

На правах рукописи

Аск

КУЗНЕЦОВА АЛЕКСАНДРА СЕРГЕЕВНА

**МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ВЛИЯНИЕ
ГЕМИПОРФИРАЗИНОВ НА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ
СИСТЕМЫ И ПАРАМЕТРЫ РАБОЧИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
АЛЮМИНИЕВЫХ КОНДЕНСАТОРОВ**

02.00.03 – Органическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иваново 2019

Работа выполнена на кафедре технологии тонкого органического синтеза федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Исляйкин Михаил Константинович

Официальные оппоненты:

Орлов Владимир Юрьевич доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической и биологической химии факультета биологии и экологии ФГБОУ ВО «Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова»

Мамардашвили Галина Михайловна доктор химических наук, старший научный сотрудник ведущий научный сотрудник лаборатории новых материалов на основе макроциклических соединений ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук.

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова».

Защита состоится « 23 » декабря 2019 г. в ____ часов на заседании диссертационного совета Д 212.063.07 при федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7.

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

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке при ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 10. и на сайте по ссылке <https://www.isuct.ru/activities/dissertation-council/protection/mikrovolnovoy-sintez-struktura-svoystva-i-vliyanie>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.063.07

Данилова Елена Адольфовна.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Гемипорфиразины (Нр), представляющие собой макрогетероциклические соединения АВАВ-типа, где А – остатки ароматических диаминов, В – пирролсодержащие фрагменты, являются объектами интенсивных научных исследований. Благодаря широчайшим возможностям структурной модификации макроциклического остова в результате направленного подбора карбо- и гетероциклических диаминов, исходных динитрилов, введению заместителей по периферии макроциклов, а также комплексообразованию с металлами, Нр имеют огромный потенциал для направленного синтеза веществ с заданными практически ценными свойствами. Однако трудоемкость получения Мс (продолжительность синтеза более 20 ч, многоступенчатая очистка, низкие выходы) затрудняет их использование в практических целях.

Известно, что эффективным инструментом в синтезе органических соединений является микроволновое излучение (МВИ), использование которого приводит к значительному сокращению продолжительности синтеза и возможности проведения реакции без использования растворителей. Установлено, что Нр способны сублимироваться в вакууме. Однако, количественные характеристики этого процесса, в частности, значения энтальпии сублимации, а также структура гемипорфиразинов в газовой фазе, не были изучены. Вместе с тем, проведение микроволнового синтеза без использования растворителей в совокупности с последующей очисткой сублимацией в вакууме могли бы послужить основой для разработки экологически безопасной технологии получения Мс в соответствии с принципами «зеленой» химии.

Известно, что Нр обладают полупроводниковыми свойствами, а также выраженной способностью улавливать и рекомбинировать радикалы, что может быть использовано для ингибирования разрушительного процесса электрохимического газовыделения на обкладках работающих электролитических конденсаторов. Есть основания полагать, что газообразование, приводящее к повышению давления внутри корпуса и, в конечном итоге, к разрушению изделия, связано с образованием свободных радикалов. В этой связи представлялось интересным изучить ингибирующую способность Нр в отношении радикальных процессов, протекающих в алюминиевых оксидных электролитических конденсаторах (АОЭК). При этом применяемые добавки должны обладать хорошей растворимостью в электролитах, основу которых составляют органические растворители, в частности диметилформамид и этиленгликоли.

Введение объемных заместителей по периферии Нр: *трет*-бутильных, алкильных и арильных заместителей и т.д., приводит к увеличению их растворимости в органических растворителях. Было показано, что введение заместителей на основе полиэтиленгликолей в состав фталоцианинов и порфиринов, наряду с увеличением растворимости в органических растворителях, сопровождается усилением их гидрофильных свойств. Таким образом, следовало ожидать, что Нр с заместителями на основе этиленгликолей будут обладать достаточно высокой растворимостью в этих электролитах. Вместе с тем в литературе на момент постановки настоящей работы не содержалось сведений о синтезе и изучении свойств гемипорфиразинов с заместителями на основе этиленгликоля.

В последнее время большое внимание уделяется изучению влияния оптически активных добавок на структуру и свойства жидкокристаллических систем. Нр

представляют удобную платформу для структурной модификации введением камфорных фрагментов, что должно привести к новым соединениям, обладающих оптической активностью. На момент постановки настоящей работы Нр с хиральными заместителями получены не были.

Таким образом, тематика настоящего исследования, направленная на разработку удобного и экологически безопасного метода синтеза, получение и изучение свойств новых замещенных гемипорфиразинов, а также поиск новых областей их применения, является научно обоснованной, своевременной и актуальной.

Цель работы: микроволновый синтез, изучение особенностей строения и свойств гемипорфиразинов, а также их влияния на состояние жидкокристаллических систем и рабочие параметры электролитов электролитических конденсаторов.

Научная новизна. Впервые разработана методология синтеза гемипорфиразинов с использованием микроволнового излучения. Взаимодействием *m*-фенилендиамин с 4-алкоксиэтокси-, 4-ди- или 4-триэтиленгликоль замещенными фталонитрилами впервые осуществлен микроволновый синтез гемипорфиразинов с заместителями на основе этиленгликоля. Конденсацией R-(+)- или S-(-)-камфорацидианопиразина с *m*-фенилендиамином и 3,5-диамино-1,2,4-триазолом впервые осуществлен микроволновый синтез оптически активных гемипорфиразинов. Методом газовой электронографии впервые изучена структура гемипорфиразина и карбагемипорфиразина в газовой фазе. Для незамещенных и *трет*-бутилзамещенных гемипорфиразинов и карбагемипорфиразинов определены значения энтальпии сублимации. Особенности геометрического и электронного строения полученных соединений изучены методом DFT/B3LYP с базисными наборами 6-31G(d,p) и cc-pVTZ. Впервые исследовано воздействие добавок гемипорфиразинов с камфорацидианопиразиновыми фрагментами на состояние жидкокристаллических систем и изучено влияние гемипорфиразинов на параметры электролитов и макетов электролитических конденсаторов.

Практическая значимость. Разработан удобный метод синтеза гемипорфиразинов с использованием микроволнового излучения, позволяющий сократить продолжительность реакции с 8 – 36 часов до 20 минут. Показана его эффективность для получения как известных ранее незамещенных и *трет*-бутилзамещенных, так и новых замещенных гемипорфиразинов. Полученные макроциклы с хиральными заместителями рекомендованы для дальнейшего изучения в качестве допантов к жидкокристаллическим системам. Гемипорфиразины с заместителями на основе этиленгликоля предложены для последующих исследований в качестве добавок к рабочим электролитам алюминиевых конденсаторов.

Положения выносимые на защиту:

1. Применение микроволнового излучения в синтезе гемипорфиразинов на примере известных незамещенных и *трет*-бутилзамещенных гемипорфиразинов;
2. Синтез замещенных фталонитрилов с фрагментами алкоксиэтокси-, ди- и триэтиленгликоля, а также рацемического R,S- и оптически чистых R-(+)- и S-(-)-камфорацидианопиразинов;
3. Микроволновый синтез замещенных гемипорфиразинов с R,S-, R-(+)- и S-(-)-камфорацидианопиразиновыми фрагментами и алкоксиэтокси-, ди- и триэтиленгликольными заместителями;
4. Строение и свойства полученных соединений, изученные с применением экспериментальных методов: масс-спектрометрия, газовая электронография,

электронная, ИК, ^1H - и ^{13}C -ЯМР спектроскопия, элементный анализ, а также квантово-химических расчетов методом DFT.

5. Изменения макроскопической структуры нематической смеси 4-алкокси-4'-цианобифенилов при допировании рацемической смесью R,S- и оптически активными R-(+)- или S-(-)-камфорапиразиновыми гемипорфиразидами.
6. Влияние добавок синтезированных гемипорфиразинов и их металлокомплексов на свойства рабочих электролитов на основе диметилформамида, а также макетов алюминиевых оксидных электролитических конденсаторов вертикальной ЧИП-конструкции.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии на всех этапах работы – в постановке цели и задач работы, планировании и проведении экспериментов, обсуждении полученных результатов.

Работа является логическим продолжением цикла исследовательских работ, проводимых на кафедре ТТОС в области макрогетероциклических соединений, и выполнялась при поддержке грантов РФФИ 12-03-00364-а и РНФ 14-23-00204П.

Апробация работы. Результаты исследований были представлены и обсуждались на 1-ой Молодежной школе-конференции "Физическая химия поверхности: от теории к практике" (г. Плес, 2014 г), Молодежной научной школе-конференции "Электрохимические методы получения и анализа новых функциональных материалов" (г. Иваново, 2014 – 2015 г), Всероссийской молодежной школе-конференции «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул» (г. Иваново, 2015, 2017, 2018 г), XII Международной конференции «Синтез и применение порфиринов и их аналогов» (ICPC-12) (г. Иваново, 2016 г), XI Школе-конференции молодых ученых по химии порфиринов и их аналогов (г. Иваново, 2017 г), 8th International Workshop "Organic Electronics of Highly-Correlated Molecular Systems" (г. Суздаль 2018 г.), Tenth international conference on ICPP-10 (г. Мюнхен, 2018 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 5 статей в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий и входящих в библиографическую и реферативную базы данных Scopus и Web of Science, 7 статей в сборниках и 19 тезисов докладов.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 130 страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и приложения. Работа содержит 11 схем, 43 рисунка, 29 таблиц, список литературы, включающий 129 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведено обоснование актуальности темы работы, сформулированы цель, задачи, определены научная новизна, практическая и научная значимость.

1. Литературный обзор состоит из 3 разделов. В первом разделе рассмотрены способы синтеза и свойства незамещенных и замещенных гемипорфиразинов. Второй раздел посвящен применению микроволнового излучения (МВИ) в синтезе органических соединений, в частности порфиразинов и фталоцианинов. Третий раздел содержит сведения о прикладных свойствах макрогетероциклических соединений (Mc), определяющих перспективы практического применения.

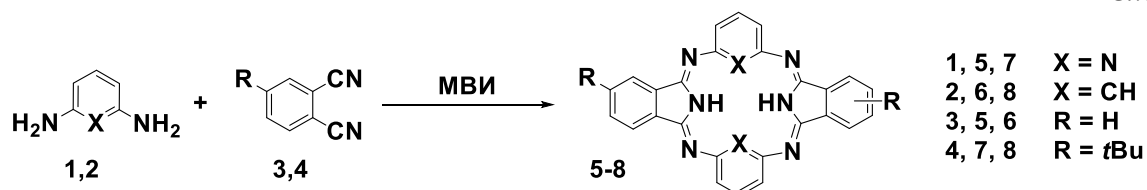
2. В экспериментальной части представлены методики синтеза исходных соединений, микроволновый и традиционный методы получения изученных ранее незамещенных и *трет*-бутилзамещенных гемипорфиразинов, параметры микроволнового синтеза новых замещенных гемипорфиразинов, результаты их изучения с помощью масс-спектрометрии, элементного анализа, ^1H и ^{13}C ЯМР, ИК и электронной спектроскопии; приведены детали квантово-химических расчетов, представлены характеристики приборов и методики исследований влияния добавок макроциклов на состояние жидкокристаллических систем на примере цианобифенилов (СВ-6) и параметры рабочих электролитов алюминиевых оксидно-электролитических конденсаторов вертикальной ЧИП-конструкции.

3. Обсуждение результатов состоит из 5 разделов.

3.1. Микроволновый синтез, изучение строения и свойств незамещенных и *трет*-бутилзамещенных гемипорфиразинов

Изучение принципиальной возможности применения МВИ для получения Мс проводили на примере известных в литературе гемипорфиразина (Нр) **5** и карбагемипорфиразина (сНр) **6**. Синтез проводили взаимодействием эквимолекулярных количеств 2,6-диаминопиридина **1** или *m*-фенилендиамин **2** и фталонитрила **3** в смеси осушенного бутанола или метоксиэтанола и свежеприготовленного алкоголята натрия с использованием МВИ в течение 10, 20 и 30 минут при температуре 90 °С (бутанол) или 110 °С (метоксиэтанол) (схема 1).

Схема 1



Очистку целевых соединений проводили в соответствии с литературными методиками. Однако выход целевых соединений не превышал 20 %, поэтому на следующем этапе была изучена возможность проведения микроволнового синтеза гемипорфиразинов без использования растворителей.

В ходе ряда экспериментов, в которых измельченную эквимолекулярную смесь диамин и фталонитрила подвергали микроволновой инициализации в течение 15 минут в диапазоне температур от 100 °С до 200 °С, по данным тонкослойной хроматографии и MALDI-TOF масс-спектрометрии было обнаружено, что процесс циклизации начинается при температуре 130 °С, но при увеличении температуры выше 170 °С отмечено образование побочных высокомолекулярных продуктов, которые затрудняют очистку и, соответственно, снижают выход целевых продуктов. Поэтому дальнейшие синтезы Нр проводили при температуре 150 °С. При изучении зависимости выхода **5** от продолжительности нагрева в течение 10, 20, 30 и 60 минут при температуре 150 °С было показано, что при выдержке более 20 минут наблюдается незначительное увеличение выхода целевого продукта. Поэтому дальнейшие синтезы как гемипорфиразина, так и его структурных аналогов, проводились при температуре 150 °С в течение 20 минут.

На следующем этапе взаимодействием **1** или **2** с *трет*-бутилфталонитрилом **4** при температуре 150 °С в течение 20 минут в условиях МВИ получены Нр **7** и **8** соответственно (схема 1). Очистку целевых соединений осуществляли методом колоночной хроматографии. Было отмечено, что микроволновый синтез **7** приводит к образованию большого количества циклических продуктов. При этом получение **8**

проходит с достаточно хорошим выходом. Данные ИК и электронной спектроскопии, элементного анализа и температуры плавления полученных **5–8** коррелируют с данными, приведенными в литературе для соответствующих Нр. Характеристика соединений **5** и **6** также была дополнена данными MALDI-TOF масс-спектрометрии.

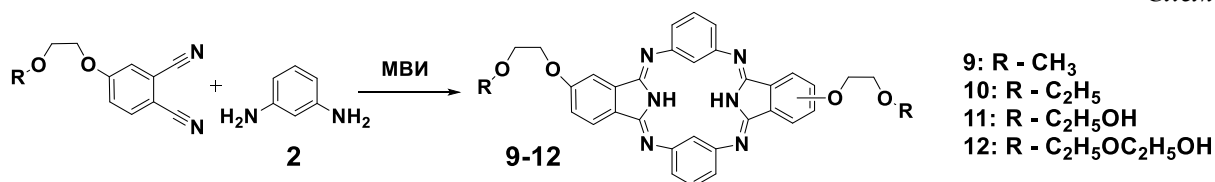
Таким образом, использование МВИ позволило сократить продолжительность нагрева с 8 часов до 20 минут и проводить синтез без использования растворителей.

Ранее было установлено, что гемипорфирины способны сублимироваться в вакууме, однако в литературе не содержалось сведений о термодинамических характеристиках этих процессов. В связи с этим совместно с кафедрой физики ИГХТУ был изучен процесс сублимации соединений **5–8** при масс-спектрометрическом контроле в диапазоне температур от 441 до 531 К. Показано, что изученные Нр способны образовывать стабильный поток молекул в вакууме. Температурные зависимости логарифма интенсивности молекулярного иона $\ln(I \cdot T) = f(1000/T)$ оказались близкими к прямым линиям (коэффициенты корреляции составляют 0.999), что соответствует испарению без изменения агрегатного состояния твердой фазы. Значения энтальпии сублимации (ΔH_s°), рассчитанные линейной регрессией с использованием уравнения Клаузиуса-Клапейрона, составляют 191(1) кДж/моль для **5**, 189(3) кДж/моль для **6**, 214(5) кДж/моль для **7** и 178(4) кДж/моль для **8**. Структура соединений **5** и **6** в газовой фазе была установлена с помощью синхронного электронографического и масс-спектрометрического экспериментов совместно с квантово-химическими расчетами DFT/B3LYP/сс-pVTZ. Показано, что различия между значениями геометрических параметров для гемипорфирина **5**, полученных экспериментально газовой электронографией, РСА и с помощью квантово-химических расчетов уровня B3LYP/сс-pVTZ, достаточно малы и в большинстве своем совпадают в пределах погрешностей. Различия между данными газовой электронографии и РСА для карбагемипорфирина **6** являются результатом проявления межмолекулярных взаимодействий в кристалле, вызванными, в частности, присутствием молекул растворителя.

3.2. Микроволновый синтез, строение и свойства карбагемипорфиринов с заместителями на основе этиленгликоля

Осуществление микроволнового синтеза метоксиэтокси- и этоксиэтоксизамещенных сНр **9** и **10**, по разработанной нами методике для незамещенных Мс, при температуре 150 °С приводит к разрушению исходных нитрилов. Поэтому синтез **9** и **10** осуществляли взаимодействием эквимолекулярных количеств *m*-фенилендиамина и 4-метокси- или 4-этоксизаэтоксифталонитрилов под действием МВИ при температуре 130 °С в течение 20 минут без использования растворителей, а синтез ди- и триэтиленгликоль замещенных сНр **11** и **12** проводили взаимодействием эквимолекулярных количеств *m*-фенилендиамина и 4-диэтиленгликоль- или 4-триэтиленгликоль замещенных фталонитрилов при температуре 150 °С в течение 20 минут (схема 2).

Схема 2



Очистку целевых продуктов осуществляли экстрагированием примесей в аппарате Сокслета органическими растворителями с последующей колоночной хроматографией. Строение полученных соединений установлено на основании

данных масс-спектрометрии, электронной и ИК-спектроскопии, элементного анализа. Следует отметить, что в соответствии со схемой синтеза следовало ожидать образования региоизмеров с *цис*- и *транс*-расположением заместителей друг относительно друга. Однако разделить их в условиях эксперимента не удалось. Для изучения влияния расположения заместителей на строение и свойства метоксиэтоксизамещенного сНр, были проведены квантово-химические расчеты карбагемипорфиразинов **9a** и **9b** с расположением метоксиэтоксифрагментов в 2,15- (**a**), точечная группа симметрии C_s , и 2,16-положениях (**b**), точечная группа симметрии C_2 методом DFT/B3LYP/6-31G(d,p).

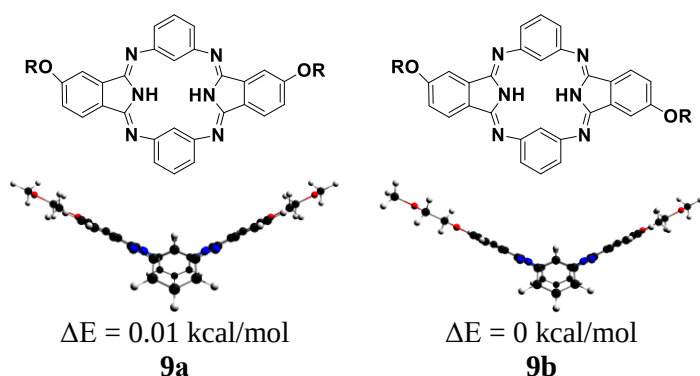


Рис. 1. Вид и вычисленные значения относительной энергии ΔE (ккал/моль) **9a,b**

Выполненные расчеты показали, что конфигурации **9a** и **9b** имеют форму «седла» (рис. 1). Расположение заместителей практически не оказывает влияния на величину E_{tot} . Имеет место выраженное альтернирование двойных и одинарных связей во внутреннем макрокольце.

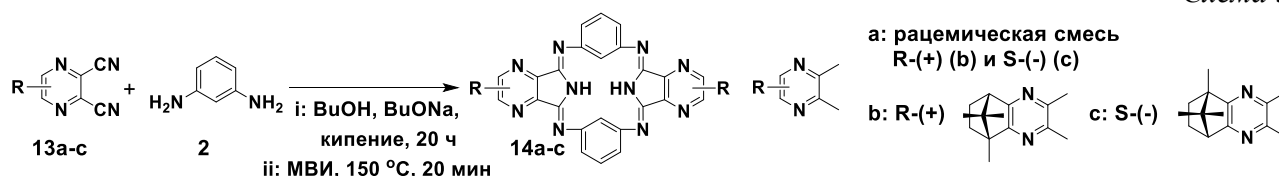
Положительные значения критерия NICS, рассчитанные в центре макроциклических систем для **9a** и **9b** (0.96 и 0.95 м.д. соответственно) указывают на неароматический характер макрокольца. В то же время фенильные фрагменты сохраняют локальную ароматичность и, таким образом, препятствуют установлению общей ароматичности в макроцикле.

Таким образом, неплоскостное строение макроциклического остова в совокупности с выраженным альтернированием связей и результатами расчетов магнитного критерия NICS, указывают на отсутствие единой системы сопряжения в макрокольце и на его неароматический характер. При этом *цис*- и *транс*-расположение метоксиэтоксильных фрагментов практически не влияет на геометрическое и электронное строение сНр.

3.3. Микроволновый синтез, строение и свойства камфорапиразинзамещенных гемипорфиразинов

Карбагемипорфиразины **14a-c** получены конденсацией рацемической смеси (**13a**), R-(+)- (**13b**) или S-(-)-камфорацианопиразина (**13c**) и *m*-фенилендиамина двумя методами: в кипящем бутаноле в присутствии бутанолята натрия (i) и при 150 °C в течение 20 минут с использованием МВИ (ii) (схема 3).

Схема 3

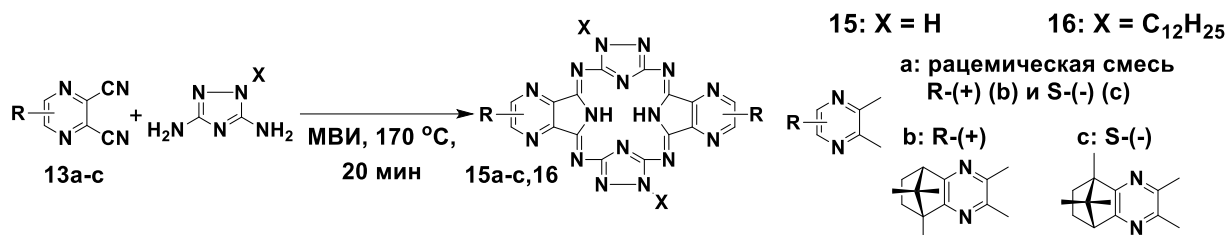


В случае **i** по окончании выдержки выпадал осадок, который отфильтровывали, промывали водой и сушили при 130 °C. В MALDI-TOF масс-спектре полученного осадка, наряду с множеством сигналов примесей, присутствует сигнал $m/z = 660$, соответствующий молекулярному иону **14a** $[M+2H]^+$. Однако, после проведения очистки методом колоночной хроматографии, выход целевого продукта **14a** в данном случае не превышал 5 %.

В случае использования МВИ в синтезе **14a** по данным ТСХ и MALDI-TOF масс-спектрометрии отмечено образование только двух продуктов: трехзвенного интермедиата ВАВ-типа и целевого соединения **14a**. После очистки методом колоночной хроматографии выход продуктов **14a-c** достигал 25 %.

При проведении микроволнового синтеза триазологемипорфиразина (tHr) с камфорными фрагментами было установлено, что при температуре синтеза 150 °С происходит образование только линейных продуктов. Экспериментальным путем определена температура синтеза, равная 170 °С, при которой происходит формирование макроцикла. Соединения **15a-c** и **16a** были получены конденсацией рацемической смеси (**13a**), R-(+)- (**13b**) или S-(-)-камфорацианопиразина (**13c**) с 1H-3,5-диамино-1,2,4-триазолом или 1-додецил-3,5-диамино-1,2,4-триазолом с помощью МВИ при температуре 170 °С в течение 20 минут (схема 4).

Схема 4



Очистку **15a-c** и **16a** проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле и с помощью гель-проникающей колоночной хроматографии (Bio Beads S-X1). Соединения **14a-c**, **15a-c**, **16a** охарактеризованы данными масс-спектрометрии, электронной, ИК, ¹H-ЯМР-спектроскопии и элементного анализа.

В спектре ¹H-ЯМР **14b** (рис. 2) наблюдается набор синглетов при 0.62, 1.09, 1.30 и 1.37 м.д., вызванных резонансом протонов метильных групп камфорных фрагментов. Мультиплеты в областях 2.10 и 2.31 м.д. могут быть соотнесены к протонам вторичных метильных групп. Сигнал 3.15 м.д. соответствует резонансу протонов третичной метильной группы. Сигналы в области 6.81-7.39 м.д. характеризуются резонансом протонов 1,3-фениленовых фрагментов. Сигнал при 10.59 м.д. соответствует резонансу протонов N-H групп пиррольных фрагментов. Электронные спектры поглощения растворов **14b** в этилацетате, хлороформе, ацетонитриле, тетрагидрофуране, метаноле и дихлорметане характеризуются уширенными интенсивными полосами с максимумами поглощения в области 250-400 нм (рис. 3). Было отмечено, что в ЭСП наблюдается небольшой длинноволновый сдвиг полос поглощения при уменьшении полярности растворителя.

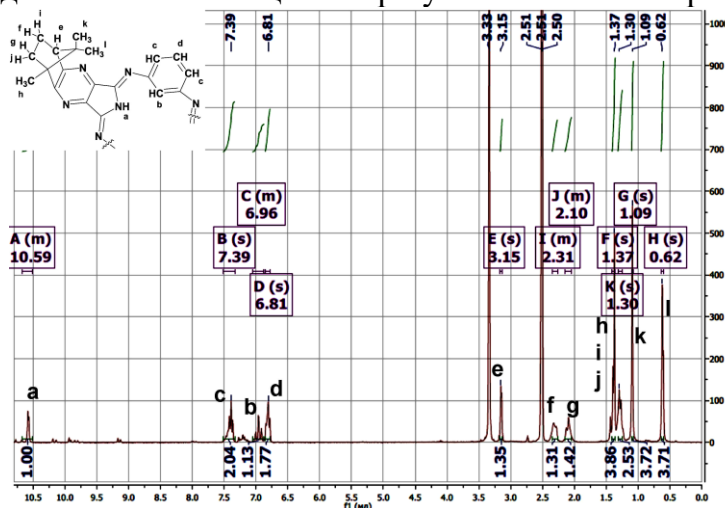


Рис. 2. ¹H-ЯМР спектр **14b** в DMSO-D₆

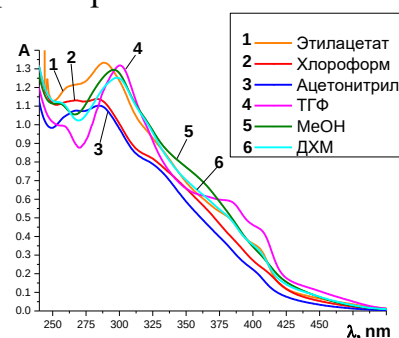
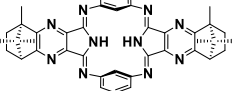
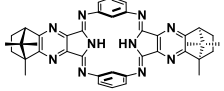
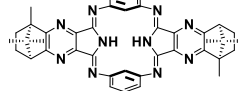
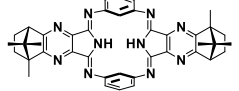
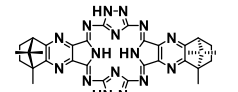
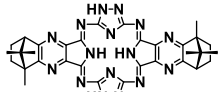
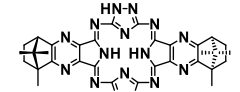
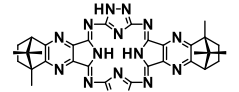


Рис. 3. ЭСП растворов **14b** в этилацетате, хлороформе, ацетонитриле, ТГФ, метаноле и ДХМ

Из-за седлообразной структуры незамещенного сНр, *цис*- и *транс*-расположения атомов водорода в триазольных фрагментах tНр, а также пространственной конфигурации камфорных фрагментов, можно предположить, что соединения **14** и **15** представляют собой смеси изомеров, отличающихся пространственным строением макроцикла и камфорных фрагментов. По результатам проведенных квантово-химических расчетов методом DFT/B3LYP/6-31G(d,p) было показано, что равновесная конфигурация, отвечающая минимуму ППЭ для соединения **14a** соответствует точечной группе симметрии (ТГС) C_s , тогда как для соединения **14b₁** ТГС C_1 , а для **14b₂₋₃** ТГС C_2 . Выявлено, что оптимизированные **14a** и **14b** имеют конфигурацию типа «седло», что соответствует литературным данным для незамещенного сНр, а макроциклический остов **15b₁** и **15b₂** имеет плоскостное строение: максимальные отклонения атомов от плоскости, образованной экзоциклическими атомами азота, не превышают 0.07 Å. Установлено, что в ряду изученных изомеров карбогемипорфиразина наиболее устойчивым является **15b₂(ii)**, а в ряду триазологемипорфиразинов – **15b₂(ii)** (табл. 1).

Таблица 1.

Структура* **14a**, **14b₁₋₃**, **15b₁** и **15b₂** и вычисленные значения относительных энергий ΔЕ (ккал/моль)

14a	14b₁	14b₂	14b₃
			
ΔЕ = 0.04 ккал/моль	ΔЕ = 0.04 ккал/моль	ΔЕ = 0 ккал/моль	ΔЕ = 0.04 ккал/моль
15b₁(i)	15b₁(ii)	15b₂(i)	15b₂(ii)
			
ΔЕ = 1.28 ккал/моль	ΔЕ = 1.27 ккал/моль	ΔЕ = 0.09 ккал/моль	ΔЕ = 0 ккал/моль

* Атомы водорода при атомах углерода опущены для ясности

Для оценки общей ароматичности, а также локальной ароматичности пяти- и шестичленных колец, был проведен расчет значений магнитного критерия NICS в соответствующих центрах конфигураций **14a,b**, **15b₁** и **15b₂**. Положительные значения критериев общей ароматичности NICS в центре макроциклических систем указывают на неароматический характер **14a,b** и **15b_{1,2}**, что находится в соответствии с данными для незамещенных сНр и tНр. Для характеристики экспериментальных электронных спектров поглощения были выполнены расчеты синглет-синглетных электронных переходов в молекулах **14a,b** и **15b_{1,2}** методом TDDFT/B3LYP/6-31G(d,p). Близкие характеристики первых синглет-синглетных электронных переходов **14a,b**, подтверждают, что спектры данных изомеров идентичны. Пространственная ориентация камфорпиразиновых фрагментов для изомеров **15b_{1,2}** не значительно влияет на характер поглощения. *транс*-Расположение атомов водорода в триазольных циклах молекул **15b₂** приводит к незначительному (5 – 15 нм) батохромному смещению полос поглощения в длинноволновой части по сравнению с расчетными спектрами поглощения соответствующих *цис*-изомеров **15b₁**.

3.4. Влияние добавок камфоразамещенных карбагемипорфиразинов на макроскопическую структуру жидкокристаллических систем

Методом поляризационной термомикроскопии измерены температуры просветления смесей СВ-6 с камфорпиразинзамещенным карбагемипорфиразином **14** и проведена идентификация образующихся мезофаз. На рис. 4 представлены текстуры: исходной ЖК смеси СВ-6, характерной для нематической фазы, смеси

допированной рацемической смесью **14a** и оптическим изомером **14b**. При введении **14b** в нематическую смесь СВ-6 обнаружено образование текстуры «отпечатков пальцев» (рис. 4с,d), что позволяет сделать вывод об образовании в системе индуцированной хиральной нематической фазы.

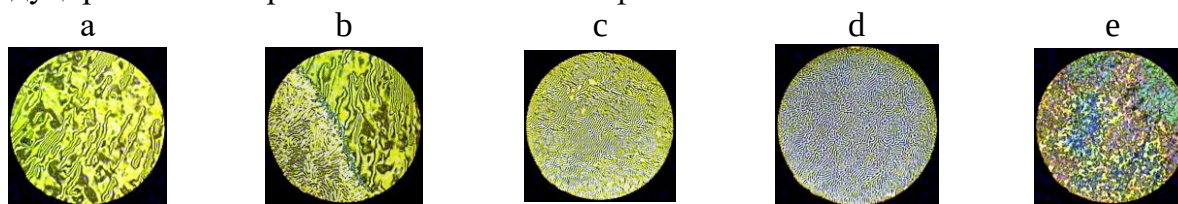
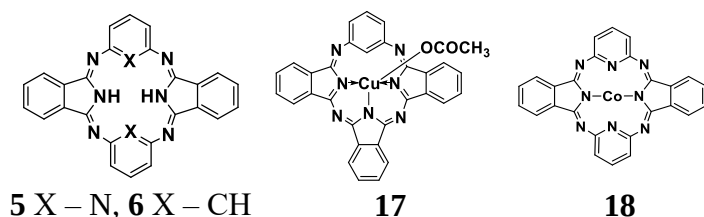


Рис. 4. Нематическая фаза ЖК смеси СВ-6 (а), образование хиральной нематической фазы в смеси СВ-6 с **14b** 0,92 % при 50 °С (b), хиральная нематика смеси СВ-6 с **14b** 0,92 % при 65 °С (текстура отпечатков пальцев) (с), хиральная нематическая фаза смеси СВ-6 с **14b** 1,8% при 50 °С (d), нематическая фаза смеси СВ-6 с **14a** 1,55% при 50 °С (e)

Введение **14a** в нематическую фазу СВ-6 не меняет ее природу, но оказывает воздействие на надмолекулярную структуру, о чем свидетельствует изменение текстуры с шпирен на мраморную (рис. 4е). Рассчитан шаг спирали и значение энергии скручивания β , который был измерен непосредственно из текстуры при $T - T_{N-I} = -5$ °С при разных концентрациях **14b**. При этом характерная прямолинейная зависимость $1/P = f$ (моль.доля допанта) позволила рассчитать величину энергии скручивания **14b** $\beta = 2,1943 \text{ } \mu\text{m}^{-1}$. Анализ экспериментальных температурных зависимостей компонентов диэлектрической проницаемости системы СВ-6 с **14b** в мезофазе и изотропно-жидком состоянии показывает, что все исследуемые ЖК-растворы данной системы обладают положительной диэлектрической анизотропией. Проявляющиеся на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости скачки с добавлением **14b** подтверждают результаты термомикроскопии о структурных изменениях в мезофазе исследуемых ЖК систем. На температурных зависимостях системы СВ-6 с **14b** для концентраций 0,92 % и 1,80 % наблюдается скачкообразное изменение $\epsilon_{||}$ и $\epsilon_{\perp}$ в мезофазе, связанное с образованием в системе хиральной нематики со спиральной упорядоченностью.

Вблизи точки просветления наблюдается характерное для нематиков резкое повышение вязкости мезофазы. С повышением концентрации **14b** вязкость систем увеличивается, при этом при концентрации равной 0,92 % на температурной зависимости вязкости наблюдаются явные изменения в мезофазе, что может означать конкуренцию двух эффектов – закручивающего действия хирального допанта и ориентирующего действия потока, стремящегося раскрутить спиральную структуру хирального нематика. Исследование влияния **14a** на оптические свойства СВ-6 показало, что показатели преломления и соответствующие зависимости $n_o(\perp) = f(T_{пр})$ и $\Delta n = f(T_{пр})$ довольно близки к параметрам системы СВ-6 с **14b**. Совпадение оптических свойств рацемических и оптически активных форм ЖК подтверждают сделанные ранее выводы, что ориентационный порядок в нематике и хиральном нематике локально совпадают.

3.5. Влияние добавок замещенных гемипорфиразинов на параметры рабочих электролитов и макетов алюминиевых конденсаторов



Для исследования влияния добавок Мс на свойства рабочего электролита на основе ДМФА и этиленгликоля на первом этапе были выбраны незамещенные Нр **5** и **6**, а также бензифталоцианин, и

их комплексы с Cu(II) и Co(II). Концентрацию добавок Мс подбирали экспериментально: максимальное количество, растворимое в основном составе электролита, которое не приводило к коррозии экспериментального образца при определении формующей способности.

По результатам проведенных испытаний было показано, что добавки Мс **5** и **6**, а также комплексов **17** и **18** значительно снижают значение сопротивления как при нормальных условиях, так и при пониженной температуре, не сокращая при этом напряжения искрения и формовки. Поэтому они были выбраны для проведения дальнейших испытаний в макетах конденсаторов.

Для исследования влияния добавок Мс были выбраны малогабаритные АОЭК вертикальной ЧИП-конструкции, предназначенные для работы в цепях постоянного и пульсирующего тока вторичных источников питания и преобразовательной техники. При проведении испытания на воздействие повышенной (+100 °С) и пониженной (–60 °С) температуры среды при постоянном напряжении $U_{\text{ном.}} = 450$ В было показано, что все добавки соответствуют нормам, при этом добавка **17** незначительно снижает значение тока утечки, а добавка **5** значительно уменьшает величину показателя Z_{-60}/Z_{+25} . На последнем этапе были проведены испытания макетов конденсаторов с добавками на воздействие повышенной температуры (+100 °С) без электрической нагрузки в течение 96 часов и на воздействие изменения температуры среды минус 60 °С ... + 100 °С. Добавки **5**, **6** и **18** значительно сокращают значения токов утечки, что позволяет увеличить продолжительность работы конденсатора.

При этом маловыраженный положительный эффект может быть следствием низкой концентрации. Поэтому на следующем этапе было изучено влияние замещенных Мс на свойства рабочего электролита. Показано, что Нр с заместителями на основе этиленгликоля значительно уменьшают сопротивление как при нормальных условиях, так и при пониженных температурах. Поэтому соединения **9–11** рекомендованы для дальнейшего изучения в макетах АОЭК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан эффективный метод синтеза гемипорфиразинов, заключающийся во взаимодействии фталонитрила и его замещенных с ароматическими диаминами под воздействием микроволнового излучения при температуре 130-170 °С в течение 10 – 30 минут.
2. Впервые взаимодействием 4-нитрофталонитрила с ди- или триэтиленгликолем были получены 4-(гидроксидиэтиленокси)- и 4-(гидрокситриэтиленокси)фталонитрилы. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что в твердом состоянии 4-(гидрокситриэтиленокси)фталонитрил существует в виде моногидрата.
3. Взаимодействием *м*-фенилендиамина с 4-(метоксиэтокси)-, 4-(этоксиэтокси)-, 4-(гидроксидиэтиленокси)- или 4-(гидрокситриэтиленокси)фталонитрилами впервые осуществлен микроволновый синтез новых гемипорфиразинов, содержащих заместители на основе эфиров этиленгликоля, а также фрагменты ди- и триэтиленгликолей.
4. Взаимодействием рацемической смеси R/S-, а также оптически активных R(+)- и S(-)-камфорацианопиразинов с *м*-фенилендиамином, 3,5-диамино-1,2,4-триазолом или 1N-додецил-3,5-диамино-1,2,4-триазолом впервые осуществлен микроволновый синтез рацемической смеси R/S- и оптически активных R(+)- и S(-)-камфорациапиразинзамещенных гемипорфиразинов.

5. Полученные соединения охарактеризованы данными масс-спектрометрии, ИК, электронной, ^1H - и ^{13}C -ЯМР спектроскопии, элементного анализа. Особенности геометрического и электронного строения полученных соединений изучены с помощью квантово-химических расчетов, выполненных методом DFT/B3LYP и базисных наборов 6-31G(d,p) и cc-pVTZ.
6. С помощью синхронного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента совместно с квантово-химическими расчетами уровня DFT/B3LYP/cc-pVTZ впервые изучена структура гемипорфиразина и карбагемипорфиразина в газовой фазе. Показано, что гемипорфиразины имеют неплоскостное строение, а их энтальпии сублимации равны 191(1) и 189(3) кДж/моль соответственно.
7. Изучено влияние добавок оптически активного R(+)-камфорapiразинзамещенного карбагемипорфиразина на диэлектрические, оптические и реологические свойства жидкокристаллической системы на основе 4-алкилокси-4'-цианобифенилов. Показано образование хиральной нематической фазы с текстурой «отпечатков пальцев». Методом поляризационной термомикроскопии проведена идентификация образующихся мезофаз, измерены температуры просветления исследуемых смесей. Показано, что влияние хиральных допантов на оптические свойства (индексы рефракции и двулучепреломления) определяется в основном параметром ориентационного порядка ЖК растворов.
8. Изучено влияние макрогетероциклических соединений и их металлокомплексов с Cu (II) и Co (II) на свойства рабочих электролитов и макетов алюминиевых конденсаторов ЧИП-конструкции. Показано, что добавки макроциклов к рабочим электролитам приводят к уменьшению удельного объемного сопротивления и расширению диапазона рабочих температур.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

Результаты выполненной работы открывают перспективы дальнейшей разработки экологичных методов синтеза новых макрогетероциклических систем и совершенствования способов получения известных макрогетероциклов с использованием микроволнового излучения. Оптически активные гемипорфиразины с камфорapiразиновыми фрагментами рекомендованы для дальнейшего изучения в качестве допантов к жидкокристаллическим средам, а с заместителями на основе этиленгликоля – для последующего исследования влияния на параметры алюминиевых оксидных электролитических конденсаторов.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

Статьи в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий

1. Kuznetsova, A. S. Synthesis and structure of 4-(9-hydroxy-1,4,7-trioxynonyl)phthalonitrile / A. S. Kuznetsova, M. V. Dmitriev, A. V. Zav'yalov, O. I. Koifman, M. K. Islyaikin // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 3. P. 15 – 21.
2. Кузнецова, А. С. Влияние добавок макрогетероциклических соединений и их металлокомплексов на температурно-частотные характеристики макетов алюминиевых оксидных электролитических конденсаторов / А. С. Кузнецова, А. Я. Мехряков, С. В. Волков, О. И. Койфман, М. К. Исляйкин. // *Электрохимия.* 2019. Т. 55. № 4. С. 385 - 392.
3. Kuznetsova, A. S. Microwave-assisted synthesis and enthalpies of sublimation of hemiporphyrazines / A. S. Kuznetsova, N. L. Pechnikova, Yu. A. Zhabanov, A. E. Khochenkov, O. I. Koifman, M. K. Islyaikin.// *J. Porphyrins Phthalocyanines* 2019; V. 23. P. 296 – 302.
4. Burmistrov, V. A. Appearance of induced chiral nematic phase in solutions of 4-*n*-alkyloxy-4'-cyanobiphenyls with symmetric camphorsubstituted hemiporphyrazines /

V. A. Burmistrov, I. V. Novikov, V. V. Aleksandriiskii, M. K. Islyaikin, A. S. Kuznetsova, O. I. Koifman // Journal of Molecular Liquids. 2019. S0167. V. 7322. N 18. P. 35855 – 35860.

5. Otlyotov, A. A. Gas-phase structures of hemiporphyrizine and dicarbahemiporphyrizine: Key role of interactions inside coordination cavity / A. A. Otlyotov, Y. A. Zhabanov, A. E. Pogonin, A. S. Kuznetsova, M. K. Islyaikin, G. V. Girichev // Journal of Molecular Structure. 2019. S0022. V. 2860. N 19. P. 30146 – 30152.

Статьи в сборниках материалов конференций

1. Черкашина, О. В. Анализ влияния заместителей на электронное и геометрическое строение макрогетероциклических соединений АВАВ-типа с помощью методов квантовой химии / О. В. Черкашина, А. С. Кузнецова, М. К. Исляйкин // Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул: Материалы VII Всероссийская молодежная школа-конференция. Иваново. 14 – 17 апреля 2015 г. Иваново. С. 159 – 162. (404 с.).
2. Кузнецова, А. С. Геометрическое и электронное строение пиридинсодержащего аналога субфталодицианина по данным метода DFT / А. С. Кузнецова, Т. Г. Готовцева, М. К. Исляйкин // Материалы VIII Всероссийской молодежной школы-конференции «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул». Иваново. 2017. С. 190 – 194 (364 с.).
3. Кузнецова, А. С. Геометрическое и электронное строение продуктов присоединения радикалов к дибензогемипорфираzinу по данным метода DFT / А. С. Кузнецова, А. А. Разрядов, М. К. Исляйкин // Материалы VIII Всероссийской молодежной школы-конференции «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул». Иваново. 2017. С. 244 - 248 (364 с.).
4. Кузнецова, А. С. Микроволновый синтез бензигемипорфиразинов с заместителями на основе этиленгликоля / А. С. Кузнецова, М. К. Исляйкин // Семьдесят первая всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. Ярославль. 2018. С. 257 – 261 (996 с.).
5. Разрядов, А. А. Особенности строения 2,15(16)-бис(метоксиэтокси)дикарбагемипорфиразинов по данным метода DFT / А. А. Разрядов, А. С. Кузнецова, М. К. Исляйкин // Материалы IX Всероссийской молодежной школы-конференции «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул». 2018. С. 179 - 183 (292 с.).
6. Кузнецова, А. С. Геометрическое и электронное строение дикарбагемипорфиразина с камфорапиразиновыми фрагментами по данным метода DFT / А. С. Кузнецова, М. К. Исляйкин // Материалы IX Всероссийской молодежной школы-конференции «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул». 2018. С. 126 – 129 (292 с.).
7. Кузнецова, А. С. Изучение изомеров камфоразамещенного дитриазолдиизоиндолмакрогетероцикла методом DFT / А. С. Кузнецова, М. К. Исляйкин // Материалы IX Всероссийской молодежной школы-конференции «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул». 2018. С. 122 – 125 (292 с.).

Тезисы докладов на конференциях

1. Кузнецова, А. С. Синтез макрогетероциклических соединений с использованием микроволнового излучения / А. С. Кузнецова, С. В. Ефимова, М. К. Исляйкин // 66 всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. Ярославль. 2013. С 36 (840 с).
2. Кузнецова, А. С. Синтез макрогетероциклических соединений АВАВ-типа с использованием микроволновой активации / А. С. Кузнецова, М. К. Исляйкин // 1-ая Молодежная школа-конференция "Физическая химия поверхности: от теории к практике". Плес. 2014. С. 84 – 85 (132 с.).

3. Кузнецова, А. С. Изучение влияния добавок макрогетероциклических соединений и их металлокомплексов на параметры электролита / А. С. Кузнецова, М. К. Исляйкин // Материалы Молодежной научной Школы-конференции "Электрохимические методы получения и анализа новых функциональных материалов". Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН. Иваново. 2014. С. 72 (116 с.).
4. Кузнецова, А. С. Изучение влияния добавок макрогетероциклических соединений и их металлокомплексов на параметры электролита / А. С. Кузнецова, М. К. Исляйкин // Материалы VI Международной научной конференции "Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии". Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН. Иваново. 2014. С. 121 (205 с.).
5. Кузнецова, А. С. Изучение влияния добавок макрогетероциклических соединений с объемными заместителями на свойства рабочих электролитов / А. С. Кузнецова, М. К. Исляйкин // Материалы Молодежной научной Школы-конференции "Электрохимические методы получения и анализа новых функциональных материалов". Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН. Иваново. 2015. С. 78 (125 с.).
6. Кузнецова, А. С. Синтез двухъядерного никелевого комплекса бисгемипорфиразина с триэтиленгликольным спейсером / А. С. Кузнецова, М. К. Исляйкин // XII Международная конференция «Синтез и применение порфиринов и их аналогов» (ICPC-12). X Школа молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений. Иваново. 2016. С. 133 (178 с.).
7. Islyaikin, M. K. Molecular Structures of Hemiporphyrizine and Dicarbahemiporphyrizine as Determined by Gas-Phase Electron Diffraction and Quantum Chemical Calculations / M. K. Islyaikin, Y. A. Zhabanov, A. E. Pogonin, A. A. Otlyotov, A. S. Kuznetsova, G. V. Girichev // X International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines. Munich. Germany. 2018. S13. P-004.
8. Islyaikin, M. K. Microwave-Assisted Synthesis of Bornane[2,3-b]pyrazino-Fused Dibenzohemiporphyrizines and their Application as Chiral Inducers of Spiral Liquid Crystalline Phase / M. K. Islyaikin, I. V. Novikov, V. V. Aleksandriiskii, A. S. Kuznetsova, V. A. Burmistrov, O. I. Koifman // X International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines. Munich. Germany. 2018. S13. P-005.
9. Kuznetsova, A. Microwave-assisted synthesis of tetrapyrazinoporphyrazines containing camphor groups / A. Kuznetsova, M. Islyaikin // 8th International Workshop «Organic Electronic of Highly-Correlated Molecular Systems». Suzdal. 2018. P. 48 (65 p.).
10. Kuznetsova, A. Microwave-assisted synthesis of dicarbahemiporphyrizines based on 4-methoxy and 4-ethoxyethoxyphthalonitriles / A. Kuznetsova, A. Razryadov, M. Islyaikin // 8th International Workshop «Organic Electronic of Highly-Correlated Molecular Systems». Suzdal. 2018. P. 49 (65 p.).

Автор выражает глубокую признательность д.х.н., проф. Исляйкину М.К. (ИГХТУ), проф. Томасу Торресу (Departamento de Química Orgánica, Universidad Autónoma de Madrid) за возможность проведения синтеза, очистки и идентификации замещенных гемипорфиразинов на базе кафедры органической химии Мадридского автономного университета; д.х.н., проф. Даниловой Е.А. (ИГХТУ), к.х.н., с.н.с. Кустовой Т.В. за всестороннюю помощь и поддержку на всех этапах выполнения работы; к.х.н. Печниковой Н.Л. за помощь в проведении микроволновых синтезов, д.х.н., проф. Бурмистрову В.А. и к.х.н., с.н.с. Новикову И.В. (ИГХТУ) за исследование жидкокристаллических свойств; д.х.н., проф. Александрийскому В.В. (ИГХТУ) за помощь в регистрации спектров ЯМР; к.х.н. Жабанову Ю.А. и д.х.н., проф. Гиричеву Г.В. (ИГХТУ) за проведение синхронного электронографического и масс-спектрометрического экспериментов.

Подписано в печать ... г. Усл. п. л. 1.00 Уч. изд. л. 1.03
Формат 60Ч84 1/16. Тираж 80 экз. Заказ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет». 153000 г. Иваново, Шереметевский пр-т, 7.