

На правах рукописи



Леушина Евгения Андреевна

**МОДИФИКАЦИЯ ДИПИРРОМЕТЕНОВ:
РЕАКЦИЯ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ, СИНТЕЗ НОВЫХ
ЛИГАНДОВ И КОМПОНЕНТОВ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

специальность 02.00.03 – органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2017

Работа выполнена на кафедре химии нефти и органического катализа Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научный руководитель: кандидат химических наук
Хорошутин Андрей Васильевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Клюев Михаил Васильевич,
профессор кафедры органической и физической химии Биолого-химического факультета ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет»

доктор химических наук
Колдобский Андрей Борисович,
ведущий научный сотрудник лаборатории тонкого органического синтеза ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)»

Защита состоится «16» июня 2017 г. в 12 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 501.001.97 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория 446.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова по адресу: г. Москва, Ломоносовский проспект, д. 27 и на сайте Химического факультета <http://www.chem.msu.ru>

Автореферат диссертации размещен на сайте ВАК Министерства образования и науки РФ: <http://vak.ed.gov.ru>

Автореферат разослан « » _____ 2017 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 501.001.97
кандидат химических наук



Синикова Н.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Синтез новых хелатирующих лигандов, в том числе хромофорных, с варьируемыми периферийными заместителями и исследование их комплексообразующих свойств, а также изучение свойств комплексов металлов с этими лигандами продолжает оставаться актуальной задачей. Периферийные заместители могут привносить новые свойства (например, способность к окислению, способность интегрироваться в различные системы и т.д.), влиять на свойства самого лиганда (например, оказывать пространственное экранирование, влиять на спектры поглощения/испускания, способность к комплексообразованию и т.д.).

Разнообразие синтетических подходов, обеспечивающих введение заместителей в хромофорный лиганд – путь к получению новых селективных сенсоров на ионы металлов, анионы, нейтральные молекулы. Кроме того, на основе металлокомплексов с заместителями, определяющими новые свойства, можно создавать новые полифункциональные материалы.

Дипиррины (дипиррометены) являются примерами таких лигандов с широким кругом потенциальных применений. В связи с этим поиск новых методов модификации дипирринового ядра с сохранением рецепторного фрагмента – одно из важных направлений, мало исследуемое на фоне интереса к борным комплексам дипирринов (4,4-дифтор-4-бора-3а,4а-диаза-*s*-индацен, BODIPY). Модификации BODIPY различными методами, включая реакцию нуклеофильного замещения галогенов в периферии ядра, посвящены многочисленные работы последних десятилетий. Опубликованы также примеры использования нуклеофильного замещения для введения сенсорных фрагментов в периферию ядра BODIPY и др.

Модификация свободных дипирринов осложнена их амфотерными свойствами, а также неустойчивостью в кислых и восстановительных средах, в связи с чем число изученных реакций введения периферийных заместителей ограничено. Таким образом, поиск новых способов модификации дипирринов и, в частности, реакции нуклеофильного замещения, является перспективным, и позволит синтезировать новые лиганды с ценными фотофизическими и координационными свойствами. Металлокомплексы новых замещенных лигандов могут найти применение в качестве компонентов каталитических систем, новых материалов, а также в других областях науки.

Цели работы:

- исследование реакции нуклеофильного замещения в ядре 1,9-дихлордипиррометенов S-, N-, O-нуклеофилами;
- получение по реакции нуклеофильного замещения дипиррометенов, содержащих фрагменты тиофена и дитиофена;
- получение комплексов новых лигандов с ионами цинка и никеля, а также новых BODIPY;

- разработка на основе модифицированного дипиррометена объемного лиганда каталитического родиевого комплекса для использования в наномембранном реакторе.

Научная новизна. В настоящей работе исследована возможность введения периферийных заместителей в дипиррометены по реакции нуклеофильного замещения в ряду 1,9-дихлордипиррометенов. Показана селективность замещения одного из атомов хлора аминами, обусловленная снятием вырождения таутомерии в 1-амино-9-хлордипиррометенах, и неселективность замещения в реакции с тиолами. Асимметричные хромофоры, полученные в данной работе, являются хромофорами нового типа с необычными свойствами.

Синтезированы новые 1,9-дитиен-2-илтиадипириины и 1,9-ди-(2,2'-дитиен-5-ил)-тиадипириины, их цинковые, никелевые комплексы и BODIPY. На основании квантово-химических расчетов и электрохимических исследований были установлены закономерности влияния увеличения длины цепочки тиофенов и введения акцепторной группы в мезо-положение на окислительно-восстановительные свойства таких соединений.

Строение комплексов ряда 1,9-дитиадипиринов с цинком и никелем удалось исследовать методом РСА и показать, что замещение атомов хлора на ароматические фрагменты и тип этих фрагментов значительно влияют на отклонение плоскостей дипириновых остовов от ортогональности в комплексе.

Комплексообразование модифицированных дипиринов можно использовать для создания систем с заданными свойствами. Так, введение координационных центров различной природы, например трифенилфосфиновых, в свободный дипириин позволило создать новый лиганд, на основе которого можно сформировать октаэдрический дипириновый комплекс большого размера с фосфиновыми группами на его периферии для использования в реакции гидроформилирования. Показано, что родиевый катализатор на его основе *in situ* благодаря достаточному размеру может быть отделен от реакционной смеси в режиме нанофильтрации через мембраны с размером пор около 2 нм.

Теоретическая и практическая значимость результатов работы. Исследованная в работе реакция нуклеофильного замещения в 1,9-дихлордипиррометенах значительно расширяет круг доступных дипириновых лигандов.

Отмеченные закономерности поведения дипиринов в растворах, их электрохимические характеристики, кислотно-основные и оптические свойства, исследованные в работе, расширяют фундаментальные представления о химии и свойствах дипиррометенов.

Сохранение комплексообразующей функции одновременно с введением заместителей в периферию дипиринового ядра позволит варьировать строение и свойства новых металлокомплексов и создавать новые материалы с ценными свойствами.

Личный вклад автора состоял в систематизации литературных данных, проведении синтезов, анализе составов реакционных смесей и строения продуктов реакций (по данным спектров ЯМР), регистрации и анализе спектров поглощения, флуоресценции, интерпретации

экспериментальных данных и результатов квантово-химических расчетов, подготовке материалов к публикации, представлении полученных результатов на конференциях.

Положения, выносимые на защиту:

- Реакция нуклеофильного замещения в ядре 1,9-дихлордипиррометенов; получение 1,9-дитиа- и 1-амино-9-хлордипирринов.
- Причины селективности замещения одного из атомов хлора на молекулу амина, таутомерия, оптические свойства новых асимметричных дипирринов.
- Подход к синтезу тиофенсодержащих дипирринов и BODIPY на их основе через нуклеофильное замещение в ядре дипиррометена.
- Комплексообразование 1,9-дизамещенных дипирринов с ионами цинка и никеля; влияние природы заместителей на структуру комплекса и его свойства.
- Синтез трифенилфосфинсодержащего дипиррина и его октаэдрического комплекса с кобальтом как лиганда для родиевого катализатора гидроформилирования.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на российских и международных конференциях и конгрессах: XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Казань, Россия, 2014), 6th EuCheMS Conference on Nitrogen Ligands (Beaune, France, 2015), Международном конгрессе по химии гетероциклических соединений «КОСТ-2015» (Москва, Россия, 2015), 12-й Международной конференции «Синтез и применение порфиринов и их аналогов» ICPC-12 (Иваново, Россия, 2016), XVIII Scientific Youth Conference «Problems and achievements of the modern chemistry» (Odessa, Ukraine, 2016), V Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (Звенигород, Россия, 2016).

Публикации. Материалы диссертации изложены в 9 печатных работах, из них 2 статьи в рецензируемых научных журналах, отвечающих требованиям Высшей аттестационной комиссии и 7 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Автор выражает благодарность д.х.н. Анисимову А.В., д.филол.н., к.х.н. Штепе В.И., к.х.н. Вацуру И.М., к.х.н. Бобылевой А.А., к.ф.-м.н., проф. Йонушаускасу Г., к.х.н. Луковской Е.В., к.х.н. Чуракову А.В., к.х.н. Беззубову С.И., к.х.н. Моисеевой А.А., к.х.н. Кардашевой Ю.С., Горбунову Д.Н., студентам научной группы к.х.н. Хорошутину А.В. за помощь в выполнении исследований. Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 14-03-93105.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Известные пути получения замещенных дипиррометенов в форме свободного основания заключаются, в подавляющем большинстве примеров, в конденсации замещенных пирролов. Модификация дипирринового ядра практически не отражена в работах, а основное внимание обращено к бор-дипирринам. Для введения заместителей в BODIPY используют реакции электрофильного замещения, прямого Н-замещения, Pd-катализируемые реакции кросс-

сочетания, реакции нуклеофильного замещения атомов галогенов и др. Использование модификации BODIPY как стадии синтеза соответствующих модифицированных дипирринов открыло бы для исследователей химию новых хромофоров и металлокомплексов, но в настоящее время недостаточно методик деборилирования BODIPY. Наибольшие трудности в извлечении фрагмента BF₂ возникают для соединений, содержащих группы, являющиеся основаниями Льюиса, которые не выдерживают условий реакции деборилирования. В связи с этим, исследование путей введения заместителей в свободные дипиррометены является актуальной задачей.

Примеров модификации галогенсодержащих дипирринов нуклеофильными агентами всего несколько, в то время как замещение в галогенсодержащих BODIPY описано как метод впервые в 2006 году, и используется для получения производных с сенсорными свойствами и др.

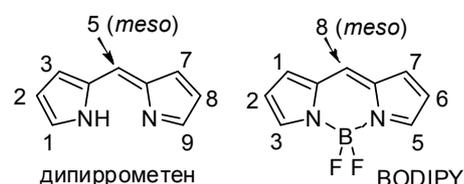


Рисунок 1. Структуры дипиррометена и BODIPY с общепринятой нумерацией атомов.

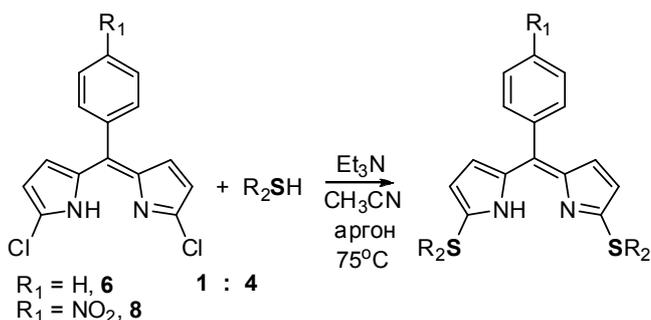
В настоящей работе мы исследовали реакцию нуклеофильного замещения в свободных дипирринах. Особенности этих соединений являются их амфотерные свойства и меньшая электрофильность по сравнению с BODIPY.

1. Взаимодействие 1,9-дихлордипиррометенов с S-нуклеофилами

Как и с 3,5-дигало-BODIPY, реакция нуклеофильного замещения протекает с участием 1,9-дихлордипиррометенов (структуры и нумерация положений показаны на рисунке 1). При проведении синтеза за основу была взята методика, опубликованная в 2006 году по замещению в 3,5-дихлор-BODIPY. В реакциях с S-, N-, O- и C-нуклеофилами авторами работы были получены моно- и дизамещенные BODIPY: при комнатной температуре преимущественно образовывался моно-замещенный продукт, а при кипячении смеси – ди-замещенный.

В настоящей работе взаимодействие 1,9-дихлордипирринов **6**, **8** (нумерация соединений совпадает с нумерацией в тексте диссертации) с S-нуклеофильными агентами проводили при кипячении с четырехкратным избытком нуклеофила в ацетонитриле. Выходы соединений представлены в таблице 1.

Таблица 1. Продукты реакции нуклеофильного замещения дипирринов **6** и **8** S-нуклеофилами.



Дипиррин	R ₂	R ₁	Выход, %
14	<i>o</i> -(COOCH ₃)C ₆ H ₄ S	H	85
15	<i>o</i> -(COOCH ₃)C ₆ H ₄ S	NO ₂	79
16	CH ₃ OOCCH ₂ S	H	87
17	CH ₃ OOCCH ₂ S	NO ₂	98
19	CH ₃ OOC(CH ₂) ₂ S	H	62
20	CH ₃ OOC(CH ₂) ₂ S	NO ₂	95
21	<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₅ S	H	93
22	<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₅ S	NO ₂	58

Следует отметить ряд особенностей протекания реакции. Во-первых, замещение атомов хлора в *мезо*-нитрофенильном производном **8** идет быстрее, чем в его фенильном аналоге **6**. Это обусловлено акцепторными свойствами нитро-группы, приводящей к увеличению полярности связи C-Cl и ускорению реакции. Во-вторых, замещение не проходит при комнатной температуре, хотя в аналогичных условиях с 3,5-дихлор-BODIPY получали моно-замещенный продукт. Эти результаты наглядно иллюстрируют различия в электрофильности как дигало-BODIPY и *H*-дипирринов, так и *мезо*-фенил- и *мезо*-4-нитрофенил-*H*-дипирринов **6** и **8**.

Основным продуктом всех реакций был ди-замещенный дипиррометен – результат замещения обоих атомов хлора, и мы исследовали возможность получения моно-тиазамещенного дипиррометена. Оказалось, что с тиолами реакция идет неселективно, и даже при недостатке нуклеофила наряду с моно-замещенным продуктом всегда образуется ди-замещенный. Реакция 1,9-дихлордипирринов с *изо*-пропантиолом в выбранных условиях не привела к замещению, что свидетельствует о значительном влиянии стерического фактора на протекание реакции.

Таким образом, нуклеофильное замещение атомов хлора стерически не нагруженными тиолами проходит при кипячении в присутствии основания и позволяет получить ди-замещенные дипиррометены с высокими выходами.

Мы применили эту реакцию для синтеза тиофен-замещенных производных дипиррина (таблица 2), взяв тиен-2-илтиол **12** и 2,2'-дитиен-5-илтиол **13** в качестве нуклеофилов. Выбор этих заместителей обусловлен повышенным интересом к органическим молекулам, способным к электрополимеризации и к образованию проводящих пленок. Тиофены и олиготиофены привлекательны с этой точки зрения: они могут быть организованы как в незаряженные тонкие пленки, так и в пленки, образующиеся при электрополимеризации, и являются превосходными

Таблица 2. Продукты нуклеофильного замещения дипиррометенов **6**, **8** и BODIPY **27**, **28** тиофенсодержащими S-нуклеофилами **12** и **13**.

$R_1 = \text{H}, \mathbf{6}$
 $R_1 = \text{NO}_2, \mathbf{8}$

$R_1 = \text{H}, \mathbf{27}$
 $R_1 = \text{NO}_2, \mathbf{28}$

Дипиррин	R_1	R_2	Выход, %
23	H	H	95
24	NO ₂	H	88
25	H	Тиен-2-ил	90
26	NO ₂	Тиен-2-ил	91

BODIPY	R_1	R_2	Выход, %
29	H	H	48
30	NO ₂	H	23
30a	NH ₂	H	32
31	H	Тиен-2-ил	94
32	NO ₂	Тиен-2-ил	62

соединениями для получения стабильных проводящих материалов с небольшой разницей в энергиях валентной зоны и зоны проводимости.

Вследствие общего интереса к соединениям класса BODIPY, в настоящей работе был также предпринят синтез ранее не известных тиенилтиа- и дитиенилтиа бор-дипирринов **29-32** по реакции нуклеофильного замещения из 3,5-дихор-BODIPY (таблица 2). Выходы реакций тиен-2-илтиола с соединениями **27** и **28** оказались невысокими. Протекающая побочно реакция с участием окислителя - BODIPY - с молекулой восстановителя - нуклеофила - значительно снижает выход целевых продуктов. Помимо этого, выход **30** ниже, чем остальных аналогов, из-за восстановления нитро- до амино-группы (**30a**). Причем соединение **30a** при избыточном времени реакции оказывается преимущественным продуктом.

Соединения **29** и **30** синтезировали также альтернативным способом: вместо замещения в ядре BODIPY, целевые бор-дипиррины были получены из соответствующих замещенных дипиррометенов **23** и **24**. Такое изменение синтетического пути позволило увеличить суммарный выход двухстадийного синтеза BODIPY **29** с 37 до 59%, **30** - с 17 до 48%.

Полученный результат иллюстрирует, что модификация дипиррометенов может быть осуществлена так же эффективно, как и бор-дипирринов. Реакция нуклеофильного замещения, таким образом, применима для введения периферийных заместителей даже в амфотерные свободные дипиррометены. Это открывает возможность модификации лигандов для получения новых комплексов с различными металлами для использования в катализе, сенсорных системах и других приложениях.

2. Оптические свойства 1,9-дитиазамещенных дипиррометенов и BODIPY

Дипиррометены – подструктуры порфиринов, которые обладают некоторыми свойствами этих макроциклов. Например, способностью координировать ионы металлов за счет атомов

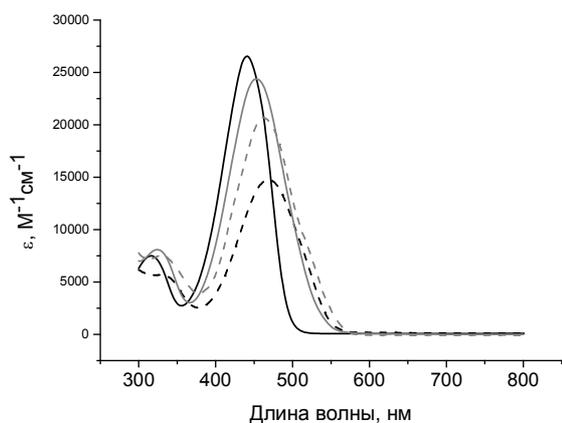


Рисунок 2. Спектры поглощения 5-фенилпирринов **6** (черная сплошная линия), **14** (черная прерывистая линия), **16** (серая линия), **21** (серая прерывистая линия) в ацетонитриле.

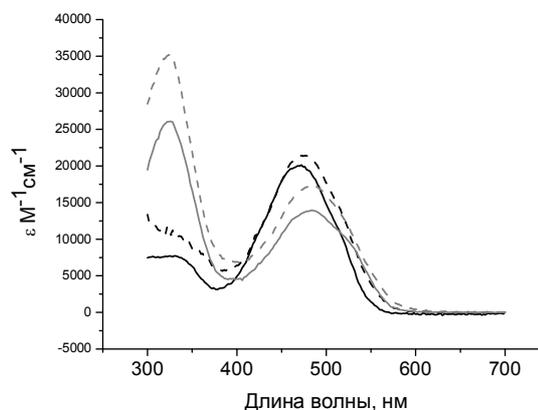


Рисунок 3. Спектры поглощения дипирринов **23** (черная линия, $\lambda_{\text{макс}}$ 468 нм), **24** (черная прерывистая линия, $\lambda_{\text{макс}}$ 476 нм), **25** (серая линия, $\lambda_{\text{макс}}$ 488 нм), **26** (серая прерывистая линия, $\lambda_{\text{макс}}$ 488 нм) в ацетонитриле.

азота *пиррольного* и *пирроленового* фрагментов. Кроме того, дипиррометены имеют полосу поглощения в видимой области спектра.

Мы исследовали влияние заместителей в 1 и 9 положениях дипиррометена на оптические свойства. Так, при замене атомов хлора в симметричных дипиррометенах на атомы серы происходит батохромный сдвиг максимума поглощения. Для ряда *мезо*-фенильных производных можно отметить закономерности в изменении оптических свойств, повторяющиеся для *мезо*-нитрофенильных аналогов (рисунок 2): замещение ароматическим тиолом приводит к большему смещению максимума поглощения - на 20-30 нм - относительно исходного дихлорида **6** ($\lambda_{\text{макс}} = 441$ нм), как в случае **14** и **21**; дипиррины с алифатическими тиозаместителями, например **16**, поглощают при ~ 450 нм. Порядок коэффициента экстинкции не меняется, но значение для замещенных дипирринов ниже, чем для дихлоридов.

В спектрах поглощения тиофенсодержащих дипирринов (рисунок 3) зафиксирован батохромный сдвиг максимума полосы поглощения лиганда относительно исходных дихлор-дипирринов на ~ 30 нм для **23**, **24** и ~ 40 нм для **25** и **26**. Производные **14-26** не флуоресцируют.

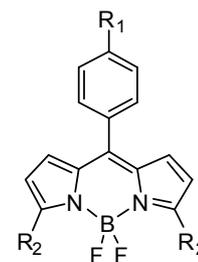


Рисунок 4. Общая структура исследованных BODIPY.

Таблица 3. Оптические свойства 1,9-дизамещенных BODIPY **27-32**, **34**.

BODIPY	R ₁	R ₂	Растворитель	$\lambda_{\text{макс}}$ погл, нм	$\lambda_{\text{макс}}$ флуор, нм	Стоксов сдвиг, см ⁻¹	ϵ , М ⁻¹ ·см ⁻¹	ϕ_f
27	H	Cl	Хлороформ	517	530	475	77000	0.85
			Толуол	518	531	473	76000	0.91
			Ацетонитрил	509	522	489	76000	0.83
28	NO ₂	Cl	Хлорофом	524	542	633	53000	0.15
			Толуол	527	547	694	50000	0.20
			Ацетонитрил	517	537	721	51000	0.15
34 (лит. данные)	CH ₃	SPh	Толуол	582	602	570	87700	0.84
			ТГФ	577	599	636	87700	0.82
29	H	STh*	Хлороформ	576	596	583	132600	0.09
			Толуол	575	597	611	106400	0.15
			Ацетонитрил	567	нет	Нет	60700	-
30	NO ₂	STh*	Хлороформ	586	620	936	23400	0.03
			Толуол	587	617	884	78000	0.04
			Ацетонитрил	575	нет	Нет	38400	-
31	H	STh ₂ *	Хлороформ	579	нет	Нет	50500	-
			Толуол	580	нет	Нет	97600	-
			Ацетонитрил	572	нет	Нет	66900	-
32	NO ₂	STh ₂ *	Хлороформ	594	нет	Нет	75600	-
			Толуол	594	нет	Нет	52300	-
			Ацетонитрил	582	нет	Нет	36000	-

*здесь и далее Th = тиен-2-ил, Th₂ = 2,2'-дитиен-5-ил.

Введение тиенилтиа- и дитиенилтиа- заместителей в BODIPY приводит к батохромному смещению максимума поглощения относительно 3,5-дихлор-BODIPY **27** и **28** (таблица 3), что не противоречит известным данным (общая структура исследованных соединений изображена на рисунке 4). Наличие в *мезо*-положении электроноакцепторного *n*-нитрофенила приводит к большему батохромному сдвигу максимума поглощения при переходе от **30** (586 нм) к **32** (594 нм), чем для *мезо*-фенильных производных. Максимум при переходе от **29** к **31** смещается всего на 4-5 нм. Таким образом, мы наблюдали небольшое влияние длины цепочки тиофеновых фрагментов на спектр поглощения от акцепторных свойств *мезо*-заместителя.

Для оптических характеристик BODIPY зафиксирован сольватохромизм. Анализ полученных данных по эмиссии соединений **29-32** проводили в сравнении с соединениями **27**, **28** и литературными данными для **34**. Квантовый выход флуоресценции 3,5-тиазамещенных BODIPY, например **34**, около 85% и мало зависит от растворителя. Флуоресценция соединений **29** и **30** ниже по сравнению с **34** и отсутствует в ацетонитриле. Снижение эмиссии, по видимому, связано с уменьшением энергетического барьера вращения тиофеновых заместителей. При этом увеличивается вероятность изменения геометрии молекулы при возбуждении и безызлучательной релаксации.

Наличие нитро-группы в молекуле уменьшает квантовый выход флуоресценции, что отмечено в опубликованных работах. Увеличение Стоксова сдвига соединения **30** обусловлено акцепторными свойствами заместителя. Для BODIPY **31** и **32** совместное влияние дитиенильного фрагмента и вращения *мезо*-заместителя приводит к полному исчезновению флуоресценции.

3. Синтез комплексов металлов из S-замещенных дипиррометенов

Препаративное получение комплексов с цинком проводили по опубликованной методике с пятикратным избытком ацетата металла по отношению к лиганду в присутствии триэтиламина (ТЭА). В индивидуальном виде комплексы выделяли с помощью колоночной хроматографии или кристаллизацией из метанола (таблица 4).

Таблица 4. Продукты комплексообразования 1,9-дизамещенных дипирринов с Zn(II) и Ni(II).

Комплекс ML ₂	Выход, %	Комплекс ML ₂	Выход, %
6-Zn	32	6-Ni	91
8-Zn	46	8-Ni	58
15-Zn	89	14-Ni	38
16-Zn	35	15-Ni	98
17-Zn	53	16-Ni	44
19-Zn	62	23-Ni	46
20-Zn	83	24-Ni	79
23-Zn	48	25-Ni	94
24-Zn	86	26-Ni	49
25-Zn	72	26-Zn	85

Данные ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии во всех случаях подтверждают образование гомолептических *бис*-дипирриновых комплексов. Структуры комплексов 1,9-дихлордипирринов **6-Zn**, **8-Zn**, **6-Ni**, **8-Ni** впервые исследованы методом РСА (рисунок 5). В литературе существуют единичные примеры рентгеноструктурных исследований парамагнитных тетраэдрических дипирринов никеля.

Структуры 1,9-дизамещенных *бис*-дипирринов отличаются от незамещенных, известных из опубликованных работ, по нескольким параметрам. Во-первых, происходит увеличение угла между осями симметрии двух лигандов в молекуле (нарушается их соосность), для незамещенных же комплексов оси практически образуют прямую линию (отклонение менее 6 град). В целом, искажение для **6-Zn** и **6-Ni** более значительное, чем для **8-Zn** и **8-Ni**. Во-вторых, ион цинка не лежит непосредственно в плоскости дипиррометена, и дипирриновый фрагмент слегка изогнут.

Особенно интересны никелевые комплексы синтезированных дипиррометенов. Известно, что в октаэдрическом и плоскочувдратном окружении Ni(II) диамагнитен. При искажении геометрии до тетраэдрической проявляются парамагнитные свойства

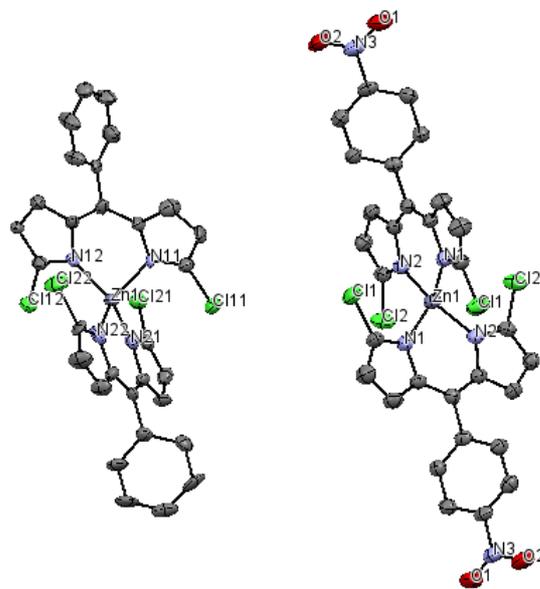


Рисунок 5. Молекулярные структуры *бис*-1,9-дихлордипирриноватов цинка **6-Zn** и **8-Zn**. Тепловые эллипсоиды даны с 50% вероятностью. Атомы водорода опущены.

иона металла, зафиксированные для всех 1,9-дитиазамещенных *бис*-дипирриноватов никеля.

Получены данные о структурах четырех замещенных хелатов: **14-Ni**, **15-Ni**, **23-Zn**, **23-Ni**. Для обсуждения влияния природы заместителей на структуру комплексов на рисунке 6 изображены молекулярные структуры **14-Ni** и **23-Ni**.

Введение фрагментов тиосалициловой кислоты в

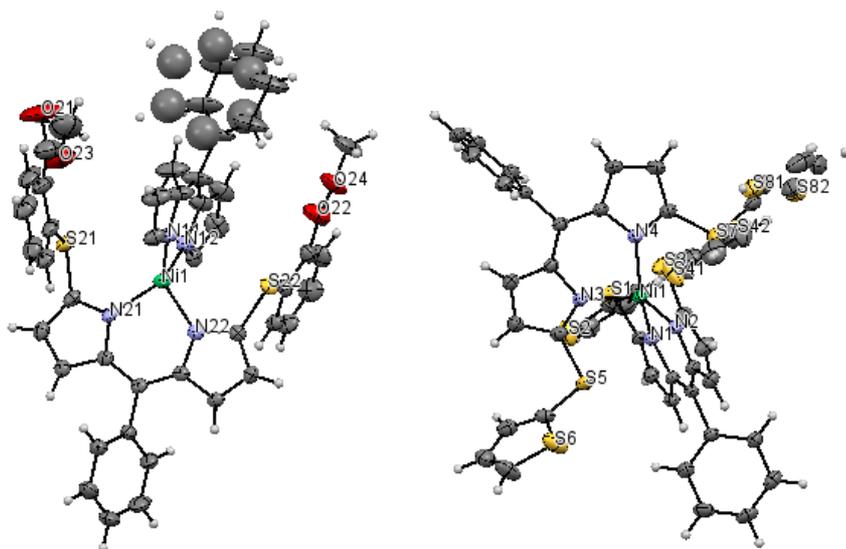


Рисунок 6. Молекулярные структуры *бис*-1,9-дитиа-дипирриноватов никеля **14-Ni** (слева) и **23-Ni** (справа). Тепловые эллипсоиды даны с 50% вероятностью. В **14-Ni** не изображены заместители у одного из лигандов. Атомы водорода опущены

14-Ni и **15-Ni** уменьшает нарушение соосности дипирринов в комплексе, зафиксированное в 1,9-дихлордипирриновых хелатах. В комплексах **14-Ni** и **15-Ni** угол между осями симметрии второго порядка лигандов уменьшается с 20-30 град до 6 град, что может приводить к уменьшению разницы в энергиях орбиталей, на которых располагаются неспаренные электроны иона никеля.

Интересно расположение ароматических 1,9-тиазаместителей лиганда в комплексе. Так, в **14-Ni** фрагменты эфира тиосалициловой кислоты одного лиганда параллельны второму фрагменту дипиррина, вероятно, из-за π - π взаимодействий, что формирует компактный комплекс. Напротив, тиатиенильные заместители в **23-Zn** и **23-Ni** лежат в плоскости, практически перпендикулярной обоим дипирриновым фрагментам. Такое расположение однозначно препятствует сопряжению ароматических π -систем лиганда и заместителя.

Таким образом, во всех исследованных случаях наличие нитро-группы уменьшает отклонение от соосности дипирриновых лигандов в комплексе. Кроме того, управление этим искажением возможно также через варьирование способности бокового заместителя к π - π взаимодействию с дипирриновыми остовами.

4. Электрохимические свойства тиофенсодержащих дипиррометенов и BODIPY

Таблица 5. Потенциалы окисления и восстановления соединений по данным ЦВА (относительно $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{нас}}$), зарегистрированы на СУ электроде в ДМФА в присутствии 0.1M Bu_4NClO_4 .

Соединение	R ₁	R ₂	E _{восст} , В	E _{окисл} , В
23	H	STh	-1.08/-1.01, -1.77	1.08
24	NO ₂	STh	-0.47, -0.84/-0.75, -1.16/-0.99	1.08
25	H	STh ₂	-1.00/-0.94, -1.68, -2.21, -2.41	1.14, 1.52
26	NO ₂	STh ₂	-0.41, -0.83/-0.74, -1.17/-0.98	1.08, 1.48
23-Ni	H	STh	-0.95/-0.89, -1.47/-1.40, -2.32	0.77, 1.04
24-Ni	H	STh ₂	-0.89/-0.81, -1.39/-1.31, -2.14, -2.35, -2.43	0.82, 1.05
29	H	STh	-0.69/-0.62, -1.56	1.33
30	NO ₂	STh	-0.55/-0.49, -0.76/-0.70, -1.92	1.30/1.24, 1.74
31	H	STh ₂	-0.66/-0.60, -1.52, -2.38	1.42
32	NO ₂	STh ₂	-0.49/-0.43, -0.75/-0.69, -1.95	1.36

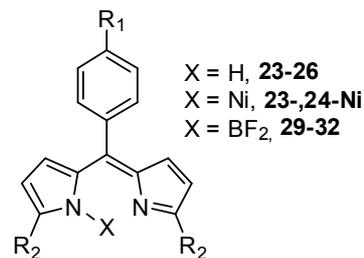


Рисунок 7. Структура дипирринового фрагмента в соединениях в таблице 5.

дипирринового остова лигандов и комплексов приведена на рисунке 7.

В катодной области для всех исследованных соединений зафиксированы первые обратимые потенциалы восстановления (первые для *мезо*-фенильных и вторые для *мезо*-4-нитрофенильных производных), на которые незначительно влияет нитро-группа, смещая их в катодную область на 30-70 мВ. Для нитро-производных наблюдается дополнительный обратимый процесс восстановления, смещенный в анодную область. По данным квантово-химических расчетов, во всех исследованных соединениях НСМО приходится на орбиталь, локализованную на дипиррометене, причем в случае нитро-соединений нитро-группа принимает участие в формировании двух орбиталей – НСМО и НСМО+1, которые являются комбинацией разрыхляющих орбиталей *n*-нитрофенильного фрагмента и фрагмента BODIPY. Если в составе молекулы два фрагмента дипиррина, как в комплексах с Ni²⁺ (**23-Ni**, **24-Ni**), то на кривой ЦВА присутствуют два обратимых пика восстановления.

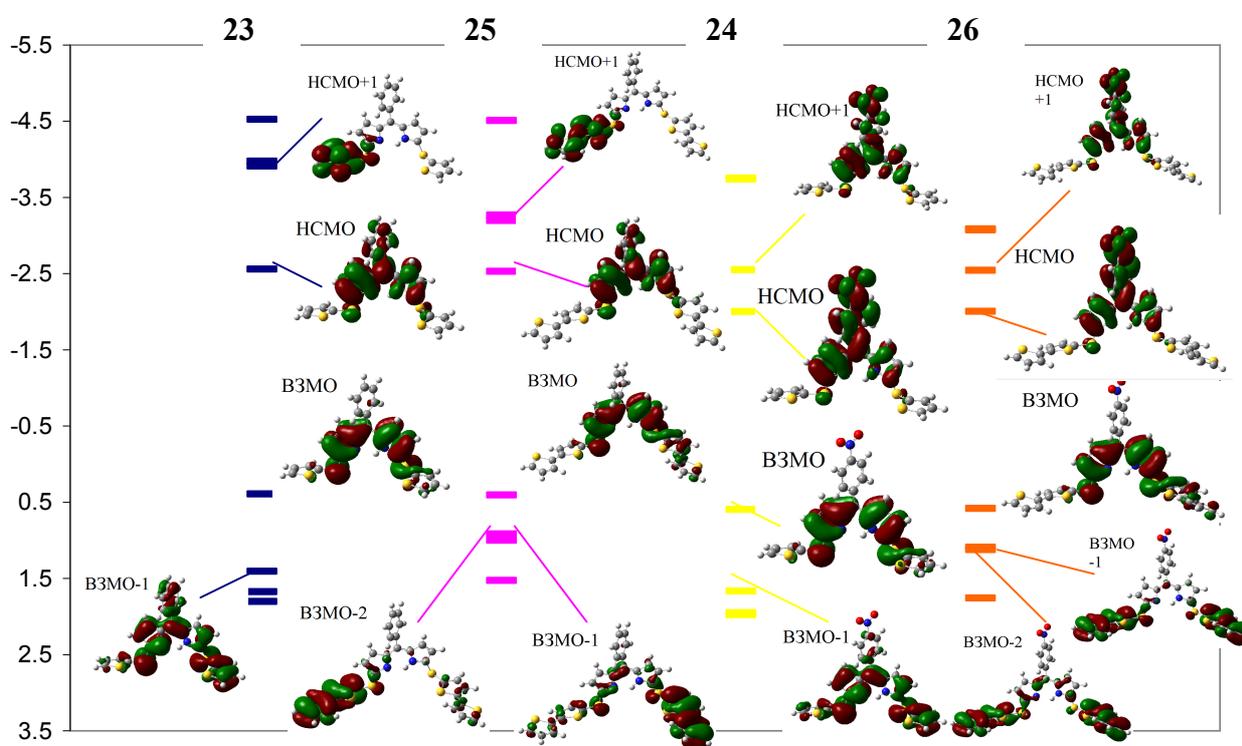


Рисунок 8. Орбитали и их энергии (В) дипиррометенов **23-26** по результатам расчета методом ВЗLYP/6-31+g(d) (приведены к условиям ДМФА отн. Ag|AgCl, по формуле $E_{\text{ДМФА}} = -(4.73 + E_{\text{вак, Хартри}} \times 27.1)$).

В анодной области первую полувольту окисления можно приписать дипиррометеновому фрагменту. Для *H*-дипирринов этот потенциал составляет 1.08-1.14 В. Для производных ряда дипиррометена **25-26** на кривых ЦВА присутствует также вторая полувольтна 1.45-1.55 В, отвечающая окислению фрагментов 2,2'-дитиофена. Окисление тиофенов лежит дальше в анодной области, и в эксперименте мы не наблюдали соответствующего процесса. Значения потенциалов ЦВА согласуются с данными квантово-химических расчетов (рисунок 8). Аналогично, для BODIPY первая полувольтна окисления 1.30-1.40 В также относится к

фрагменту бор-дипиррина. Окисление тиофенов мы наблюдали только для соединения **30**, что также согласуется с данными расчетов.

Процессов окисления с потенциалами 1.4-1.5 В мы не наблюдали на кривых ЦВА комплексов **23-Ni** и **24-Ni**, для которых, безотносительно длины тиофеновой цепочки, появляются волны около 0.8 и 1.08 В. Эти потенциалы могут относиться как к окислению никеля, так и к окислению дипиррометена. Имеющиеся данные не позволяют точно определить, какой из процессов реализуется.

Интересно отметить, что на потенциал окисления исследованных соединений нитро-группа практически не оказывает влияния. Это согласуется с результатами квантово-химических расчетов: нитро-группа вносит значительный вклад в орбитали НСМО и НСМО+1 соединений и ряда дипиррина **24** и **26** (рисунок 8), и BODIPY **30** и **32**, тогда как в состав ВЗМО и ВЗМО-1 орбитали нитро-группы не входят. Для дипирринов и BODIPY введение нитро-группы приводит к тому, что соединение окисляется легче (потенциал ниже на 40-60 мВ) (таблица 5), что, вероятно, связано с конформационными факторами.

Мы наблюдали также возрастание тока при повторных развертках в случае BODIPY **32**, что может быть связано с образованием проводящей пленки или с осаждением вещества на электроде. Дополнительным указанием на образование проводящей пленки является то, что при более медленной развертке число электронов, участвующих в этом процессе, увеличивается.

В электрохимических экспериментах не наблюдали перекрывания между отдельными тиофеновыми/дитиофеновыми

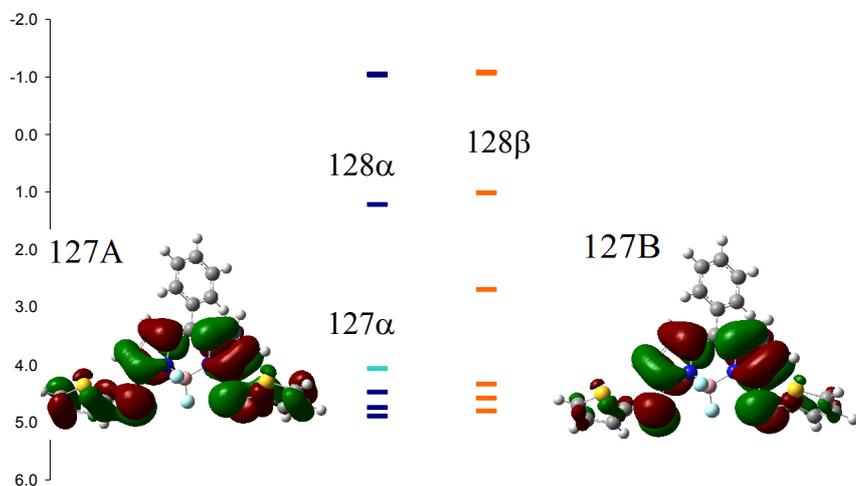


Рисунок 9. Орбитали α и β и их энергии катиона BODIPY 29^+ (В), $127\alpha, \beta$ – ВЗМО, $128\alpha, \beta$ – НСМО, рассчитаны методом UB3LYP/6-31g(d) (приведены к условиям ДМФА отн. Ag|AgCl, по формуле $E_{\text{ДМФА}} = -(4.73 + E_{\text{вак, Хартри}} \times 27.1)$). При окислении электрон снят с орбитали 127β .

группами, чему было бы свидетельством несколько равновесных потенциалов окисления. Это наблюдение согласуется также с данными РСА для тиофеновых производных (рисунок 6). Однако, в частично окисленной пленке возможно электронное взаимодействие между заместителями и ядрами BODIPY: согласно расчетам, ВЗМО катиона 29^+ (127α , рисунок 9) локализована и на BODIPY, и на

тиатиенильных заместителях. Вероятно, это обусловлено уменьшением угла между плоскостями бор-дипиррина и тиофена. Кроме того, при формировании пленки из неокисленных молекул BODIPY возможна аналогичная ориентация тиофенов и остова

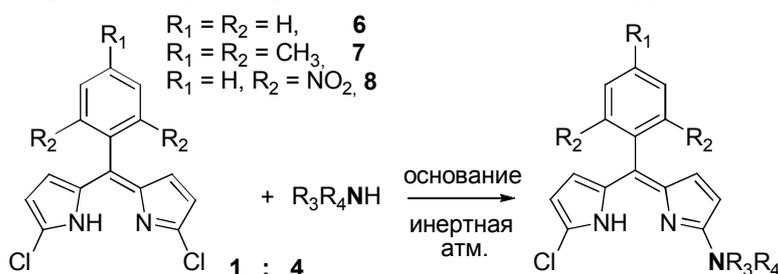
BODIPY, что может привести к их сопряжению. Дальнейшее исследование электрополимеризации и получение пленок могут прояснить этот вопрос.

5. Взаимодействие 1,9-дихлордипиррометенов с N-нуклеофилами. Свойства новых асимметричных лигандов

Как показали проведенные нами исследования, с *H*-дигалодипирринами нуклеофильное замещение с С- и О-нуклеофилами не проходит, а с S-нуклеофилами образуются симметричные дитиа-аддукты. Напротив, при взаимодействии с N-нуклеофилами селективно образуются продукты моно-замещения. Результаты представлены в таблице 6.

Реакцию замещения алифатическими аминами проводили при условиях, использованных для S-нуклеофилов: с четырехкратным избытком амина и триэтиламин (ТЭА) в ацетонитриле или ДМФА (соединения **38-48**). Проведение реакции в ДМФА позволило увеличить температуру синтеза, и следовательно, скорость его протекания.

Таблица 6. Продукты реакции нуклеофильного замещения дипирринов **6**, **7**, **8** с N-нуклеофилами.



Дипиррин	NR ₃ R ₄	R ₁	R ₂	Условия реакции: растворитель/основание	Выход, %
38	N(CH ₂ CH ₃) ₂	H	H	CH ₃ CN/ТЭА	88
39		NO ₂	H	CH ₃ CN/ТЭА	97
40	NHCH ₂ CH ₂ OH	H	H	CH ₃ CN/ТЭА	42
41		NO ₂	H	CH ₃ CN/ТЭА	92
42		H	H	ДМФА/ТЭА	>99
43	N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ OH	NO ₂	H	CH ₃ CN/ТЭА	>99
44		CH ₃	CH ₃	CH ₃ CN/ТЭА	85
45	NHCH ₂ Ph	H	H	ДМФА/ТЭА	25
46		NO ₂	H	CH ₃ CN/ТЭА	>99
47	NHCH ₂ (CH ₂ OH)	H	H	ДМФА/ТЭА	45
48	CH ₂ Ph	NO ₂	H	ДМФА/ТЭА	73
49	<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ NH	H	H	2-пропанол/пиридин	>99
50		NO ₂	H	2-пропанол/пиридин	>99
51	β-нафтил-NH	H	H	2-пропанол/пиридин	>99
52		NO ₂	H	2-пропанол/пиридин	>99

Замещение ароматическими аминами в вышеописанных условиях протекало не полностью, более того, в ДМФА происходило взаимодействие растворителя нуклеофилом с выделением

диметиламина. Мы проварьировали растворитель и основание для получения высоких выходов аддуктов с ароматическими аминами. Опыты показали, что замещение протекает количественно в системе *изо*-пропанол/пиридин. Для проведения препаративных реакций с ароматическими аминами мы использовали оптимизированные условия (соединения **49-52**).

Таким образом, нами был получен ряд *N*-замещенных 1-амино-9-хлордипиринов, оптимизированы условия реакции и показано, что замещение проходит селективно по одному из атомов хлора исходных 1,9-дихлордипиринов **6, 7, 8**.

Спектры поглощения синтезированных моно-аминодипиринов **38-52**, в отличие от симметричных производных (рисунки 2,3), содержат два максимума, что впервые наблюдали для соединений этого ряда (рисунок 10).

В литературе аналогичных данных для *H*-дипиррометенов или асимметричных BODIPY мы не встретили. Длинноволновая полоса, тем не менее, есть в спектрах всего ряда полученных amino-производных, в качестве иллюстрации на рисунке 10 приведены данные по поглощению *мезо*-фенилдипиринов. Для продуктов замещения алифатическими аминами основная полоса в спектре смещена гипсохромно по отношению к исходным дихлоридам в область 415-440 нм (соединения **38, 42**), в спектрах продуктов замещения ароматическими аминами эта полоса либо остается в области 440-450 нм, либо смещается на 5-10 нм батохромно (соединения **49, 51**).

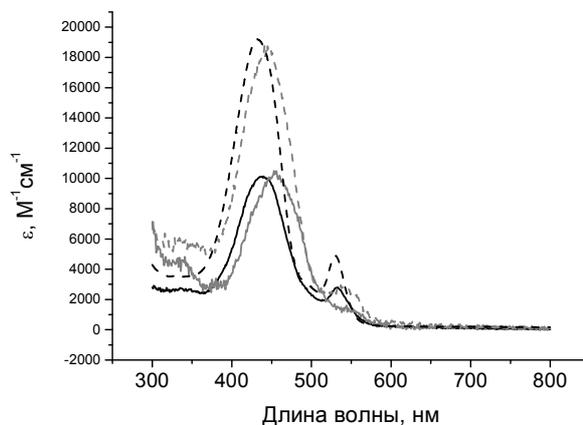


Рисунок 10. Спектры поглощения асимметрично замещенных лигандов **38** (черная линия), **42** (черная прерывистая линия), **49** (серая прерывистая линия), **51** (серая линия) в ацетонитриле.

Появление второй полосы, как мы выяснили, не связано с агрегацией молекул, так как отношение интенсивностей двух полос не изменяется в области концентраций от 10^{-4} до 10^{-6} М. При изучении растворов в средах с разной диэлектрической проницаемостью мы отметили, что отношение интенсивностей длинноволновой и основной полос изменяется при переходе от растворителя к растворителю. Мы также зафиксировали слабую флуоресценцию для свободных *мезо*-фенилзамещенных лигандов **23, 34, 36**, которая соответствует малоинтенсивной длинноволновой полосе поглощения.

В настоящей работе мы исследовали основные свойства (протонирование) асимметричных дипиррометенов. Например, в электронных спектрах поглощения при протонировании как симметричных, так и несимметричных *H*-дипиринов происходит батохромный сдвиг максимума и резкое увеличение коэффициента экстинкции, но только для моно-аминопроизводных проявляются значительные изменения в спектрах ЯМР ^1H . Если для 1,9-дихлордипиринов **6** и **8** и других симметричных производных пары протонов H(2,8) и H(3,7)

эквивалентны, то для асимметрично замещенных производных в спектре наблюдали четыре дублета пиррольных протонов с КССВ около 4.3 и 3.9 Гц (рисунок 11).

Два дублета протонов Н(7,8) в свободном лиганде **49** сближены, при протонировании дипиррина их сигналы смещаются в *слабое* поле, а КССВ увеличивается с 3.9 до 4.2 Гц. Паре протонов Н(2,3) отвечают дублеты с КССВ 4.7 Гц, при протонировании – 5.2 Гц. Дублеты протонов *n*-толуидинового заместителя сближаются и смещаются в *сильное* поле.

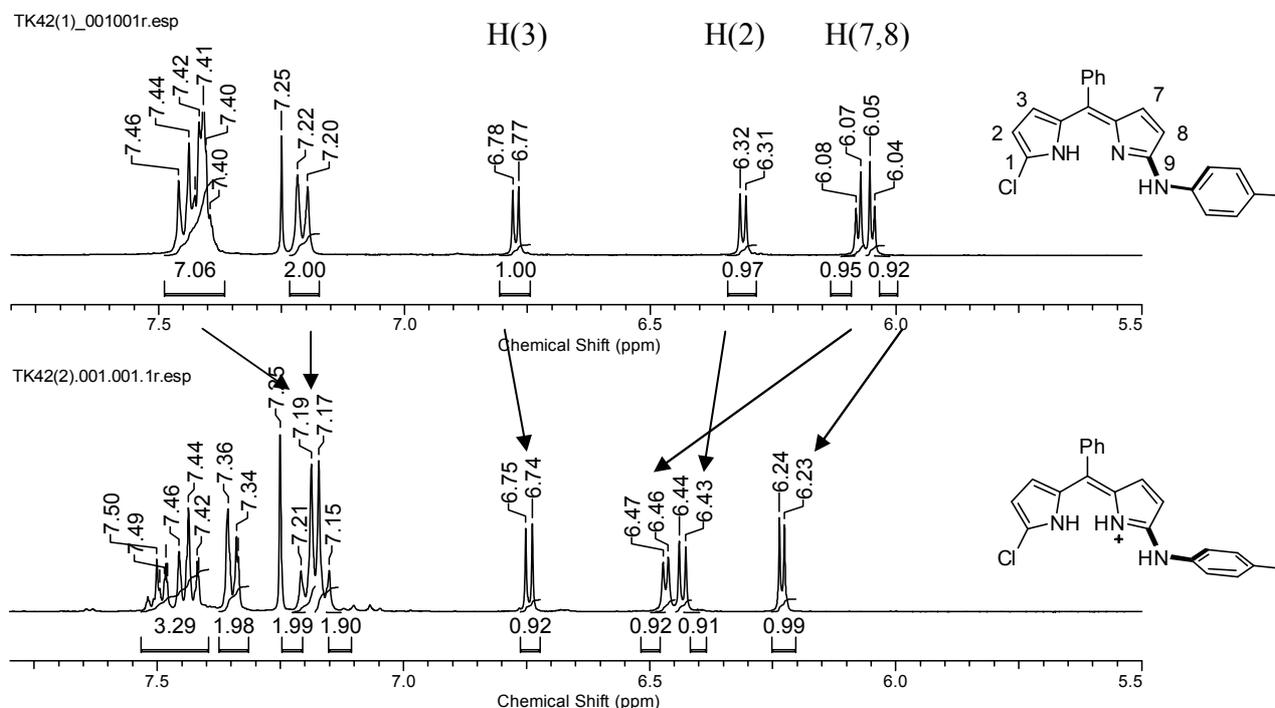


Рисунок 11. Фрагмент спектра ЯМР ¹H **49** (вверху) и его протонированной формы (внизу) в CDCl₃.

Для соединения **50**, в целом, при протонировании сигналы в спектре ЯМР ¹H изменяются аналогично. Квантово-химические расчеты геометрии таутомеров молекулы **49** и возможных таутомеров ее протонированной формы показали, что двугранный угол между плоскостями дипиррина и толильного фрагмента увеличивается с 30 до 50 град, что, вероятно, обуславливает усиление анизотропного влияния на протоны *n*-толильного заместителя, приводя к сдвигу соответствующих сигналов в сильное поле.

6. Причины различного хода реакции замещения с S- и N-нуклеофилами

Полученные данные свидетельствуют о принципиально разном ходе реакции дигалодипиррометенов с N- и S-нуклеофилами. Так, реакция с S-нуклеофилами приводит к селективному образованию ди-замещенного аддукта. При меньших же степенях превращения наблюдается статистическая смесь непрореагировавшего исходного вещества, монозамещенного и ди-замещенного аддуктов. В реакциях 1,9-дихлордипирринов с N-нуклеофилами единственным продуктом является моно-замещенный моно-хлордипиррин. Такое различие можно объяснить электронными эффектами.

Дипиррометены претерпевают таутомерию, она вырождена для симметричных молекул, но не всегда для асимметричных. В составе обоих таутомеров имеются как *пирроленовое* кольцо, так и *пиррольное*. В том таутомере, где есть имидоилхлоридный фрагмент, вероятно, и будет происходить реакция, причем нуклеофильная атака будет протекать в *пирроленовое* кольцо.

В случае асимметричного замещения (рисунок 12) неподеленная пара электронов атома серы, находящегося в III периоде периодической системы, не полностью втягивается в сопряженную ароматическую систему дипирринового ядра, при этом атом серы является акцептором электронов (+M эффект значительно меньше, чем -I эффект). Это приводит к тому, что в моно-замещенном продукте таутомерное равновесие незначительно смещено по сравнению со случаем с одинаковыми заместителями, и наблюдается дальнейшее

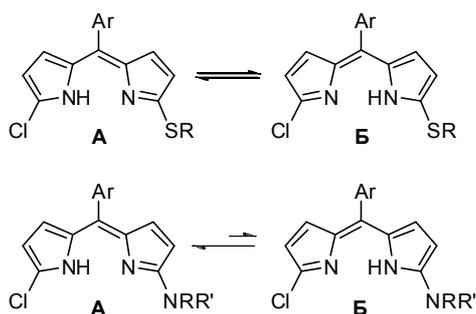


Рисунок 12. Таутомерные равновесия в асимметричных 1,9-замещенных дипирринах.

нуклеофильное замещение.

Атом азота, напротив, обладает гораздо более сильным +M эффектом, чем -I эффектом, поскольку находится в одном периоде с атомом углерода. Это приводит к тому, что атом азота стабилизирует ту таутомерную форму, где он находится рядом с *пирроленовым* кольцо, а именно форму А. Тогда оставшийся атом галогена становится связан с *пиррольным* кольцом, и, следовательно, нуклеофильное замещение оказывается невозможным.

Помимо этого, распределение отрицательного заряда в анионном σ -комплексе, предполагаемом при присоединении второго азотного нуклеофила таково, что стабилизация могла бы наблюдаться только в случае присоединения к таутомеру Б.

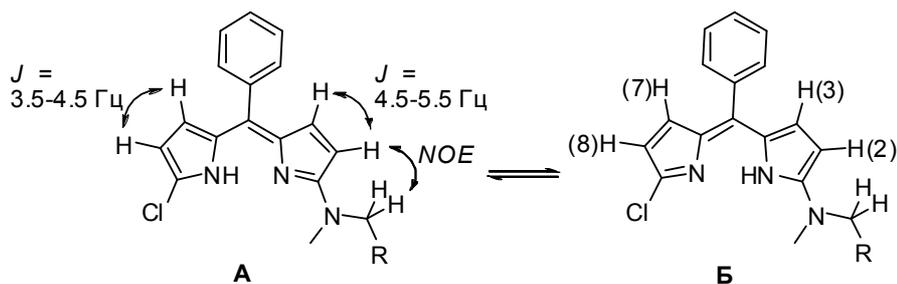


Рисунок 13. Таутомерное равновесие в молекуле асимметричного дипиррина **42** ($R = \text{CH}_2\text{OH}$).

Для экспериментального исследования таутомерного равновесия мы использовали двумерную ЯМР спектроскопию NOESY. Во всех исследованных моно-N-замещенных дипиррометенах наблюдались две пары дублетов дипиррометеновых протонов, с константами ~ 4 и ~ 5 Гц, которые мы относим, соответственно, к протонам *пиррольных* и *пирроленовых* колец. Оказалось, что протоны N-алкильного заместителя соединения **42** сближены с протонами *пирроленового* фрагмента (т.е. с протонами, КССВ которых с

больше) (рисунок 13). Это свидетельствует в пользу того, что преимущественно в растворе присутствует таутомер А.

Полученные экспериментально данные согласуются с теоретическими представлениями. Вероятно, причина моно-замещения атомов хлора аминами в 1 и 9 положениях дипиррометенов связана со снятием вырождения таутомерии и дезактивацией молекулы для второго замещения. Эти предположения, тем не менее, требуют дополнительного подтверждения.

7. Использование модифицированного дипиррина как основы каталитической системы для использования в наномембранном реакторе

Проблема отделения гомогенного катализатора после проведения каталитических реакций от реагентов и продуктов реакции для его повторного использования не потеряла своей актуальности. Одним из способов ее решения является использование наномембранных реакторов. Катализатор при этом должен обладать достаточным размером, чтобы задерживаться на «окне» реактора, которое состоит из мембран, имеющих поры определенного размера.

В данной работе мы использовали способность дипирринов к комплексообразованию для формирования октаэдрического комплекса кобальта(III), а введение в дипиррометен дополнительного центра координации – фрагмента трифенилфосфина – позволило применить эту частицу в качестве лиганда для родия(I). Так, мы спроектировали молекулу **54** (рисунок 14): 1) способную связывать ионы Rh(I) в активный каталитический комплекс, 2) имеющую достаточный, по данным моделирования с помощью методов молекулярной механики, размер для удерживания в виде комплекса на мембранах с размером пор 2 нм, 3) обладающую хромофорными свойствами для детектирования ее в фильтрате (на этапе тестирования мембраны).

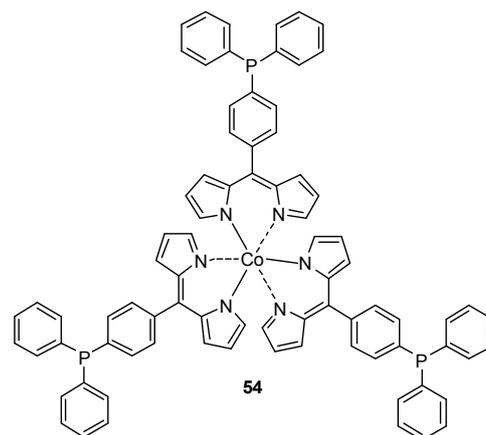


Рисунок 14. Структура *трис*-дипиррината Co(III) **54** - лиганда для каталитического комплекса с Rh(I).

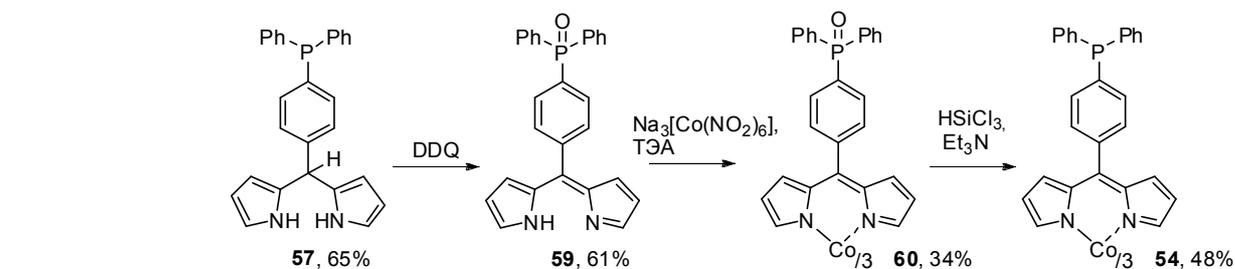


Рисунок 15. Схема синтеза модифицированного дипиррометена **59** и целевого *трис*-дипиррината кобальта **54**.

Для получения дипиррина в качестве основы лиганда гидроформилирования мы синтезировали 4-дифенилфосфинобензальдегид **55** по известной методике в три стадии из *n*-

бромбензальдегида. Затем альдегид **55** ввели в реакцию конденсации с пирролом в присутствии трифторуксусной кислоты, и выделили дипиррометан **57** с выходом 65% (рисунок 15). Окисление **57** DDQ (2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохиноном) привело к образованию 5-(4-дифенилфосфорилфенил)-дипиррометена **59**. Восстановление фосфиноксидной группы в фосфиновую для дальнейшего использования ее в качестве координационного центра для родия мы осуществили в готовом *трис*-дипирриновом комплексе **60**. Таким образом, был получен целевой продукт **54** с выходом 48%. Строение синтезированного октаэдрического комплекса **54** было подтверждено спектрами ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{31}P , масс-спектрами и ЭСП.

Каталитический комплекс на основе **54** получали *in situ* путем добавления к раствору лиганда раствора ацетилацетонатодикарбонил родия(I). Образование комплекса в смеси CDCl_3 - CD_3OD (1:1) подтверждено методом ЯМР на ядрах ^1H , ^{31}P .

Для установления возможности применения комплекса в качестве гомогенного катализатора в системе с мембраной с размером пор 2 нм мы оценили размер его частиц. Для этого использовали метод двумерной ЯМР спектроскопии DOSY. Гидродинамический радиус образовавшегося комплекса с родием оценивали через коэффициент самодиффузии D , измеренный в ДМСО- d_6 : $\log D -9.87$, $D 1.3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$. Для сравнения в идентичных условиях коэффициент самодиффузии ПЭГ-1000 составил $\log D -9.84$, $D 1.44 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$. Из литературы известно, что его гидродинамический радиус в метаноле, измеренный методом вискозиметрии, составляет примерно 0.92 нм. Замена метанола на ДМСО, с учетом теории, дает незначительную погрешность в измерении гидродинамического радиуса молекулы. Так, коэффициент самодиффузии ПЭГ-1000 в метаноле- d_4 в этих же условиях ($\log D -9.24$, $D 5.72 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$) согласуется с коэффициентом в ДМСО- d_6 по уравнению Стокса-Эйнштейна с точностью 15%. Следовательно, диаметр родиевого комплекса с лигандом **54** составляет 1.8 ± 0.3 нм.

Пробный опыт гидроформилирования окт-1-ена с использованием полученного *in situ* $[\text{Rh}(\text{CO})_3] \cdot \mathbf{54}$ показывает, что по конверсии, а также по соотношению продуктов *n*- и *изо*-строения предложенный катализатор не уступает ни свободным ионам Rh(I), ни комплексу родия с трифенилфосфином. Таким образом, было показано, что функционализированные дипиррометены могут служить основой для формирования родиевых комплексов гидроформилирования, которые благодаря своим размерам способны удерживаться на нанопористых мембранах с размерами пор 2 нм.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что 5-фенил- и 5-(4-нитрофенил)-1,9-дихлордипиррометены вступают в реакцию нуклеофильного замещения с рядом S-, N-нуклеофилов. При взаимодействии с тиолами реакция приводит к замещению обоих атомов галогенов с образованием 1,9-дитиапроизводных; в случае аминов происходит замещение одного атома хлора. Спирты в реакцию не вступают.
2. Найдены оптимальные условия реакции 1,9-дихлордипирринов с ароматическими и алифатическими аминами. Установлены причины селективного моно-замещения дихлордипиррометенов азотными нуклеофилами.
3. Синтезированы новые 1,9-дитиенил-2-тиа- и 1,9-ди-(2,2'-дитиен-5-илтиа)-дипиррометены, их никелевые и цинковые комплексы, а также *F*-BODIPY с этими заместителями. Найден эффективный путь к 3,5-ди-(тиенил-2-тиа)-замещенным *F*-BODIPY из дихлордипиррометенов.
4. Для ряда соединений, содержащих фрагменты тиофена, исследованы спектры поглощения и испускания а также электрохимические свойства методом ЦВА. Результаты электрохимических экспериментов качественно согласуются с квантово-химическими расчетами, которые предполагают, что ВЗМО и НСМО локализованы на ядре BODIPY.
5. Получены данные о структуре кристаллов 8 не известных ранее комплексов цинка и никеля с 1,9-дихлор-5-арилдипиррометенами, а также с новыми лигандами ряда дипиррометена. Показано, что наличие ароматических заместителей в положениях 1 и 9 существенно влияет на относительное расположение лигандов в комплексе.
6. На основе октаэдрического дипирринового комплекса кобальта (III) был получен объемный лиганд для проведения гомогенной реакции гидроформилирования на Rh(I), не уступающий по конверсии и выходу альдегида трифенилфосфину.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. **Leushina, E.**, Tikhomirova, K., Permyakova, A., Ilin, P., Terenina, M., Anisimov, A., Khoroshutin, A. *S_NAr nucleophilic substitution of 1,9-dihalodipyrrins by S- and N-nucleophiles. Synthesis of new dipyrins bearing pendant substituents // Dyes and Pigments.* – 2016. – V. 129. – P. 149-155.
2. **Леушина, Е.А.**, Горбунов, Д.Н., Чешков, Д.А., Кучинская, Т.С., Анисимов, А.В., Максимов, А.Л., Теренина, М.В., Хорошутин, А.В., Караханов, Э.А. Синтез фосфинсодержащих дипиррометеновых комплексов кобальта – перспективных лигандов для гомогенного катализа в наномембранных реакторах // Журнал органической химии. – 2016. – Т. 52. – Вып. 11. – С. 1631-1637.
3. **Леушина, Е.А.**, Хорошутин, А.В., Чураков, А.В., Анисимов, А.В. 1,9-Дизамещенные дипирины с дополнительными координирующими группами. XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии, Казань, Россия, 6-10 октября, 2014, с. 642.
4. Khoroshutin, A., **Leushina, E.**, Usoltsev, I., Moiseeva, A., Churakov, A., Anisimov, A. Nucleophilic substitution in dihalo-*H*-dipyrrins. Pendant substituents at 1,9-positions – 5-aryldipyrrins substituted with pendant redox active substituents. 6th EuCheMS Conference on Nitrogen Ligands, Beaune, France, 13-17 September, 2015, p. 182.
5. Хорошутин, А.В., **Леушина, Е.А.**, Усольцев, И.А., Ильин, П.А., Моисеева, А.А., Чураков, А.В., Анисимов, А.В. Взаимодействие 1,9-дихлордипиррометенов с нуклеофилами – путь к введению дополнительных функциональных групп. Международный конгресс по химии гетероциклических соединений «КОСТ-2015», Москва, Россия, 18-23 октября, 2015, О-80.
6. **Леушина, Е.А.**, Усольцев, И.А., Чураков, А.В., Моисеева, А.А., Анисимов, А.В., Хорошутин, А.В. Нуклеофильное замещение в 1,9-дихлордипиррометенах – новый путь к введению тиофенсодержащих заместителей в хромофорное ядро. Международный конгресс по химии гетероциклических соединений «КОСТ-2015», Москва, Россия, 18-23 октября, 2015, Y-57.
7. **Леушина, Е.А.**, Дурович, Е.А., Анисимов, А.В., Хорошутин, А.В. Влияние 1,9 заместителей на спектральные и кислотно-основные свойства дипиррометенов XII Международная конференция «Синтез и применение порфиринов и их аналогов» (ICPC-12), Иваново, Россия, 8-13 февраля, 2016, с. 137.
8. **Leushina, E.**, Kuchinskaya, T., Ilin, P. 5-Aryldipyrromethenes modified at 1,9-positions by means of S- and N-nucleophilic agents. XVIII Scientific Youth Conference «Problems and achievements of the modern chemistry», Odessa, Ukraine, May 17-20, 2016, p. 10.
9. Кучинская, Т.С., **Леушина, Е.А.**, Горбунов, Д.Н., Теренина, М.В., Хорошутин, А.В., Максимов, А.Л. Перспективные лиганды гидроформилирования на основе фосфинсодержащих дипиррометеновых комплексов кобальта для гомогенного катализа в наномембранных реакторах. V Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии», Звенигород, Россия, 18-20 октября, 2016. П-С-22.