФА. ЭСП ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{макс. нм}}$  ( $A/A_{\text{макс.}}$ ): 736 (1.00), 664 (0.46), 457<sub>пл.</sub>, 328 (0.80). Найдено, %: C 72.59; H 6.65; N 11.87.  $\text{C}_{84}\text{H}_{92}\text{CuN}_{12}\text{O}_4$ . Вычислено, %: C 72.21; H 6.64; N 12.03.

**транс-Ди[1,4-бис(октилокси)бензо]ди(5,6-дифенилпиразино)порфиразинат меди (8),  $ABAB$ .** Выход 15 мг (70 %), зеленый порошок, хорошо растворим в бензоле, хлороформе, плохо растворим в ацетоне, ДМФА. ЭСП ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{макс. нм}}$  ( $A/A_{\text{макс.}}$ ): 751 (0.66), 677 (0.46), 457<sub>пл.</sub>, 370 (1.00). Найдено, %: C 72.77; H 6.51; N 11.73.  $\text{C}_{84}\text{H}_{92}\text{CuN}_{12}\text{O}_4$ . Вычислено, %: C 72.21; H 6.64; N 12.03.

## Результаты и обсуждение

Как уже упоминалось, совместная конденсация двух ароматических *o*-динитрилов приводит к образованию смеси порфиразинов типов  $A_4$ ,  $A_3B$ ,  $AABB$ ,  $ABAB$ ,  $AB_3$  и  $B_4$ , где  $A$  и  $B$  – различные периферийные фрагменты молекулы. Разделение смесей шести соединений является сложной задачей. Для ее облегчения в состав одного из нитрилов вводят липофильные заместители, придающие порфиразином растворимость в органических растворителях, что дает возможность использования для разделения смесей хроматографические методы.<sup>[12]</sup> В качестве второго компонента часто используют фталонитрилы с полярными заместителями, что также способствует хроматографическому разделению целевых соединений. Однако и в этом случае процесс разделения весьма трудоемок. Ранее было показано,<sup>[13,14]</sup> что использование фталонитрилов, содержащих в положениях 3 и 6 протяженные алкоксильные заместители позволяет повысить селективность образования несимметричных фталоцианинов, поскольку фталоцианины типа  $A_4$  не образуются вследствие стерических затруднений.

Поэтому, в настоящей работе в качестве компонента  $A$  был использован 3,6-диоктилоксифталонитрил (**1**). Он был получен алкилированием 3,6-дигидроксифталонитрила 1-бромоктаном в ДМФА в присутствии  $K_2CO_3$  (Схема 1).

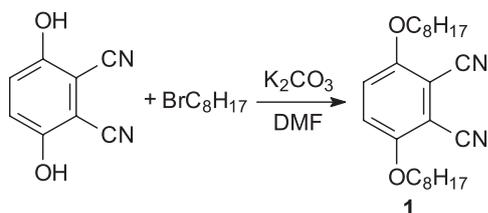


Схема 1.

Ранее было установлено, что взаимодействие 3,6-дигидроксифталонитрила с 1-децилбромидом при температуре 100 °С в течение 20 ч приводит к образованию 3,6-ди(децилокси)фталонитрила с выходом 95%.<sup>[13]</sup> Повышение температуры процесса до 140 °С позволило сократить время реакции до 6 ч, при этом выход фталонитрила **1** составил 94%.

Соединение **1** представляет собой светло-серый порошок, хорошо растворимый в бензоле и хлороформе, малорастворимый в ДМФА и ацетоне. Его состав и строение подтверждали элементным анализом, данными колебательной и ЯМР  $^1H$  спектроскопии, а также масс-спектрометрии.

В ИК спектре соединения **1** присутствуют полосы при 3087, 2919 и 2851  $cm^{-1}$ , характеризующие колебания связей C–H в арильных фрагментах и алкильных заместителях, полоса при 2224  $cm^{-1}$  характеризует колебания цианогрупп, полосы при 1198 и 1078  $cm^{-1}$  свидетельствуют о наличии связей C–O–C. В спектре ЯМР  $^1H$  нитрила **1** в наиболее сильном поле находится синглет при 7.17 м.д., соответствующий резонансу двух протонов бензольного кольца, триплет в области 4.08–4.04 м.д. характеризует резонанс четырех протонов

в  $\alpha$ -положениях алкильных групп, триплет при 1.86–1.82 м.д. соответствует резонансу четырех протонов в  $\beta$ -положениях, триплет при 1.50–1.46 м.д. – четырех протонов в  $\gamma$ -положениях, мультиплет при 1.32–1.25 м.д. – резонансу шестнадцати протонов концевых метиленовых групп, а триплет при 0.90–0.87 м.д. характеризует резонанс шести протонов двух метильных групп. В масс-спектре соединения **1** (ионизация электронным ударом) наблюдается сигнал молекулярного иона,  $m/z$  384  $[M]^+$ , а также сигналы продуктов его фрагментации,  $m/z$  357  $[M-HCN]^+$ , 255  $[M-OC_8H_{17}]^+$  и 126  $[M-2OC_8H_{17}]^+$ .

В качестве компонента  $B$  был использован 5,6-дифенил-2,3-дицианопиразин (**2**). Наличие в его составе электроноакцепторного пиразинового фрагмента предполагает увеличение дипольных моментов молекул порфиразинов, что должно приводить к их различной подвижности по хроматографической колонке, что особенно важно для соединений типов  $AABB$  и  $ABAB$ .

Соединение **2** было получено взаимодействием диаминомалеодинитрила с бензилом в среде ледяной уксусной кислоты (Схема 2).

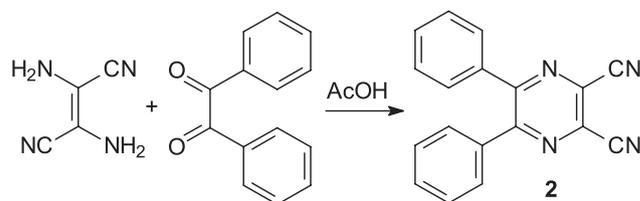


Схема 2.

Конденсацию вицинальных дикетонов, в том числе бензила, с диаминомалеодинитрилом часто проводят в среде этанола с добавкой уксусной кислоты в течение 0.5–1 ч.<sup>[15,16]</sup> Выходы замещенных дицианопиразинов в этом случае находятся в пределах 65–75%. Взаимодействие реагентов в уксусной кислоте при 2-х часовом кипячении составляет 80%.<sup>[17]</sup> Увеличение времени реакции до 6 ч позволило повысить выход соединения **2** до 89%.

Соединение **2** – светло-желтое кристаллическое вещество, растворимое в полярных органических растворителях. Его состав и строение подтверждены элементным анализом, данными колебательной и ЯМР  $^1H$  спектроскопии, а так же масс-спектрометрии. Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с приведенными в литературе.<sup>[15,17]</sup>

Взаимодействие нитрилов **1** и **2** в мольном соотношении 1:2 в кипящем гексан-1-оле в присутствии гексан-1-олята лития с последующей обработкой уксусной кислотой приводит, в соответствии со схемой 3, к образованию смеси порфиразинов, из которой соединения **3–5** были выделены методом колоночной хроматографии. Установлено, что выход порфиразина типа  $ABAB$  (**5**) выше, чем *cis*-изомера (**4**), что объясняется стерическими затруднениями образования последнего.

Анализ реакционной массы методом тонкослойной хроматографии показал отсутствие фталоцианина типа  $A_4$ . Очевидно, что в результате синтеза образуются также порфиразины типов  $AB_3$  и  $B_4$ , однако они

обладают низкой растворимостью и малой подвижностью по колонке, поэтому их хроматографическое разделение крайне затруднено.

С целью изучения влияния комплексообразования на спектральные свойства порфиразинов были синтезированы комплексы с медью (6–8). Синтез осуществляли взаимодействием безметалльных соединений 3–5 с избытком дигидрата ацетата меди в системе хлороформ – этанол (2:1 по объему). Полученные комплексы очищали колоночным хроматографированием, их выход после очистки находился в пределах 70–80 %.

Порфиразины 3–5 представляют собой вещества зеленого цвета, обладающие растворимостью в малополярных органических растворителях. Их состав и строение подтверждали элементным анализом, данными ЯМР  $^1\text{H}$  и электронной спектроскопии.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  соединения 3 содержит мультиплет в области 8.05–8.02 м.д., характеризующий резонанс шести протонов в *o*- и *n*-положениях бензольных колец фрагмента дифенилпиразина, синглет при 7.61 м.д. соответствует резонансу шести протонов изоиндолных

фрагментов, мультиплет при 7.51–7.49 м.д. – резонанс четырех протонов в *m*-положениях бензольных колец. В области более сильного поля присутствуют сигналы протонов алкоксильных заместителей. Два триплета, в областях 4.83–4.80 и 4.68–4.65 м.д. с интегральными интенсивностями 1:2 соответствуют резонансу протонов в  $\alpha$ -положениях алкильных остатков. Расщепление сигналов связано с различным химическим окружением  $\alpha$ -метиленовых групп. Мультиплет в области 1.84–1.80 м.д. характеризует резонанс 12 протонов метиленовых групп в  $\beta$ -положениях, мультиплет при 1.30–1.27 м.д. – резонанс 60 протонов остальных метиленовых групп, а триплет при 0.89–0.87 м.д. соответствует резонансу 18 протонов концевых метильных групп. Сигнал двух протонов внутрициклических иминогрупп в виде уширенного синглета находится при 0.18 м.д.

Фрагмент спектра ЯМР  $^1\text{H}$  порфиразина 4 представлен на Рисунке 1а. В отличие от соединения 3, в спектре соединения 4 сигналы протонов в *o*- и *n*-положениях бензольных колец находятся в разных областях, при 8.06–8.04 м.д. и 7.58–7.53 м.д.

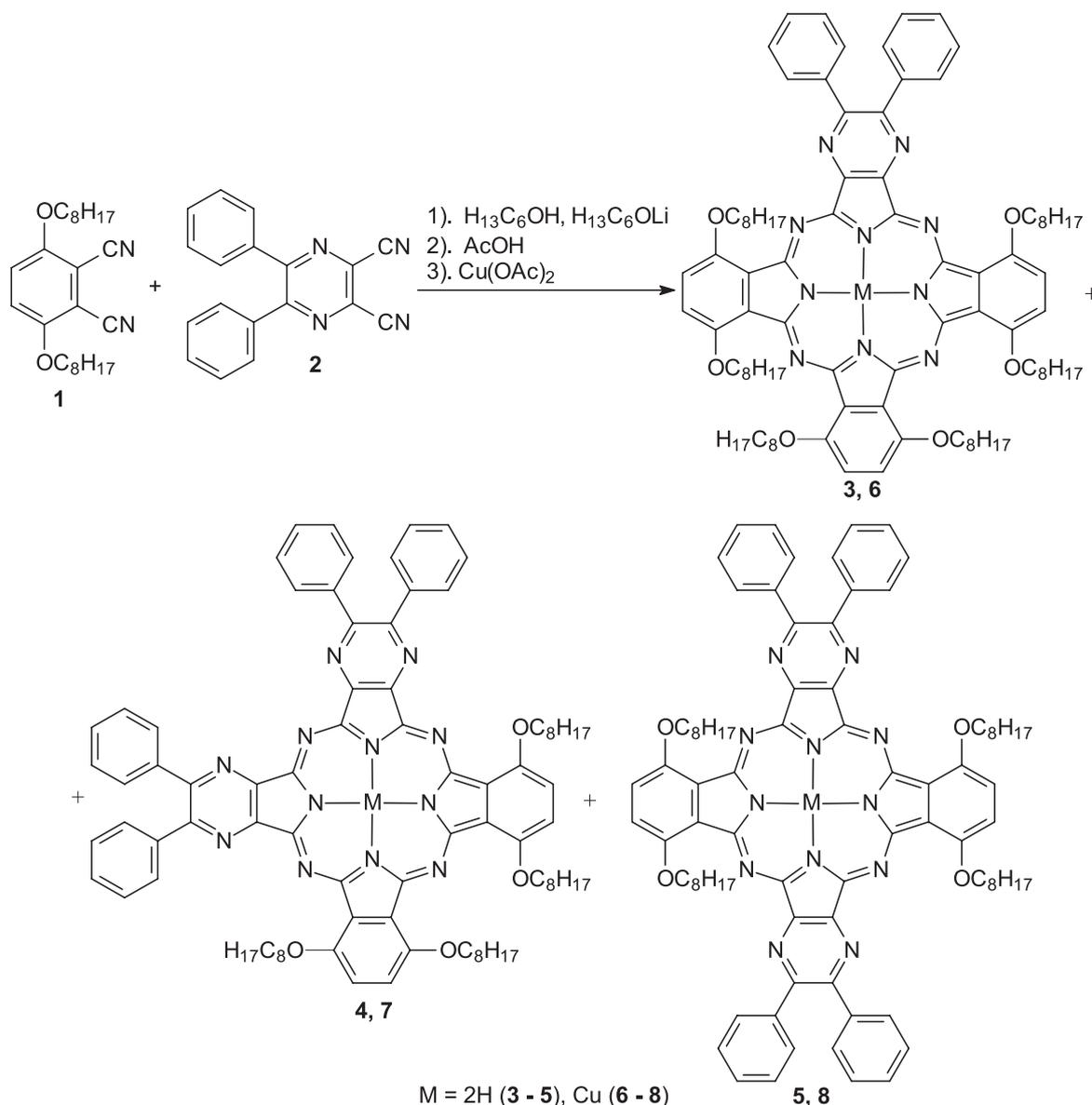
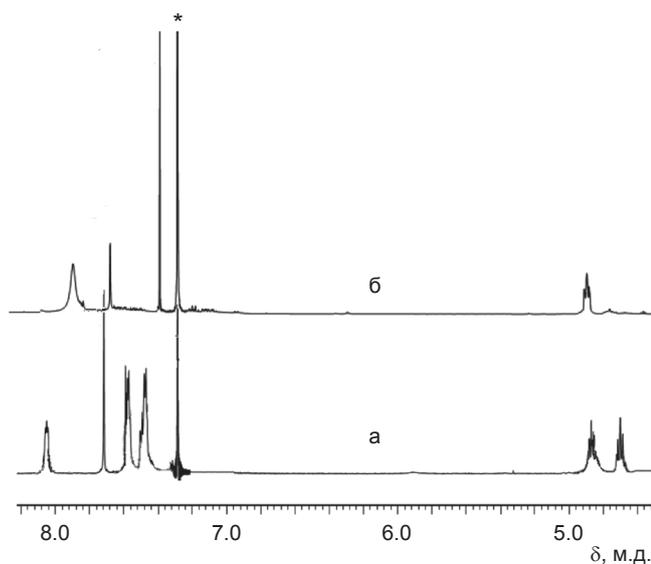


Схема 3.

соответственно. Сигналы протонов в *m*-положениях бензольных колец находятся в той же области, что и в спектре порфиразина **3**, а сигнал протонов изоиндольных фрагментов сдвигается в область слабого поля на 0.11 м.д. Сигналы протонов  $\alpha$ -метиленовых групп, как и в спектре соединения **3**, имеют вид двух триплетов, однако их интегральная интенсивность одинакова. В более сильном поле спектр порфиразина **4** по характеру и положению сигналов схож со спектром соединения **3**. Сигнал протонов внутрициклических иминогрупп находится при 0.16 м.д.

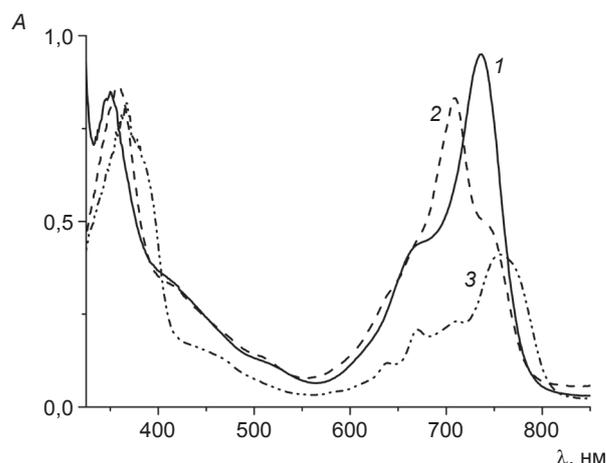


**Рисунок 1.** Фрагменты спектров ЯМР  $^1\text{H}$  порфиразинов **4** – а и **5** – б. \* – сигнал остаточных протонов растворителя.

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  порфиразина **5** (Рисунок 1б) сигналы протонов в *o*- и *n*-положениях фенильных заместителей имеют вид единичного сигнала при 7.89 м.д., резонанс протонов изоиндольных фрагментов находится в той же области, что и в спектре порфиразина **4**, а сигнал протонов в *m*-положениях бензольных колец сдвигается на 0.08 м.д. в область сильного поля. Поскольку метиленовые группы в  $\alpha$ -положениях алкильных остатков находятся в одинаковом химическом окружении, резонанс их протонов имеет вид единичного триплета. В области более сильного поля спектр порфиразина **5** весьма незначительно отличается от спектров соединений **3**, **4**. Сигнал двух внутрициклических протонов имеет вид уширенного синглета при 0.23 м.д.

Электронные спектры поглощения порфиразинов **3-5** содержат в длинноволновой области интенсивные полосы *Q*, имеющие характерное расщепление. В спектре соединения **3** типа  $A_3B$  (Рисунок 2,1) полоса *Q* расщеплена на две компоненты, с максимумами при 737 и 667 нм. В областях 516 и 417 нм в спектре присутствуют широкие полосы низкой и средней интенсивности. Вероятно, первая из них является полосой переноса заряда<sup>[18]</sup> с донорной части молекулы (фрагменты диалкоксиизоиндола) на акцепторный фрагмент пиразина. Вторая может быть отнесена к  $n\text{-}\pi^*$  переходам с участием несвязывающих орбиталей

атомов кислорода алкоксильных заместителей.<sup>[19]</sup> Полоса *B* имеет максимум при 350 нм.



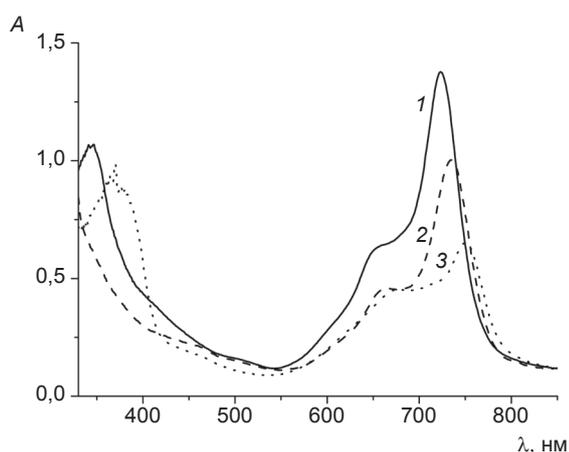
**Рисунок 2.** Электронные спектры поглощения порфиразинов **3-5** в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . 1 – **3**, 2 – **4**, 3 – **5**.

В спектре поглощения порфиразина **4** типа  $AABV$  (Рисунок 2,2) полоса *Q* также расщеплена на две компоненты, с максимумами при 745 и 709 нм, а на ее коротковолновом спаде присутствует инфлексия в области 645 нм. Полоса переноса заряда по сравнению с ее положением в спектре соединения **3** смещается гипсохромно до 509 нм, а полоса  $n\text{-}\pi^*$  переходов остается в той же области. Максимум полосы *B* находится при 360 нм.

Полоса *Q* в спектре поглощения порфиразина **5** типа  $ABAB$  (Рисунок 2,3) расщеплена уже на четыре компоненты, с максимумами при 756, 711, 670 и 639 нм, что характерно для порфиразинов типа  $ABAB$ .<sup>[20]</sup> Поскольку молекула порфиразина (**5**) значительно менее полярна (дипольный момент, вычисленный методом AM1, равен 1.27 D), чем молекулы соединений **3**, **4** (величины дипольных моментов соответственно 7.17 и 4.02 D), полоса переноса заряда в спектре порфиразина **5** практически исчезает. В то же время, полоса, соответствующая  $n\text{-}\pi^*$  переходам сдвигается батохромно до 449 нм, а полоса *B* – до 367 нм.

Сравнение полученных данных с приведенными в работе<sup>[21]</sup> для близких по строению соединений, содержащих фрагменты 1,4-дипентоксibenзола и 1,2,5-тиадиазола показывает, что изменение акцепторного фрагмента тиадиазола на дифенилдицианопиразин и увеличение алкильной цепочки на три атома приводит к гипсохромному (26-29 нм) смещению максимумов полос *Q* для соединений **3**, **4**, и батохромному (34 нм) – для соединения **5**. Такая спектральная картина может быть объяснена менее сильными акцепторными свойствами фрагментов дифенилдицианопиразина, и, следовательно, меньшей полярностью молекул порфиразинов **3-5**.

В электронном спектре поглощения комплекса **6** (Рисунок 3,1) по сравнению с безметалльным порфиразином **3** наблюдается гипсохромное смещение максимумов полосы *Q* на 12-14 нм, а максимум полосы *B* сдвигается гипсохромно на 5 нм. Гипсохромный сдвиг полос поглощения можно объяснить значительным повышением энергии НВМО  $2e_g$  при комплексообразовании.<sup>[22]</sup>



**Рисунок 3.** Электронные спектры поглощения комплексов **6-8** в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . 1 – **6**, 2 – **7**, 3 – **8**.

В электронном спектре поглощения комплекса **7** (Рисунок 3,2) наблюдается более значительное гипсохромное смещение максимумов полосы  $Q$  по сравнению с их положением в спектре порфиразина **4**. Если длинноволновая компонента сдвигается на 9 нм, то коротковолновая уже на 45 нм. Кроме того изменяется их относительная интенсивность, в спектре металлокомплекса **7** более интенсивной становится длинноволновая компонента.

Что касается электронного спектра поглощения комплекса **8** (Рисунок 3,3), то в нем число компонент полосы  $Q$  уменьшается до двух, с максимумами при 751 и 677 нм. Как и следовало ожидать, величина расщепления длинноволновой полосы в спектре соединения **8** остается в ряду комплексов **6-8** максимальной и составляет 74 нм.

## Заключение

Таким образом, взаимодействием 3,6-диоктил-оксифталонитрила (А) и 5,6-дифенил-2,3-дициано-пиразина (В) синтезированы новые несимметричные порфиразины типов  $A_3B$ ,  $AABV$  и  $ABAB$ , на основе которых получены соответствующие комплексы с медью. Исследованы спектральные свойства синтезированных соединений. Показано, что варьирование числа и расположения фрагментов А и В, а также координация с металлом существенно влияют на электронно-оптические свойства порфиразинов.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 13–03–00481а).

## Список литературы

### References

1. McKeown N.B., Cook M. J.6, Thomson A. J. *Thin Solid Films* **1988**, *159*, 469-478.
2. Lawrence D. S., Whitten D. G. *J. Chem. Soc.* **1996**, *64*, 923-935.
3. de la Torre G., Torres T. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1997**, *1*, 221-226.
4. de la Torre G., Vazquez P., Agullo-Lopez F., Torres T. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3723-3750.
5. Ishii K., Itoya H., Miwa H., Fujitsuka M., Ito O., Kobayashi N. *J. Phys. Chem.* **2005**, *109*, 5781-5787.
6. Vzorov A. N., Marzilli L. G., Compans R. W., Dixon D. W. *Antiviral Research* **2003**, *59*, 99-109.
7. Sharman W. M., van Lier J. E. *Bioconjugate Chem.* **2005**, *16*, 1166-1175.
8. Linien T. G., Hanack M. *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2051-2057.
9. Ikeda Y., Konami H., Hatano M., Mochizuki K. *Chem. Lett.* **1992**, 763-766.
10. Leznoff C. C., McArthur C. R., Qin Y. N. *Can. J. Chem.* **1993**, *71*, 1319-1326.
11. Vagin S. I., Anderson C. E., Rieger B. *Macroheterocycles* **2011**, *4*, 238-244.
12. Galanin N. E., Shaposhnikov G. P. *Zh. Org. Khim.* **2009**, *45*, 699-704 (in Russ.).
13. Galanin N. E., Kudrik E. V., Shaposhnikov G. P. *Zh. Org. Khim.* **2008**, *44*, 234-239 (in Russ.).
14. Nikolaev I. Yu., Kudrik E. V., Kulinich V. P., Shaposhnikov G. P. *Zh. Obshch. Khim.* **2005**, *75*, 504-508 (in Russ.).
15. Popp F. D. *J. Heterocycl. Chem.* **1974**, *11*, 79-82.
16. Taraymovich E. S., Enakieva Y. Yu., Mitasova Y. V., Stuzhin P. A. *Macroheterocycles* **2010**, *3*, 48-50.
17. Rothkopf H. W., Woerle D., Mueller R., Kossmehl G. *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 875-886.
18. Galanin N. E., Shaposhnikov G. P. *Zh. Obshch. Khim.* **2009**, *79*, 852-856 (in Russ.).
19. Kudrik E. V., Bauer E., Ercolani C., Chiesi-Villa A., Rizzoli C., Gaberkorn A., Stuzhin P. A. *Mendeleev Commun.* **2001**, *2*, 45-47.
20. Kobayashi N., Konami H. In: *Phthalocyanines: Properties and Applications.* (Leznoff C. C., Lever A. B. P., Eds.) VCH Publishers, Inc., New York. **1996**, *4*, 343-404.
21. Donzello M. P., Ercolani C., Gaberkorn A. A., Kudrik E. V., Meneghetti M., Marcolongo G., Rizzoli C., Stuzhin P. A. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4009-4024.
22. Liao M.-S., Scheiner S. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 9780-9791.

Received 06.03.2013

Accepted 10.08.2013