



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 157 373** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 07 F 5/00, C 07 D 487/22**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 98123903/04, 29.12.1998

(24) Дата начала действия патента: 29.12.1998

(46) Дата публикации: 10.10.2000

(56) Ссылки: ЛОМОВА Т.Н., БЕРЕЗИН Б.Д. Успехи в синтезе комплексных соединений порфиринов с высокозарядными катионами p-, d- и f-металлов. - Координационная химия, 1993, т.19, N 3, с.171 - 184. ЛОМОВА Т.Н., МОЖЖУХИНА Е.Г. и др. Состояние и механизмы диссоциации смешанолигандных ацидопорфириновых комплексов металлов в сернокислых растворах. - Общая химия, т.59, вып.10, с.2317. WO 91/10667 A1, 25.07.1991. EP 0811626 A1, 10.12.1997.

(98) Адрес для переписки:
634021, г.Томск, пр. Академический 3, ИХН СО РАН, ФИО, Филимошкиной В.А.

(71) Заявитель:

Институт химии нефти СО РАН

(72) Изобретатель: Коботаева Н.С.,

Сироткина Е.Е., Сваровская Н.В., Седой В.С.

(73) Патентообладатель:

Институт химии нефти СО РАН

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА ИНДИЯ (III) АЦЕТАТА

(57)

Изобретение относится к способам получения перспективных продуктов, например, в качестве сенситизаторов органических полупроводников. Синтез тетрафенилпорфина индия (III) ацетата ведут в ледяной уксусной кислоте при температуре

кипения и перемешивании из эквимольных количеств тетрафенилпорфина и нанопорошка индия, полученного методом электрического взрыва проволоки в инертном газе. Технический результат - упрощение процесса и увеличение выхода основного продукта. 1 табл.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 157 373** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 07 F 5/00, C 07 D 487/22**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 98123903/04, 29.12.1998
(24) Effective date for property rights: 29.12.1998
(46) Date of publication: 10.10.2000
(98) Mail address:
634021, g.Tomsk, pr. Akademicheskij 3, IKhN
SO RAN, PIO, Filimoshkin V.A.

(71) Applicant:
Institut khimii nefi SO RAN
(72) Inventor: Kobotaeva N.S.,
Sirotkina E.E., Svarovskaja N.V., Sedoj V.S.
(73) Proprietor:
Institut khimii nefi SO RAN

(54) **METHOD OF PREPARING INDIUM (III) ACETATE TETRAPHENYLPORPHINE**

(57) Abstract:
FIELD: sensitizers of organic
semiconductors. SUBSTANCE: synthesis of
indium III acetate tetraphenylporphine is
carried out in glacial acid at boiling
temperature by stirring equimolar amounts of

tetraphenylporphine and nanopowder of indium
prepared by method of electric explosion of
wire in inert gas. EFFECT: simplified
process and increased yield of the main
product. 2 ex

RU 2 157 373 C2

RU 2 157 373 C2

Изобретение относится к способу получения тетрафенилпорфина индия (III) ацетата ($\text{TFPIInCH}_3\text{COO}$), аналог которого хлорфталоцианин хлориндия известен как сенсibilизатор органических полупроводников [Appl. phys. hell 46 (2), январь 1985 г., р. 196-197, M. Kato, Y. Nishioka, K. Kaifu, K. Kawamura, S. Ohno].

Известен способ, по которому октаэтилпорфин индия (III) гидроксида (OЭПInOH) получают из октаэтилпорфина (OЭП) индия (III) хлорида в среде диметилформамида (ДМФА) при нагревании до 180-190°C в течение 4-6 часов. Выход 80% [J.H. Fuhrhop and K.M. Smith.- In: Porphyrins and metalloporphyrins./ Ed. K.M. Smith Amsterdam etc.: Elsever, 1975, p. 797].

Недостатками этого метода является высокая температура, длительность процесса и низкий выход конечного продукта.

Известен также способ получения тетрафенилпорфина индия (III) хлорида (TFPIInCl) из тетрафенилпорфина (ТФП) и InCl_3 в феноле в течение 2-х часов [Ломова Т.Н., Березин Б.Д. Успехи в химии комплексных соединений порфиринов с высокозарядными катионами p-, d- и f-металлов. Координационная химия, 1993, Т. 19, N3, стр. 173].

По этому способу наряду с основным продуктом в больших количествах ($\approx 50\%$) образуется примесь тетрафенилхлорина индия (III) хлорида (TFXInCl), что затрудняет очистку основного продукта.

Задачей предлагаемого изобретения является разработка способа получения тетрафенилпорфина индия (III) ацетата ($\text{TFPIInCH}_3\text{COO}$), позволяющего снизить температуру, сократить время реакции и увеличить выход основного продукта.

Технический результат достигается тем, что синтез $\text{TFPIInCH}_3\text{COO}$ ведут в ледяной уксусной кислоте при $t = 118^\circ\text{C}$ в течение 10 мин при взаимодействии эквимольных количеств нанопорошка (НП) индия, полученного методом электрического взрыва в среде азота или аргона, с ТФП, причем НП индия предварительно диспергируют на ультразвуковом диспергаторе в среде ледяной уксусной кислоты в течение 1 минуты.

Способ подтверждается следующими примерами.

Пример 1. К 0,12 г (0,001 моль) нанопорошка индия с $S_{\text{уд}} = 4,5 \text{ м}^2/\text{г}$, полученного методом электрического взрыва проводника в атмосфере азота, добавляют 20 мл ледяной уксусной кислоты. Смесь перемешивают, используя ультразвуковой диспергатор, в течение 1 мин. Нагревают до $t = 118^\circ\text{C}$ и при постоянном перемешивании

добавляют 0,3 г (0,0005 моль) ТФП. Синтез ведут 10 мин до исчезновения полос поглощения ТФП в электронном спектре поглощения реакционной смеси.

Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, экстрагируют полученный продукт хлороформом. Очистку продукта реакции проводят хроматографированием растворов комплексов на Al_2O_3 , сушат при 50°C . Выход продукта 95%.

Пример 2. К 0,12 г (0,001 моль) нанопорошка индия с $S_{\text{уд}} = 2,0 \text{ м}^2/\text{г}$, полученного методом электрического взрыва проводника в атмосфере аргона, добавляют 20 мл ледяной уксусной кислоты. Смесь перемешивают, используя ультразвуковой диспергатор в течение 1 мин. Нагревают до $t = 119^\circ\text{C}$ и при постоянном перемешивании добавляют 0,3 г (0,0005 моль) ТФП. Синтез ведут 10 мин до исчезновения полос поглощения ТФП в электронном спектре поглощения реакционной смеси.

Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, экстрагируют полученный продукт хлороформом. Очистку комплексов проводят хроматографированием растворов комплексов на Al_2O_3 , сушат при 50°C . Выход продукта 95%.

Положение полос электронного спектра поглощения (ЭСП) $\text{TFPIInCH}_3\text{COO}$ (см. таблицу) находится в соответствии с положением полос электронного спектра поглощения ЭСП TFPIInCl [Ломова Т.Н., Березин Б.Д. Успехи в химии комплексных соединений порфиринов с высокозарядными катионами p-, d- и f-металлов. Координационная химия, 1993, т. 19, N 3, с. 178].

Спектр полученного $\text{TFPIInCH}_3\text{COO}$ идентичен по количеству и положению частот колебаний литературным данным для тетрафенилпорфинов металлов [Г.Н. Гуринович, А. Н. Севченко, К.Н. Соловьев. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений, Минск, 1968, стр. 80-113].

Предлагаемый способ позволяет сократить время реакции в 10-12 раз и повысить выход конечного продукта.

Формула изобретения:

Способ получения тетрафенилпорфина индия (III) ацетата, отличающийся тем, что нанопорошок индия, полученный методом электрического взрыва проволоки в инертном газе, диспергируют в ледяной уксусной кислоте, полученную смесь нагревают до температуры кипения уксусной кислоты и подвергают взаимодействию с эквимольным количеством тетрафенилпорфина при перемешивании.

Электронный спектр поглощения ТФПnCH₃COO

Положение полос поглощения, λ_{max} , nm						
Комплекс	Растворитель	I	II	III	IV	V
ТФПnCH ₃ COO	CH ₃ COOH	626,1	596	557	520 плечо	421
	CHCl ₃	630	599	560	520 плечо	423