

На правах рукописи

ПУШКАРЕВ

Виктор Евгеньевич

**МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ СЭНДВИЧЕВОГО ТИПА НА ОСНОВЕ
ФТАЛОЦИАНИНОВ И ИХ АНАЛОГОВ:
РАЗРАБОТКА СТРАТЕГИИ НАПРАВЛЕННОГО СИНТЕЗА,
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И
ПОИСК ОБЛАСТЕЙ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ**

02.00.03 — Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Черноголовка — 2014

Работа выполнена в лаборатории фталоцианинов и их аналогов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физиологически активных веществ Российской академии наук (ИФАВ РАН) и в лаборатории органического синтеза кафедры органической химии Химического факультета Московского Государственного Университета имени М.В. Ломоносова

Научный консультант:

Томилова Лариса Годвиговна,
доктор химических наук, проф., зав. лабораторией
фталоцианинов и их аналогов ИФАВ РАН

Официальные оппоненты:

Громов Сергей Пантелеймонович,
чл.-корр. РАН, доктор химических наук, проф., зав.
лабораторией синтеза и супрамолекулярной химии
фотоактивных соединений Центра фотохимии
Российской академии наук (ЦФ РАН)

Пономарев Гелий Васильевич,
доктор химических наук, проф., гл. науч. сотр.
Федерального государственного бюджетного
учреждения “Научно-исследовательский институт
биомедицинской химии им. В.Н. Ореховича”
Российской академии медицинских наук (ФГБУ
ИБМХ РАН)

Горбунова Юлия Германовна,
доктор химических наук, проф., зав. сектором
химии металлокомплексных супрамолекулярных
систем лаборатории координационной химии
щелочных и редких металлов Федерального
государственного бюджетного учреждения науки
Института общей и неорганической химии имени
Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ
РАН)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова” (ФГБОУ ВПО МИТХТ)

Защита диссертации состоится 22 апреля 2014 г. в 14 часов на заседании Диссертационного совета Д.002.102.01 при ИФАВ РАН по адресу 142432, Черноголовка, Московская область, Северный проезд, д. 1.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться на сайте и в библиотеке ИФАВ РАН.

Автореферат разослан ... марта 2014 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета
Д.002.102.01,
кандидат химических наук

С.В. Афанасьева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Формирование сэндвичевых комплексов двух- и трехпалубного строения на основе фталоцианинов и их аналогов характерно для ионов редкоземельных элементов (РЗЭ) и некоторых других металлов, удовлетворяющих необходимым требованиям (ковалентный радиус $\geq 1.35 \text{ \AA}$, валентность 3, 4; КЧ ≥ 8). Благодаря наличию выраженных внутримолекулярных π - π , f - π и f - f взаимодействий данные соединения проявляют характерные оптические, электрохромные, полупроводниковые, магнитные и нелинейно-оптические свойства, управление которыми классически осуществляется варьированием числа и природы тетрапиррольных макроциклов, периферийных заместителей и металла-комплексобразователя. Расширение круга данных объектов также возможно путем модификации при одновременном введении в их молекулы различных по природе лигандов (гетеролептические комплексы), а в случае трехпалубных производных – также и разных металлов (гетероядерные комплексы).

Отдельный интерес представляют сэндвичевые комплексы на основе лигандов с пониженной симметрией, в том числе содержащие функциональные группы. Они перспективны как в исследовательском плане для изучения особенностей формирования упорядоченных структур в тонком слое, процессов переноса заряда, нелинейно-оптических эффектов, так и в качестве *билдинг*-блоков для направленного конструирования молекулярных, супрамолекулярных и полимерных комплексов наноразмерного уровня. Разработки в этой области, в частности связанные с синтезом малоизученных соединений, характеризующихся ковалентным сочленением сэндвичевых фрагментов жесткой или гибкой мостиковой группой (спейсером), представляют одну из наиболее важных задач современной химии макрогетероциклов, открывая путь к созданию высокочувствительных элементов памяти, хемосенсоров, средств отображения информации, а также оптоэлектронных устройств широкого профиля. Однако исследования и, тем более, практическое применение большинства указанных, в особенности, сложных по составу соединений в значительной степени сдерживаются довольно слабой синтетической базой и, как следствие, низкой доступностью последних.

Таким образом, разработка высокоэффективных универсальных методов синтеза и всесторонние физико-химические исследования различных по строению сэндвичевых комплексов фталоцианинов и их аналогов имеют высокую актуальность как с фундаментальной точки зрения, так и для создания основ высокотехнологичных материалов.

Цель работы заключается в разработке подходов к получению ряда фталоцианинов, нафталоцианинов, тетрабензотриазпорфиринов, а также новых макрогетероциклов с расширенной системой сопряжения, и поиске универсальных методов селективного синтеза комплексов сэндвичевого строения на их основе, в том числе гетеролептических, гетероядерных, производных с пониженной симметрией, функционально замещенных, а также сочлененных спейсерами различной природы; исследовании структурных особенностей, физико-химических свойств, выявлении закономерностей типа «структура-свойство», оценке прикладного потенциала и поиске новых областей применения.

В соответствии с поставленной целью в работе последовательно решались следующие задачи:

- 1) оптимизация методов макроциклизации классических фталогенов (фтало- и нафталанитрилов различного строения) как основного подхода к получению новых замещенных фталоцианинов и их ближайших аналогов; адаптация

- отработанных методик для синтеза циклазианоцианина – нового макрогетероцикла, циклического тетрамера (3.2.2)циклазин-1,2-дикарбонитрила;
- 2) разработка селективных методов синтеза однопалубных и гомолептических двух- и трехпалубных комплексов РЗЭ на основе симметрично замещенных фтало- и нафталоцианиновых лигандов;
 - 3) разработка эффективных подходов к синтезу гетеролептических и гетероядерных двух- и трехпалубных комплексов РЗЭ на основе симметрично замещенных фтало- и нафталоцианиновых лигандов;
 - 4) применение и оптимизация разработанных методов для получения гомо- и гетеролептических сэндвичевых комплексов РЗЭ на основе фталоцианиновых лигандов с пониженной симметрией, в том числе функционально замещенных;
 - 5) использование имеющегося задела для синтеза сэндвичевых комплексов РЗЭ новых типов на основе лигандов фталоцианин-спейсер-фталоцианин, а также мезо-арилзамещенных лигандов тетрабензотриазпорфирина;
 - 6) достоверное определение структуры синтезируемых комплексов и всесторонние исследования их физико-химических свойств с привлечением широкого круга современных методов.
 - 7) поиск областей практического применения полученных соединений; определение круга наиболее перспективных производных.

Научное направление.

Решение поставленных в рамках работы задач привело к формированию нового научного направления: *поиск и развитие универсальной стратегии направленного синтеза комплексов сэндвичевого строения на основе фталоцианинов и их ближайших аналогов*. Разработки в рамках данного направления открывают возможность получения широкого спектра гомо-, гетеролептических и гетероядерных комплексов заданного строения, в том числе функционально замещенных, и последующего конструирования на их основе более сложных многопалубных комплексов наноразмерного уровня.

Научная новизна.

- Разработан и осуществлен селективный синтез ряда новых комплексов РЗЭ планарного и сэндвичевого строения на основе симметрично замещенных фтало- и нафталоцианиновых лигандов, в том числе гомо- и гетеролептических двух- и трехпалубных, а в случае трифталоцианинов – также и гетероядерных производных. Установлено влияние типа и соотношения исходных реагентов, а также температурного, концентрационного факторов и различных добавок на селективность процессов комплексообразования; показано преимущество проведения реакций на основе предварительно сформированных лигандов по сравнению с темплатным синтезом из соответствующих динитрилов.

- Впервые синтезированы и спектрально охарактеризованы гетеролептические двух- и трехпалубные фталоцианиновые комплексы РЗЭ, одновременно содержащие лиганды с донорными и акцепторными заместителями; впервые синтезирован трехпалубный комплекс, содержащий два различных металла и три разных фталоцианиновых лиганда.

- Оптимизированы методы синтеза исходных динитрилов, свободных лигандов, а также ряда планарных металлокомплексов; впервые получен циклазианоцианин (Сзс) – новый макрогетероцикл с расширенной π -системой сопряжения.

- С привлечением РСА установлена кристаллическая структура двух- и трехпалубных комплексов ряда РЗЭ с 2,3,9,10,16,17,23,24-октабутилфталоцианином; трехпалубный комплекс европия представляет первый пример структурно охарактеризованного трифталоцианина европия (III), а двухпалубный и трехпалубный

комплексы эрбия – первые примеры структурно охарактеризованных гомолептических сэндвичевых фталоцианинов этого элемента.

- Осуществлен синтез новых гомо- и гетеролептических сэндвичевых комплексов на основе фталоцианиновых лигандов с пониженной симметрией, содержащих функциональные гидроксигруппы фенольного и бензильного типов и используемых далее для получения ковалентно связанных сэндвичевых комплексов наноразмерного уровня (тип «*sandwich-clamshell*»).

- Осуществлен синтез первых сэндвичевых комплексов РЗЭ на основе фталоцианиновых *bis*-лигандов с жестким ароматическим спейсером, получивших наименование «*sandwich-planar*»; впервые получен двухпалубный комплекс с двумя аннелированными фрагментами свободного лиганда – перспективный *билдинг*-блок.

- Получены гомо-, гетеролептические и гетероядерные ди-, три-, тетра- и гексафталоцианины нового типа на основе *bis*-лигандов с гибким спейсером, получившие наименование «*sandwich-clamshell*». В их числе впервые синтезированы «*intracavity*» комплексы внедрения РЗЭ в полость мостикового *bis*-лиганда.

- Впервые осуществлен синтез тетрабензотриазпорфириновых комплексов сэндвичевого строения на примере *мезо*-фенил-замещенного лиганда ${}^{\text{Ph}}\text{TBTARH}_2$, в том числе гомолептических двухпалубных комплексов РЗЭ состава $({}^{\text{Ph}}\text{TBTAR})_2\text{Ln}$, а также гетеролептических производных на основе данного лиганда и фталоцианина $({}^{\text{Ph}}\text{TBTAR})\text{LnPc}$.

- Оптимизированы методы синтеза *мезо*-арилзамещенных комплексов ArTBTARM ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}$), в том числе с использованием энергии микроволнового излучения, отработаны условия их количественного демеаллирования с образованием свободных лигандов ArTBTARH_2 – *билдинг*-блоков для создания сложных структур различной архитектуры.

- Получены монокристаллы 27-(2-метилфенил)тетрабензотриазпорфирина цинка, а также двухпалубного комплекса *bis*(27-фенилтетрабензотриазпорфирината) европия $({}^{\text{Ph}}\text{TBTAR})_2\text{Eu}$ и методом РСА установлена их структура. Это первые примеры РСА молекул *мезо*-замещенных производных ТВТАР, а также ТВТАР сэндвичевой природы.

- Получены соединения планарного и сэндвичевого строения, обладающие интенсивным поглощением в ближней ИК-области (800÷2000 нм).

- Физико-химические исследования синтезированных комплексов проведены с привлечением широкого круга методов благодаря высокой растворимости, а также оптимизации условий эксперимента. Исследовано влияние природы растворителей, дезагрегирующих и восстанавливающих добавок на характер спектров ЯМР. Впервые осуществлено введение метки ${}^{13}\text{C}$ в α -пиррольные положения фталоцианинового макроцикла, что позволило провести однозначное отнесение сигналов в углеродных спектрах сэндвичевых фталоцианинов с привлечением методик DEPT-135, GATED и ${}^1\text{H}$ - ${}^{13}\text{C}$ COSY. Обнаружен феномен компенсации парамагнитного эффекта неспаренного электрона в π -радикалсодержащих нейтральных формах дифталоцианинов диспрозия. Полученные соединения также охарактеризованы данными ${}^1\text{H}$ - ${}^1\text{H}$ COSY ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии высокого разрешения MALDI-TOF/TOF. Анализ электронных спектров поглощения позволил выявить особенности, характерные для каждого типа структур, а также оценить влияние природы металлов и периферических заместителей на степень внутримолекулярного π - π взаимодействия между лигандами в сэндвичевых комплексах. Для ряда наноразмерных объектов проведены исследования с привлечением просвечивающей электронной микроскопии и спектроскопии динамического светорассеяния.

- С использованием методов циклической (ЦВА) и квадратноволновой (КВВА) вольтамперометрии впервые проведены комплексные исследования двухпалубных

гомо- и гетеролептических фталоцианинов и *мезо*-фенилтетрабензотриазпорфиринов РЗЭ сэндвичевого строения; установлено наличие обратимых редокс-процессов в интервале потенциалов от -1.70 до 1.75 В. Спектроэлектрохимические исследования комплексов свидетельствуют о наличии ярко выраженных электрохромных свойств.

- Проведено исследование ряда комплексов методом z-сканирования, показавшее наличие выраженных нелинейно-оптических свойств; обнаружено, что нарушение симметрии приводит к усилению нелинейных эффектов.

Практическая значимость.

- Разработана универсальная методология селективного получения фталоцианинов и их ближайших аналогов планарного и сэндвичевого строения, характеризующаяся экспрессностью реакций и высокими выходами целевых продуктов, что значительно повышает их доступность и открывает возможности синтеза комплексов заданного состава, в том числе гибридных соединений наноразмерного уровня.

- Разработанные методы синтеза как симметричных комплексов, так и производных с пониженной симметрией приводят к получению материалов, обладающих нелинейно-оптическими свойствами.

- Исследования спектральных и спектрально-электрохимических свойств сэндвичевых гомо-, гетеролептических и гетероядерных комплексов РЗЭ в широком интервале потенциалов показывают перспективность их использования в качестве электрохромных материалов. Кроме того, согласно данным просвечивающей электронной микроскопии для некоторых наноразмерных комплексов характерно образование упорядоченных монослоев, при этом редокс превращения с их участием характеризуются обратимыми изменениями в ЭСП, сопровождаясь изменениями окраски с высоким контрастом, что важно при создании электрохромных устройств.

- Для наноразмерных гетероядерных тетрафталоцианинов показано появление дополнительных редокс-переходов в анодной области по сравнению с классическими дифталоцианинами, что позволяет предложить их в качестве более емких материалов для хранения информации.

- Наличие интенсивного поглощения в ближней ИК-области ($800\div 2000$ нм), а также проявляемые нелинейно-оптические свойства третьего порядка* позволяют рассматривать полученные соединения в качестве перспективных материалов для ИК-меток, а также компонентов оптических ограничителей лазерного излучения.

- Дальнейшее изучение обнаруженного явления компенсации парамагнитного эффекта неспаренного электрона в π -радикалсодержащих нейтральных формах дифталоцианинов диспрозия будет способствовать развитию исследований их магнитных свойств и созданию новых материалов.

- Разработан и запатентован способ превращения метана в этилен и этан в процессе его окислительного превращения с использованием синтезированных фталоцианиновых комплексов в качестве высокоэффективных катализаторов. Кроме того, на основе ряда соединений и фотопроводящих полимеров получены композиции и создан прототип высокочувствительного детектора лазерного излучения на определенных длинах волн, материал находится на стадии патентования.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту.

1. Разработка селективных методов синтеза ряда планарных и сэндвичевых комплексов РЗЭ на основе симметрично замещенных фтало- и нафталоцианиновых лигандов.

* Исследования проведены по методу z-сканирования совместно с к.ф.-м.н. В.И. Красовским (ИОФ РАН)

2. Оптимизация методов синтеза исходных динитрилов, свободных лигандов, а также ряда планарных металлокомплексов; синтез циклазианоцианина.

3. Синтез гомо- и гетеролептических сэндвичевых комплексов РЗЭ на основе фталоцианиновых лигандов с пониженной симметрией.

4. Синтез новых сэндвичевых комплексов РЗЭ на основе лигандов типа фталоцианин-спейсер-фталоцианин, а также мезо-арилзамещенных лигандов тетрабензотриазпорфирина.

5. Структурные исследования ряда полученных комплексов методом РСА.

6. Физико-химические исследования с привлечением широкого круга современных методов: ЭСП в УФ, видимой и ближней ИК областях, спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии MALDI-TOF, в том числе высокого разрешения, просвечивающей электронной микроскопии, спектрометрии динамического светорассеяния.

7. Исследования электрохимических и спектрально-электрохимических свойств синтезированных соединений.

8. Изучение нелинейно-оптических свойств синтезированных соединений.

Публикации. Основное содержание работы изложено в виде 52 статей в журналах, рекомендуемых ВАК РФ, 61 тезиса докладов на конференциях, патента и монографии.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы были представлены в виде пленарных, секционных и стендовых докладов на Международных конференциях по химии порфиринов и фталоцианинов ICPP-3 (Новый Орлеан, США, 2004 г.), ICPP-4 (Рим, Италия, 2006 г.), ICPP-5 (Москва, 2008 г.), ICPP-6 (Санта Ана Пуэбло, Нью Мексико, США, 2010 г.), ICPP-7 (Чейджу, Корея, 2012 г.); IX, X и XI Международных конференциях по физической и координационной химии порфиринов и их аналогов ICPC-9 (Суздаль, 2003 г.), ICPC-10 (Иваново, 2009 г.), ICPC-11 (Одесса, 2011 г.); VI Школе-конференции молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений (Санкт-Петербург, 2005 г.); XII, XIII и XIV Национальных конференциях по росту кристаллов НКРК-2006 (Москва, 2006 г.), НКРК-2008 (Москва, 2008 г.) и НКРК-2010 (Москва, 2010 г.); 8-ой и 10-ой Всероссийских молодежных конференциях по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, 2006 г.; Санкт-Петербург, 2008 г.); XVIII и XIX Менделеевских съездах по общей и прикладной химии (Москва, 2007 г.; Волгоград, 2011 г.); 8-ой Российской конференции по физике полупроводников (Екатеринбург, 2007 г.); 4-ой Российской конференции с международным участием Кремний-2007 (Москва, 2007 г.); Международной конференции «Функциональные материалы» (Партенит, Украина, 2007 г.), 2-ой Международной конференции по исследованиям поверхностей, покрытий и наноструктурных материалов (Алвор, Португалия, 2007 г.); 6-ой Международной конференции по науке и технологии пористых полупроводников (Са Кома Мальорка, Испания, 2008 г.); 17-ой Международной конференции израильского общества качества (Иерусалим, Израиль, 2008 г.); 38-ой и 39-ой Международных конференциях по координационной химии ICSS38 (Иерусалим, Израиль, 2008 г.), ICSS39 (Аделаида, Австралия, 2010 г.); Научной конференции «Органическая химия для медицины» (Черноголовка, 2008 г.); VII Международной конференции по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе «Кремний-2010» (Нижний Новгород, 2010 г.); XXXIX Международной школе и конференции по физике полупроводников (Крыница-Здруй, Польша, 2010 г.); VII Международной конференции «Аморфные и кристаллические полупроводники» (Санкт-Петербург, 2010 г.); 25-ом семинаре МНТЦ-Корея (Сеул, Корея, 2011 г.).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 00-03-32658, 05-03-33202, 06-08-00624 – «Поиск и

исследование новых оптических материалов с нелинейным откликом», 08-03-00753 – «Направленный синтез наноразмерных комплексных соединений на основе фталоцианинов», 09-02-00698 – «Оптические и электрофизические свойства органических полупроводниковых структур на основе молекул фталоцианинов редкоземельных элементов», 12-03-00774 – «Исследование природы внутри- и межмолекулярных взаимодействий между макроциклами в полиядерных фталоцианиновых комплексах новых типов и оценка их влияния на селективность формирования структур наноразмерного уровня», 12-03-09329 – «Селективный синтез и исследование свойств новых комплексов фталоцианинов и их аналогов несимметричного строения», 12-03-31125 – «Поиск условий и синтетических методов для селективного формирования би- и полиядерных макроциклических комплексов на основе фталоцианиновых макроциклов», Международного научно-технического центра «Синтез, исследование и применение новых фталоцианиновых комплексов в качестве эффективных катализаторов превращения экологически вредных газообразных оксидов в полезные мономерные и полимерные материалы» (проект № 1526), Контракта о техническом сотрудничестве с Аньшанским научно-исследовательским институтом термоэнергии при Китайской стальной группе, программы фундаментальных исследований РАН «Направленный синтез веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе» и ОХНМ РАН «Разработка научных основ новых химических технологий с получением опытных партий веществ и материалов», а также Государственного контракта «Создание лазерных материалов с уникальными характеристиками» в рамках программы «Создание основ квантовых и нелинейно-волновых технологий», программы ОХНМ №1 «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов» и программы Президиума РАН «Развитие методологии органического синтеза и создание соединений с ценными прикладными свойствами», гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых «Создание новых материалов для электрохромных устройств с поглощением в видимом и ближнем ИК диапазоне на основе полиядерных фталоцианиновых комплексов спейсерного и сэндвичевого типов» (МК-6590.2013.3).

Личный вклад автора состоит в постановке проблемы, формулировке целей и задач исследования, определении путей и методов их достижения; планировании и проведении экспериментов по синтезу целевых соединений; интерпретации и обобщении полученных результатов и имеющихся литературных данных; проведении физико-химических исследований синтезированных соединений и обработке данных; подготовке статей к печати и апробации результатов исследования.

Автор выражает благодарность к.х.н., с.н.с. Е.В. Шулишовой (ИОХ РАН) и к.х.н., с.н.с. Н.Е. Борисовой (Химический факультет МГУ) за помощь в регистрации спектров ЯМР, к.х.н., н.с. О.А. Малошицкой (Химический факультет МГУ) за помощь в регистрации масс-спектров MALDI-TOF, к.х.н., с.н.с. В.Б. Рыбакову (Химический факультет МГУ) и к.х.н., с.н.с. [З.А. Стариковой] (ИНЭОС РАН) за помощь в проведении рентгеноструктурных исследований, к.ф.-м.н., н.с. А.В. Рябовой (ИОФ РАН) за помощь в проведении экспериментов по динамическому светорассеянию, к.ф.-м.н., с.н.с. В.И. Красовскому (ИОФ РАН) за помощь в проведении нелинейно-оптических исследований, к.х.н., доц. В.М. Сенявину (Химический факультет МГУ) и к.х.н., н.с. Н.В. Пашковой (ГНЦ «Гиредмет») за помощь в регистрации спектров поглощения в ближней ИК области для некоторых из исследованных комплексов, Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН (www.jscc.ru) за предоставленные вычислительные ресурсы для проведения квантово-химических расчетов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Сэндвичевые комплексы на основе симметричных фтало- и нафталоцианиновых лигандов

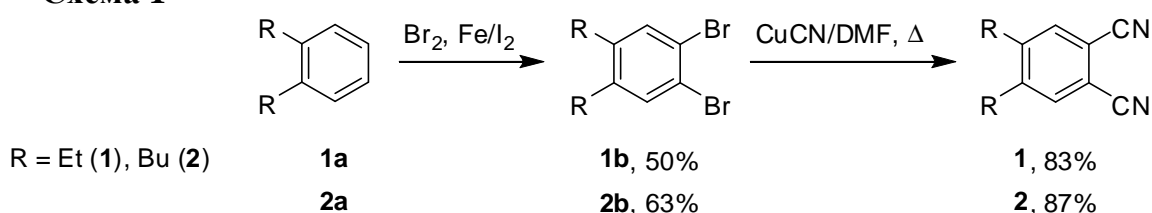
1.1. Основные подходы к синтезу однопалубных макроциклических предшественников

1.1.1. Фталоцианины

В качестве основных предшественников фталоцианинов симметричного строения использовали 4,5-диэтил- (**1**) и 4,5-дибутилфталодинитрилы (**2**). Данный выбор, прежде всего, обусловлен тем, что введение алкильных заместителей в молекулы фталоцианинов приводит к увеличению их растворимости на несколько порядков по сравнению с незамещенными аналогами. Кроме того, фталоцианиновые лиганды на основе фталодинитрилов **1** и **2** обладают симметричным строением, исключая их существование в виде смеси структурных изомеров, что существенно упрощает анализ и интерпретацию спектров ЯМР, а также позволяет получать монокристаллы, пригодные для исследования их методом РСА.

Фталодинитрилы **1** и **2** синтезировали по схеме 1, исходя из коммерчески доступного 1,2-диэтилбензола (**1a**) и 1,2-дибутилбензола (**2b**), полученного реакцией кросс-сочетания *o*-дихлорбензола с двумя эквивалентами *n*-бутилмагнийбромида в присутствии дихлорида [1,3-бис(дифенилфосфино)пропан]никеля(II) в качестве катализатора.

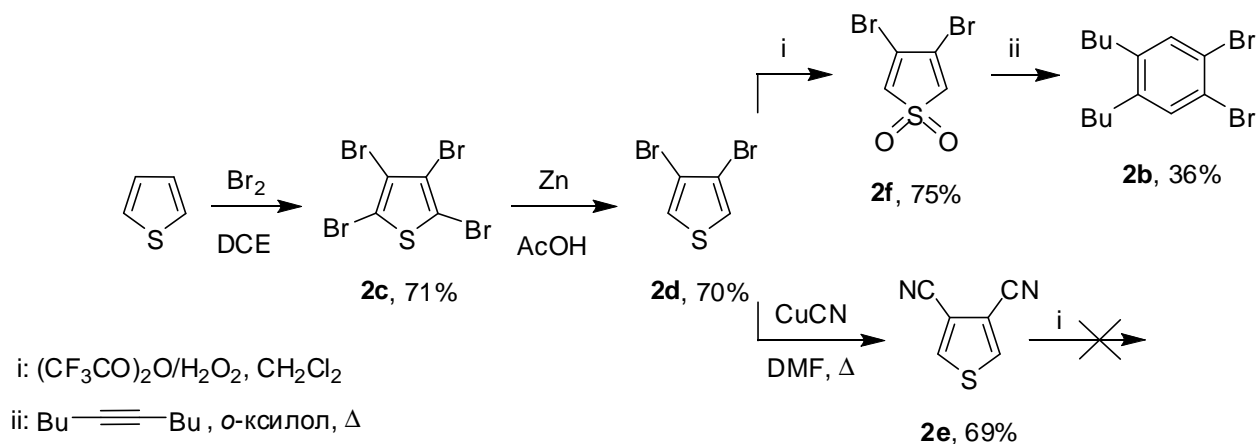
Схема 1



Бромированием диалкилбензолов **1a** и **2a** в CH_2Cl_2 в присутствии каталитических количеств порошка железа и иода были получены соединения **1b** и **2b** с выходами 50 и 63% соответственно. Взаимодействие полученных дибромидов с CuCN по описанным методикам (мольное соотношение 1:3) приводит к динитрилам **1** и **2** с выходами 50–60%; увеличение же количества CuCN до соотношения 1:5 и проведение реакции в абсолютном ДМФА повышает выходы **1** и **2** до 83 и 87% (схема 1).

На примере динитрила **2** нами также был предложен и опробован альтернативный способ синтеза 4,5-диалкилфталодинитрилов через производные тиофена (схема 2). Соединения **2c–e** получали по модифицированным литературным методикам с выходами ~70%. Далее дибромид **2d** и динитрил **2e** вводили в реакцию с перкислотами. При этом оказалось, что окисление **2d** эффективно протекает под действием трифторнадуксусной кислоты (выход тиофендиоксида **2f** составляет 75%), а окисление динитрила **2e** не происходит. Последующее [4+2]-циклоприсоединение тиофендиоксида **2f** и децина-5, сопровождающееся экструзией SO_2 , приводит с выходом 36% к дибромиду **2b**, который затем превращали в целевой динитрил **2** по схеме 1.

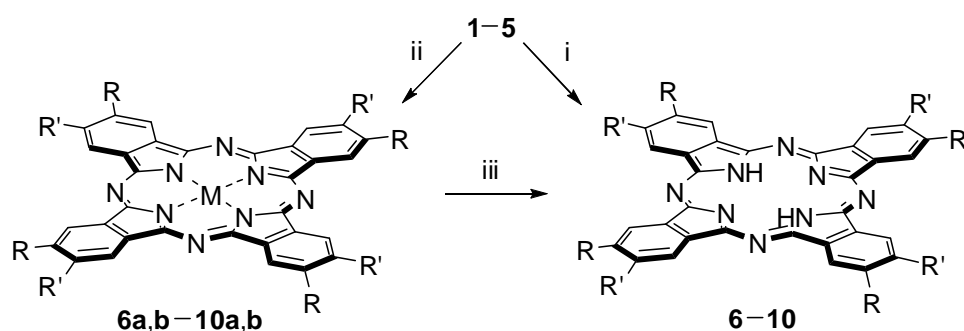
Схема 2



Таким образом, нами показана принципиальная возможность получения 4,5-диалкилзамещенных фталодинитрилов на основе 3,4-дибромтиофена. Несмотря на невысокий выход дибромиды на последней стадии, дальнейшая разработка этого метода представляется перспективной благодаря доступности исходных реагентов, простоте проведения реакций и универсальности стадии циклоприсоединения. Для получения фталоцианинов и их металлокомплексов в работе также использованы коммерчески доступные незамещенный фталодинитрил (3) и 4,5-дихлорфталодинитрил (4), а также синтезированный по стандартной методике 4-*tert*-бутилфталодинитрил (5).

В синтезе фталоцианиновых комплексов лантанидов, наряду с динитрилами 1–5, использовались свободные лиганды 6–10. Показано, что их применение в качестве исходных соединений в большинстве случаев позволяет существенно увеличить выходы целевых металлокомплексов, упростить их очистку и сократить время проведения реакции. Согласно литературным данным фталоцианины 6 и 7 могут быть получены с выходами 21 и 38% соответственно путем кипячения 5,6-диэтилдиминоизоиндолина в *N,N*-диметиламиноэтаноле или фталодинитрила 2 в *n*-пентаноле в присутствии металлического натрия. Нами показано, что кипячение растворов нитрилов 1 и 2 в *изо*-амиловом спирте в присутствии метилата лития позволяет получать фталоцианины 6 и 7 с выходами 62–64% (схема 3).

Схема 3



$\text{R} = \text{R}' = \text{Et}$ (6), Bu (7), Cl (8), H (9); $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \textit{tert}\text{-Bu}$ (10)

$\text{M} = \text{Mg}$ (a), Zn (b)

i: 50–64%

ii+iii: 80–90%

i: MeOLi , *изо*- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$, 130°C , 5–6 ч

ii: $\text{Mg}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) или $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b), MeOLi , *изо*- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$, 130°C , 3 ч

iii: 1. H_2SO_4 (конц.), 20°C , 1 мин; 2. H_2O (лед) (a);

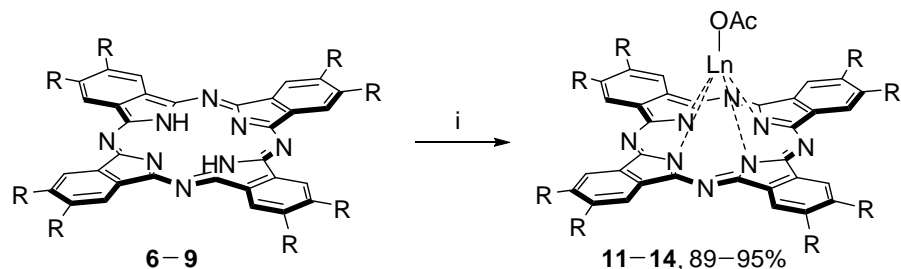
$\text{Py}-\text{HCl}$, Py , 120°C , 3 ч (b)

Введение в данную реакцию ацетатов магния или цинка с последующим количественным деметаллированием образующихся комплексов 6a,b и 7a,b в

присутствии серной кислоты или гидрохлорида пиридиния соответственно, приводит к увеличению выходов соединений **6** и **7** до 80–85%. Такой подход оказался оптимальным и для синтеза известных фталоцианинов **8–10**, выходы которых при его использовании достигают 90%.

Синтез новых монофталоцианинов лантанидов **11–13** весьма успешным оказалось проводить путем кипячения стехиометрических количеств соединений **6–8** и соответствующих ацетатов лантанидов в 1,2-дихлорбензоле (DCB) в присутствии 1,8-диазабисцикло[5.4.0]ундец-7-ена (DBU) в течение 3–4 ч в атмосфере аргона (схема 4).

Схема 4



R = Et (**11**), Bu (**12**): Ln = Lu (**a**), Er (**b**), Eu (**c**);

R = Cl (**13**), H (**14**): Ln = Lu (**a**), Eu (**b**)

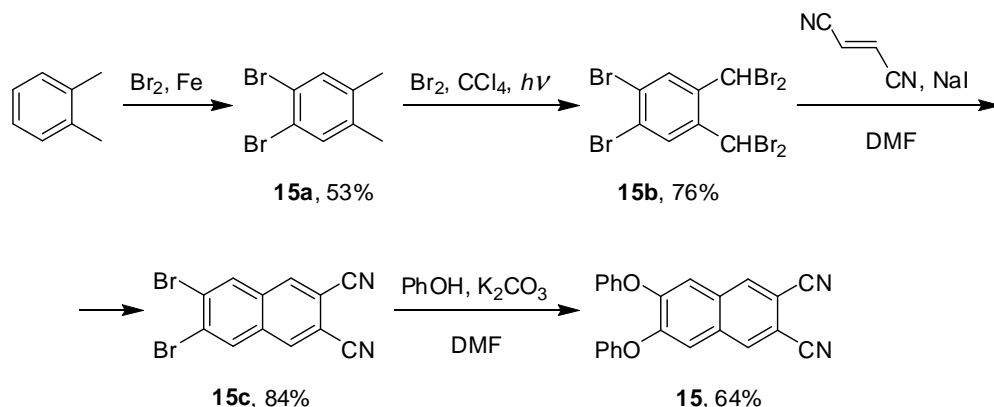
i: Ln(OAc)₃, DBU, DCB, 180°C, 3-4 ч

Роль DBU в данной реакции состоит в формировании дианиона фталоцианина Pc^{2-} , реагирующего с ацетатом лантанида. В таких условиях монофталоцианины Lu, Er и Eu получают с выходами 89–95%, которые практически не зависят от природы лантанида. Следует отметить, что в этих условиях не образуется даже малых количеств комплексов сэндвичеобразного строения, что позволяет считать данный способ селективным для получения монофталоцианининов РЗЭ. Синтез этим методом описанных ранее фталоцианинов **14a,b** является также наиболее эффективным, и он был осуществлен нами для дальнейшего использования этих соединений в реакциях получения новых гетеролептических сэндвичеобразных комплексов (схемы 13,14,16).

1.1.2. Нафталоцианины

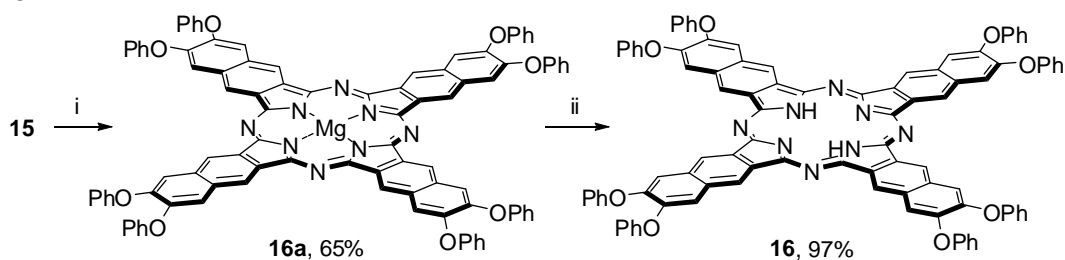
Нафталоцианиновые комплексы представляют интерес в связи с наличием расширенной относительно фталоцианинов системы π -электронного сопряжения, что приводит к появлению у них практически значимых свойств. С целью изучения влияния подобных структурных изменений на физико-химические характеристики нами синтезирован ряд новых симметрично замещенных нафталоцианиновых комплексов РЗЭ, исходя из впервые полученного 6,7-дифенокси-2,3-нафталодинитрила **15**. Синтез данного соединения с хорошим суммарным выходом был осуществлен по схеме 5.

Схема 5



Нафталоцианин **16** был получен по схеме 6 с суммарным выходом 63%. Данный метод аналогичен использованному ранее для фталоцианинов **6–10** (схема 3), однако для синтеза магниевого комплекса **16a** оптимальным оказалось проведение реакции при более высокой температуре (*n*-октанол). Деметаллирование соединения **16a**, как и в случае комплексов **6a–10a**, протекает в кислой среде и дает целевой нафталоцианин **16**.

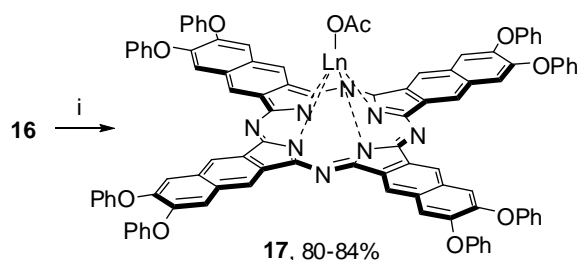
Схема 6



i: $\text{Mg}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MeOLi , $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$, 190°C , 3 ч

ii: 1. H_2SO_4 (конц.), 20°C , 1 мин; 2. H_2O (лед)

Схема 7



$\text{Ln} = \text{Lu}$ (a), Er (b), Eu (c)

i: $\text{Ln}(\text{OAc})_3$, DBU, DCB, 180°C , 1 ч

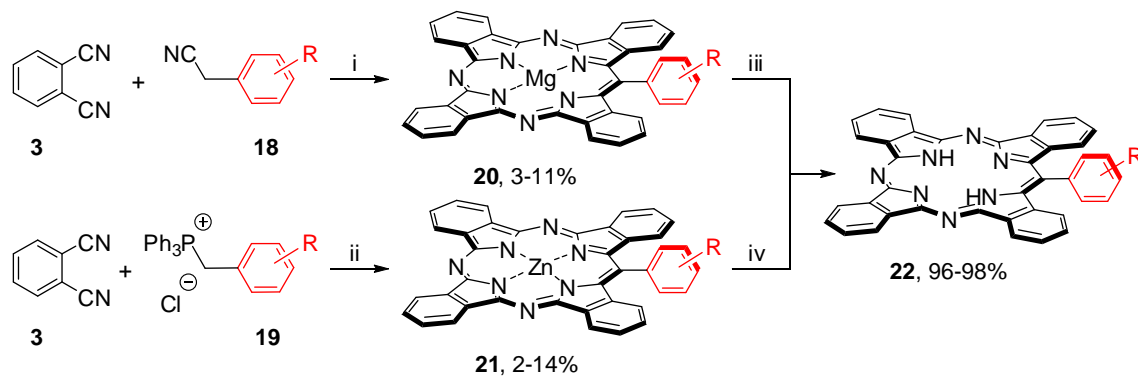
Металлирование лиганда **16** ацетатами РЗЭ (схема 7) протекает в условиях синтеза монофталоцианинов **11–14** (схема 4) при меньшем времени реакции (1 ч), приводя с высокими выходами к новым нафталоцианиновым комплексам **17a–c**.


1.1.3. Тетрабензотриазпорфирины

Тетрабензотриазпорфирины (ТВТАР) являются ближайшими структурными аналогами фталоцианинов, в которых один из *мезо*-атомов азота заменен на углеводородный фрагмент. Возникающее при этом искажение симметрии приводит к перераспределению электронной плотности в молекуле и, как следствие, усилению ряда полезных свойств, в частности, люминесцентных и нелинейно-оптических. Кроме того, наличие метинового мостика в *мезо*-положении создает дополнительные возможности для функционализации соединениями ТВТАР различных молекул и поверхностей. Наконец, введение *мезо*-заместителей приводит к улучшению растворимости и способствует управлению процессами ассоциации, что важно при формировании упорядоченных монослоев Лэнгмюра-Блоджетт, стабильных мезофаз и устойчивых монокристаллов. Однако, литературные данные о производных ТВТАР немногочисленны, что связано как с ограниченным числом методов их синтеза, так и с трудностью разделения продуктов вследствие одновременного образования до пяти близких по структуре соединений.

В рамках данной работы разработано два метода синтеза *мезо*-арилзамещенных производных ArTBTAPM ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}$), которые заключаются в темплатной сборке с участием металлических магния или цинка, фталодинитрила **3** и соответствующих арилацетонитрилов **18** или четвертичных солей трифенилфосфония **19** (схема 8).

Схема 8



R = H (a), 2-Me (b), 3-Me (c), 4-Me (d), 4-MeO (e),  (1-нафтил) (f)

i: Mg, 240-300°C iii: 1. H₂SO₄ (конц.), 20°C, 1 мин; 2. H₂O (лед)

ii: Zn, 200-300°C iv: Py-HCl, Py, 120°C, 3 ч

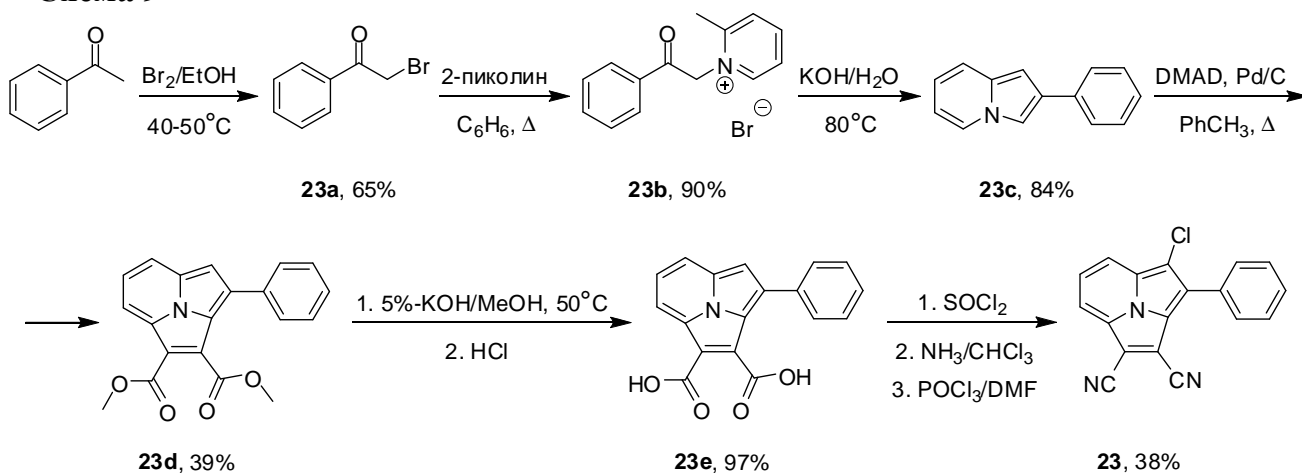
Основными преимуществами разработанных подходов являются высокая доступность и устойчивость исходных реагентов (литературные методики, как правило, предполагают работу с металлоорганическими прекурсорами), простота проведения реакций, а также высокая селективность образования продуктов **20** и **21**, что позволило существенно упростить их выделение и очистку. Средние выходы при этом составляют от 10 до 14% – максимальные значения для комплексов данного типа. Выходы порядка 3%, характерные для метоксизамещенных производных **20e** и **21e**, также представляют интерес, так как получить их другими методами не удастся.

Свободные лиганды $ArTVTARH_2$ **22** образуются (схема 8) путем количественного деметаллирования **20** и **21** согласно разработанным для фтало- и нафталоцианинов методикам (схемы 3,6), что демонстрирует их универсальность.

1.1.4. Циклазианоцианин – новый макроциклический лиганд, перспективный предшественник сэндвичевых комплексов

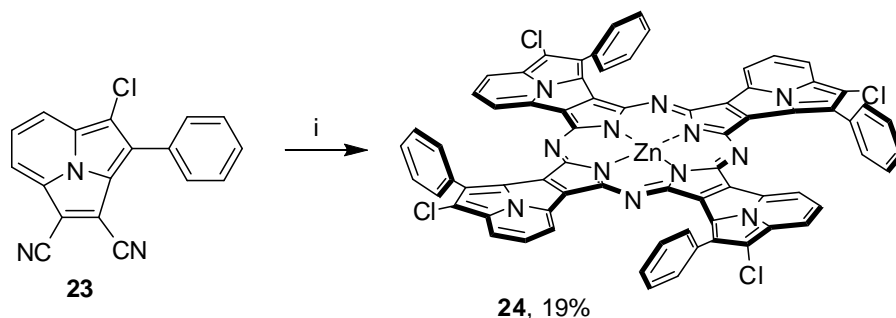
Для синтеза нового аннелированного порфиразинового макроцикла, названного нами циклазианоцианином, был впервые синтезирован динитрил 3-фенил-4-хлор(3.2.2)циклазин-1,2-дикарбоновой кислоты **23** (Схема 9). В ходе отработки условий получения **23** впервые показана возможность хлорирования исследуемых производных (3.2.2)циклазин-1,2-дикарбоновой кислоты по положению 4 при действии хлористого тионила, способствующая дальнейшей функционализации этих соединений.

Схема 9



Циклизация нитрила **23** с образованием соответствующего (3.2.2)циклазиноцианина **24** протекает в условиях, близких к условиям сборки нафталоцианинов (Схема 10), при этом получение основания происходит *in situ* при растворении металлического лития в среде *n*-октанола.

Схема 10



i: Zn(OAc)₂, C₈H₁₇OLi, *n*-C₈H₁₇OH, 130°C

Полученный комплекс **24**, несмотря на наличие некомпланарных заместителей, характеризуется умеренной растворимостью и проявляет склонность к агрегации, хорошо заметной при сравнении его ЭСП в различных растворителях (Рис. 1а).

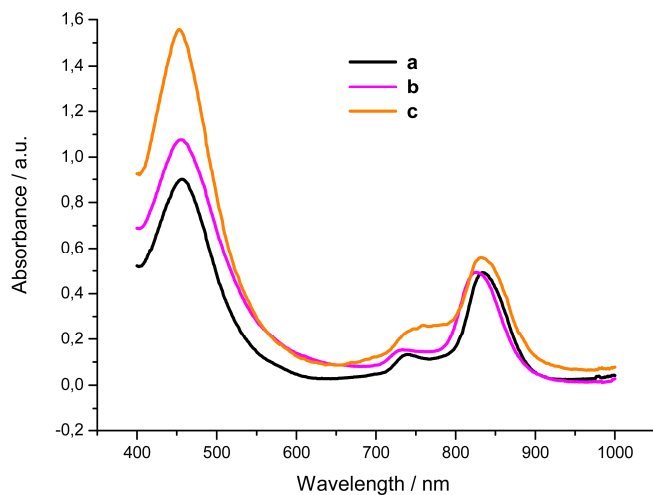


Рис. 1а. ЭСП комплекса **24** в пиридине (а), DMF (b) и CHCl₃ (с).

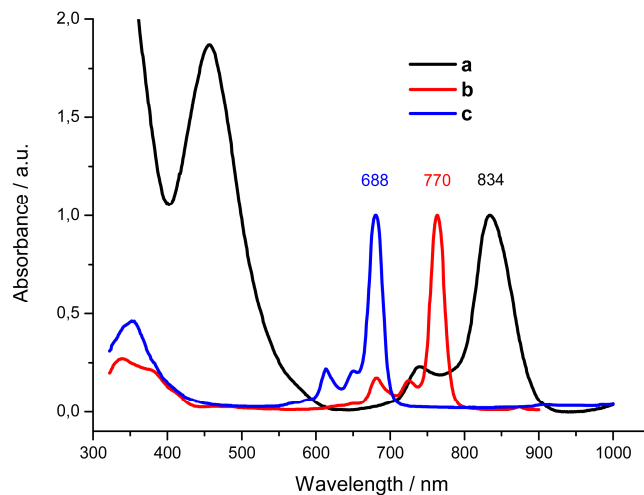


Рис. 1б. ЭСП циклазиноцианина **24** (а), нафталоцианина **16а** (b) и фталоцианина **7b** (с) в пиридине.

Дальнейшее развитие исследований циклазиноцианинов представляется крайне перспективным, так как у них обнаружено интенсивное поглощение в ближнем ИК диапазоне: Q полоса в ЭСП комплекса **24** (рис. 1b) bathochromно смещена на 140–160 нм по сравнению с фталоцианиновыми аналогами и на 60–70 нм по сравнению с соответствующими нафталоцианинами.

1.2. Гомолептические двухпалубные комплексы

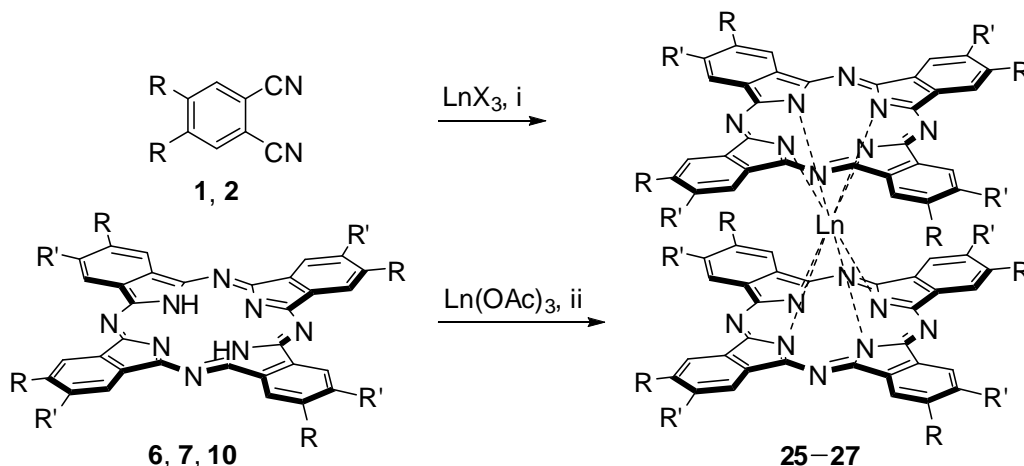
1.2.1. Комплексы фталоцианинов

Среди фталоцианиновых комплексов РЗЭ дифталоцианины исследованы достаточно широко. Однако, несмотря на существенное количество работ, посвященных изучению их свойств и возможности практического применения, использование этих соединений ограничено отсутствием удобных синтетических подходов. На примере новых

симметрично замещенных комплексов **25a–c** и **26a–c** нами разработаны методы селективного получения дифталоцианинов РЗЭ с высокими выходами.

Синтез дифталоцианинов **25** и **26** первоначально осуществляли исходя из соответствующих фталодинитрилов **1** и **2** (схема 11, способы А–С). Так, способ А заключается в кипячении стехиометрической смеси фталодинитрилов **1** или **2** и соответствующих ацетатов или ацетилацетонатов РЗЭ в *изо*-амиловом спирте в присутствии DBU в атмосфере аргона в течение 15–20 ч. Выходы комплексов **25a,c** и **26a,c** при использовании ацетатов РЗЭ варьируются от 6 до 26% в зависимости от ионного радиуса лантанида и максимальны для комплексов европия **25c** и **26c**. Введение в реакцию ацетилацетонатов РЗЭ вместо ацетатов приводит к увеличению выходов дифталоцианинов на 10–25%.

Схема 11



R = R' = Et (**25**), Bu (**26**); Ln = Lu (**a**), Er (**b**), Eu (**c**);

R = H, R' = *трет*-Bu, Ln = Lu (**27**);

X = OAc, асac.

i: *изо*-C₅H₁₁OH, DBU, 130°C, 15–20 ч (A);

250–290°C, 2–8 ч (B);

СВЧ (300–450 Вт), 5–8 мин (C).

ii: C₆H₁₃OH, DBU, 160°C, 2–3 ч (D);

C₁₆H₃₃OH, 230°C, 1 ч (E).

Способ синтеза	Выход 25–27 , %		
	Lu (a)	Er (b)	Eu (c)
A	6–21	–	24–53
B	35–49	–	22–31
C	16–23	–	17–20
D	10–14	20–23	87–95
E	85–90	89–90	52–60

Синтез комплексов **26a,c** осуществляли также сплавлением смеси динитрила **2** с солями РЗЭ в стехиометрических соотношениях при постепенном повышении температуры от 100 до 290°C, выдерживая реакционную смесь при этой температуре от 2 до 8 ч в зависимости от природы исходных соединений РЗЭ (способ B). Данный метод позволяет сократить продолжительность реакции более чем в два раза по сравнению со способом А и, например, при использовании ацетилацетоната лутеция приводит к повышению выхода дифталоцианина лутеция **26a** с 15 до 49%.

Для получения симметрично замещенных дифталоцианинов РЗЭ мы впервые использовали способ С. Его главное отличие от метода термического сплавления состоит в применении для инициирования комплексообразования энергии микроволнового облучения (СВЧ). Использование СВЧ позволяет проводить синтез дифталоцианинов в отсутствие растворителей, а также сократить продолжительность реакции с нескольких часов до нескольких минут. Комплексы **26a,c** получены при облучении смеси фталодинитрила **2** и соли соответствующего РЗЭ в условиях способа С с выходами ~20%.

Таким образом, получение дифталоцианинов РЗЭ на основе соответствующих фталодинитрилов приводит к целевым соединениям с выходами от 5 до 53% и часто сопровождается осмолением исходных нитрилов и другими побочными процессами. Кроме того, на первой стадии процесса происходит формирование монофталоцианинового комплекса, дальнейшее преобразование которого осложняется рядом различных факторов. Поэтому дифталоцианины, полученные из фталодинитрилов, часто содержат примеси планарных комплексов и свободных фталоцианинов, что существенно осложняет их выделение и очистку.

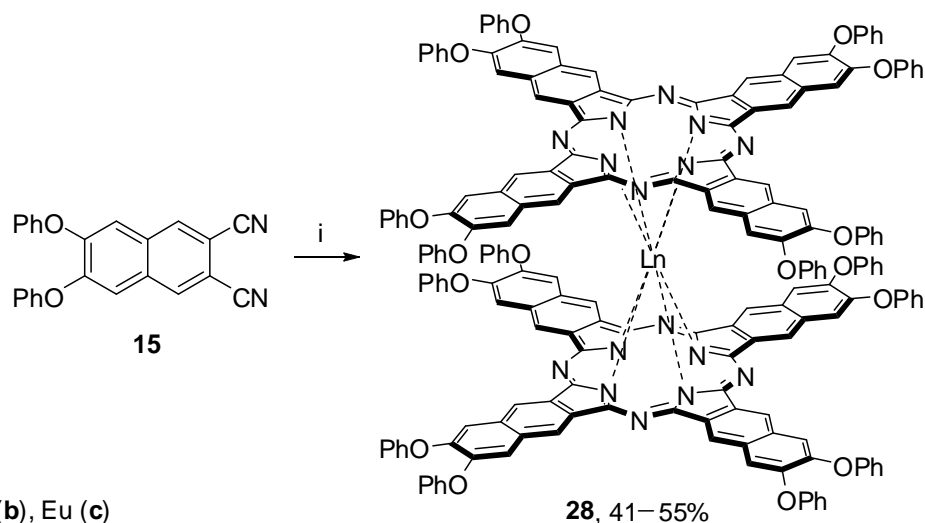
Предотвратить многие побочные процессы в синтезе дифталоцианинов **25a–c** и **26a–c** оказалось возможным при использовании свободных фталоцианиновых лигандов **6** и **7**. Так, проведение реакции в кипящем *n*-гексаноле в присутствии DBU (схема 11, способ *D*) позволяет в случае европия выделить комплексы **25c**, **26c** с выходами 95 и 87% соответственно. Однако в этих же условиях лютеций и эрбий дают дифталоцианины с существенно меньшими выходами, останавливаясь в основном на стадии образования соответствующих монофталоцианинов. Причиной этих различий, по-видимому, являются стерические факторы, возникающие при присоединении второго фталоцианинового лиганда вследствие меньших ионных радиусов Er и Lu по сравнению с Eu.

Для получения соединений **25a,b** и **26a,b** нами найдены условия, исключающие использование добавок сильных оснований (схема 11, способ *E*). Оказалось, что реакцию достаточно проводить при более высокой температуре (~230°C), нагревая смесь фталоцианина **6** или **7** и ацетатов лютеция или эрбия (мольное соотношение 2:1) в гексадеканоле в течение 1 ч. Данный способ по сути аналогичен темплатному синтезу в расплаве фталодинитрила (схема 11, способ *B*), однако использование сформированного фталоцианинового лиганда позволяет исключить побочные процессы, характерные для темплатных реакций. При этом выходы дифталоцианинов **25a,b** и **26a,b** составляют 85–90%. Аналогичные условия (способ *E*) были использованы нами для синтеза на основе лиганда **10** описанного ранее дифталоцианина лютеция **27** (выход 83%) с целью его дальнейшего применения в синтезе гетеролептических комплексов (схема 16).

1.2.2. Комплексы нафталоцианинов

Синтез новых двухпалубных комплексов **28a–c** осуществляли сплавлением смеси динитрила **15** с ацетатами РЗЭ при постепенном повышении температуры от 220 до 310°C и выдерживании смеси при этой температуре в течение 2 ч (схема 12).

Схема 12



Ln = Lu (a), Er (b), Eu (c)

i: Ln(OAc)₃, 290–310°C, 2 ч

Выходы динафталоцианинов **28** достигают наибольших значений при переходе от лутеция к европию, что, по-видимому, связано с уменьшением влияния стерических факторов.

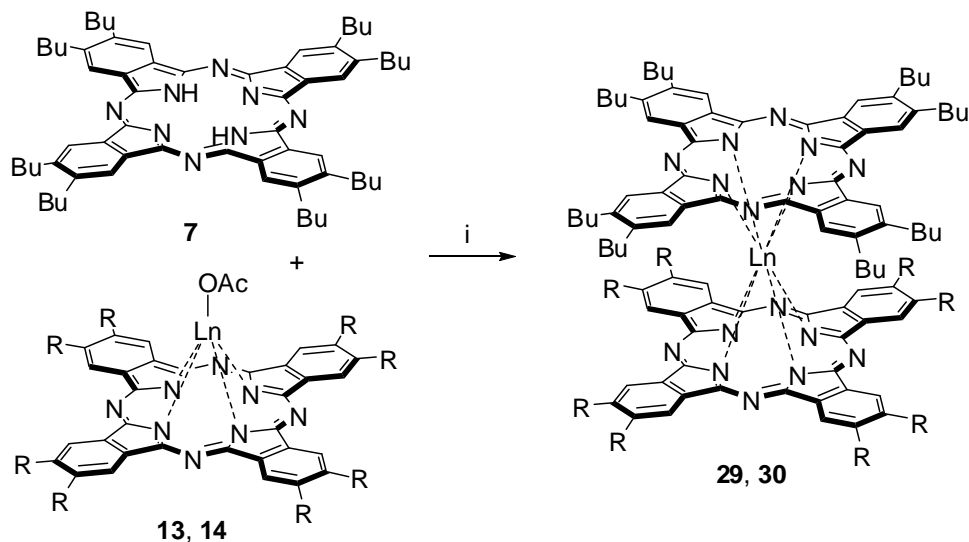
1.3. Гетеролептические двухпалубные комплексы

1.3.1. Комплексы состава фталоцианин–фталоцианин

Исследования, посвященные сэндвичевым фталоцианинам, содержащим разные лиганды, к настоящему времени малочисленны и часто содержат противоречивые данные. В первую очередь это связано с тем, что используемые для их получения методы основаны на реакциях между двумя разными фталодинитрилами, либо фталоцианиновыми лигандами в присутствии соответствующих солей, что неизбежно приводит к трудноразделимой статистической смеси продуктов, и не позволяет достигать приемлемых выходов целевых соединений. Японскими учеными был предложен так называемый “raise-by-one-story” метод, заключающийся во взаимодействии полученного предварительно или сформированного *in situ* монофталоцианина лантанида с соответствующим лигандом или его натриевым производным в высококипящем 1-хлорнафталине. Однако в данных условиях (по аналогии с описанными выше реакциями) наряду с гетеролептическим продуктом наблюдалось образование сравнимых количеств комплексов симметричного строения, и выход целевого фталоцианина не превышал 30%.

Оптимизация условий синтеза свободных фталоцианинов, а также их однопалубных и гомолептических двухпалубных комплексов позволила нам подробно исследовать данную реакцию, проводя ее в сравнительно мягких условиях с достаточно высокими выходами. Разработанный метод (схема 13) позволил впервые получить гетеролептические дифталоцианины **29a,b**, содержащие лиганды с донорными и акцепторными заместителями, а также дифталоцианины **30a,b**.

Схема 13



R = Cl (**29**), H (**30**); Ln = Lu (**a**), Eu (**b**).

i: DBU, TCB÷C₁₆H₃₃OH (50:1), 200°C, 2 ч (A);

TCB÷C₁₆H₃₃OH (50:1), 220°C, 1 ч (B).

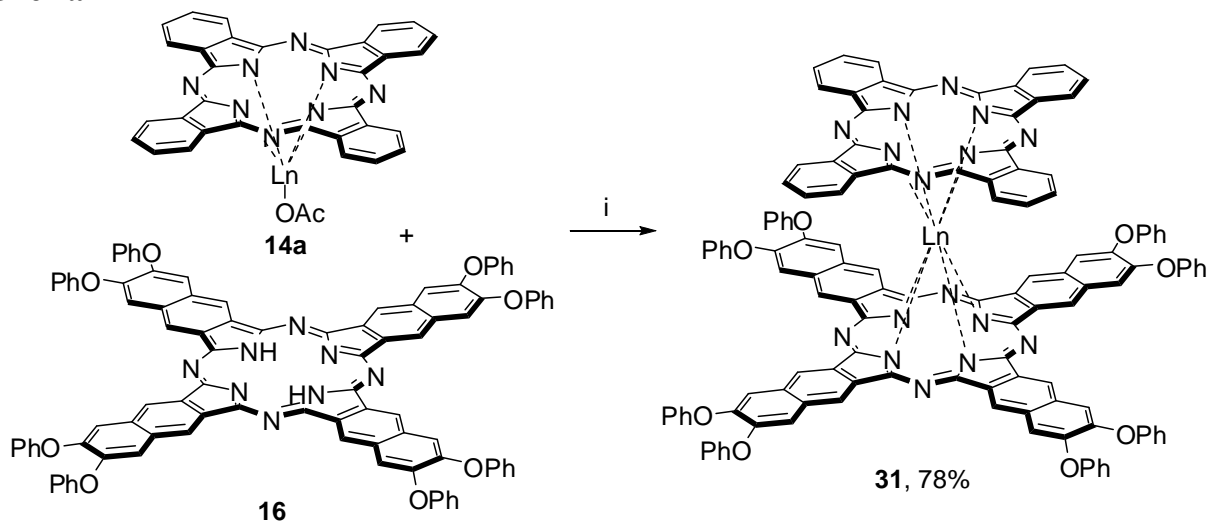
Способ синтеза	Выход 29, 30 , %	
	Lu (a)	Eu (b)
A	14–20	80–85
B	71–78	33–37

Способ *A*, по сути аналогичный способу *D* (схема 11), оказался оптимальным для синтеза комплексов европия **29b** и **30b** (выход 80–85%). Однако в этих же условиях лютеций (по ранее рассмотренным причинам) давал дифталоцианиновые комплексы с существенно меньшими выходами. Получить фталоцианины лютеция **29a** и **30a** с выходами 71–78% нам удалось согласно способу *B*, основанному на способе *E* (схема 11). Основным отличием схемы 13 от схемы 11 (способы *D,E*) является использование в качестве растворителя 1,2,4-трихлорбензола (ТСВ) с добавкой соответствующего спирта вместо проведения реакции в чистом спирте. Найденные условия позволили свести к минимуму образование побочных продуктов и впервые получить гетеролептические дифталоцианины с высокими выходами.

1.3.2. Комплекс состава фталоцианин–нафталоцианин

Взаимодействием лиганда **16** с полученным нами ранее монофталоцианином лютеция **14a** в *n*-гексадеканоле синтезирован новый сэндвичевый комплекс **31** (схема 14), содержащий в своем составе фталоцианиновый и нафталоцианиновый фрагменты.

Схема 14



i: MeOLi, ТСВ÷C₁₆H₃₃ОН (50:1), 220°C, 30 мин

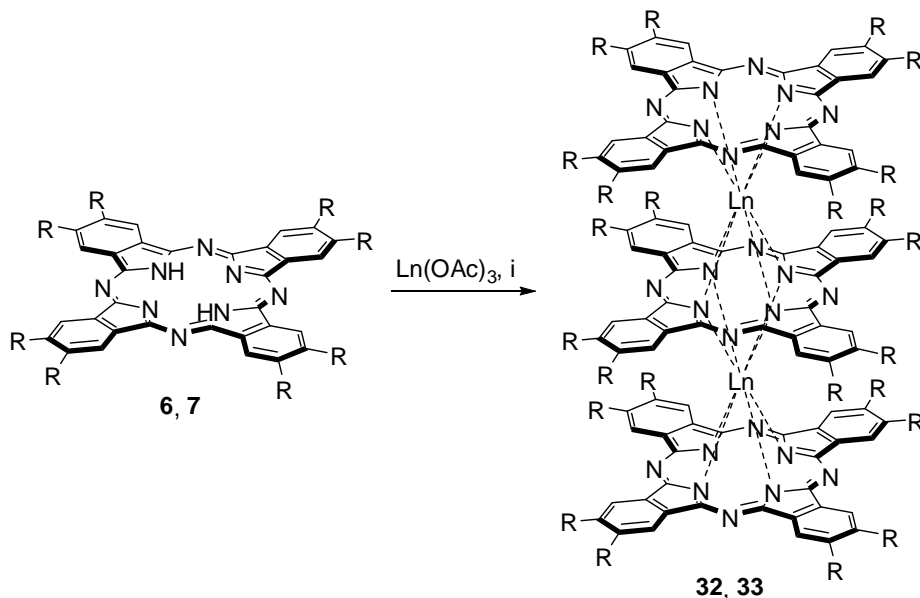
Использование в качестве исходных соединений фталоцианинового лиганда **9** и мононафталоцианина лютеция **17a** приводит к продукту **31** с низким выходом вследствие низкой растворимости **9** и пониженной термической устойчивости **17a**.

1.4. Гомолептические трехпалубные комплексы

Трехпалубные фталоцианины лантанидов представляют собой относительно новый класс комплексов, уникальность свойств которых определяется не только внутримолекулярными взаимодействиями между лигандами, но и взаимодействием электронных оболочек ионов металлов.

В предыдущем разделе нами показано, что оптимальными исходными соединениями для получения сэндвичевых фталоцианинов РЗЭ являются соответствующие свободные лиганды. Первоначально синтез новых трехпалубных фталоцианинов **32** и **33** проводили на основе известной методики путем кипячения фталоцианинов **6** или **7** с ацетатами РЗЭ (мольное соотношение 1:1) в *n*-октаноле (схема 15, способ *A*).

Схема 15



R = Et (**32**), Bu (**33**); Ln = Lu (**a**), Er (**b**), Eu (**c**)
 i: C₈H₁₇OH, 190°C, 1–1,5 ч (A);
 C₁₆H₃₃OH, 280°C 1 ч (B).

Способ синтеза	Выход 32,33 %		
	Lu (a)	Er (b)	Eu (c)
A	49–53	46–61	92–94
B	89–93	88–92	76–81

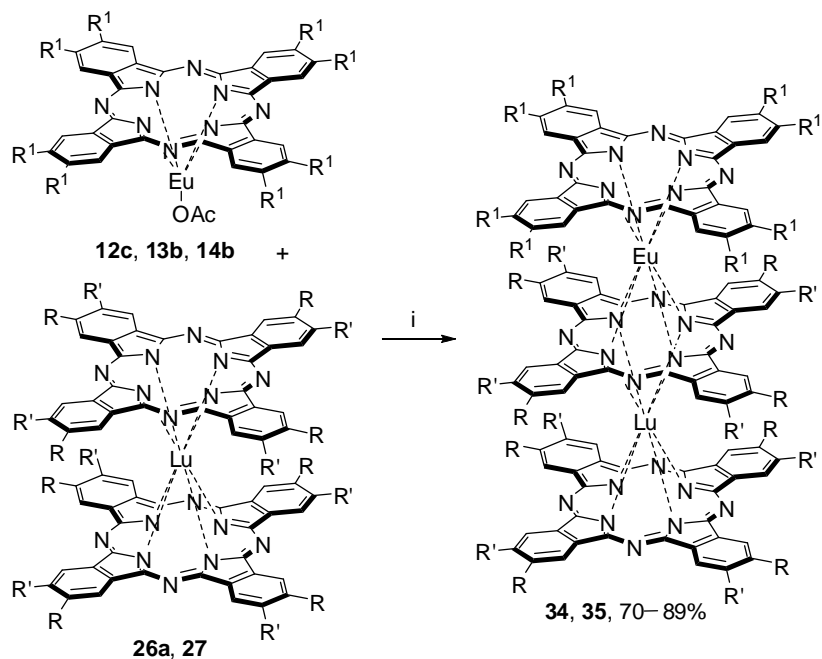
В ходе оптимизации данного метода оказалось, что уменьшение количества растворителя в три раза по сравнению с описанным в литературе приводит к почти четырехкратному сокращению времени реакции и увеличению выхода трифталоцианинов европия **32c** и **33c** с ~70 до 94% (способ A). Однако при использовании солей Lu и Er данный способ не дает таких же высоких выходов трехпалубных комплексов; реакция сопровождается значительным образованием моно- и дифталоцианинов, что, по-видимому, обусловлено повышением энергетического барьера комплексообразования вследствие усиления роли стерических факторов. Действительно, нагревание смеси фталоцианинов **6** или **7** с ацетатами лютеция и эрбия (мольное соотношение 1:1) при более высокой температуре (280°C, гексадеканол) приводит к образованию трифталоцианинов **32a,b** или **33a,b** с выходами 88–93% (схема 15, способ B).

1.5. Гетеролептические и гетероядерные трехпалубные комплексы

Найденные нами условия эффективного получения гетеролептических дифталоцианинов **29a,b** и **30a,b** (схема 13, способ B) оказались весьма удобными для селективного синтеза ряда новых гетероядерных трифталоцианинов **34a–c**, **35a–c** (схема 16). Синтез проводили, исходя из полученных ранее дифталоцианинов **26a** или **27** и монофталоцианинов **12c**, **13b** и **14b** в мольном отношении 1:1. Оптимальное время, необходимое для получения трифталоцианинов **34** и **35**, составляет 20–30 мин. Целевые комплексы получали с выходами 70–89%, при этом образование следовых количеств побочных продуктов наблюдали лишь в случае комплекса **34a**. Минорные продукты были выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы как трифталоцианины **33a** и **33c**, образование которых, возможно, происходит при термической деструкции основного продукта. Следует отметить, что при более длительном нагревании (до 2 ч) образование побочных соединений наблюдается для всех комплексов **34**, **35**, что снижает выходы металлокомплексов и осложняет их выделение. Важно отметить, что

данный метод позволил впервые получить трехпалубные комплексы **34b** и **35b**, в состав которых одновременно входят лиганды с донорными и акцепторными заместителями.

Схема 16



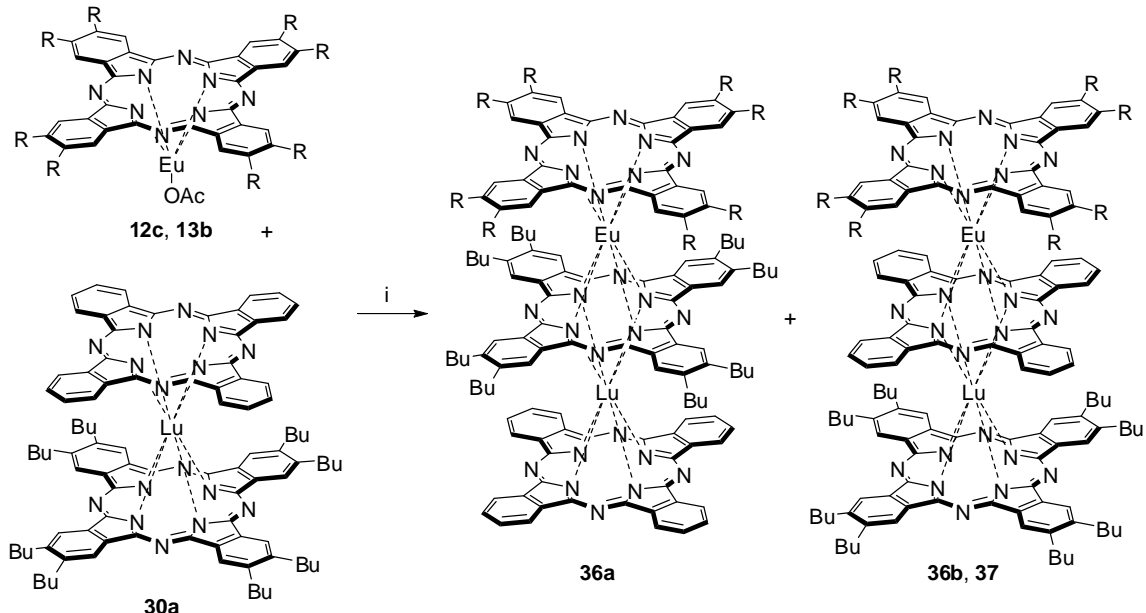
R = R' = Bu (**34**); R = H, R' = *трет*-Bu (**35**);

R¹ = Bu (**a**), Cl (**b**), H (**c**)

i: TCB+C₁₆H₃₃OH (50:1), 220°C, 30 мин

В аналогичных условиях было впервые изучено взаимодействие гетеролептического дифталоцианина лютеция **30a** с монофталоцианиновыми комплексами европия **12c** и **13b** (схема 17).

Схема 17



R = Bu (**36a,b**), Cl (**37**).

i: TCB+C₁₆H₃₃OH (50:1), 220°C

Время реакции, ч	Выход, %		
	36a	36b	37
0,5	73	15	80
1	61	24	71

Оказалось, что взаимодействие **30a** с октабутилзамещенным фталоцианином европия **12c** в течение 30 мин протекает с различной эффективностью в зависимости от природы макроциклов в дифталоцианине **30a** и приводит к трехпалубным комплексам **36a** и **36b** с выходами 73 и 15% соответственно. Увеличение времени реакции до 1 ч изменяет выход трифталоцианинов **36a** и **36b** до 61 и 24% соответственно, что, по-видимому, связано с большей термодинамической устойчивостью комплекса **36b**. Взаимодействие дифталоцианина **30a** с октахлорзамещенным фталоцианином европия **13b** приводит только к трифталоцианину **37**, аналогичному соединению **36b**. Данный гетеролептический комплекс является первым примером трехпалубного фталоцианина, состоящего из трех различных лигандов и двух разных металлов. Следует отметить, что снижение выходов трифталоцианинов при увеличении времени реакции (~1 час) связано с их частичной термической деструкцией: так, при нагревании индивидуального соединения **37** в условиях схемы 17 наблюдается образование исходного дифталоцианина **30a** и октахлорзамещенного лиганда **8**.

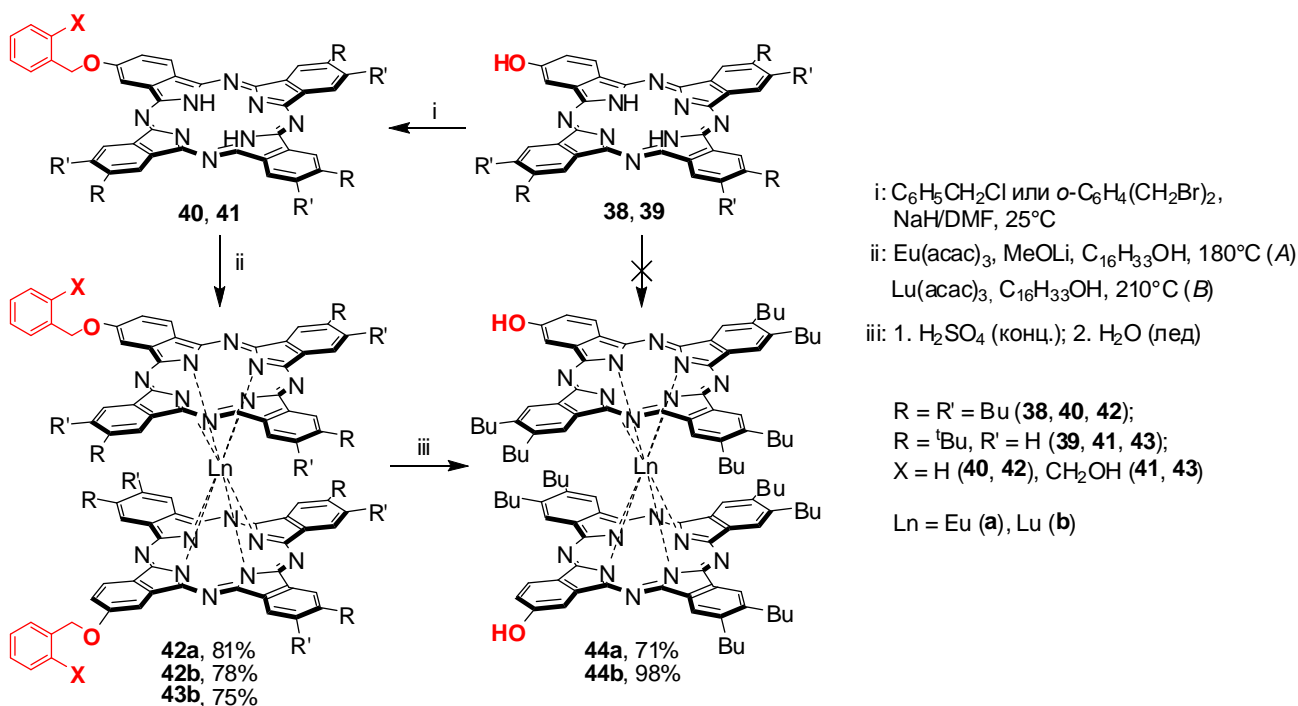
Таким образом, установленные закономерности образования моно-, ди- и трифталоцианиновых комплексов лантанидов открывают удобные пути синтеза сэндвичевых комплексов заданного состава, создают возможности существенного расширения круга этих соединений, более детального изучения их физико-химических свойств и поиска новых областей применения.

2. Сэндвичевые комплексы на основе функционально замещенных фталоцианиновых лигандов с пониженной симметрией

2.1. Гомолептические комплексы

Разработанные в последние годы в нашем коллективе эффективные подходы к получению фталоцианиновых лигандов A_3B типа сделали их доступными для дальнейшего комплексообразования с ионами редкоземельных элементов. В результате на основе лигандов **38–41** получены новые функционально замещенные комплексы сэндвичевого строения **42–44** (Схема 18), которые являются перспективными предшественниками более сложных соединений наноразмерного уровня.

Схема 18



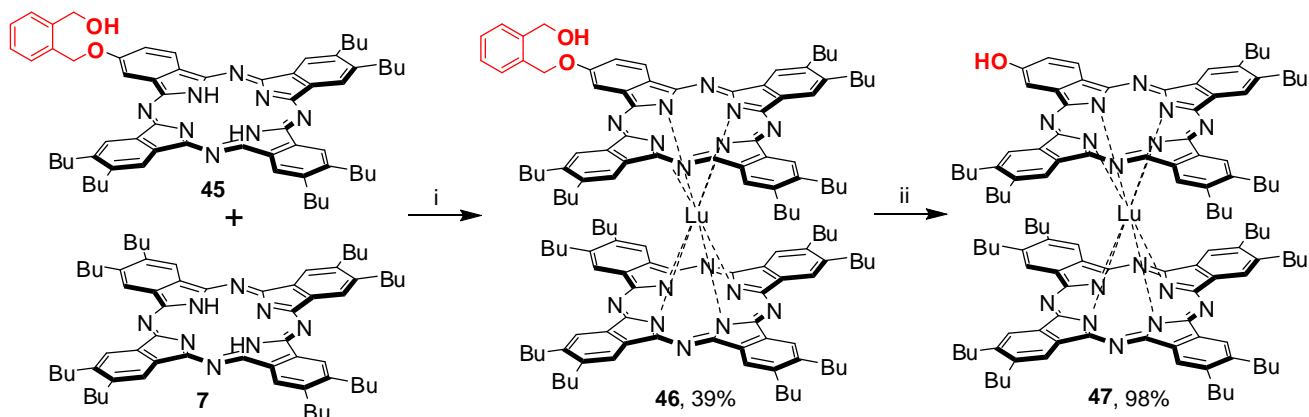
Путем взаимодействия свободных лигандов **38** и **39** с бензилгалогенидами в присутствии гидрида натрия были получены защищенные лиганды **40** и **41**. Их последующая реакция с ацетилацетонатами лантанидов в высококипящем *n*-гексадеканоле привела к селективному получению двухпалубных комплексов **42** и **43**.

Особенность предложенного метода для синтеза комплекса европия **42a** (Схема 18, способ *A*) заключается в использовании добавки метилата лития, преимуществом которого относительно классического основания DBU является отсутствие координирующей способности: характерная для DBU тенденция к образованию координационных связей с ионами лантанидов в промежуточных монофталоцианинах создает стерические препятствия для последующего формирования сэндвичевых комплексов. Наблюдаемое при использовании метилата лития сокращение времени реакции с 2–3 ч (Схема 11, способ *D*) до 20 мин наряду с природой основания представляется ключевым фактором, влияющим на выход продукта **42a**, ввиду термической лабильности входящих в его состав бензилокси-групп. Важно отметить, что проведение синтеза **42a** в отсутствие добавок основной природы приводит к значительному снижению селективности процесса, сопровождаясь образованием смеси соответствующих двух- и трехпалубных комплексов. Селективное формирование комплексов лютеция **42b** и **43b** удается эффективно (в течение 30 мин) проводить в отсутствие основания (Схема 18, способ *B*), однако, дальнейшее повышение температуры реакции, как и в случае соединения европия **42a**, способствует образованию трифталоцианинов. Обработка **42a,b** концентрированной серной кислотой приводит к получению гидроксизамещенных дифталоцианинов **44**. Комплекс **44b** выделен количественно, образование **44a** сопровождается частичной деструкцией до лиганда **38**, что отражает относительно низкую устойчивость данного комплекса. Таким образом, предложенная схема позволила получить двухпалубные фталоцианины **42–44** с хорошими суммарными выходами. При этом следует отметить, что попытки прямого комплексообразования **38** или **39** с солями лантанидов не приводят к образованию сэндвичевых продуктов, сопровождаясь постепенной дегградацией исходного лиганда, что также позволяет предположить сравнительно низкую термическую устойчивость **44**. Данная гипотеза была подтверждена контрольными экспериментами.

2.2. Гетеролептические комплексы

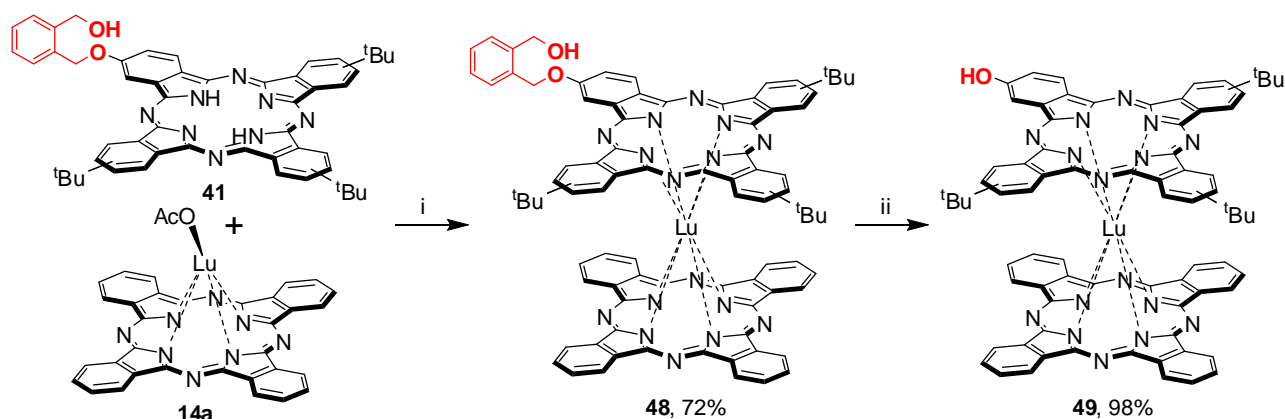
Перспективными блоками для направленного конструирования наноразмерных молекул являются гетеролептические сэндвичевые фталоцианины, содержащие в составе одну функциональную группу. Синтез таких комплексов (**46–49**) осуществлен прямым методом с привлечением двух альтернативных схем: взаимодействием стехиометрической смеси лигандов **7** и **45** с солью металла (Схема 19) и реакцией монофталоцианинового комплекса **14a** со свободным лигандом **41** (Схема 20).

Схема 19



i: Lu(acac)₃, MeOLi (кат.), C₁₆H₃₃OH, 225°C
ii: 1. H₂SO₄ (конц.); 2. H₂O (лед)

Схема 20



i: MeOLi (кат.), C₁₆H₃₃OH, 225°C
ii: 1. H₂SO₄ (конц.); 2. H₂O (лед)

Выходы целевых комплексов, получаемых по первой схеме, ожидаемо уступают второму пути вследствие более низкой селективности процесса, которая приводит к образованию заметных количеств побочных гомолептических продуктов (ср. выходы **46** и **48**). Стоит, однако, отметить, что суммарные выходы двухпалубных фталоцианинов, синтезируемых по обеим предложенным схемам, превышают 80%, что вновь подтверждает универсальность разработанных условий комплексообразования; таким образом, применение каждого из используемых подходов может сыграть важную роль при решении ряда практических задач.

3. Сэндвичевые комплексы на основе фталоцианиновых лигандов спейсерного строения

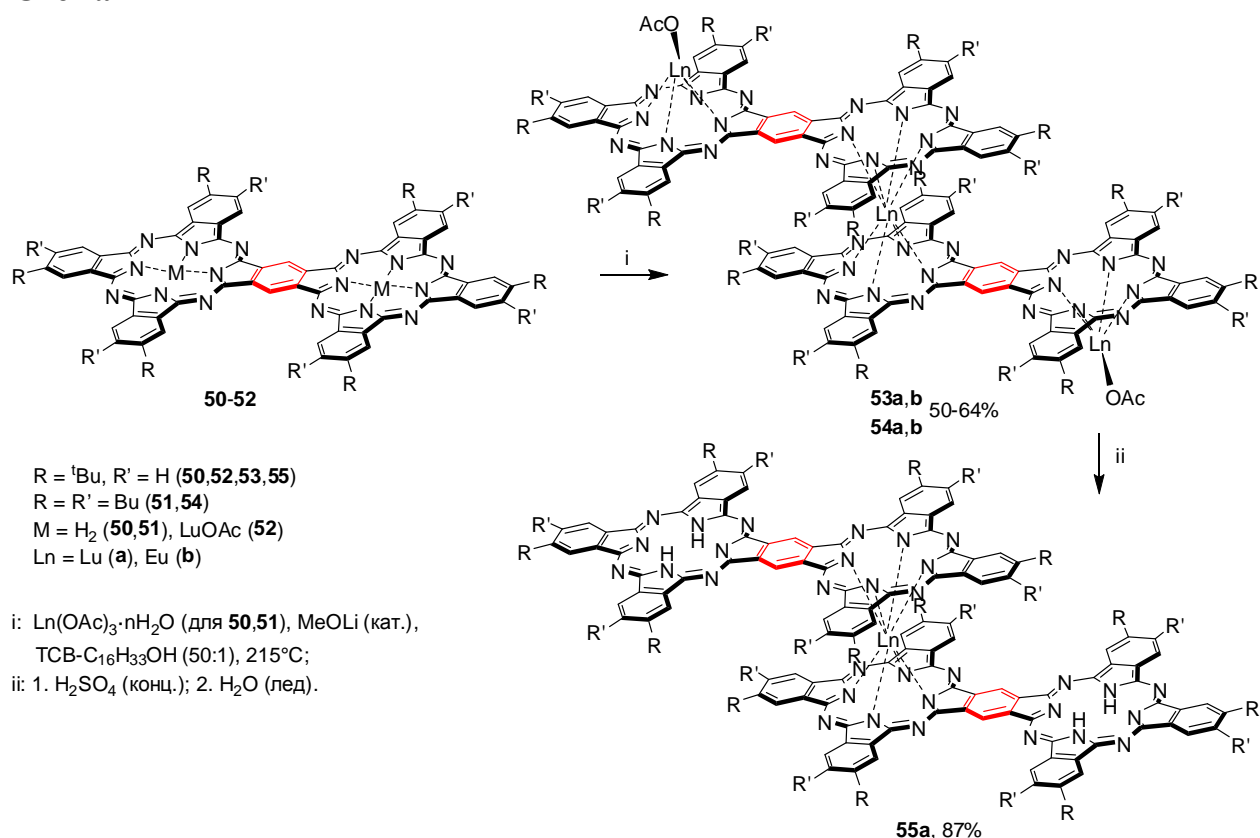
Одной из актуальных проблем современной химии фталоцианинов является направленное конструирование молекулярных, супрамолекулярных и полимерных комплексов наноразмерного уровня, обладающих повышенным числом обратимых редокс-переходов, а также выраженными электрохромными свойствами с интенсивным поглощением в УФ, видимом и ближнем ИК диапазонах. Потребность в наличии и оптимизации таких свойств возникает при создании высокочастотных элементов памяти, средств отображения информации, а также оптоэлектронных устройств широкого профиля. В рамках последовательного поиска решений данной комплексной задачи нами начаты исследования по новому научному направлению, которое заключается во всестороннем изучении металлокомплексов, представляющих собой гибридные

соединения на основе двух типов фталоцианинов и их аналогов – сэндвичевых комплексов РЗЭ двух- и трехпалубного строения, а также мостиковых соединений типа фталоцианин-спейсер-фталоцианин. Развитие данного направления стало возможным благодаря разработанным нами к настоящему времени синтетическим методам, существенно повысившим доступность соединений обоих типов.

3.1. Комплексы с жестким ароматическим спейсером

В рамках настоящей работы впервые осуществлен синтез сэндвичевых комплексов РЗЭ на основе фталоцианиновых *бис*-лигандов с жестким ароматическим спейсером, характеризующихся расширенной системой π -электронного сопряжения и получивших наименование «*sandwich-planar*». Взаимодействие гекса-*трет*-бутил- и додека-*н*-бутил-замещенных лигандов **50** и **51** с ацетатами европия и лютеция, а также нагревание комплекса лютеция **52a** в условиях модифицированной методики, базирующейся на описанных выше процедурах синтеза классических сэндвичевых фталоцианинов РЗЭ, привело к получению комплексов **53** и **54** с хорошими выходами (Схема 21).

Схема 21



Наряду с двухпалубными комплексами **53** и **54** в ходе реакции также наблюдалось образование трех- и четырехпалубных производных, а также комплексов олигомерной природы, выделенных в виде смеси и охарактеризованных данными масс-спектрометрии MALDI-TOF. В результате переосаждения комплекса **53a** из серной кислоты был впервые получен дифталоцианин **55a**, содержащий в молекуле два фрагмента свободного лиганда. Такое строение позволяет рассматривать его в качестве перспективного *билдинг*-блока для дальнейшей модификации.

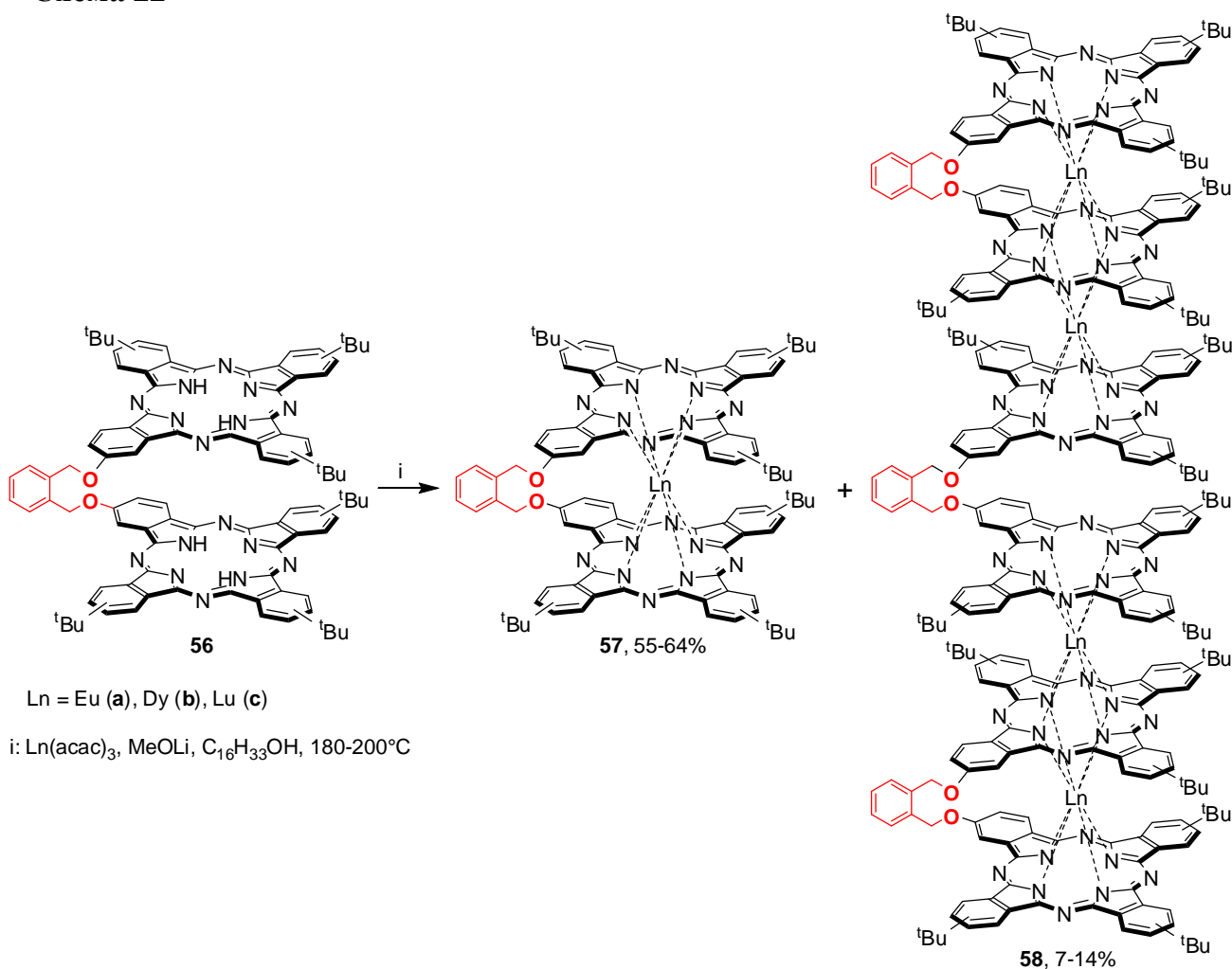
3.2. Комплексы с гибким спейсером

Фталоцианиновые *бис*-лиганды, сочлененные гибкой спейсерной группой, согласно ряду источников, носят наименование «*clamshell*», которое отражает внешнее сходство их молекул с раковинами двустворчатых моллюсков. Комплексные исследования данных соединений, проводимые в нашей группе, позволили существенно увеличить их синтетическую доступность, в том числе для изучения их реакций с солями и фталоцианинами РЗЭ. Образующиеся в результате такого взаимодействия гибридные металлокомплексы нового типа получили наименование «*sandwich-clamshell*».

3.2.1. Гомолептические «*intracavity*» комплексы внедрения РЗЭ

Изученная в рамках работы реакция *бис*-лиганда «*clamshell*» типа **56** с солями РЗЭ позволила впервые получить мостиковые дифталоцианины **57**, образующиеся путем вхождения иона лантанида в полость исходного лиганда, а также соответствующие *бис*-трифталоцианины – тетраядерные гексафталоцианины **58** (Схема 22), которым было присвоено англоязычное наименование – «*intracavity*» комплексы.

Схема 22

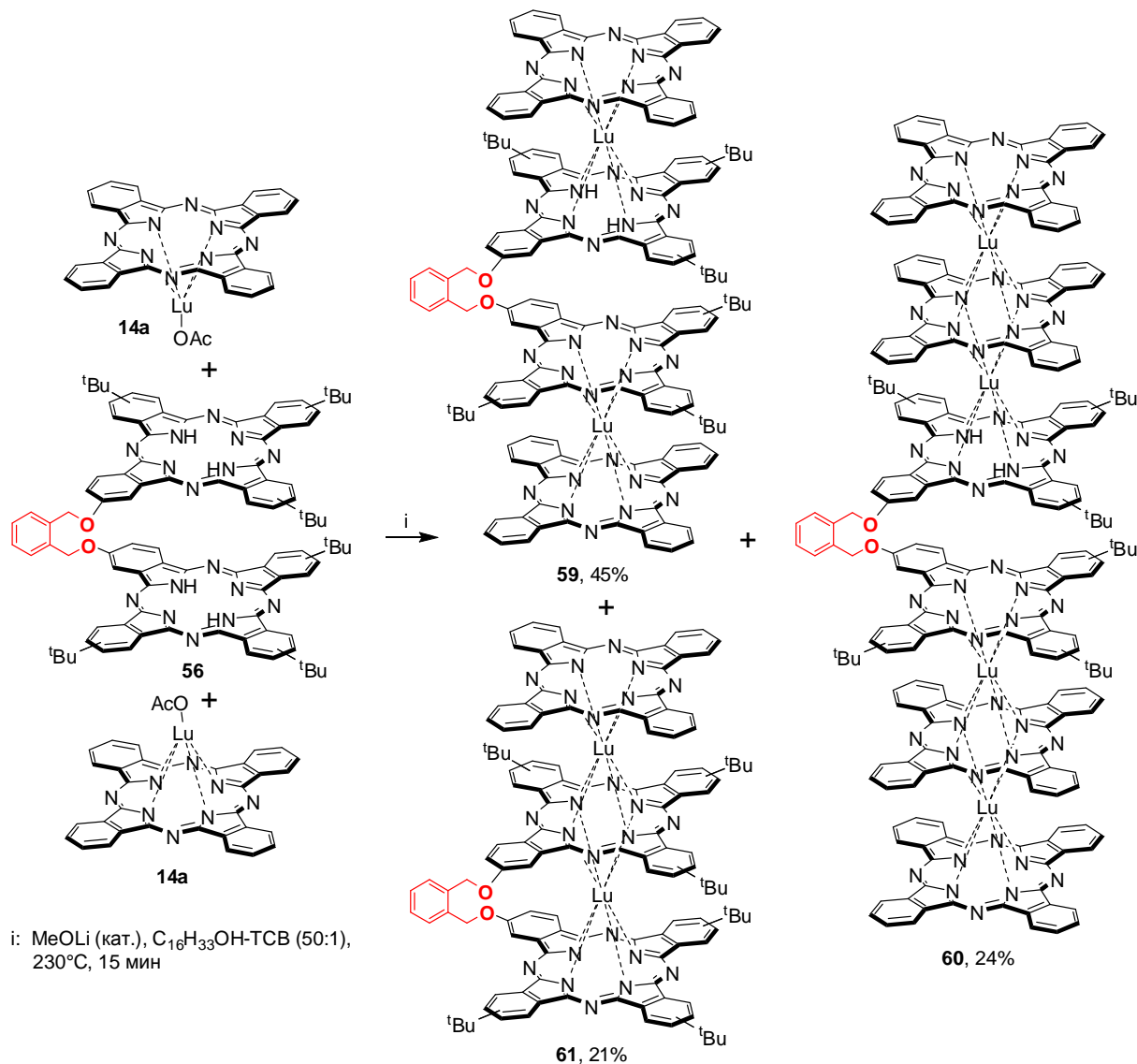


Суммарный выход сэндвичевых продуктов **57** и **58** составляет около 70%, при этом образуются некоторые количества олигомерных сопродуктов, которые могут быть выделены в виде смеси. Показано, что проведение синтеза при более высоких температурах позволяет сместить равновесие в сторону формирования комплексов **58**, однако, также способствует протеканию процессов олигомеризации и термической деструкции исходных соединений, которые осложняют очистку целевых продуктов.

3.2.2. Гетеролептические бис-дифталоцианины и бис-трифталоцианины

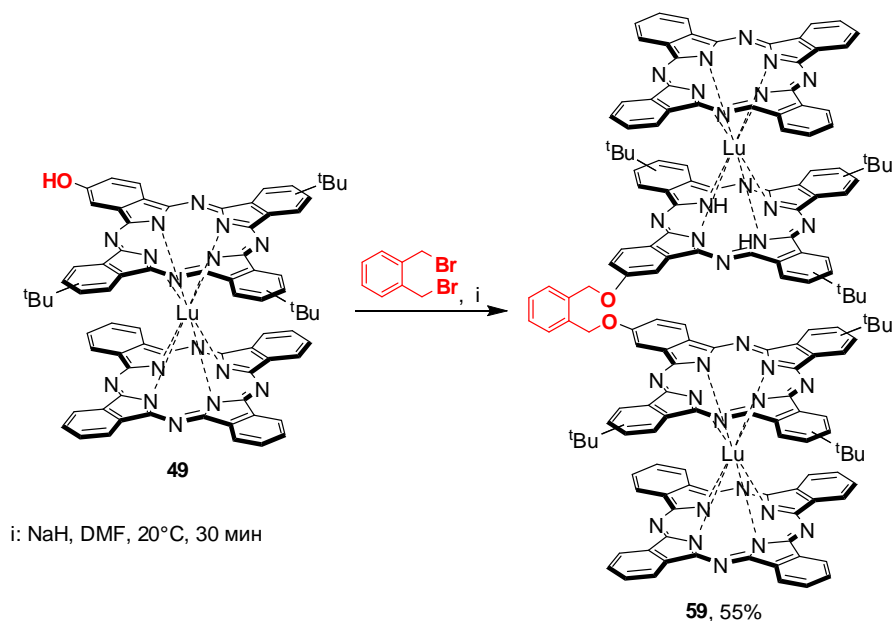
Взаимодействие лиганда **56** с фталоцианином лютеция **14a** привело к формированию новых «sandwich-clamshell» комплексов – тетрафталоцианина **59** и гексафталоцианина **60** (схема 23). Образование соответствующего пентафталоцианина было зафиксировано по данным масс-спектрометрии реакционной смеси лишь в следовых количествах, что позволяет предположить его склонность к симметризации в условиях синтеза.

Схема 23



Отдельно стоит отметить факт образования трехпалубного «intracavity» комплекса **61**, который свидетельствует о возможности протекания процессов лигандного обмена в используемых условиях синтеза, и как следствие, сравнительно низкой его селективности. Более селективным для получения **59** оказался метод, заключающийся в ковалентном сочленении двух молекул дифталоцианина **49** в присутствии 1,2-дибромметилбензола (схема 24).

Схема 24

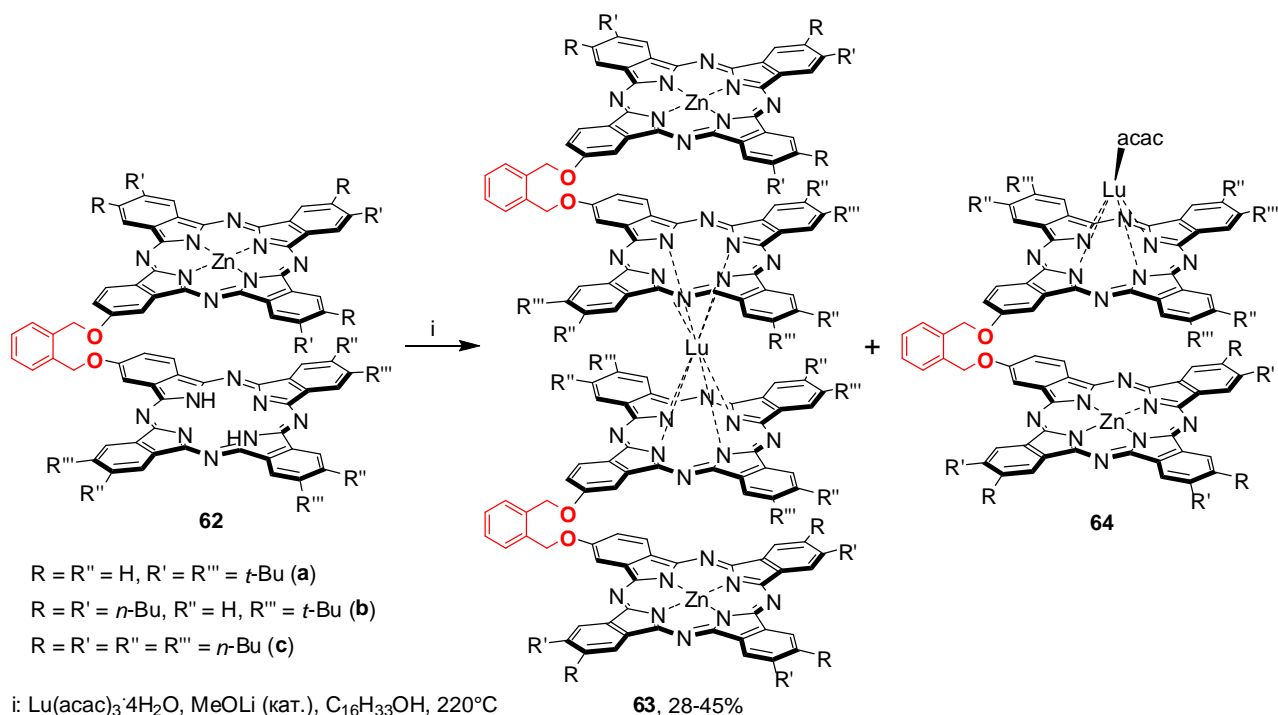


Одним из преимуществ такого подхода являются мягкие условия проведения реакции. При этом основным побочным продуктом является дифталоцианин **48** (схема 20); кислотная обработка последнего дает исходный комплекс **49**, который может быть повторно использован в синтезе.

3.2.3. Гетероядерные комплексы лютеция и цинка

Разработанные ранее эффективные подходы к получению гетероядерных фталоцианинов «clamshell» типа сделали их доступными для дальнейшего комплексообразования с ионами РЗЭ (Схема 25). Так, реакция моноядерных фталоцианинов цинка **62** с ацетилацетонатом лютеция в *n*-гексадеканоле в присутствии каталитических количеств метилата лития привела к образованию триядерных тетрафталоцианинов **63** «sandwich-clamshell» типа.

Схема 25

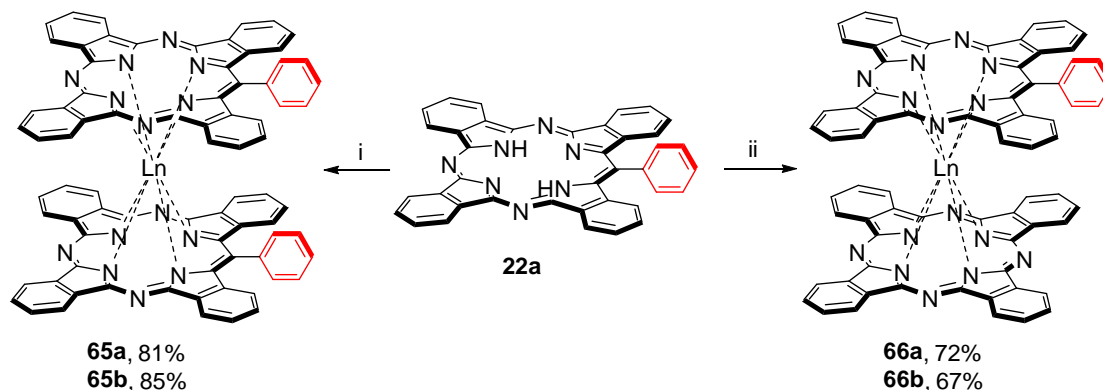


Использование метилата лития вместо классического основания DBU позволило по аналогии с синтезом двухпалубных комплексов **42** и **43** (Схема 18) сократить время реакции с 2–3 ч до 30 мин и повысить выход целевых соединений. Выходы синтезированных фталоцианинов **63** относительно невысоки, при этом основным побочным продуктом оказались гетероядерные «clamshell» комплексы **64**, получаемые на первой стадии металлирования исходных соединений. Дальнейшая реакция с участием **64**, по-видимому, затруднена вследствие стерических факторов, связанных с наличием в молекуле фрагмента монофталоцианина цинка, который в свою очередь характеризуется наличием внутримолекулярных взаимодействий с фрагментом лиганда, участвующего в комплексообразовании.

4. Сэндвичевые комплексы на основе тетрабензотризапорфириновых лигандов

Оптимизация методов получения планарных ТВТАР позволила нам впервые осуществить синтез комплексов сэндвичевого строения на их основе. Так, путем взаимодействия *мезо*-фенилзамещенного лиганда **22a** и ацетилацетонатов РЗЭ получены гомолептические комплексы **65** (схема 26), а реакция **22a** с монофталоцианинами **14a,b** в аналогичных условиях привела к формированию гетеролептических производных **66**.

Схема 26



Ln = Lu (**a**), Eu (**b**)

i: Ln(acac)₃, MeOLi, C₁₆H₃₃OH, 220°C, 30 мин

ii: PcLnOAc (**14a,b**), MeOLi, TCB-C₁₆H₃₃OH, 220°C, 30 мин

Оптимальные условия комплексообразования были найдены путем варьирования соотношения реагентов и температуры реакции. Кроме того, использование добавки TCB в синтезе гетеролептических комплексов **66** позволило свести к минимуму побочные процессы, прежде всего, склонность к симметризации, что существенно упрощает процесс выделения основного продукта. Таким образом, универсальность разработанных в ходе работы селективных методик синтеза сэндвичевых фтало- и нафталоцианинов также продемонстрирована на примере их ближайших аналогов – комплексов ТВТАР.

5. Методы исследования синтезированных соединений

5.1. Рентгеноструктурный анализ

5.1.1. Кристаллическая структура двухпалубных и трехпалубных фталоцианинов

В рамках работы впервые получены монокристаллы и методом РСА установлена структура двухпалубных комплексов эрбия и европия **26b,c** и трехпалубных комплексов лютеция, эрбия и европия **33** с 2,3,9,10,16,17,23,24-октабутилфталоцианином (рис. 2,3).

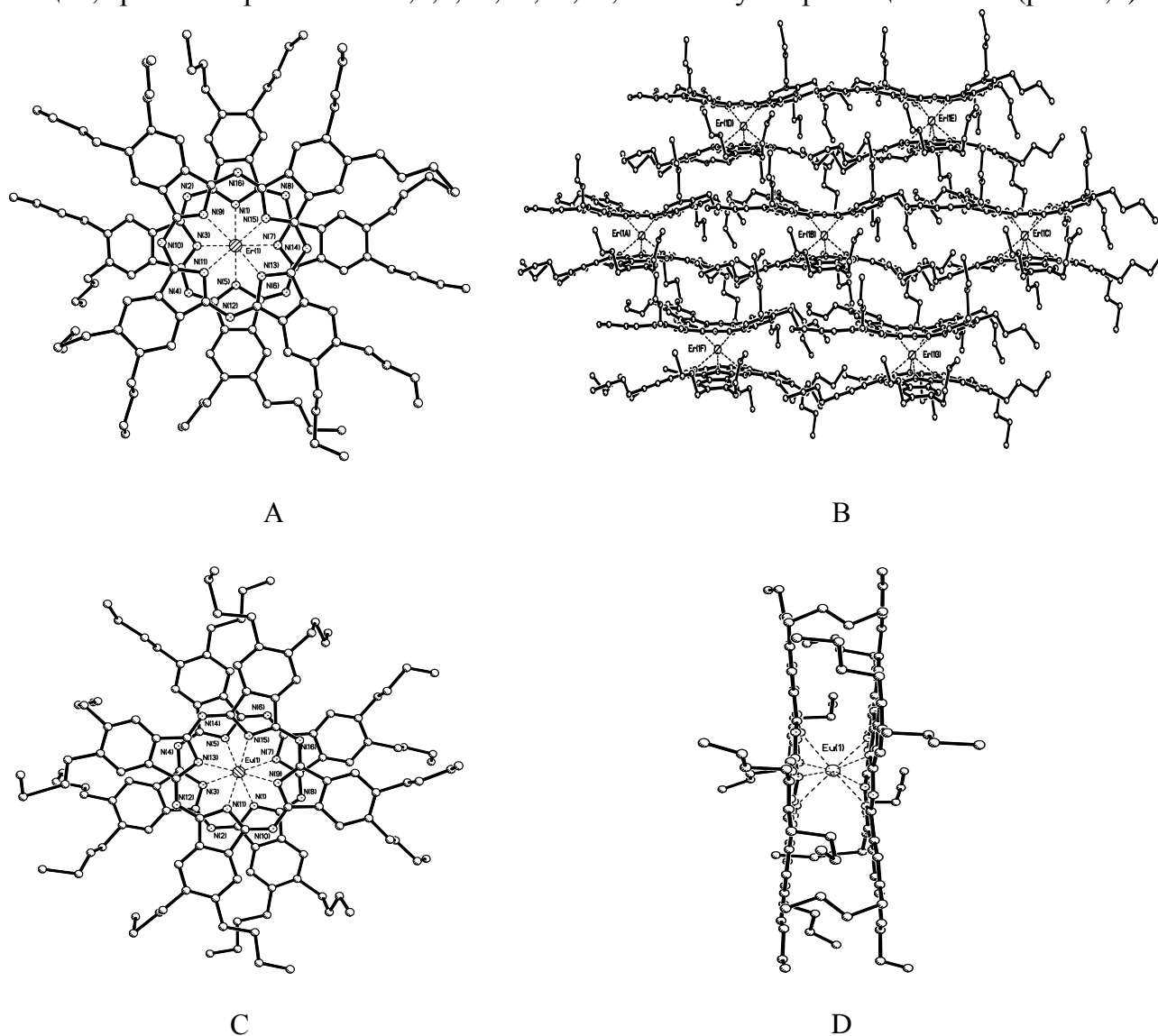


Рис. 2. Структура комплексов BuPc_2Er (**26b**) и BuPc_2Eu (**26c**): фронтальная проекция **26b** (A), фрагмент кристаллической упаковки **26b** (B), фронтальная и вертикальная проекции **26c** (C,D).

Согласно данным РСА дифталоцианины **26b,c** представляют собой двухпалубные сэндвичи (рис. 2), в которых атом лантанида связан с восемью изоиндолными атомами азота (N_{iso}). Координационный полиэдр – искаженная тетрагональная антипризма. Фталоцианиновые кольца при этом имеют вогнутую по отношению к металлу форму и развернуты на угол, который тем больше, чем меньше радиус атома комплексообразователя, и чем, соответственно, сильнее отталкивание между лигандами (табл. 1). Отметим, что комплекс **26b** представляет первый пример структурно охарактеризованного гомолептического сэндвичевого фталоцианина эрбия.

Таблица 1. Данные РСА кристаллов синтезированных комплексов.

комплекс	$r(\text{Ln}-\text{N}_{\text{iso}})$, Å	Угол разворота лигандов, °	$r(\text{Ln}-\text{Ln})$, Å	Расстояние между лигандами, Å
BuPc_2Er , 26b	2.27–2.46	43.2	—	2.84
BuPc_2Eu , 26c	2.42–2.44	36.3	—	3.01
BuPc_3Lu_2 , 33a	2.08–2.32 2.44–2.57	33.6	3.39	2.93
BuPc_3Er_2 , 33b	2.19–2.44 2.50–2.63	31.2	3.48	2.98
BuPc_3Eu_2 , 33c	2.37–2.41 2.60–2.66	27.9	3.57	3.12

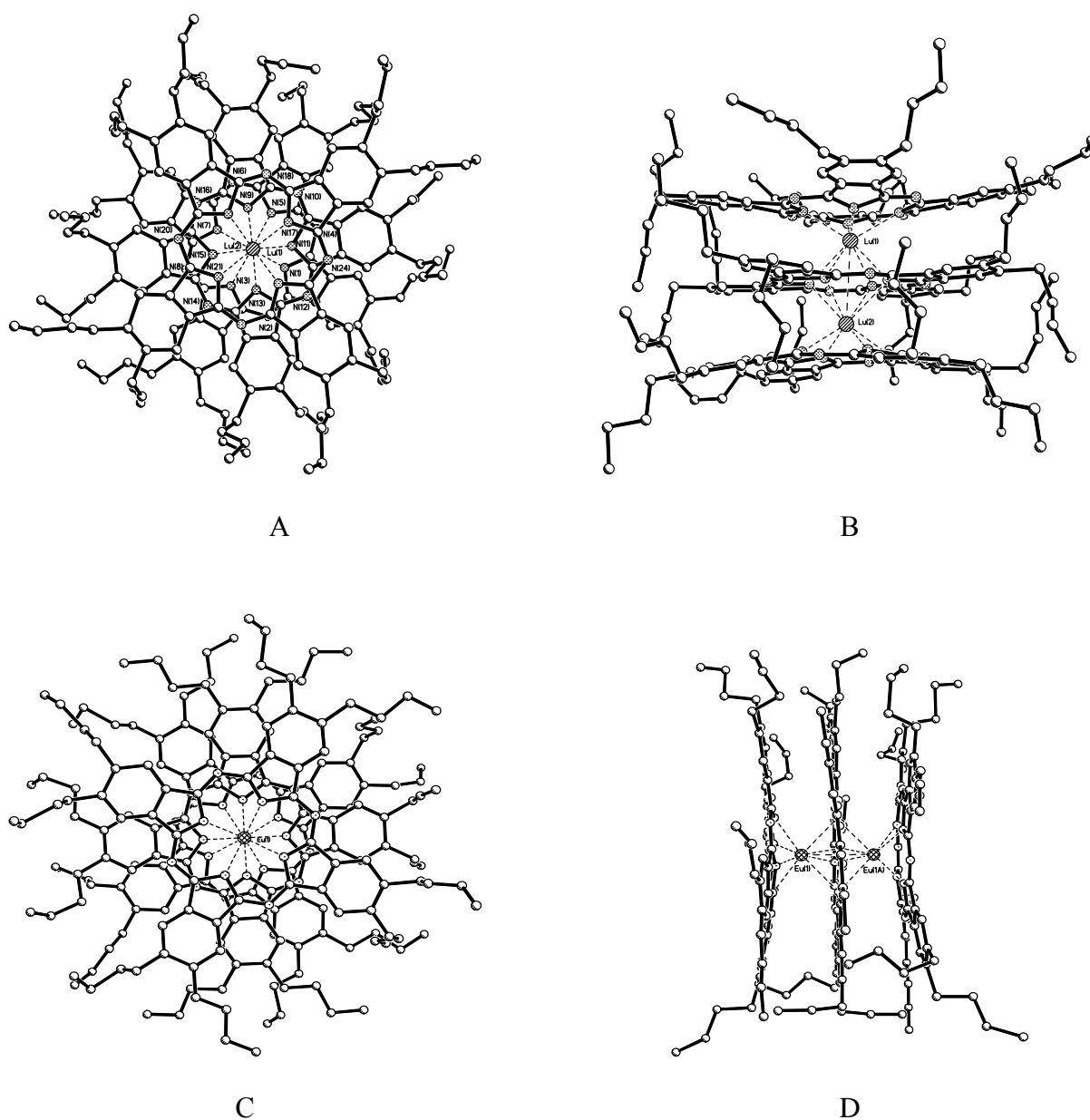


Рис. 3. Структура комплексов BuPc_3Lu_2 (**33a**) и BuPc_3Eu_2 (**33c**): фронтальная и вертикальная проекции **33a** (A,B), фронтальная и вертикальная проекции **33c** (C,D).

В трехпалубных комплексах **33a–c** (рис. 3, табл. 1) атомы лантанидов также локализованы между плоскостями фталоцианиновых лигандов. Два внешних кольца одинаково ориентированы по отношению к внутреннему лиганду и повернуты друг относительно друга. Соседние макроциклы не эквидистантны по отношению к атому лантанида: расстояние между металлом и атомами N_{iso} внешних лигандов несколько меньше, чем соответствующие расстояния Ln–N_{iso} внутреннего лиганда. Данный факт может быть объяснен тем, что мостиковый макроцикл, образуя связи одновременно с двумя ионами металла, с каждым из них связан несколько слабее по сравнению с внешними лигандами. Внутримолекулярное межплоскостное расстояние двух соседних лигандов несколько больше, чем в соответствующих дифталоцианинах. Отметим, что комплекс **33c** представляет первый пример структурно охарактеризованного трехпалубного фталоцианина европия, а комплекс **33b** – первый охарактеризованный РСА гомолептический трехпалубный фталоцианин эрбия.

5.1.2. Особенности кристаллической структуры тетрабензотриазпорфиринов

Рентгеноструктурные данные для молекул ТВТАР малочисленны и ограничены несколькими примерами. Нами были впервые получены монокристаллы и методом РСА установлена структура *мезо*-арилзамещенного производного ТВТАР на примере ²-MePh₂ТВТАРZn (**21b**), а также проведено ее сравнение с данными РСА монокристалла PzZn (**9b**) с целью изучения структурных эффектов, возникающих при введении арильной группы в *мезо*-положение макрокольца. При кристаллизации из ДМСО соединения образуют супрамолекулярные структуры [**21b**·ДМСО]·2(ДМСО) (**I**) и [**9b**·ДМСО]·0.65(ДМСО)·0.5(CH₃ОН) (**II**), которые принадлежат к триклинной сингонии (рис. 4). Атом цинка в обеих структурах связан экваториально с четырьмя атомами N_{iso} и аксиально с атомом кислорода молекулы ДМСО, длины связей находятся в пределах 2.01–2.04 Å и 2.07–2.12 Å соответственно. Координационный полиэдр – искаженная тетрагональная пирамида. В результате воздействия апикальной молекулы ДМСО атом цинка выходит из плоскости остова молекулы на 0.298 Å в **I** и на 0.394–0.397 Å в **II**. Кроме того, в обеих независимых молекулах **IIA** и **IIВ** в отличие от **I** координированные молекулы ДМСО разупорядочены, что в совокупности свидетельствует о более плотной упаковке в **I**.

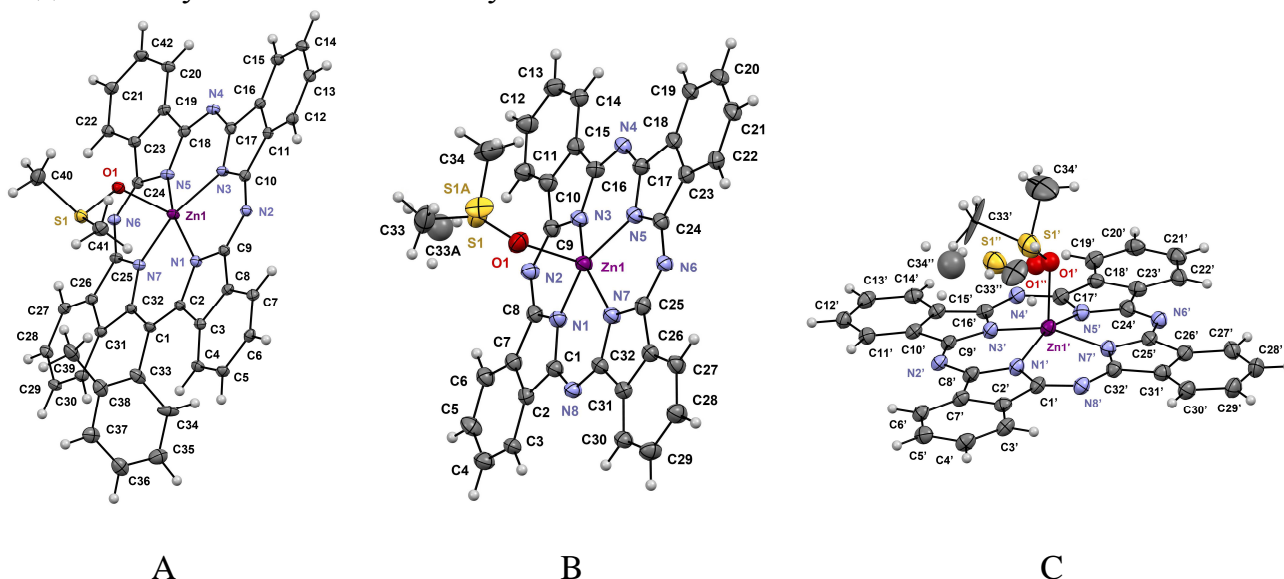


Рис. 4. Кристаллическая структура **I** (A) и **IIA** (B), **IIВ** (C).
Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 30%.

Макроциклы в структурах **I** и **II** образуют centrosymmetric *face-to-face* димеры состава $[21b \cdot \text{DMCO}]_2$ и $[9b \cdot \text{DMCO}]_2$ с внешней ориентацией молекул ДМСО и противоположным расположением 2-метилфенильного заместителя (рис. 5, А,В). Межмолекулярный контакт в димерах характеризуется дистанцией порядка 3.3 Å, уступает расстоянию Ван-дер-Ваальса для ароматических систем (примерно 3.5 Å), сравним с межпалубными расстояниями в сэндвичевых комплексах (табл. 1) и, таким образом, свидетельствует о значительных аксиальных π -стэкинговых взаимодействиях в **I** и **II**. Формирование димерных субъединиц в кристаллах ТВТАР показано нами впервые; структурные димеры фталоцианинов цинка известны, однако, характеризуются более высокими значениями межплоскостных расстояний.

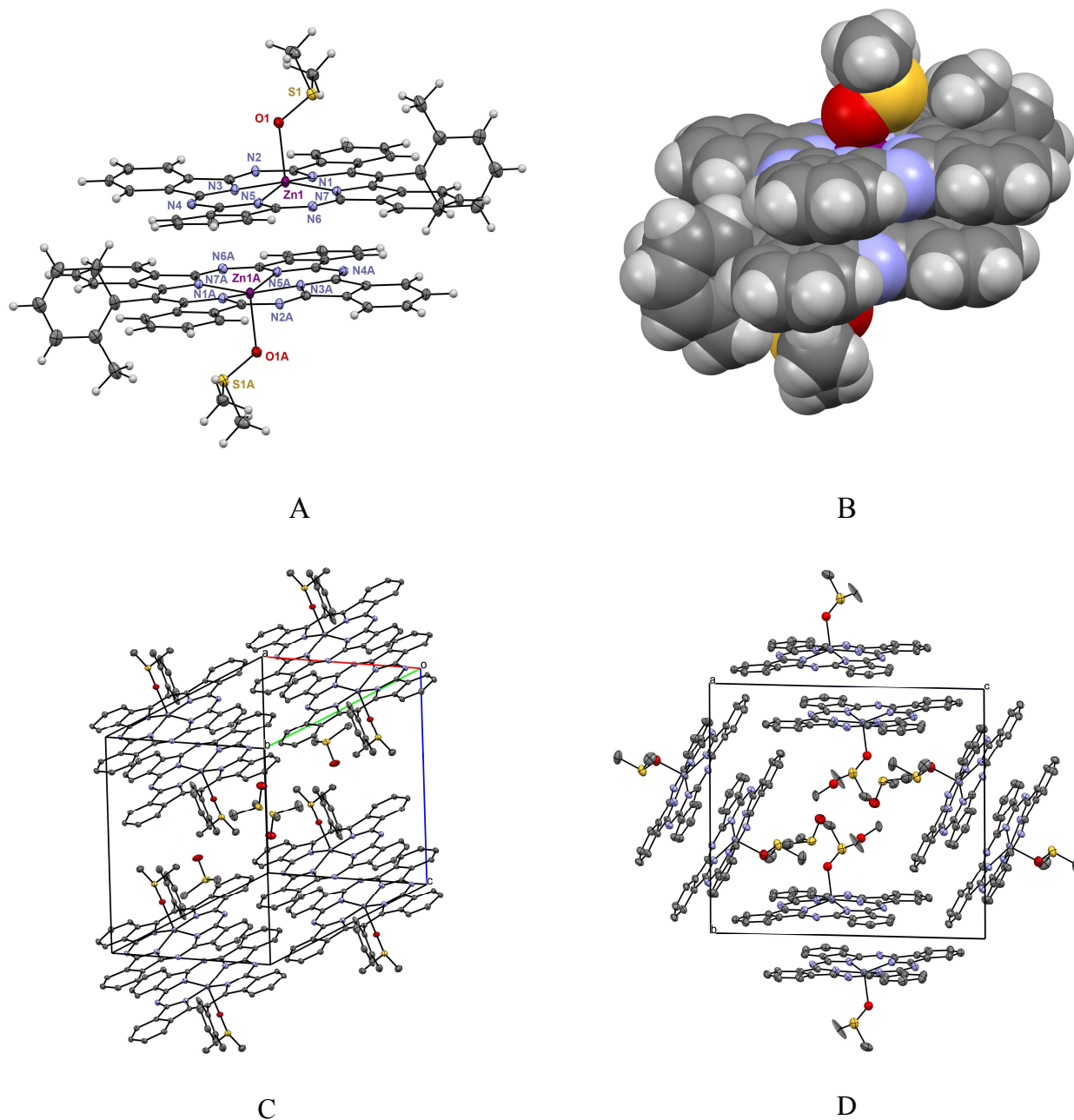


Рис. 5. Супрамолекулярный centrosymmetric димер $\{I \leftrightarrow I'\}$ в кристалле **I** (А), его «объемное» представление (В), упаковка молекул в структурах **I** (С) и **II** (D).

Взаимное смещение макроциклов в димерах составляет 1.58 Å для **I**, 3.93 Å для **IIA** и 3.79 Å для **IIВ**. Столь значительное отличие данного параметра, по-видимому, обусловлено наличием в **21b** *мезо*-арильного заместителя, практически ортогонального плоскости молекулы. Пространственные эффекты в димере **I** хорошо иллюстрирует его

«объемное» представление (рис. 5, В). Несмотря на то, что макроциклы являются практически плоскими, для структуры **I** характерно небольшое волнообразное (*wave-like*) искажение, в то время как в структуре **II** молекулы близки к куполообразной (*dome-like*) конформации.

Стоит отметить особенности кристаллической упаковки молекул в структурах **I** и **II**. Так, димеры в **I** сгруппированы в слои (рис. 5, С), расстояние между которыми составляет порядка 6 Å, при этом образующееся пространство заполнено сольватными молекулами ДМСО, а в **II** димеры образуют стенки наноразмерных каналов со средним диаметром около 11 Å (рис. 5, D), заполненных сольватными молекулами ДМСО и MeOH. Таким образом, сравнительный анализ структур **I** и **II** свидетельствует о более плотной кристаллической упаковке молекул комплекса **21b** по сравнению с **9b** и, как следствие, о наличии более выраженных аксиальных π–π взаимодействий.

Проведено кристаллографическое исследование впервые полученного двухпалубного комплекса (^{Ph}ТВТАР)₂Eu (**65b**, рис. 6), которое показало взаимный разворот макроциклов в молекуле с *син*-ориентацией *мезо*-арильных групп, что приводит к существенным отклонениям от планарности соответствующих изоиндольных фрагментов палубы противоположного лиганда.

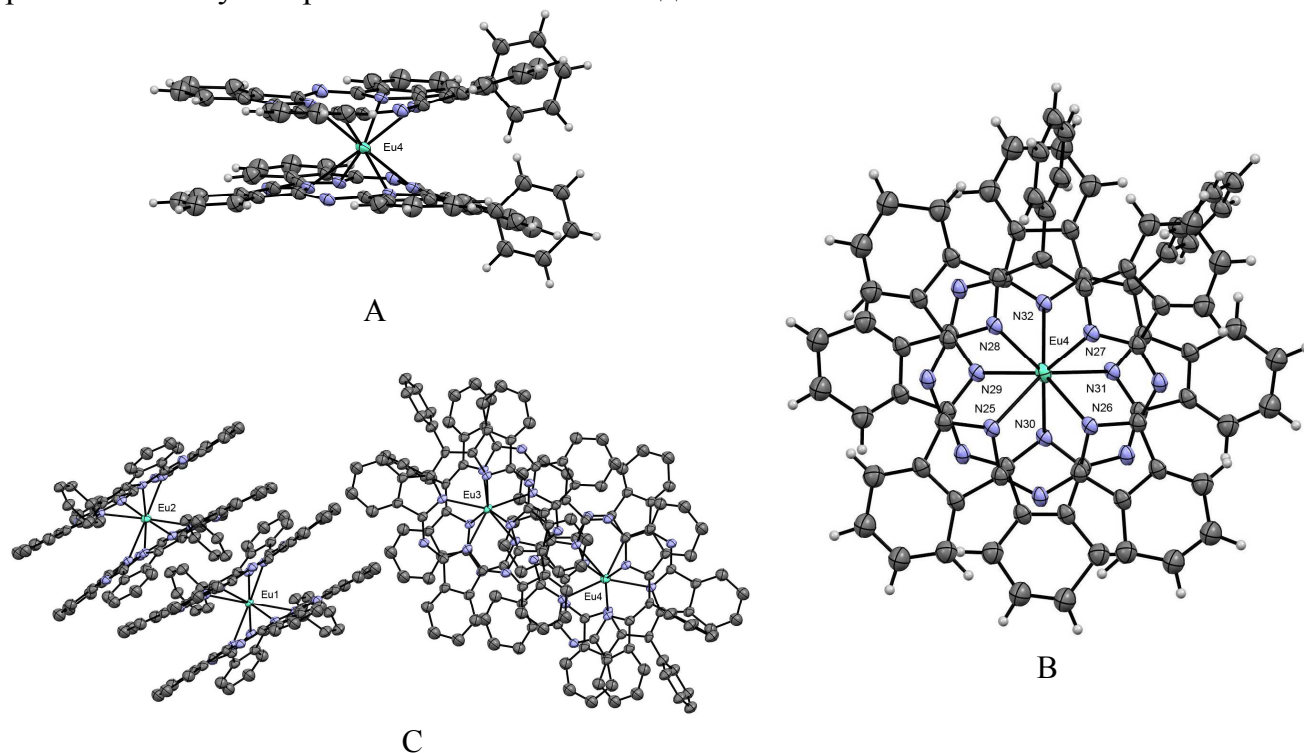


Рис. 6. Кристаллическая структура двухпалубного комплекса (^{Ph}ТВТАР)₂Eu (**65b**): вертикальная проекция (А), фронтальная проекция (В), упаковка молекул в ячейке (С). Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 30%.

Элементарная ячейка содержит 4 молекулы комплекса **65b** в виде двух димерных субчастиц с практически ортогональным взаимным расположением (рис. 6, С). При этом интересно отметить, что молекулы классических симметричных дифталоцианинов обычно склонны к параллельной ориентации в кристаллической упаковке (рис. 2, В).

5.2. Спектроскопия ЯМР

5.2.1. Общие положения. Комплексы симметрично замещенных фталоцианинов

Высокая растворимость синтезируемых комплексов в органических средах является ключевой характеристикой, способствующей проведению всесторонних исследований

их физико-химических свойств, в том числе с привлечением ЯМР спектроскопии. Использование метода ЯМР стало важной составляющей не только в ходе установления строения и контроля степени чистоты исследуемых соединений, но также позволило исследовать некоторые их структурные особенности. В качестве модельных объектов были выбраны комплексы РЗЭ планарного и сэндвичевого строения на основе высокосимметричных лигандов **6–10**, **16**, что позволило существенно упростить поиск оптимальных условий съемки, интерпретацию спектров, а также выявление основных закономерностей.

Так, в случае монофталоцианинов **11** и **12** при использовании в качестве растворителя CDCl_3 наблюдается значительное уширение сигналов алифатических протонов, а поглощение в ароматической области практически отсутствует, что вероятно связано с протеканием агрегационных процессов в малополярном растворителе. Использование добавки более полярного $\text{DMSO-}d_6$ (10–30 об.%) позволило осуществлять фиксацию спектров с хорошо разрешенными сигналами как ароматических, так и алифатических протонов.

Особенностью комплексов двухпалубного строения является наличие в молекулах их нейтральных форм неспаренного электрона, компенсация спина которого необходима для получения интерпретируемых данных ЯМР. Оптимальным для регистрации спектров двухпалубных комплексов оказалось использование смесей CDCl_3 и $\text{DMSO-}d_6$ в различном соотношении, либо индивидуальных $\text{DMSO-}d_6$ и $\text{THF-}d_8$ в присутствии 1–2 об.% гидразингидрата или металлического натрия, позволяющих получать из парамагнитных нейтральных диамагнитные восстановленные формы.

Спектры трехпалубных фталоцианинов характеризуются наличием двух наборов однотипных сигналов с соотношением интегральных интенсивностей 1:2 в случае гомоядерных комплексов (рис. 7а) и трех наборов сигналов в соотношении 1:1:1 в случае гетероядерных производных (рис. 7б), что связано с различной степенью экранирования протонов внутренней и внешних палуб.

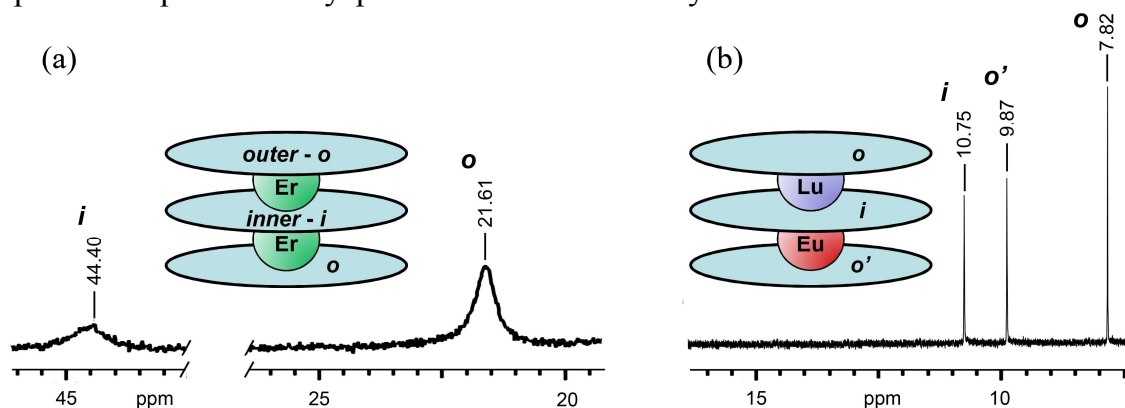


Рис. 7. Спектры ^1H ЯМР комплексов $^{\text{Bu}}\text{Pc}_3\text{Er}_2$ (**33b**, CDCl_3 , а), $^{\text{Bu}}\text{Pc}_3\text{EuLu}$ (**34a**, CDCl_3 , б) (область ароматических протонов).

В спектрах комплексов парамагнитных РЗЭ – эрбия и европия, проявляющих шифт-эффект, наблюдается характерный слабепольный сдвиг сигналов, который наиболее выражен для ядер ^1H (рис. 7) и ^{13}C (рис. 8) ароматических систем макроциклов. Парамагнетизм ионов РЗЭ также приводит к уширению резонансных пиков и в случае комплексов эрбия делает невозможным определение КССВ ^1H сигналов алкильных заместителей ($\Delta_{1/2} = 40\text{--}60$ Гц). При этом вследствие геминальной неэквивалентности протонов метиленовых групп их сигналы проявляются в виде двойного набора пиков. Данный эффект наиболее выражен для соседних с макроциклом CH_2 фрагментов.

5.2.2. Интерпретация спектров ^{13}C ЯМР путем введения углеродной метки

Оптимизация условий регистрации спектров ЯМР позволила эффективно использовать спектроскопию ЯМР ^{13}C для исследований фталоцианиновых комплексов РЗЭ, при этом важным фактором успешной интерпретации спектров явилось неопианное ранее введение метки ^{13}C в α -пиррольные положения фталоцианинового макроцикла. Так, на основе фталодинитрила **2**, обогащенного по CN-группам, был синтезирован фталоцианин магния **7a**, содержащий метку ^{13}C в положении 1 (рис. 8), а затем получены соответствующие комплексы РЗЭ **26a**, **33a,c** и **34a**.

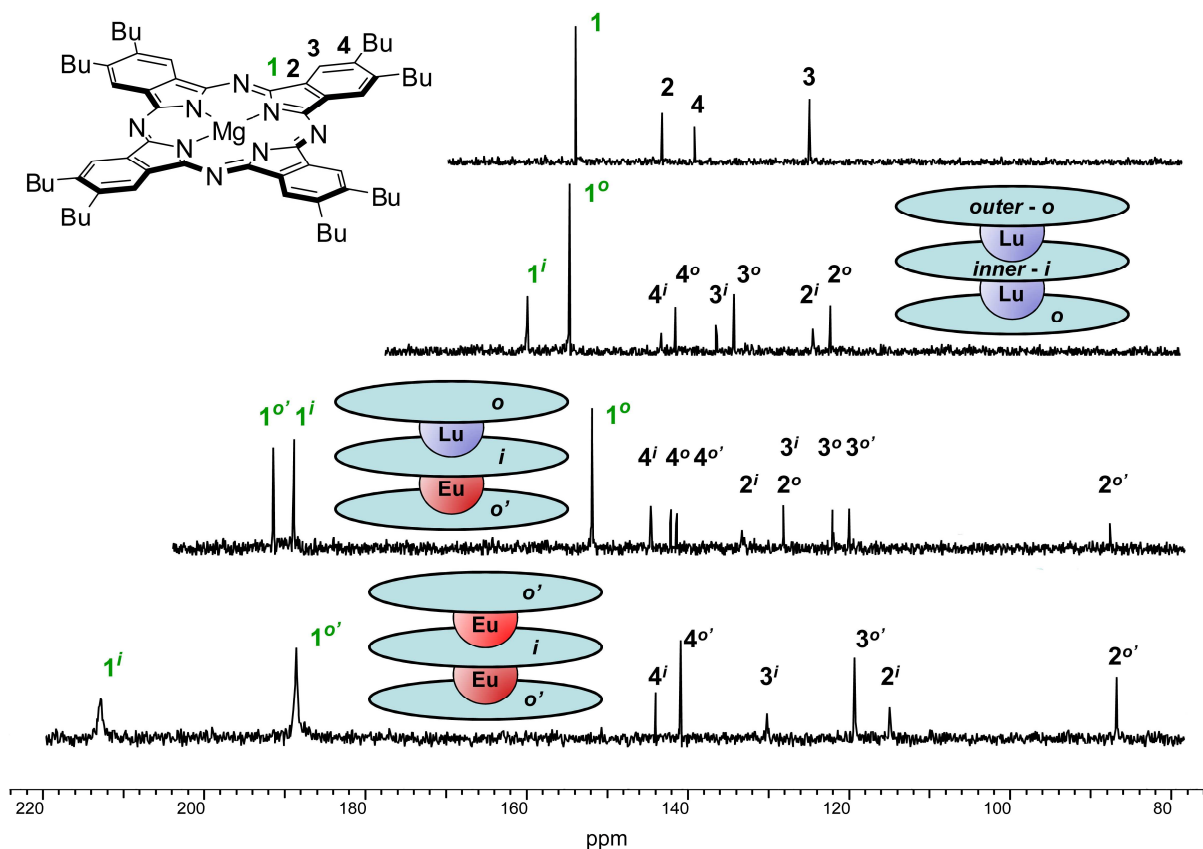


Рис. 8. Спектры ^{13}C ЯМР комплексов $^{\text{Bu}}\text{PcMg}$ (**7a**, THF), $^{\text{Bu}}\text{Pc}_3\text{Lu}_2$ (**33a**, CDCl_3), $^{\text{Bu}}\text{Pc}_3\text{Eu}_2$ (**33c**, CDCl_3), $^{\text{Bu}}\text{Pc}_3\text{EuLu}$ (**34a**, CDCl_3), содержащих метку в положении 1 (обогащение ^{13}C – 10%).

В ароматической области спектра для каждого макроцикла в составе комплексов проявляются сигналы сразу трех типов четвертичных углеродных атомов, что в общем случае затрудняет регистрацию и интерпретацию ^{13}C спектров. Однако за счет введения метки, а также привлечения специальных методик (DEPT-135, GATED, ^1H - ^{13}C COSY), нами было впервые проведено корректное отнесение углеродных сигналов сэндвичевых комплексов (рис. 8).

5.2.3. Комплексы фталоцианинов с пониженной симметрией

Главной особенностью сэндвичевых комплексов на основе фталоцианиновых макроциклов с пониженной симметрией является их формирование в виде неразделимой смеси структурных изомеров, что исключает возможность получения монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа. По этой причине ЯМР спектроскопия играет особую роль в изучении особенностей их структуры.

Полное отнесение сигналов в ^1H спектрах модельных двухпалубных комплексов **42** и **44** осуществлено на основе данных, полученных для симметрично замещенных аналогов, а также с привлечением ^1H - ^1H COSY экспериментов (рис. 9).

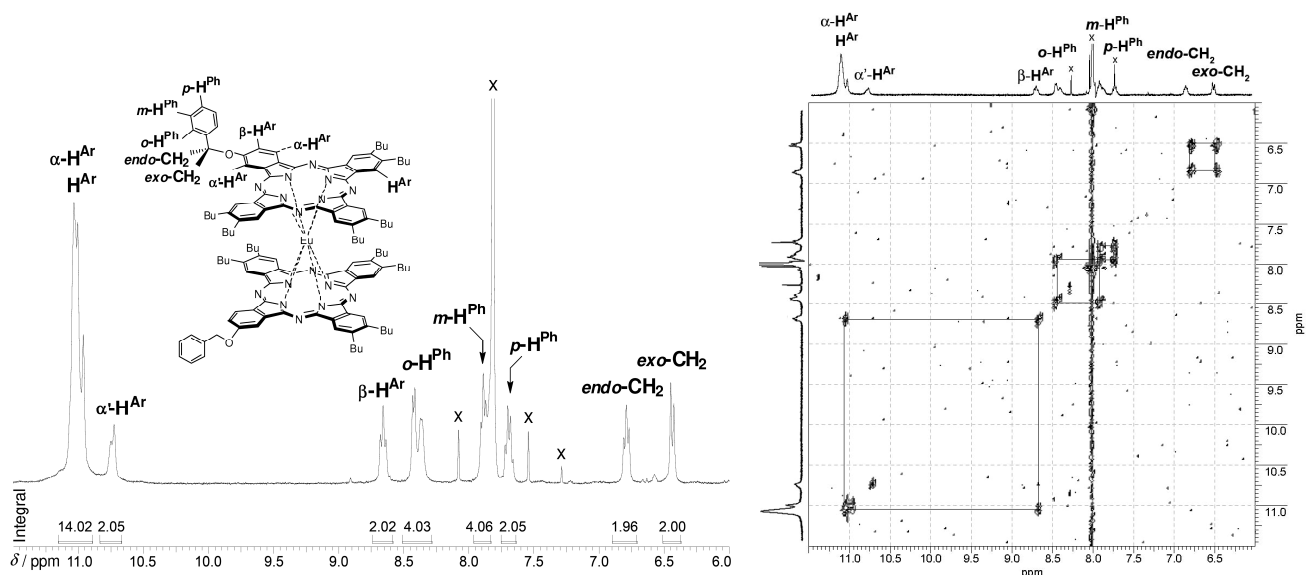


Рис. 9. ^1H ЯМР и $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY спектры соединения **42a** в $\text{CDCl}_3+\text{DMSO}-d_6$ (1:1 об.) с добавкой 1–2 об.% $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (область сигналов ароматических протонов).

Так, в спектрах **42** и **44** сигналы ароматических α -протонов проявляются в виде группы синглетов кроме атомов $\alpha\text{-H}^{\text{Ar}}$, имеющих кросс-пики с соответствующими β -протонами. В свою очередь, геминальная неэквивалентность протонов CH_2 фрагментов бензильных групп соединений **42** позволяет наблюдать двойной набор коррелирующих сигналов равной интенсивности. Отличительной особенностью гидроксизамещенного комплекса **44a** по сравнению с защищенным аналогом **42a** является заметный сдвиг сигналов $\beta\text{-H}^{\text{Ar}}$ в слабое поле с 8.64 до 10.05 м.д., причины которого могут заключаться в возникновении равновесий с участием гидрокси-группы; их детальное изучение может стать темой для отдельного физико-химического исследования.

При переходе к фталоцианинам спейсерного строения и особенно комплексам внедрения «*intracavity*» типа **57** в спектрах наблюдается увеличение числа и искажение формы сигналов (рис. 10).

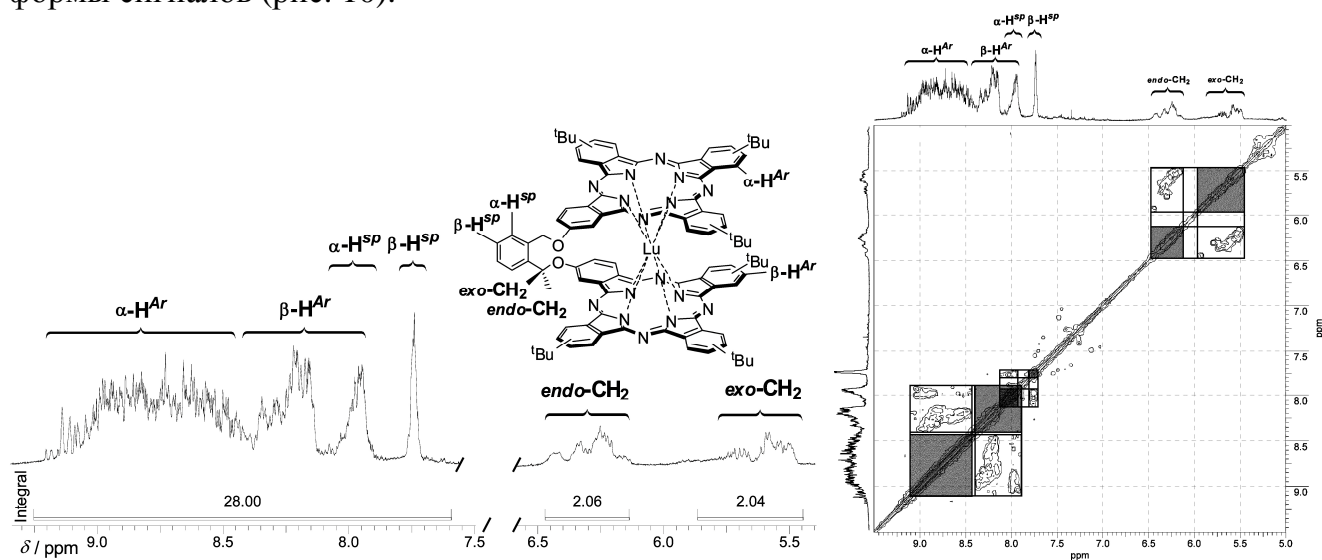


Рис. 10. ^1H ЯМР и $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY спектры соединения **57a** в $\text{DMSO}-d_6$ с добавкой 1–2 об.% $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (область сигналов ароматических протонов).

Более сложный вид спектров **57** по сравнению с аналогами **42**, построенными из ковалентно несвязанных лигандов, связан как с увеличением общего числа изомеров, так и с более жесткой взаимной фиксацией макроциклов, которая приводит к тому, что даже сигналы экзо- и эндо- бензильных протонов спейсерной группы приобретают

довольно сложную форму и характеризуются большей разностью химических сдвигов. Тем не менее, на основе совокупности данных, полученных для модельных комплексов **42**, а также ^1H - ^1H COSY спектров удалось осуществить корректное отнесение наблюдаемых сигналов.

5.2.4. Особенности ЯМР двухпалубных комплексов диспрозия

Спектр ^1H ЯМР комплекса диспрозия **57b** в присутствии добавки восстановителя (условия см. рис. 10) характеризуется в целом более низким разрешением по сравнению с аналогичными комплексами других РЗЭ, а также отсутствием сигналов ароматических протонов, что говорит о высоком парамагнитном вкладе иона диспрозия. Напротив, при регистрации спектра в отсутствие восстановителя наблюдается улучшение разрешения, а также проявляются сигналы ароматических α -протонов, находящиеся в широком диапазоне от -55 до -90 м.д. (рис. 11).

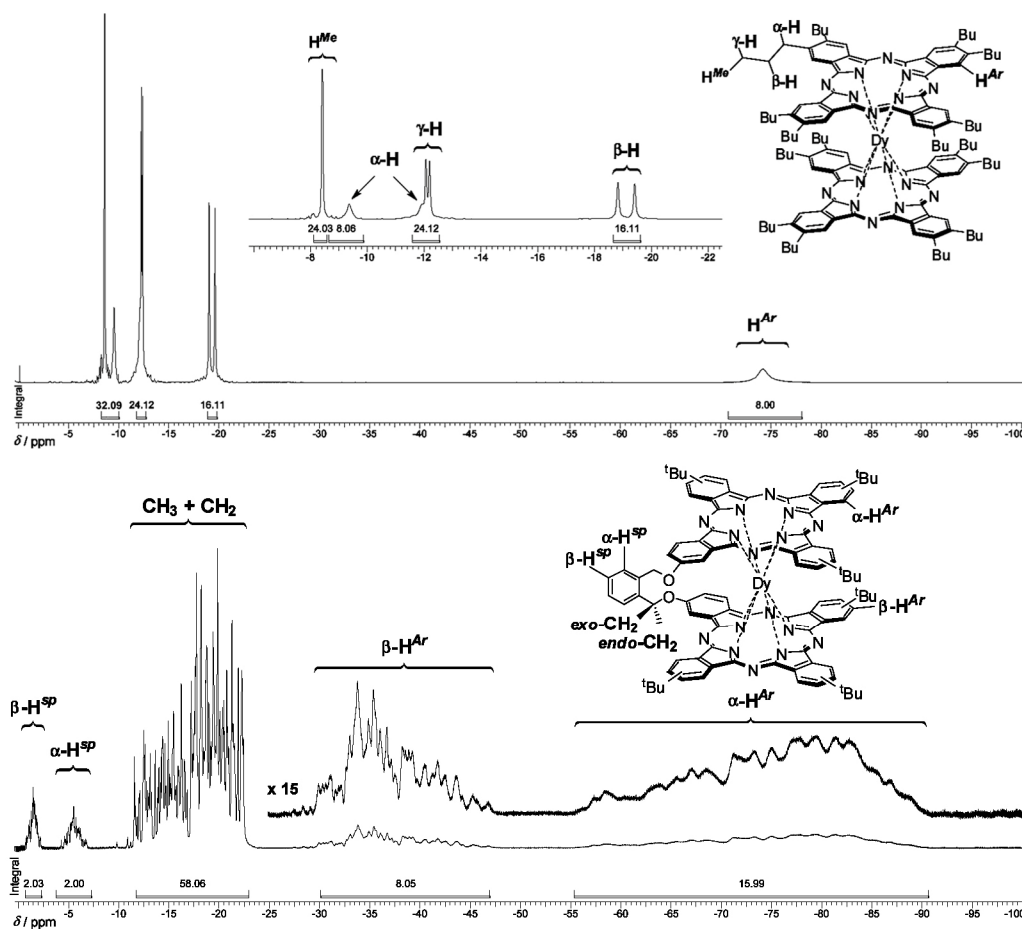


Рис. 11. ^1H ЯМР спектры соединений **57b** и $^{\text{Bu}}\text{Pc}_2\text{Dy}$ в CDCl_3 .

Проведенное отнесение сигналов хорошо коррелирует с данными для комплекса $^{\text{Bu}}\text{Pc}_2\text{Dy}$, в спектре которого наблюдается широкий синглет при -74.21 м.д., соответствующий сигналам ароматических протонов, при этом сигналы в области -8.6 и -19.6 м.д. отнесены к алифатическим протонам на основании данных ^1H - ^1H COSY. Обнаруженный эффект может быть объяснен наличием специфических магнитных f - π взаимодействий между $4f$ оболочкой иона диспрозия и π -системами фталоцианиновых лигандов, приводящих к компенсации парамагнетизма π -радикала в нейтральных формах дифталоцианинов диспрозия.

5.2.5. Особенности ЯМР тетрабензотриазпорфиринов

Магниевые комплексы $^{Ar}TBTPMg$ представляют собой наиболее удобный объект для исследований – они обладают хорошей растворимостью и легко выделяются в аналитически чистом виде. Эти комплексы охарактеризованы с привлечением методов 1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии. Отнесение сигналов в спектрах осуществлено с привлечением двумерных (2D) методик. На рис. 12 приведен 1H - 1H COSY спектр комплекса $^{3-MePh}TBTPMg$ **20c**, содержащий характерные кросс-пики.

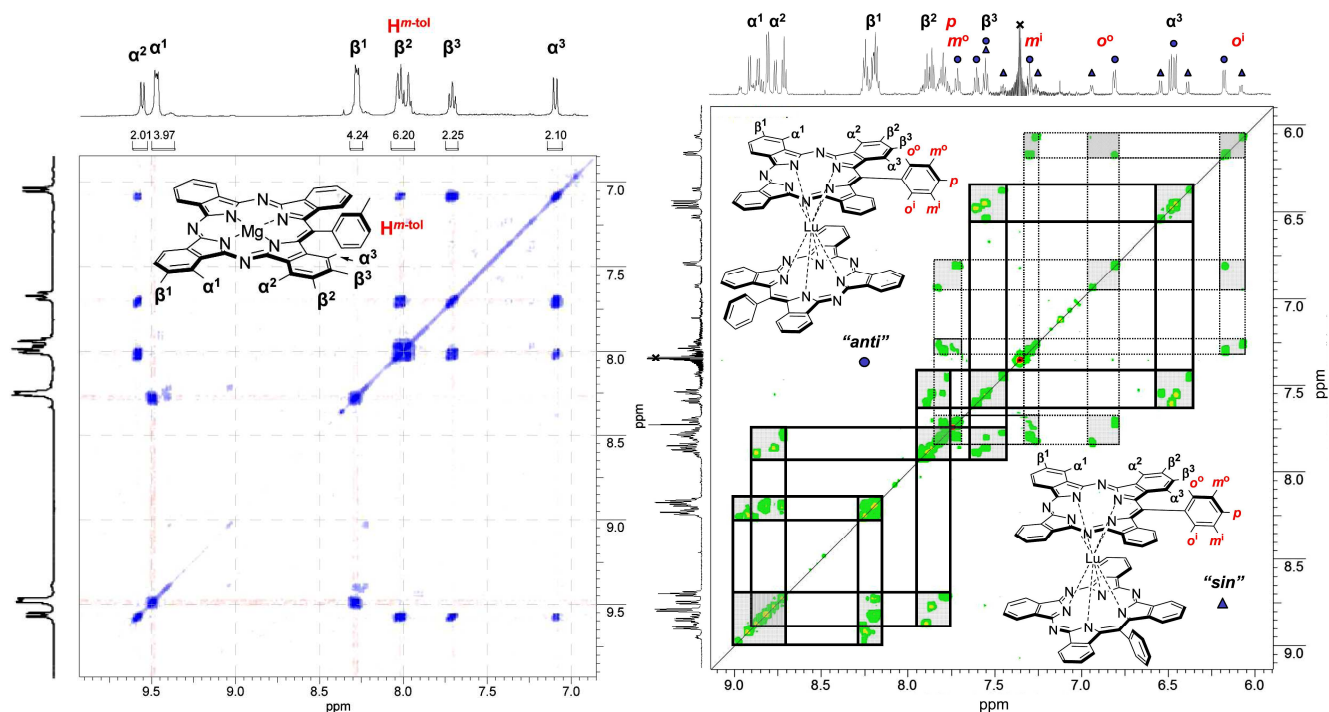


Рис. 12. 1H - 1H COSY ЯМР спектры соединений $^{3-MePh}TBTPMg$ **20c** в $DMSO-d_6$ и $(^{Ph}TBTP)_2Lu$ **65a** в $DMSO-d_6$ с добавкой 1–2 об.% $N_2H_4 \cdot H_2O$ (область ароматических протонов).

Особенностью спектра является смещение в сильное поле сигналов протонов α^3 -H относительно α^1 -H на 2.39 м.д., что связано с попаданием первых в конус экранирования арильного заместителя, расположенного перпендикулярно плоскости макроцикла. Аналогичный, но менее выраженный эффект наблюдается также для протонов β^3 -H^{Ar} и β^2 -H^{Ar}, которые оказываются экранированными относительно β^1 -H^{Ar} на 0.58 и 0.32 м.д. соответственно. Отнесение сигналов углеродных атомов в спектре ^{13}C ЯМР $^{3-MePh}TBTPMg$ **20c** осуществлено с привлечением двумерного эксперимента 1H - ^{13}C HMQC и DEPT-135, а также немногочисленных литературных данных. Стоит отметить дезэкранирование метинового C атома ($\delta = 125.88$ м.д.) относительно незамещенного в мезо-положении аналога, проявляющего соответствующий сигнал при 104.6 м.д.

Спектр 1H - 1H COSY гомолептического комплекса $(^{Ph}TBTP)_2Lu$ **65a** имеет более сложный вид (Рис. 12). Он отличается от спектров планарных комплексов наличием двух наборов мультиплетов с постоянным соотношением интегральных интенсивностей ~2.3:1. Это позволяет сделать вывод о том, что соединение **65a** существует в виде смеси двух ротационных изомеров, которые различаются взаимной ориентацией мезо-фенильных групп и характеризуются стерически затрудненным переходом одной формы в другую. Энергетический барьер данного превращения согласно проведенным квантово-химическим расчетам составляет около 15 ккал/моль.

Анализ ЯМР спектров гетеролептического комплекса $(^{Ph}TBTP)LuPc$ **66a** (Рис. 13) показывает наличие одной группы сигналов, то есть отсутствие ротационных изомеров.

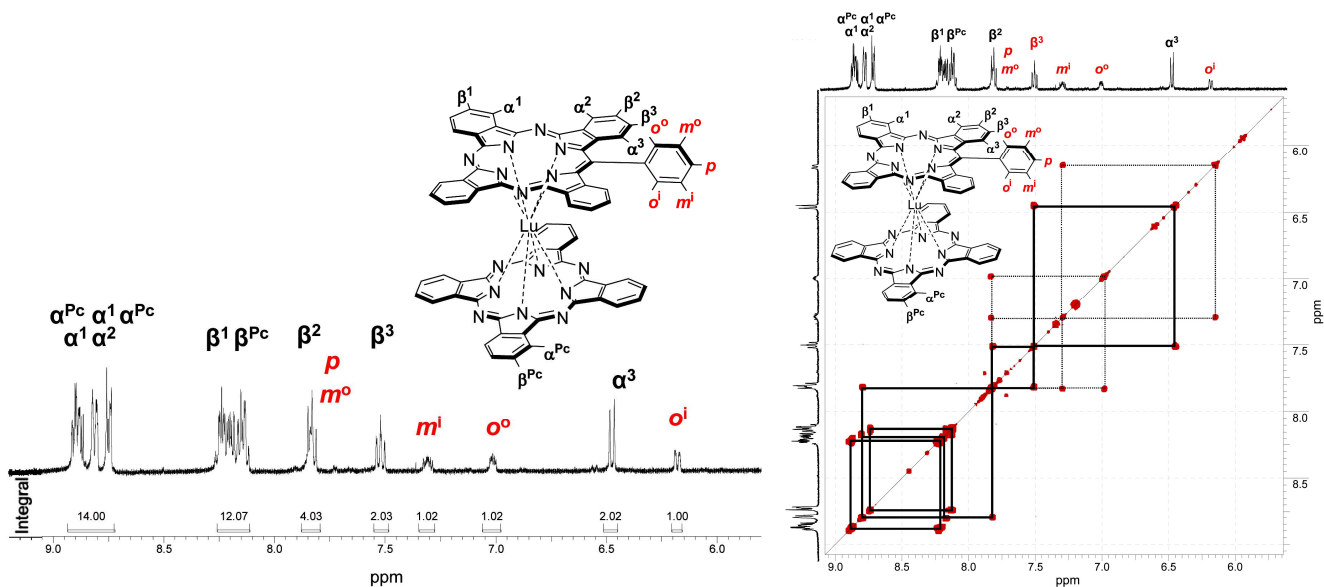


Рис. 13. ^1H и $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY ЯМР спектры комплекса $(^{\text{Ph}}\text{TBAP})\text{LuPc}$ **66a** в $\text{DMSO}-d_6$ с добавкой 1–2 об.% $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (область ароматических протонов).

Другая особенность сэндвичевых комплексов **65a** и **66a** заключается в существенном сдвиге протонов *мезо*-фенильной группы в сильное поле, нетипичном для планарных Ar^{TBAPM} . Так, сигнал внутреннего o^i -H протона *мезо*-фенильного кольца оказывается экранированным даже сильнее, чем сигнал наиболее сильнополюного α^3 -H протона самого макроцикла. Это свидетельствует о заметном взаимодействии между *мезо*-фенильным заместителем и π -системой противоположного макроцикла, которое может выражаться в некотором стерическом эффекте.

5.3. Масс-спектрометрия

Масс-спектрометрия MALDI-TOF – один из наиболее важных методов исследования макроциклических металлокомплексов. Благодаря мягкому методу ионизации в масс-спектрах свободных лигандов и комплексов *d*-металлов **6–10**, **16**, **24**, дифталоцианинов **25–27**, **29**, **30** и трифталоцианинов **32–37** наблюдаются преимущественно пики молекулярных ионов $[M]^+$, структура которых в основном определяется центральным ионом металла в соответствии с изотопным составом. В случае монофталоцианинов РЗЭ **11–14** и соответствующих нафталоцианинов **17** наиболее интенсивными являются сигналы, обусловленные отщеплением противоиона под действием лазерной ионизации и присоединением к ним молекулы матрицы. Аналогичные закономерности характерны для комплексов «*sandwich-planar*» **53–55**, а также для *мезо*-фенилзамещенных планарных **20–22** и сэндвичевых **65**, **66** комплексов ТВАР. В качестве примера на рис. 14 приведены масс-спектры гомо- и гетеролептического комплексов лютеция – $(^{\text{Ph}}\text{TBAP})_2\text{Lu}$ **65a** и $(^{\text{Ph}}\text{TBAP})\text{LuPc}$ **66a**.

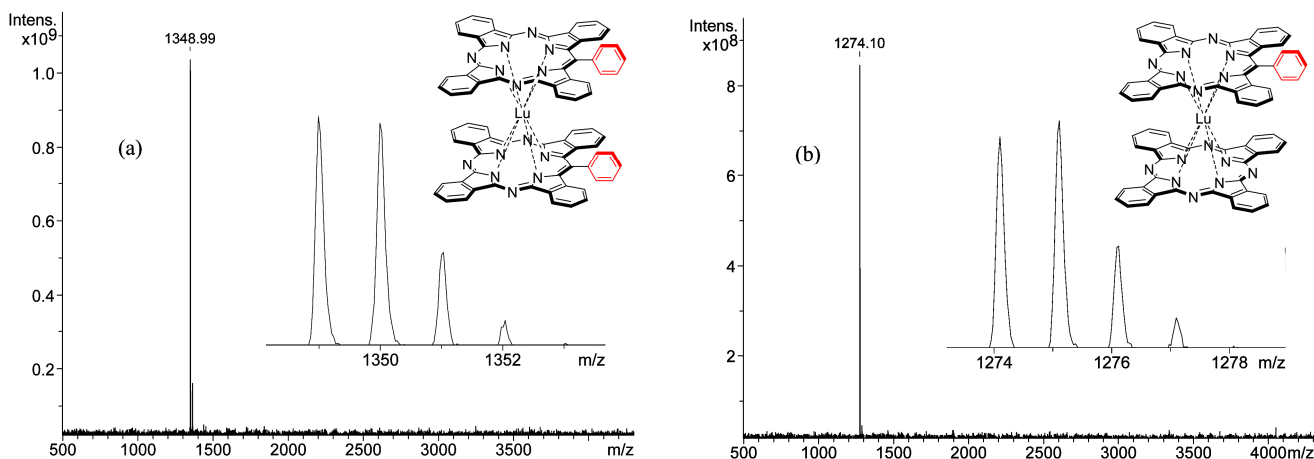


Рис. 14. Спектры MALDI-TOF комплексов **65a** (a) и **66a** (b) (матрица – DCTB).
На вставках представлены пики молекулярных ионов.

В спектрах сэндвичевых нафталоцианинов **28a–c** наблюдается дополнительная фрагментация молекулярных ионов $[M]^+$ путем отщепления феноксильных радикалов, причем при переходе от комплекса лютеция **28a** к комплексу европия **28c** степень фрагментации уменьшается, что, очевидно, связано с увеличением межлигандного расстояния и ослаблением стерических эффектов в данном ряду (рис. 15).

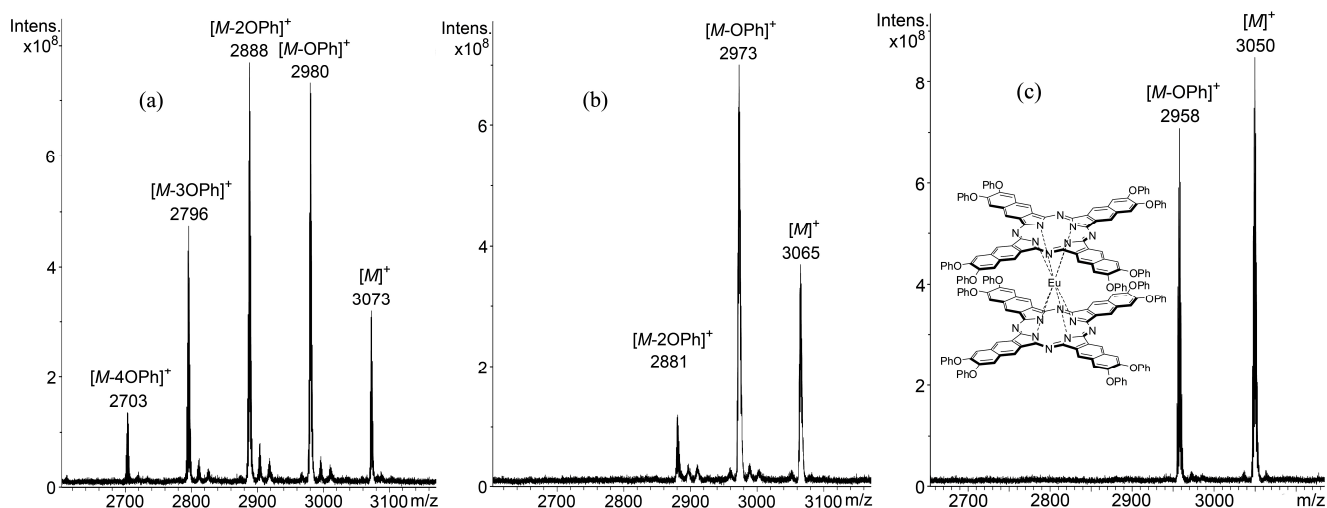


Рис. 15. Спектры MALDI-TOF динафталоцианинов **28a–c** (матрица – DHB).

Особенностью спектров комплексов **43**, **46** и **48**, содержащих функциональные *o*-гидроксиметилбензильные группы, является сильная фрагментация $[M]^+$ по эфирным связям в присутствии матриц DHB и DCTB. При этом стоит отметить, что фрагментация $[M]^+$ в случае бензилоксизамещенных аналогов **42** практически отсутствует (рис. 16).

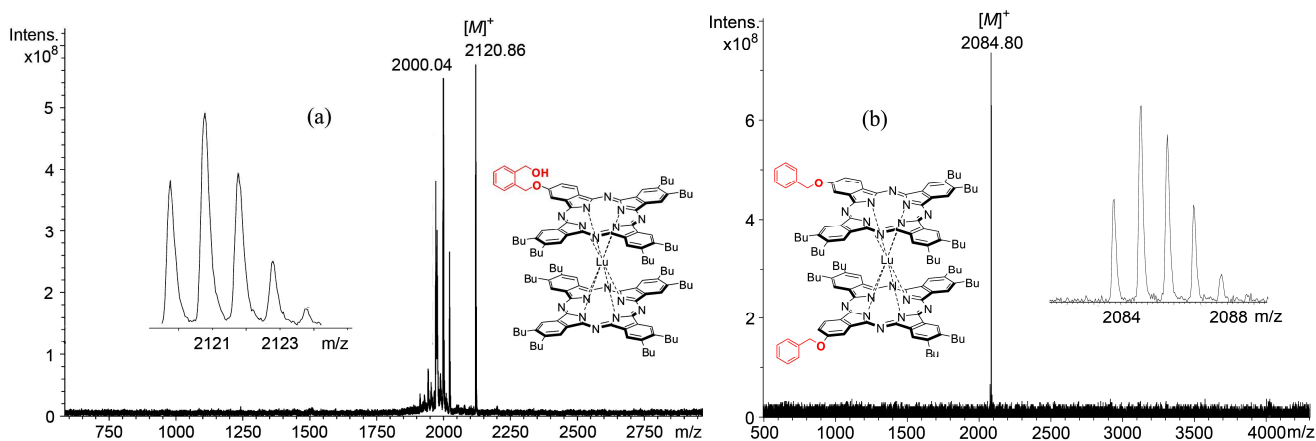


Рис. 16. Спектры MALDI-TOF комплексов **46** (a) и **42b** (b) (матрица – DCTB).
На вставках представлены пики молекулярных ионов.

Фрагментация $[M]^+$ по эфирным связям также характерна для комплексов «sandwich-clamshell» **58–60, 63** (рис. 17a).

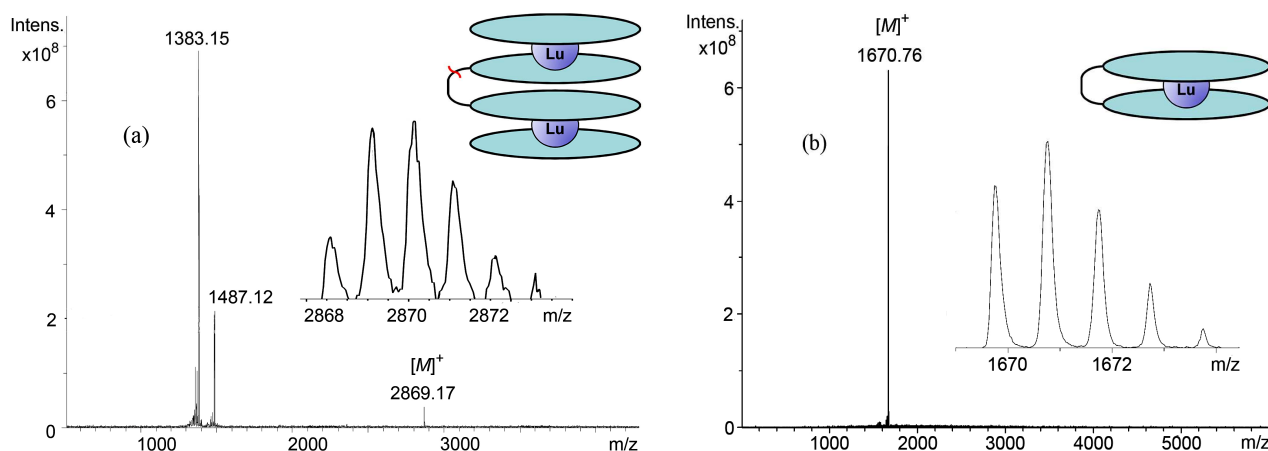


Рис. 17. Спектры MALDI-TOF комплексов **59** (a), **57c** (b) (матрица – DCTB).
На вставках представлены пики молекулярных ионов.

Напротив, в случае комплексов «intracavity» **57** и **61** фрагментация $[M]^+$ практически не наблюдается (рис. 17b), что позволяет сделать вывод о повышении устойчивости фталоцианинов *clamshell*-типа к лазерному излучению вследствие координации внутри их полости ионов РЗЭ.

5.4. Электронная спектроскопия поглощения

Электронная спектроскопия поглощения – наиболее доступный и экспрессный метод анализа фталоцианинов и родственных макроциклов. Электронные спектры (ЭСП) растворов синтезированных соединений содержат интенсивные полосы *Q* и *B* (Core), соответствующие НОМО→LUMO переходам. При этом для каждого типа комплексов наблюдаются характерные особенности в ЭСП, что делает этот метод удобным как для идентификации, так и для оценки степени чистоты изучаемых соединений.

Так, в случае планарных металлокомплексов вследствие повышения симметрии макроцикла (D_{4h}) относительно свободных лигандов (D_{2h}) и вырождения уровней соответствующих LUMO проявляется одна *Q* полоса вместо двух, также происходит уменьшение полуширины *B* полосы (рис. 18a). Расширение π -системы (рис. 1b), а также введение донорных заместителей приводит к батохромному сдвигу полос поглощения, однако, зависимость положения полос от природы РЗЭ в случае монофталоцианинов не наблюдается.

Двухпалубные комплексы, как правило, образуются и устойчивы в виде нейтральных форм, содержащих неспаренный π -электрон, энергия которого соответствует уровню SOMO (single occupied MO). Реализация двух переходов HOMO→SOMO приводит к появлению в ЭСП полос поглощения *BV* (blue valence) в области 450–500 нм (рис. 18b, 19a) и *IV* (intervalence) в широком диапазоне от 1200 до 2000 нм (рис. 19b), переходу SOMO→LUMO соответствует полоса *RV* (red valence) при 900 нм (рис. 19). Расширение π -системы (рис. 18b) и донорные заместители, по аналогии с планарными комплексами, способствуют смещению основных полос в длинноволновую область, как и увеличение ионного радиуса РЗЭ (рис. 19a), приводящее к ослаблению внутримолекулярных взаимодействий. Спектры гетеролептических комплексов проявляют промежуточный характер по сравнению с соответствующими гомолептическими аналогами (рис. 18b).

Трехпалубные фталоцианины существуют в виде нейтральных форм, не содержащих неспаренного электрона, в их ЭСП наблюдаются только соответствующие *Q* и *B* полосы (рис. 18a). При этом происходит расщепление *Q* полос на гипсохромную и батохромную составляющие вследствие экситонного взаимодействия изоэлектронных палуб, степень которого обратно пропорциональна ионному радиусу РЗЭ. Зависимости положения полос от природы РЗЭ и заместителей, в том числе в случае гетеролептических и гетероядерных производных, аналогичны особенностям, наблюдаемым для комплексов двухпалубного строения.

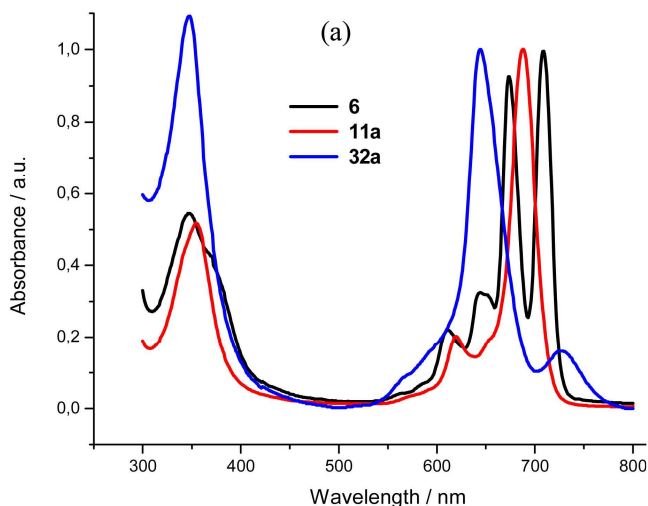


Рис. 18a. ЭСП EtPcH_2 (6), EtPcLuOAc (11a) и EtPc_3Lu_2 (32a) в ТГФ.

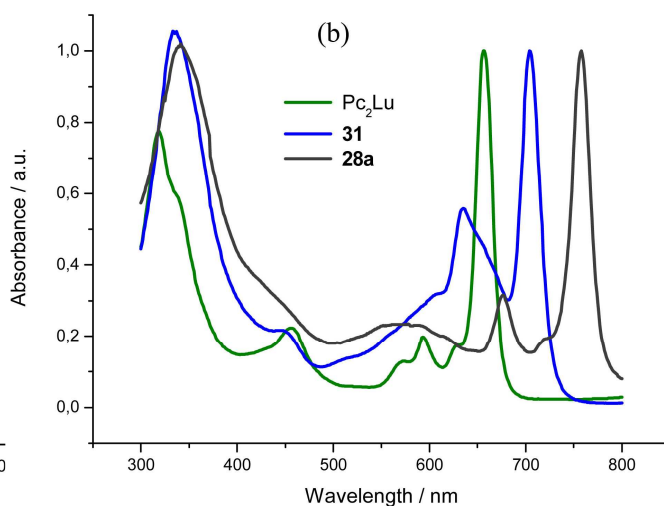


Рис. 18b. ЭСП Pc_2Lu , $\text{Ph}^{\text{O}}\text{NcLuPc}$ (31) и $\text{Ph}^{\text{O}}\text{Nc}_2\text{Lu}$ (28a) в ТГФ.

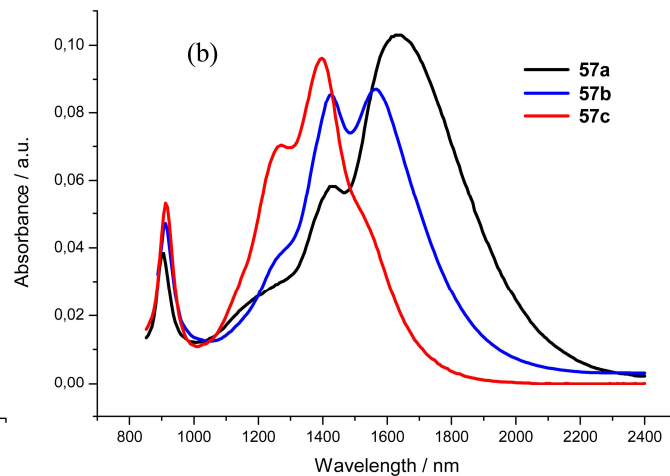
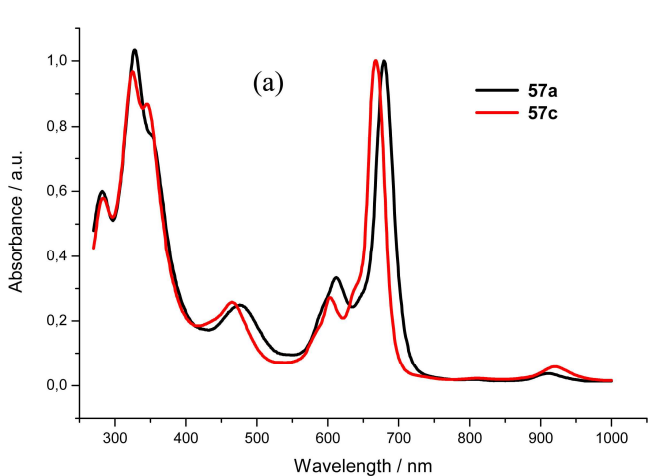


Рис. 19. ЭСП двухпалубных комплексов 57 в УФ-видимой (a) и ближней ИК-области (b) в CCl_4 .

Расширение π -системы за счет аннелирования фталоцианиновых фрагментов в случае комплексов «*sandwich-planar*» типа **53–55** наряду с длинноволновым смещением также приводит к расширению диапазона поглощения в области Q полосы от 600 до 900 нм (рис. 20a), что может говорить о протекании специфических агрегационных процессов вследствие усиленных π -стэкинговых взаимодействий. Действительно, с привлечением спектроскопии динамического светорассеяния[†] нами показано, что данные комплексы склонны к формированию в растворах частиц наноразмерного уровня. Так, диаметр наночастиц в растворах **53a** и **54a** в THF составляет порядка 60 нм. Дополнительным фактором, способствующим ассоциации, может служить координационная ненасыщенность ионов РЗЭ монофталоцианиновых фрагментов.

Для ЭСП комплексов «*sandwich-clamshell*» типа также характерен ряд особенностей. Так, спектры тетрафталоцианинов **63** (рис. 20b) близки к суперпозиции спектров соответствующих моно- и дифталоцианинового фрагментов. При этом наблюдается уширение Q полосы, свидетельствующее о внутримолекулярной агрегации в молекулах этих комплексов. Также в спектрах наблюдаются расщепленная B полоса и π -радикальные полосы, характерные для фрагмента дифталоцианина. При переходе от **63a** к **63c** с увеличением числа алифатических заместителей в спектрах наблюдается закономерный батохромный сдвиг основных максимумов поглощения.

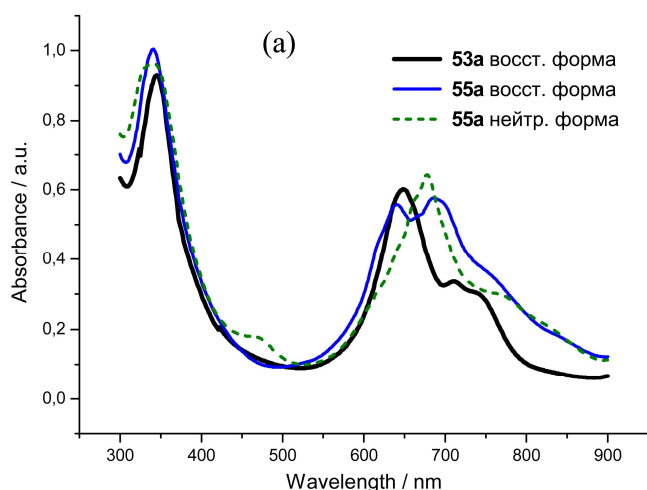


Рис. 20a. ЭСП **53a** и **55a** в ТГФ (восстановитель – $N_2H_4 \cdot H_2O$).

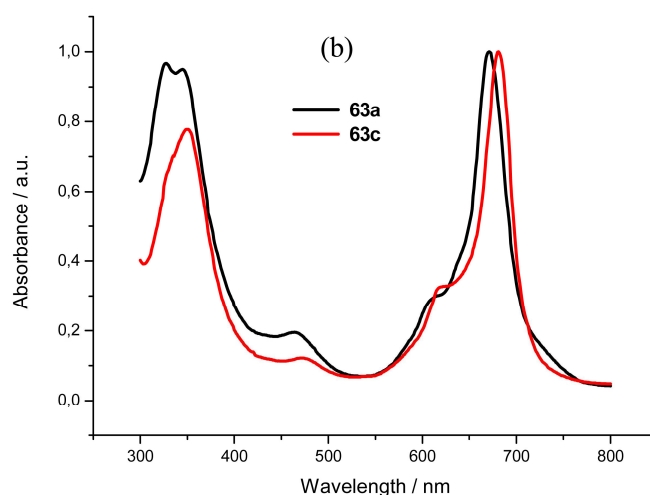


Рис. 20b. ЭСП комплексов **63a** и **63c** в C_6H_6 .

Другой особенностью комплексов «*sandwich-clamshell*» типа является уширение спектральных линий по сравнению с аналогами без спейсерной группы. Так, например, значения полуширин для Q полосы «*intracavity*» комплексов **57a** и **57c** составляют 29 и 26 нм, в то время как для классических комплексов ${}^{tBu}Pc_2Ln$ (**27**, $Ln = Eu, Lu$) эти значения составляют 24 и 19 нм соответственно. На примере упрощенного структурного аналога комплекса лютеция **57c** нами проведены теоретические расчеты (DFT//PBE/TZ2P), и показано, что «*intracavity*» комплексы могут существовать в виде двух форм: *заслоненной* и *развернутой* (Рис. 21), последняя из которых более устойчива примерно на 15 ккал/моль. Различие в энергии изомеров *a* и *b* должно приводить к несколько отличному положению основных полос поглощения и, как следствие, к увеличению полуширин полос для смеси этих форм. Разная геометрия изомеров, кроме того, может являться одной из причин сложного характера наблюдаемых для **57** спектров ЯМР наряду с влиянием позиционной изомерии по *трет*-бутильным группам.

[†] Исследования проведены совместно с к.ф.-м.н. А.В. Рябовой (ИОФ РАН) на спектрометре Photocor Complex®.

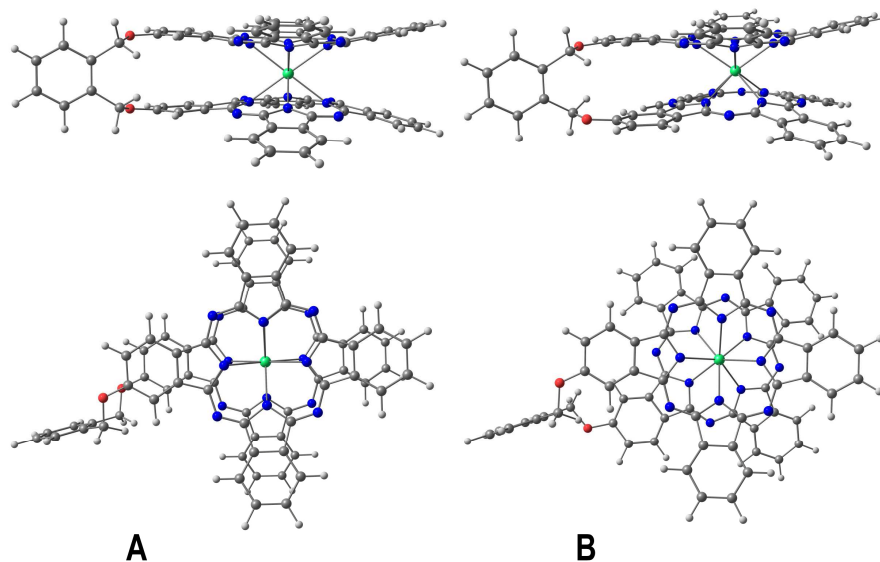


Рис. 21. Вертикальная (сверху) и фронтальная (снизу) проекции модельного аналога **57c**. Изомер *a*, *заслоненная* форма (А), изомер *b*, *развернутая* форма (В).

При переходе к комплексам ТВТАР в ЭСП наблюдается расщепление основных полос поглощения вследствие понижения молекулярной симметрии (рис. 22). При этом в спектрах гомо- и гетеролептических комплексов **65** и **66** наблюдаются полосы в видимой (рис. 22а) и ближней ИК-области (рис. 22b), характерные для нейтральных π -радикалсодержащих форм дифталоцианинов.

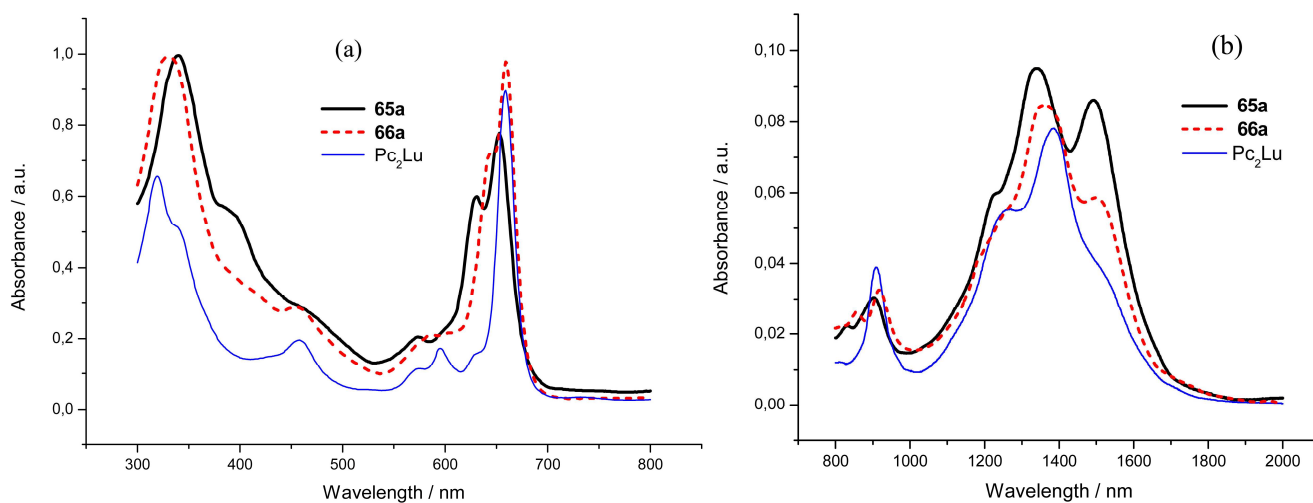


Рис. 22. ЭСП двупалубных комплексов $(^{\text{Ph}}\text{ТВТАР})_2\text{Lu}$ (**65a**), $(^{\text{Ph}}\text{ТВТАР})\text{LuPc}$ (**66a**) и Pc_2Lu в УФ-видимой (а) и ближней ИК-области (b) в CCl_4 .

Значения максимумов для **65a** составляют: $Q_1 = 630$ нм и $Q_2 = 652$ нм ($\Delta Q = 22$ нм); для **66a**: $Q_1 = 642$ нм и $Q_2 = 658$ нм ($\Delta Q = 16$ нм), что свидетельствует об уменьшении степени расщепления для гетеролептического комплекса вследствие замены одного из низкосимметричных ТВТАР лигандов в его молекуле на более высокий по симметрии Pc макроцикл. Подобная закономерность также соблюдается для полос в ближней ИК-области. Таким образом, спектральные свойства гетеролептических комплексов на основе ТВТАР и Pc, как и в случае фтало- и нафталоцианинсодержащих производных, носят промежуточный характер по сравнению с их гомолептическими аналогами.

5.5. Электрохимия и спектроэлектрохимия

Исследование электрохимических свойств в рамках работы было проведено для симметрично замещенных двухпалубных комплексов **26**, комплексов с лигандами A_3B типа – **42** и **44**, «*intracavity*» дифталоцианинов **57**, гомо- и гетеролептических комплексов на основе ТВТАР **65** и **66**, а также гетероядерных тетрафталоцианинов **63**. В качестве примера на рис. 23 приведены квадратно-волновые вольтамперограммы (КВВА) соединений **57**, иллюстрирующие возможность протекания трех квазиобратимых процессов восстановления (R_1 – R_3), один обратимый (Ox_1) и два необратимых процесса окисления (Ox_2 , Ox_3). Значения соответствующих потенциалов полуволн приведены в табл. 2. Проведена оценка ряда параметров, в частности, разности потенциалов $\Delta E_{1/2}$ (Ox_1 – R_1), соответствующей энергии спаривания электронов на уровне SOMO, и $\Delta E'_{1/2}$ (Ox_2 – Ox_1), отражающей разницу уровней НОМО и SOMO, рост значений которых может свидетельствовать об усилении π -стэкинговых взаимодействий. Действительно, в ряду **57a**–**c** от европия к лутецию наблюдается рост значений $\Delta E'_{1/2}$, составляющих 1.07, 1.12 и 1.23 В соответственно. Параметр $\Delta E_{1/2}$ принимает максимальные значения (0.44–0.46 В) в случае «*intracavity*» комплексов **57**, а также соединений на основе ТВТАР **65** и **66**, что говорит о наличии определенных стерических эффектов в их молекулах.

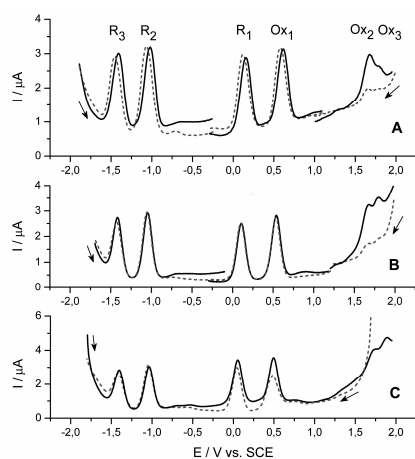


Рис. 23. КВВА комплексов **57a**–**c** (A–C) в DCB.

Таблица 2. $E_{1/2}$ для комплексов **57a**–**c** в DCB, 0.15 М $[Bu_4N][BF_4]$.

	$E_{1/2}$, В*					
	R_3	R_2	R_1	Ox_1	Ox_2	Ox_3
57	-1.431	-1.043	0.139	0.596	1.663	1.80
a	(-2.077)	(-1.689)	(-0.508)	(-0.051)	(1.017)	(1.15)
57	-1.424	-1.049	0.105	0.537	1.66	1.79
b	(-2.054)	(-1.679)	(-0.526)	(-0.094)	(1.03)	(1.16)
57	-1.410	-1.041	0.050	0.491	1.72	1.89
c	(-2.040)	(-1.671)	(-0.581)	(-0.140)	(1.09)	(1.26)

* - Приведены значения относительно НКЭ (в скобках – относительно Fc/Fc^+).

Спектральные изменения в ходе преодоления первых потенциалов обратимого окисления Ox_1 и восстановления R_1 на примере редокс форм комплексов европия **57a** и лутеция **57c** представлены на рис. 24. Так, в ходе окисления **57** происходит батохромное смещение Q полос, сопровождающееся падением их интенсивности. Также увеличиваются степень расщепления B полос и интенсивность BV полос в сочетании с батохромным сдвигом последних. Кроме того, наблюдается исчезновение RV полос, IV полосы при этом претерпевают гипсохромный сдвиг. В процессе восстановления **57** в ЭСП наблюдается полное исчезновение полос BV и IV , отражающее процесс спаривания электрона на SOMO орбитали. Полосы Q (681 и 669 нм) и RV (912 и 919 нм) при этом претерпевают гипсохромный сдвиг, образуя переходы Q_1 (644 и 634 нм) и Q_2 (690 и 709 нм) соответственно. Преобразование $RV \rightarrow Q_2$ сопровождается существенным ростом интенсивности поглощения, что связано с завершением заполнения основного состояния (преобразованием SOMO в НОМО).

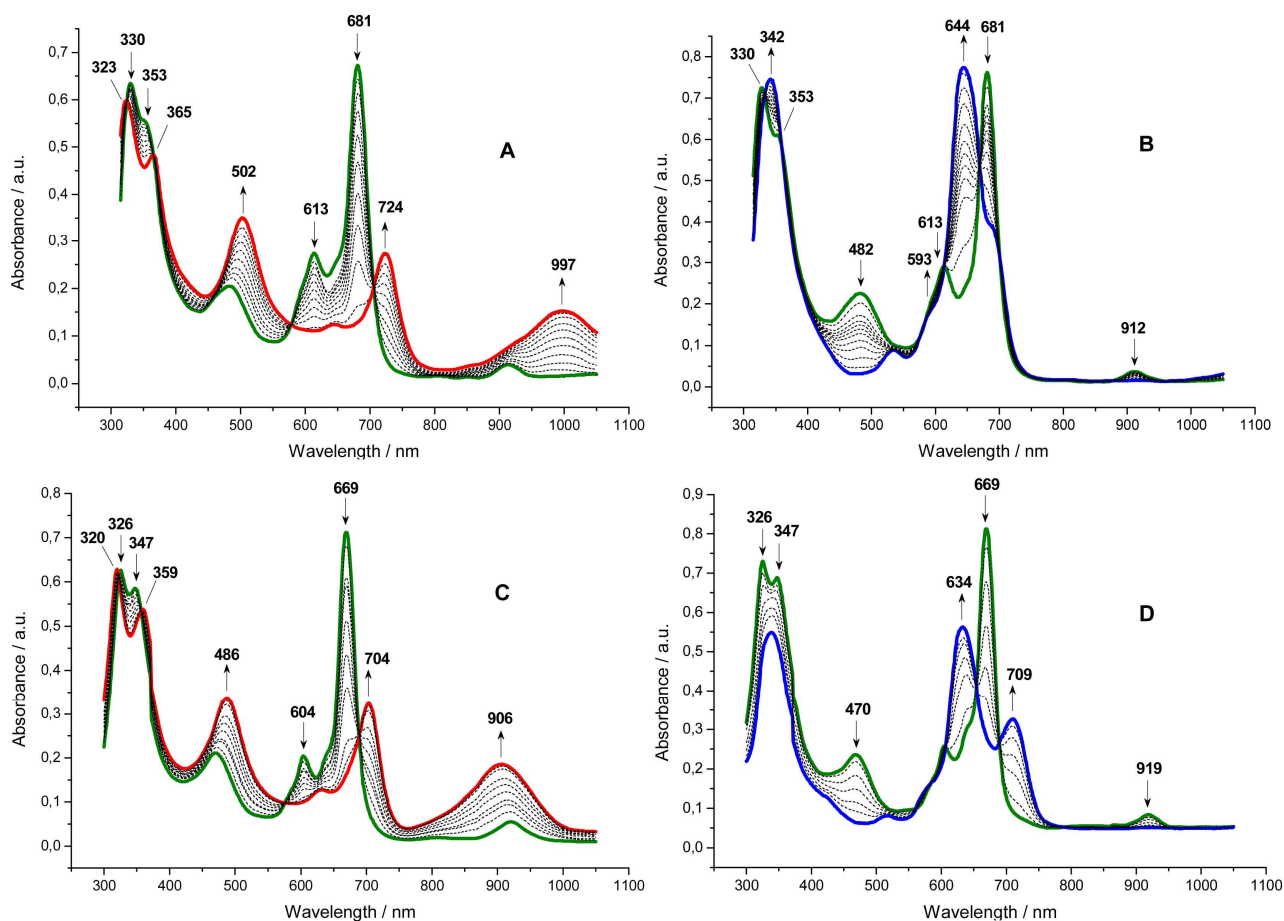
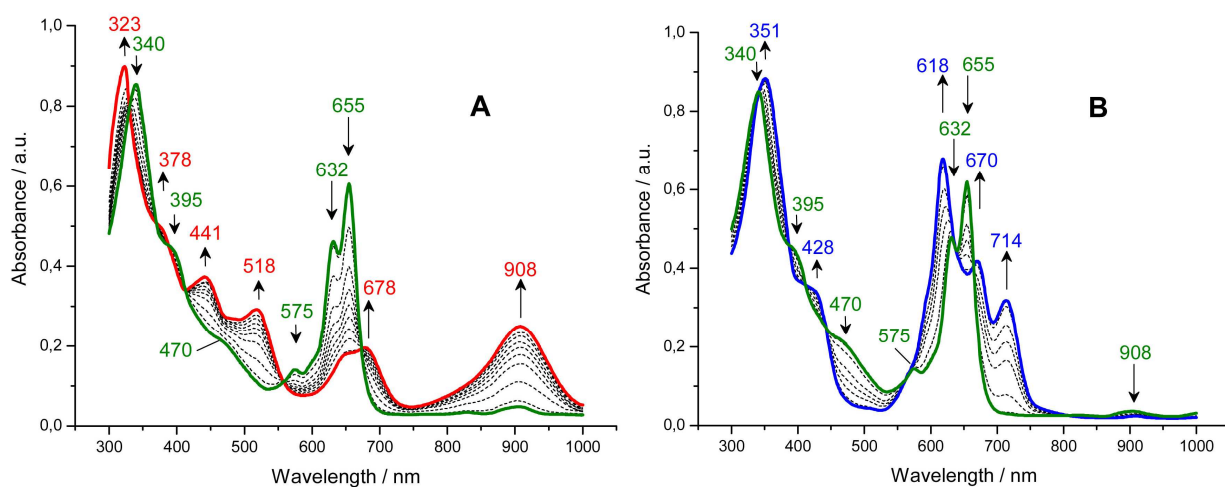


Рис. 24. Изменения ЭСП растворов комплексов **57a** и **57c** в DCB при окислении (+0.8 В: **A**, **C**) и восстановлении (-0.4 В: **B**, **D**) соответственно.

Спектры активных редокс форм гомо- и гетеролептических комплексов на основе ТВТАР **65** и **66** по аналогии с основным состоянием характеризуются расщеплением полос поглощения вследствие пониженной симметрии макроциклов по сравнению с фталоцианинами (рис. 25). Так, ЭСП окисленной формы **65a** характеризуется значительным расщеплением *BV* полосы в области 400–550 нм, которое становится менее выраженным для **66a** и исчезает в случае дифталоцианинов (рис. 24 А,С). Полоса *Q* восстановленных форм **65a** и **66a** характеризуется наличием трех максимумов вместо двух, типичных для двухпалубных фталоцианинов (рис. 24 В,Д).



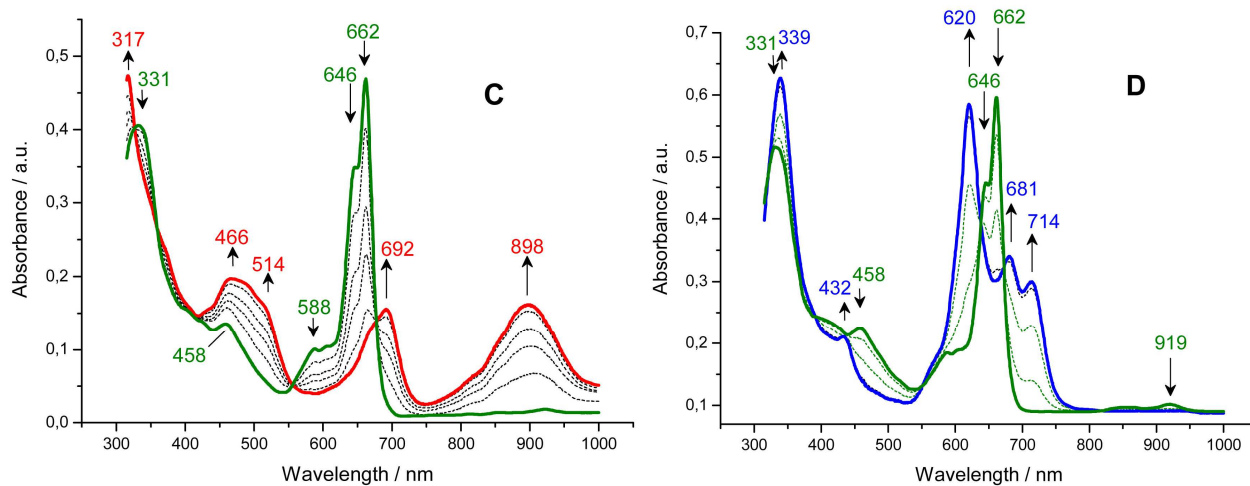


Рис. 25. Изменение ЭСП для $(\text{Ph-TBPAP})_2\text{Lu}$ (**65a**, **A**, **B**) и $(\text{Ph-TBPAP})\text{LuPc}$ (**66a**, **C**, **D**) в DCB, содержащем 0.2 M $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ в процессе контролируемого окисления при +0.8 В (**A**, **C**) и восстановления при -0.4 В (**B**, **D**).

Особенность редокс свойств тетрафталоцианинов **63** по сравнению с двухпалубными фталоцианинами (рис. 26а) заключается в появлении дополнительного перехода в анодной области, связанного с наличием монофталоцианинового фрагмента, что позволяет предложить их в качестве более емких материалов для хранения информации. Кроме того, согласно данным просвечивающей электронной микроскопии для комплексов **63** характерно образование упорядоченных монослоев (рис. 26б), что является важным фактором при создании устройств.

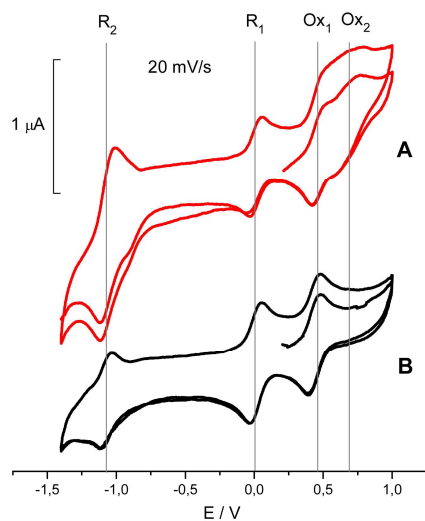


Рис. 26а. ЦВА тетрафталоцианина **63b** (**A**) и дифталоцианина **43b** (**B**) в DCB, 0.1 M $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$.

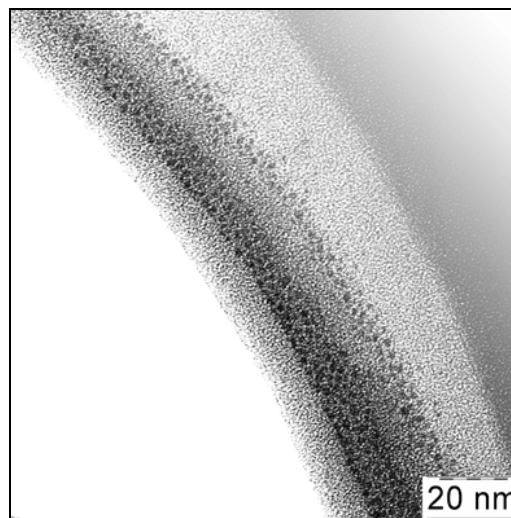


Рис. 26б. HR TEM микрофотография пленки тетрафталоцианина **63b**.

Наблюдаемые редокс превращения для всех исследованных комплексов сопровождаются обратимыми изменениями в ЭСП, которые характеризуются наличием изобестических точек, количественной регенерацией исходных форм и имеют высокий цветовой контраст, что позволяет предложить их в качестве электрохромных материалов.

Таким образом, электрохимические и спектрально-электрохимические свойства полученных соединений показывают перспективность их использования как для фундаментальных исследований электронной структуры сэндвичевых тетрапиррольных молекул, так и в практическом приложении в качестве составляющих в средствах хранения и отображения информации.

5.6. Исследования нелинейно-оптических свойств

При постановке данной работы предполагалось, что основным отличием новых комплексов по сравнению с фталоцианинами должно быть усиление нелинейно-оптических свойств за счет понижения молекулярной симметрии. Действительно, исследование ряда полученных комплексов подтвердило это предположение.

Нелинейно-оптические свойства третьего порядка для синтезированных комплексов исследовались методом z-сканирования[‡] (рис. 27). При этом наиболее выраженный эффект наблюдался в случае комплексов с пониженной симметрией на основе лигандов ТВТАР: нафтилзамещенного комплекса $^{1\text{-naphth}}\text{ТВТАРZn}$ (**21f**), а также двухпалубного комплекса $(^{\text{Ph}}\text{ТВТАР})_2\text{Lu}$ (**65a**).

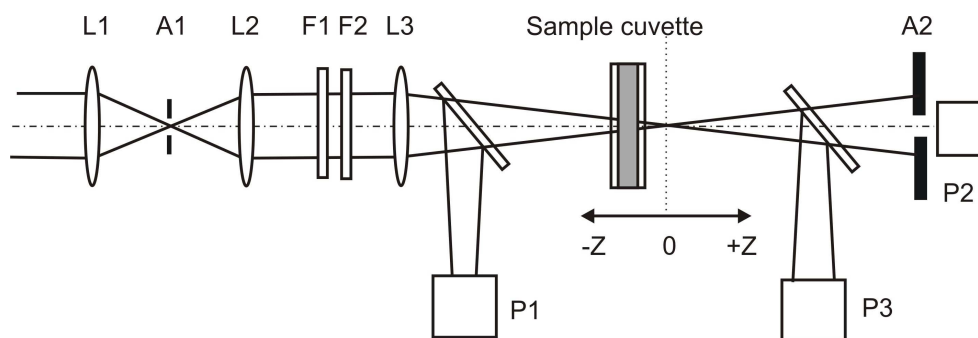


Рис. 27. Схема экспериментальной установки для z-сканирования (Nd:YAG лазер).

На кривых z-сканирования, представляющих собой зависимости пропускания от фокусного расстояния, наблюдается четко выраженный отрицательный нелинейно-оптический отклик (рис. 28).

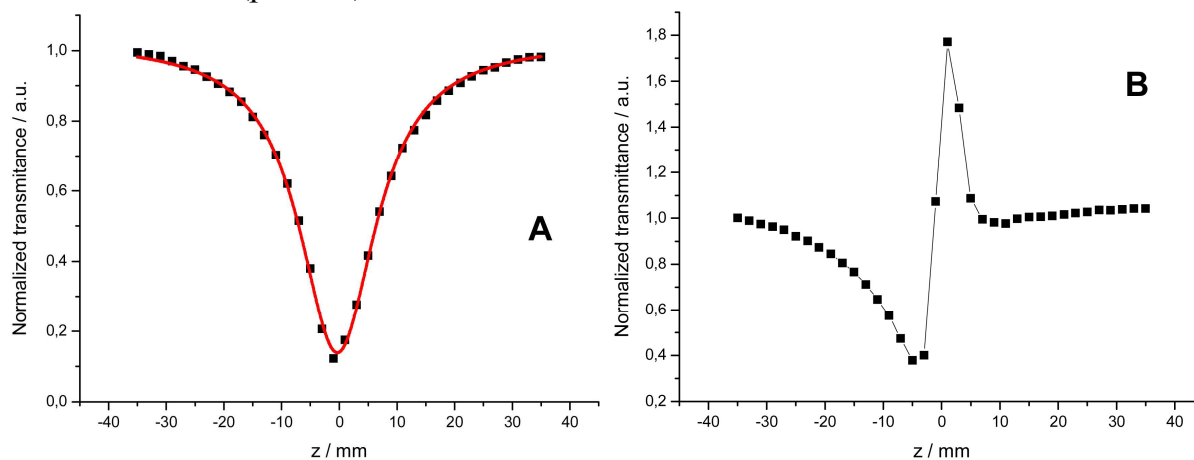


Рис. 28. Кривые z-сканирования для комплекса $^{1\text{-naphth}}\text{ТВТАРZn}$ (**21f**), без апертуры (A) и с апертурой (B).

Благодаря дополнительной асимметрии, а также за счет наличия мезо-арильных заместителей в молекулах ТВТАР проявляются выраженные нелинейно-оптические свойства третьего порядка. В образцах обнаружен эффект нелинейного поглощения, а также нелинейное преломление. Все образцы проявляют обратное насыщение поглощения, то есть поглощение в возбужденном состоянии выше, чем в основном. Проявляемые свойства позволяют использовать данные соединения в качестве компонентов устройств оптических ограничителей.

[‡] Исследования проведены совместно с к.ф.-м.н. В.И. Красовским (ИОФ РАН).

ВЫВОДЫ:

1. Разработан и осуществлен селективный синтез новых гомо- и гетеролептических фталоцианиновых комплексов ряда редкоземельных элементов, а в случае трифталоцианинов — и их гетероядерных производных. Установлено влияние типа и соотношения исходных реагентов, различных добавок, а также температурного и концентрационного факторов на селективность процессов комплексообразования с участием незамещенного, тетра-*трет*-бутил-, октаалкил- и октахлорзамещенных фталоцианиновых лигандов. Показано преимущество проведения реакций комплексообразования на основе предварительно сформированных лигандов по сравнению с темплатным синтезом из соответствующих фталодинитрилов.
2. Впервые синтезированы и охарактеризованы гетеролептические двух- и трехпалубные фталоцианиновые комплексы лантанидов, одновременно содержащие лиганды с донорными и акцепторными заместителями, в числе которых синтезирован комплекс $[(^{137}\text{Pr})\text{EuPcLu}(^{139}\text{Pr})]$, содержащий два различных металла и три разных фталоцианиновых лиганда.
3. Впервые синтезированы и охарактеризованы гомо- и гетеролептические сэндвичевые комплексы на основе фталоцианиновых лигандов с пониженной симметрией, которые содержат функциональные гидроксигруппы фенольного и бензильного типов и являются перспективными *билдинг*-блоками для создания ковалентно связанных сэндвичевых комплексов наноразмерного уровня (тип «*sandwich-clamshell*»).
4. Осуществлен синтез первых сэндвичевых комплексов РЗЭ на основе фталоцианиновых *buc*-лигандов с жестким ароматическим спейсером, получивших наименование «*sandwich-planar*»; впервые получен дифталоцианин, содержащий в молекуле два фрагмента свободного лиганда – перспективный *билдинг*-блок.
5. Получены гетероядерные тетрафталоцианины нового типа, названные комплексами «*sandwich-clamshell*». Впервые синтезированы «*intracavity*» комплексы внедрения РЗЭ в полость мостикового *buc*-лиганда с гибким спейсером, также относящиеся к «*sandwich-clamshell*» типу.
6. Впервые получены комплексы тетрабензотриазапорфиринов сэндвичевого строения на основе *мезо*-фенилзамещенного лиганда $^{\text{Ph}}\text{TBTAPH}_2$, в том числе гомолептические двухпалубные комплексы РЗЭ, а также гетеролептические производные на основе данного лиганда и фталоцианина.
7. Оптимизированы методы синтеза исходных динитрилов, свободных лигандов, а также ряда металлокомплексов планарного строения; впервые получен циклазиноцианин (Czc) – новый макрогетероцикл с расширенной π -системой сопряжения, обладающий поглощением в ближней ИК-области (830 нм), максимум которого батохромно смещен на 140–160 нм относительно фталоцианиновых аналогов; обнаружена склонность производных 3-фенил-(3.2.2)циклазин-1,2-дикарбоновой кислоты вступать в реакцию хлорирования по положению 4 при действии SOCl_2 .
8. Впервые получены монокристаллы, и методом РСА установлена структура двухпалубных комплексов европия и эрбия, а также трехпалубных комплексов европия, эрбия и лютеция с 2,3,9,10,16,17,23,24-октабутилфталоцианином. За исключением дифталоцианина европия, описанные комплексы представляют первые примеры структурно охарактеризованных гомолептических сэндвичевых фталоцианинов для каждого из элементов.
9. Получены монокристаллы цинкового комплекса 27-(2-метилфенил)тетрабензотриазапорфирина, а также двухпалубного комплекса *buc*[27-фенилтетрабензо-

триазапорфирината] европия и методом PCA установлена их структура. Это первые примеры PCA молекул мезо-замещенных ТВТАР, а также ТВТАР сэндвичевой природы.

10. Высокая растворимость синтезированных комплексов позволила использовать методы ^1H , ^{13}C ЯМР и MALDI-TOF для доказательства их строения. Исследовано влияние природы растворителей, дезагрегирующих и восстанавливающих добавок на характер спектров ЯМР. Оптимизация условий регистрации спектров ЯМР и ранее не описанное введение метки ^{13}C в α -пиррольные положения фталоцианинового макроцикла с привлечением специальных методик (DEPT-135, GATED, ^1H - ^{13}C COSY) позволили впервые провести однозначное отнесение сигналов для сэндвичевых фталоцианинов. Обнаружено явление компенсации парамагнитного эффекта неспаренного электрона в π -радикалсодержащих нейтральных формах дифталоцианинов диспрозия. Идентификация синтезированных комплексов также проводилась с привлечением методик ^1H - ^1H COSY ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии высокого разрешения MALDI-TOF/TOF.
11. Показано, что ряд полученных соединений планарного и сэндвичевого строения обладают интенсивным поглощением в ближней ИК-области (800÷2000 нм), что открывает возможность их применения в качестве материалов для фотопреобразователей и оптических ограничителей в данном диапазоне.
12. Впервые с использованием методов ЦВА и КВВА проведены комплексные исследования двухпалубных гомо- и гетеролептических фталоцианинатов и мезо-фенилтетрабензотриазапорфиринатов РЗЭ сэндвичевого строения в широком интервале потенциалов $-1.70\div 1.75$ В. Обнаружение дополнительного редокс перехода в анодной области на ЦВА гетероядерных тетрафталоцианинов, связанного с присутствием монофталоцианинового фрагмента, позволяет предложить их в качестве более емких материалов для хранения информации. Спектроэлектрохимические исследования показали, что полученные соединения обладают ярко выраженными электрохромными свойствами.
13. Исследование спектральных, спектрально-электрохимических и нелинейно-оптических свойств синтезированных комплексов позволяет предложить их в качестве перспективных электрохромных материалов, а также компонентов оптических ограничителей лазерного излучения.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

Статьи:

- 1 В.Е. Пушкарев, А.В. Иванов, И.В. Жуков, Е.В. Шулишов, Ю.В. Томилов. Синтез и спектральное исследование гексадекаалкилзамещенных дифталоцианинов редкоземельных элементов // *Изв. АН. Сер. Хим.*, 2004, № 3, С. 528–533. [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2004, V. 53, № 3, P. 554–560]
- 2 V.E. Pushkarev, M.O. Breusova, I.V. Zhukov, E.V. Shulishov, Yu.V. Tomilov. Synthesis and characterization of symmetrical alkylsubstituted single-, double- and triple-decker europium (III) phthalocyanines // *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2004, V. 8, № 4-6, P. 801.
- 3 L.G. Tomilova, I.V. Zhukov, A.V. Ivanov, A.Yu. Tolbin, V.E. Pushkarev, N.S. Zefirov. Different type phthalocyanines: synthesis and investigation // *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2004, V. 8, № 4-6, P. 572.

- 4 I.V. Zhukov, V.E. Pushkarev, A.V. Ivanov, L.G. Tomilova. Spectroelectrochemical investigation of phthalocyanine macrocycle π - π interaction in symmetrically substituted lanthanide bisphthalocyanines // *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2004, V. 8, № 4-6, P. 914.
- 5 A.Yu. Tolbin, V.E. Pushkarev, E.V. Shulishov, A.V. Ivanov, L.G. Tomilova, N.S. Zefirov. Synthesis and spectroscopic properties of new unsymmetrically substituted phthalocyanines // *Mendeleev Commun.*, 2005, V. 15, № 1, P. 24–26.
- 6 И.В. Жуков, В.Е. Пушкарев, Л.Г. Томилова, Н.С. Зефирова. Корреляции электрохимических и спектральных свойств алкилзамещенных дифталоцианиновых комплексов лантанидов // *Изв. АН. Сер. Хим.*, 2005, № 1, С. 184–189. [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2005, V. 54, № 1, P. 189–194]
- 7 В.Е. Пушкарев, М.О. Бреусова, Е.В. Шулишов, Ю.В. Томилов. Селективный синтез и спектральные свойства алкилзамещенных моно-, ди- и трифталоцианинов лантанидов (III) // *Изв. АН. Сер. Хим.*, 2005, № 9, С. 2024–2030. [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2005, V. 54, № 9, P. 2087–2093]
- 8 А.Ю. Толбин, М.О. Бреусова, В.Е. Пушкарев, Л.Г. Томилова. Синтез и спектральные свойства новых субфталоцианиновых комплексов бора и фталоцианинового гетероядерного комплекса на их основе // *Изв. АН. Сер. Хим.*, 2005, № 9, С. 2020–2023. [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2005, V. 54, № 9, P. 2083–2086]
- 9 А.Ю. Толбин, В.Е. Пушкарев, Л.Г. Томилова, Н.С. Зефирова. Синтез и спектральные свойства новых планарных биядерных фталоцианинов с общим бензольным кольцом // *Изв. АН. Сер. Хим.*, 2006, № 7, С. 1112–1115. [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2006, V. 55, № 7, P. 1155–1158]
- 10 L.G. Tomilova, A.Yu. Tolbin, V.E. Pushkarev, M.O. Breusova, N.S. Zefirov. Synthesis and investigation of new phthalocyanines and their analogues // *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2006, V. 10, № 4–6, P. 516.
- 11 M.O. Breusova, V.E. Pushkarev, L.G. Tomilova. Synthesis and characterization of alkylsubstituted phthalocyanines and corroles // *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2006, V. 10, № 4–6, P. 566.
- 12 A.Yu. Tolbin, V.E. Pushkarev, L.G. Tomilova, N.S. Zefirov. Preparation and spectral properties of new planar binuclear phthalocyanines sharing one benzene ring // *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2006, V. 10, № 4–6, P. 900.
- 13 V.E. Pushkarev, M.O. Breusova, E.V. Shulishov, Yu.V. Tomilov. Convenient synthesis and spectral properties of heteroleptic europium(III)-lutetium(III) triple-decker phthalocyanines bearing differently substituted ligands // *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2006, V. 10, № 4–6, P. 827.
- 14 V.E. Pushkarev, E.V. Shulishov, Yu.V. Tomilov, L.G. Tomilova. The development of highly selective approaches to sandwich-type heteroleptic double- and triple-decker lutetium(III) and europium(III) phthalocyanine complexes // *Tetrahedron Lett.*, 2007, V. 48, № 30, P. 5269–5273.
- 15 V.E. Pushkarev, E.V. Shulishov, Yu.V. Tomilov, L.G. Tomilova. The first example of a carbon label for interpreting the ^{13}C NMR spectra of phthalocyanine metal complexes // *Mendeleev Commun.*, 2007, V. 17, № 4, P. 218–219.
- 16 V.E. Pushkarev, M.O. Breusova, S.E. Nefedov, L.G. Tomilova. Synthesis and structure of europium(III) double- and triple-decker complexes with 2,3,9,10,16,17,23,24-octabutylphthalocyanine // *Mendeleev Commun.*, 2007, V. 17, № 4, P. 220–221.
- 17 М.О. Бреусова, В.Е. Пушкарев, Л.Г. Томилова. Синтез алкилзамещенных фталоцианинов и триазатетрабензокорролов фосфора // *Изв. АН. Сер. Хим.*, 2007, № 7, С. 1403–1406. [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2007, V. 56, № 7, P. 1456–1460]
- 18 И.А. Белогорохов, М.Н. Мартышов, Е.В. Тихонов, М.О. Бреусова, В.Е. Пушкарев, П.А. Форш, А.В. Зотеев, Л.Г. Томилова, Д.Р. Хохлов. Вибронные и электрические свойства полупроводниковых структур на основе бутилзамещенных моно- и трифталоцианина,

- содержащих ионы эрбия // *Письма в ЖЭТФ*, 2007, Т. 85, № 12, С. 791–794. [*JETP Lett.*, 2007, V. 85, № 12, P. 655–657]
- 19 И.А. Белогорохов, Е.В. Тихонов, М.О. Бреусова, В.Е. Пушкарев, Л.Г. Томилова, Д.Р. Хохлов. Оптические свойства органических полупроводников на основе фталоцианиновых комплексов эрбия в ближней и средней инфракрасной области спектра // *Физика и техника полупроводников*, 2007, Т. 41, № 10, С. 1221–1225. [*Semiconductors*, 2007, V. 41, № 10, P. 1204–1208]
- 20 И.А. Белогорохов, Е.В. Тихонов, М.О. Бреусова, В.Е. Пушкарев, А.В. Зотеев, Л.Г. Томилова, Д.Р. Хохлов. Комбинационное рассеяние света в полупроводниковых структурах на основе молекул моно- и трифталоцианина, содержащих ионы эрбия // *Физика и техника полупроводников*, 2007, Т. 41, № 11, С. 1381–1383. [*Semiconductors*, 2007, V. 41, № 11, P. 1361–1363]
- 21 И.А. Белогорохов, Ю.В. Рябчиков, Е.В. Тихонов, В.Е. Пушкарев, М.О. Бреусова, Л.Г. Томилова, Д.Р. Хохлов. Фотолюминесценция полупроводниковых структур на основе бутилзамещенных фталоцианинов эрбия // *Физика и техника полупроводников*, 2008, Т. 42, № 3, С. 327–330. [*Semiconductors*, 2008, V. 42, № 3, P. 327–330]
- 22 И.А. Белогорохов, М.Н. Мартышов, Е.В. Тихонов, М.О. Бреусова, В.Е. Пушкарев, П.А. Форш, Л.Г. Томилова, Д.Р. Хохлов. Особенности механизмов переноса носителей заряда в сформированных на поверхности кремния ансамблях полупроводниковых комплексов бутилзамещенного трифталоцианина, содержащих атомы эрбия // *Изв. ВУЗов. Материалы электронной техники*, 2008, № 1, С. 71–74.
- 23 И.А. Белогорохов, М.Н. Мартышов, А.С. Гаврилюк, М.А. Дронов, Е.В. Тихонов, М.О. Бреусова, В.Е. Пушкарев, Ю.В. Рябчиков, П.А. Форш, А.В. Зотеев, Л.Г. Томилова, Д.Р. Хохлов. Оптические и электрические свойства полупроводниковых структур на основе бутилзамещенных фталоцианинов, содержащих ионы эрбия // *Изв. ВУЗов. Материалы электронной техники*, 2008, № 3, С. 23–33.
- 24 A.Yu. Tolbin, V.E. Pushkarev, L.G. Tomilova. New phthalocyanine complexes with rare-earth elements // *Mendeleev Commun.*, 2008, V. 18, № 2, P. 94–95.
- 25 В.Е. Пушкарев, Л.Г. Томилова, Ю.В. Томилов. Методы синтеза комплексов редкоземельных элементов с лигандами тетрапиррольного типа // *Успехи химии*, 2008, Т. 77, № 10, С. 938–972. [*Russ. Chem. Rev.*, 2008, V. 77, № 10, P. 875–907]
- 26 Т.В. Дубинина, Р.А. Писковой, А.Ю. Толбин, В.Е. Пушкарев, М.Ю. Вагин, Л.Г. Томилова, Н.С. Зефирова. Синтез и спектрально-электрохимические характеристики новых нафталоцианиновых комплексов лантанидов на основе 6,7-бис(феноксид)-2,3-нафталодинитрила // *Изв. АН. Сер. Хим.*, 2008, № 9, 1876–1882. [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2008, V. 57, № 9, P. 1912–1919]
- 27 A.Yu. Tolbin, V.E. Pushkarev, L.G. Tomilova, N.S. Zefirov. The development of direct methods to phthalocyanine-based building blocks for producing the nanosize structures // *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2008, V. 12, № 11, P. 1187–1193.
- 28 V.E. Pushkarev, A.Yu. Tolbin, A.V. Ryabova, L.G. Tomilova. Preparation of nanosized sandwich-type structures based on planar binuclear phthalocyanines // *Mendeleev Commun.*, 2009, V. 19, № 1, 24–26.
- 29 A.Yu. Tolbin, V.E. Pushkarev, L.G. Tomilova. The selective synthesis of clamshell-type binuclear phthalocyanines // *Mendeleev Commun.*, 2009, V. 19, № 2, 78–80.
- 30 A.Yu. Tolbin, V.E. Pushkarev, G.F. Nikitin, L.G. Tomilova. Heteroligand and heteronuclear clamshell-type phthalocyanines: selective preparation, spectral properties, and synthetic application // *Tetrahedron Lett.*, 2009, V. 50, № 34, P. 4848–4850.

- 31 A.Yu. Tolbin, V.E. Pushkarev, L.G. Tomilova, N.S. Zefirov. New approach to planar binuclear phthalocyanines of Mg, Zn and rare earth elements // *Macroheterocycles*, 2010, V. 3, № 1, 30–32.
- 32 V.E. Pushkarev, A.Yu. Tolbin, N.E. Borisova, S.A. Trashin, L.G. Tomilova. A₃B-type phthalocyanine based homoleptic lanthanide(III) double-decker π-radical complexes bearing functional hydroxy groups: synthetic approach, spectral properties and electrochemical study // *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, V. 2010, № 33, P. 5254–5262.
- 33 И.А. Белогорохов, Д.А. Мамичев, М.А. Дронов, В.Е. Пушкарев, Л.Г. Томилова, Д.Р. Хохлов. Комбинационное рассеяние света в органических полупроводниках на основе молекул дифталоцианина эрбия и хлорзамещенного трифталоцианина европия-лютеция // *Физика и техника полупроводников*, 2010, Т. 44, № 8, С. 1078–1083. [*Semiconductors*, 2010, V. 44, № 8, P. 1044–1049]
- 34 И.А. Белогорохов, М.Н. Мартышов, Д.А. Мамичев, М.А. Дронов, В.Е. Пушкарев, Ю.В. Рябчиков, П.А. Форш, Л.Г. Томилова, Д.Р. Хохлов. Вибронные свойства органических полупроводников на основе фталоцианиновых комплексов с несимметричным распределением электронной плотности // *Физика и техника полупроводников*, 2010, Т. 44, № 6, С. 795–800. [*Semiconductors*, 2010, V. 44, № 6, P. 766–771]
- 35 И.А. Белогорохов, Д.А. Мамичев, В.Е. Пушкарев, Л.Г. Томилова, Д.Р. Хохлов. Люминесцентные свойства полупроводниковых композитных систем, состоящих из молекул трифталоцианина эрбия и щелевой кремниевой структуры, в ближней ИК области // *Письма в ЖЭТФ*, 2010, Т. 92, № 10, С. 746–750. [*JETP Letters*, 2010, V. 92, № 10, P. 676–680]
- 36 И.А. Белогорохов, М.А. Дронов, Е.В. Тихонов, В.Е. Пушкарев, Л.Г. Томилова, Д.Р. Хохлов. Частотные зависимости мнимой и действительной частей диэлектрической проницаемости органических полупроводников на основе бутилзамещенных молекул монофталоцианина эрбия // *Письма в ЖЭТФ*, 2010, Т. 91, № 11, С. 676–679. [*JETP Letters*, 2010, V. 91, № 11, P. 607–610]
- 37 V.V. Kalashnikov, V.E. Pushkarev, L.G. Tomilova. A novel synthetic approach to 27-aryltetrabenzo[5,10,15]triazaporphyrins // *Mendeleev Commun.*, 2011, V. 21, № 2, 92–93.
- 38 V.E. Pushkarev, A.Yu. Tolbin, F.E. Zhurkin, N.E. Borisova, S.A. Trashin, L.G. Tomilova, N.S. Zefirov. Sandwich double-decker lanthanide(III) “intracavity” complexes based on clamshell-type phthalocyanine ligands: synthesis, spectral, electrochemical and spectroelectrochemical investigations // *Chem. Eur. J.*, 2012, V. 18, № 29, 9046–9055.
- 39 A.Yu. Tolbin, V.E. Pushkarev, E.V. Shulishov, L.G. Tomilova. Directed synthesis of bi- and polynuclear clamshell-type phthalocyanines and their physico-chemical investigations // *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2012, V. 16, № 4, 341–350.
- 40 Ya.V. Kravchenko, A.A. Manenkov, V.E. Pushkarev, L.G. Tomilova, A.V. Troitskii. Measurement of nonlinear optical coefficients by the z-scan technique: correctness of the technique and investigation of a new compound – lutetium diphthalocyanine complex // *Phys. Wave Phen.*, 2012, V. 20, № 2, 137–142.
- 41 A.B. Karpo, V.E. Pushkarev, V.I. Krasovskii, L.G. Tomilova. Z-scan study of nonlinear absorption in novel lanthanide bis-phthalocyanines // *Chem. Phys. Lett.*, 2012, V. 554, P. 155–158.
- 42 I.A. Belogorokhov, M.S. Kotova, E.V. Tikhonov, A.A. Volikhov, M.A. Dronov, Yu.V. Ryabchikov, A.S. Vorontzov, M.N. Martyshov, P.A. Forsh, G.P. Boronina, V.E. Pushkarev, L.G. Tomilova, D.R. Khokhlov. Transport and spectroscopic features of composite semiconductor material based on poly[2-methoxy-5-(2-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene-vinylene] // *J. Nanoelectron. Optoelectron.*, 2012, V. 7, № 6, P. 614–618.
- 43 T.V. Dubinina, V.E. Pushkarev, S.A. Trashin, K.V. Paramonova, L.G. Tomilova. Sandwich-type lanthanide(III) dinaphthalocyanine complexes possessing an intensive absorption in the near IR

- region: synthesis and investigation of properties // *Macroheterocycles*, 2012, V. 5, № 4–5, P. 366–370.
- 44 A.Yu. Tolbin, V.E. Pushkarev, I.O. Balashova, L.G. Tomilova. Synthesis of a stable J-type dimer based on the 2-hydroxy-9(10),16(17),23(24)-tri(tert-butyl)phthalocyanine zinc complex // *Mendeleev Commun.*, 2013, V. 23, № 3, P. 137–139.
- 45 А.Л. Гусев, А.В. Заседателев, М.А. Казарян, А.Б. Карпо, В.И. Красовский, В.Е. Пушкарев, Л.Г. Томилова. Фотофизические свойства новых дифталоцианиновых комплексов редкоземельных металлов // *Альтернативная энергетика и экология*, 2013, Т. 126, № 05/2, С. 90–97. [*Int. Sci. J. Alt. Energy Ecol.*, 2013, V. 126, № 05/2, P. 90–97]
- 46 А.Л. Гусев, А.В. Заседателев, М.А. Казарян, А.Б. Карпо, В.И. Красовский, В.Е. Пушкарев, Л.Г. Томилова. Нелинейное поглощение в дифталоцианине диспрозия, измеренное по методике z-сканирования с открытой апертурой // *Альтернативная энергетика и экология*, 2013, Т. 126, № 05/2, С. 98–103. [*Int. Sci. J. Alt. Energy Ecol.*, 2013, V. 126, № 05/2, P. 98–103]
- 47 A.Yu. Tolbin, V.E. Pushkarev, I.O. Balashova, V.K. Brel, Yu.I. Gudkova, V.I. Shestov, L.G. Tomilova. Synthesis of phthalocyanine compounds bearing 2-(diethoxyphosphoryl)-4-methylpenta-1,3-dienyl functional groups // *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2013, V. 17, № 5, P. 343–350.
- 48 V.E. Pushkarev, V.V. Kalashnikov, S.A. Trashin, N.E. Borisova, L.G. Tomilova, N.S. Zefirov. Bis(tetrabenzotriazaporphyrinato) and (tetrabenzotriazaporphyrinato)(phthalocyaninato) lutetium(III) complexes – novel sandwich-type tetrapyrrolic ligand based NIR absorbing electrochromes // *Dalton Trans.*, 2013, V. 42, № 34, P. 12083–12086.
- 49 A.B. Karpo, A.V. Zasedatelev, V.E. Pushkarev, V.I. Krasovskii, L.G. Tomilova. Influence of blue valence absorption band on nonlinear absorption in dysprosium bisphthalocyanine studied by open aperture z-scan // *Chem. Phys. Lett.*, 2013, V. 585, 153–156.
- 50 V.V. Kalashnikov, V.E. Pushkarev, Z.A. Starikova, L.G. Tomilova. First X-ray crystallographic study of a *meso*-substituted tetrabenzotriazaporphyrin: structural effect of a *meso*-aryl unit on 27-(2-methylphenyl)tetrabenzotriazaporphyrinato zinc example in comparison with zinc phthalocyaninate // *Dyes Pigm.*, 2013, V. Xx, № xx, P. xxx–xxx.
- 51 E.N. Tarakanova, P.A. Tarakanov, V.E. Pushkarev, L.G. Tomilova. The first synthesis of sandwich-type complex based on tetradiazepinoporphyrazine ligand // *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2013, V. 17, in press. DOI: 10.1142/S1088424613501113.
- 52 В.В. Калашников, В.Е. Пушкарев, Л.Г. Томилова. Тетрабензотриазпорфирины: синтез, свойства и применение // *Успехи Химии*, 2013, in press.

Патент:

Л.Г. Томилова, Н.Я. Усачев, Е.П. Беланова, В.В. Харламов, В.Е. Пушкарев, А.Ю. Толбин, О. Хиромото. Способ превращения метана в этилен и этан в процессе его окислительного превращения с использованием фталоцианиновых комплексов в качестве высокоэффективных катализаторов // *Патент РФ № 2412143* (10 С.). Оpubл. 20.02.2011. Бюл. № 5.

Монография:

А.Ю. Толбин, В.Е. Пушкарев, Л.Г. Томилова. Методология селективного синтеза гомо- и гетеролигандных фталоцианиновых комплексов // В книге "Органическая химия в работах Н.С. Зефирова" Уфа: АН РБ, Гилем, 2012, 296 С. ISBN 978-5-7501-1363-7. Гл. 8, С. 187–218.