

На правах рукописи



КАЛАШНИКОВ

Валерий Викторович

**27-АРИЛТЕТРАБЕНЗОТРИАЗАПОРФИРИНЫ И ИХ  
МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ:  
СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ**

02.00.03 — Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Черноголовка — 2013

Работа выполнена в лаборатории фталоцианинов и их аналогов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физиологически активных веществ Российской академии наук (ИФАВ РАН)

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ: кандидат химических наук, с.н.с.  
**Пушкарев Виктор Евгеньевич**

НАУЧНЫЙ КОНСУЛЬТАНТ: доктор химических наук, профессор  
**Томилова Лариса Годвиговна**

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

**Грин Михаил Александрович**,  
доктор химических наук, зам. зав. кафедрой  
Федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего  
профессионального образования “Московский  
государственный университет тонких химических  
технологий имени М.В. Ломоносова” (ФГБОУ  
ВПО МИТХТ)

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ: Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего профессионального образования “Ивановский  
государственный химико-технологический университет” (ФГБОУ ВПО ИГХТУ)

Защита диссертации состоится 8 октября 2013 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 6 сентября 2013 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета  
Д.002.102.01,

кандидат химических наук

С.В. Афанасьева

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Фталоцианины – макрогетероциклические соединения, содержащие в своей основе сопряженное кольцо тетрабензотетраазапорфирина. Это близкие аналоги природных соединений – порфиринов, которые играют важную роль во многих биологических процессах. Например, металлокомплексы порфиринов являются основой важнейших биологических систем, таких как хлорофилл, гемоглобин, витамин В<sub>12</sub>, цитохром P450 и кофактор F430. В настоящее время фталоцианины востребованы в науке и технике благодаря сочетанию уникальных оптических и электрохимических свойств. Основными особенностями, выгодно отличающими фталоцианиновые комплексы от порфириновых, являются высокая термо- и фотохимическая стабильность, а также наличие в электронных спектрах поглощения (ЭСП) узкой интенсивной Q-полосы и высокие значения коэффициента экстинкции ( $\lg \epsilon \geq 5$ ).

Ключевой особенностью фталоцианинов является возможность их химической модификации. Наиболее изучено введение функциональных заместителей в бензольные кольца. Другим направлением функционализации фталоцианинового макроцикла является замена *мезо*-атомов азота на углеводородный радикал. В результате замены одного *мезо*-атома азота образуются производные тетрабензотриазапорфирина (ТВТАР). Несмотря на наличие большого числа публикаций, посвященных замещенным фталоцианинам, сведения о производных ТВТАР в литературе немногочисленны. Это связано как с ограниченным числом методов синтеза этих макроциклов, так и с трудностью разделения продуктов вследствие одновременного образования до пяти близких по структуре соединений. Особый интерес вызывает возможность замены *мезо*-атома азота во фталоцианиновом макроцикле на атом углерода, связанный с ароматической системой, что может существенно изменить перераспределение электронной плотности в образующейся молекуле. Возникающее при этом искажение симметрии обуславливает проявление нелинейно-оптических свойств у новых структур. Однако на данный момент опубликовано лишь несколько работ, посвященных *мезо*-арилзамещенным тетрабензотриазапорфиринам (<sup>Ar</sup>ТВТАР), хотя такие соединения должны обладать рядом полезных практических свойств.

По этой причине разработка удобных и доступных методов синтеза 27-арилзамещенных тетрабензотриазапорфиринов и их металлокомплексов представляется чрезвычайно актуальной задачей как с фундаментальной точки зрения, так и с целью создания новых материалов с ценными свойствами.

**Цель работы** заключается в разработке подходов к синтезу производных *мезо*-арилзамещенных тетрабензотриазапорфиринов и металлокомплексов планарного и сэндвичевого строения на их основе, в исследовании их строения и свойств современными физико-химическими методами, в выявлении взаимосвязи “структура-свойство” в зависимости от типа комплекса и природы центрального иона металла и в поиске новых областей применения.

### **Научная новизна.**

- Предложен метод синтеза магниевых комплексов 27-арил-29*H*,31*H*-тетрабензо[*b,g,l,q*][5,10,15]триазапорфиринов, впервые использована энергия микроволнового излучения для получения производных тетрабензотриазапорфирина и показана возможность количественного деметаллирования полученных соединений с образованием свободных лигандов, перспективных для формирования металлокомплексов различного строения.

- Разработан подход к получению цинковых комплексов 27-арил-29*H*,31*H*-тетрабензо[*b,g,l,q*][5,10,15]триазапорфиринов взаимодействием фталонитрила с четвертичными солями трифенилфосфония в присутствии цинковой пыли, который

отличается простотой проведения эксперимента и приводит только к одному растворимому металлокомплексу в продуктах реакции.

- Впервые осуществлено деме­таллирование цинкового комплекса 27-фенилтетрабензотриазпорфирина при нагревании в ионной жидкости (гидрохлориде пиридиния) с количественным выходом, что открывает путь к синтезу свободных 27-арилтетрабензотриазпорфиринов – билдинг-блоков для создания сложных структур с различной архитектурой.

- Методом РСА установлена структура монокристалла *мезо*-замещенного ТВТАР – цинкового комплекса 27-(2-метилфенил)тетрабензотриазпорфирина. Это первый пример РСА молекулы *мезо*-замещенного ТВТАР.

- Впервые синтезированы комплексы сэндвичевого строения на основе ТВТАР, в том числе гомолептические двухпалубные комплексы РЗЭ с  $^{Ph}ТВТАРН_2$ , а также гетеролептические производные на основе данного лиганда и фталоцианина.

- Оптимизированы условия ЯМР эксперимента полученных комплексов: исследовано влияние природы растворителя, дезагрегирующих и восстанавливающих добавок на характер спектров ЯМР; идентификация продуктов проведена с привлечением двумерных методик ( $^1H$ - $^1H$  COSY,  $^1H$ - $^{13}C$  HMQC, DEPT-135), данных масс спектрометрии высокого разрешения MALDI-TOF/TOF.

- Выявлены особенности ЭСП, характерные для каждого типа соединений; установлены закономерности в изменении спектральных свойств при переходе от планарных к сэндвичевым структурам, а также их зависимость от природы центрального иона металла.

- Получены соединения сэндвичевой структуры, обладающие интенсивным поглощением в ближней ИК-области (900÷1600 нм).

- Исследованы нелинейно-оптические свойства металлокомплексов 27-арилтетрабензотриазпорфирина и показана их перспективность в качестве компонентов оптических ограничителей лазерного излучения.

- С использованием методов циклической (ЦВА) и квадратноволновой (КВВА) вольтамперометрии установлено наличие обратимых редокс-процессов в интервале потенциалов от –1.70 до 1.75 В на примере новых сэндвичевых комплексов лютеция ( $^{Ph}ТВТАР$ )<sub>2</sub>Lu и ( $^{Ph}ТВТАР$ )LuPc; исследование спектрально-электрохимических свойств синтезированных комплексов позволяет предложить их в качестве перспективных электрохромных составляющих в средствах отображения информации.

#### **Практическая значимость.**

- Разработанные селективные методы синтеза новых замещенных магние­вых и цинковых комплексов 27-арил-29*H*,31*H*-тетрабензо[*b,g,l,q*][5,10,15]триазпорфиринов с достаточно высоким выходом позволяют создавать современные функциональные материалы на их основе. Способность к практически количественному деме­таллированию таких соединений до свободных лигандов обеспечивает возможность формирования на их основе новых металлокомплексов различного строения, в том числе наноразмерного уровня.

- Разработанные методы синтеза комплексов с пониженной симметрией приводят к получению материалов, обладающих нелинейно-оптическими свойствами.

- Спектрально-электрохимические исследования двухпалубных гомо- и гетеролептических комплексов РЗЭ сэндвичевого строения на основе 27-фенилтетрабензотриазпорфирина в широком интервале потенциалов показывают перспективность их использования в качестве электрохромных материалов.

- Наличие интенсивного поглощения в ближней ИК-области, а также проявляемые нелинейно-оптические свойства третьего порядка<sup>1</sup> позволяют рассматривать полученные соединения в качестве перспективных материалов для оптических ограничителей.

#### **Основные положения диссертации, выносимые на защиту.**

1. Разработка методов синтеза магниевого и цинкового комплексов 27-арил-29*H*,31*H*-тетрабензо[*b,g,l,q*][5,10,15]триазапорфирина.

2. Разработка метода демеаллирования цинкового комплекса 27-фенил-29*H*,31*H*-тетрабензо[*b,g,l,q*][5,10,15]триазапорфирина.

3. Привлечение двумерных методик спектроскопии ЯМР (<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY, <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HMQC, DEPT-135) и оптимизация условий регистрации ЯМР спектров: выбор растворителя, введение дезагрегирующих и восстанавливающих добавок.

4. Проведение первого РСА молекулы *мезо*-замещенного тетрабензотриазапорфирина для установления структуры 27-(2-метилфенил)-29*H*,31*H*-тетрабензо[*b,g,l,q*][5,10,15]триазапорфирина.

5. Исследование электрохимических и спектрально-электрохимических свойств синтезированных соединений, включая двухпалубные гомо- и гетеролептические комплексы лютеция сэндвичевого строения на основе 27-фенилтетрабензотриазапорфирина.

6. Изучение нелинейно-оптических свойств синтезированных соединений.

**Публикации.** Основное содержание работы изложено в виде 5 статей и 6 тезисов докладов на конференциях.

**Апробация работы.** Материалы диссертационной работы были доложены на Международных конференциях по физической и координационной химии порфиринов и их аналогов ICPC-10 (Иваново, Россия, 2009 г.) и ICPC-11 (Одесса, Украина, 2011 г.); Международных конференциях по порфиринам и фталоцианинам ICPP-5 (Москва, 2008 г.) и ICPP-7 (Чейджу, Корея, 2012 г.).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 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»), 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».

**Личный вклад автора** состоит в планировании и проведении экспериментов по синтезу целевых соединений, обобщении и интерпретации полученных результатов. Автор принимал участие в проведении физико-химических исследований синтезированных соединений и обработке данных, в подготовке статей к печати и в апробации результатов исследования.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, трех глав (литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части), выводов, списка цитируемой литературы, включающего 133 наименования. Работа изложена на 131 странице печатного текста и содержит 61 схему, 36 рисунков и 3 таблицы.

Во **Введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цели исследования и основные результаты, выносимые на защиту. **Первая глава** представляет собой обзор литературы, посвященной методам синтеза макроциклических производных

---

<sup>1</sup> Исследования проведены совместно с к.х.н. В.И. Красовским (ИОФ РАН)

тетрабензотриазпорфирина; в нем рассмотрены строение, классификация и свойства этих комплексов. Особое внимание уделено работам, описывающим получение хроматографически чистых соединений с доказанной структурой. В отдельном разделе описаны подходы к синтезу тетрабензотриазпорфиринов планарного строения и металлокомплексов на их основе. Проанализированы опубликованные в литературе спектральные свойства, а также возможные области практического применения тетрабензотриазпорфиринов.

**Вторая глава** включает обсуждение результатов, полученных в рамках диссертационной работы, а именно описание:

- синтеза магниевых комплексов 27-арилзамещенных тетрабензотриазпорфиринов и методы их деметаллирования;

- синтеза цинковых комплексов 27-арилзамещенных тетрабензотриазпорфиринов, предложен новый метод получения свободных лигандов на их основе;

- синтеза металлокомплексов сэндвичевого строения на основе 27-фенилтетрабензотриазпорфирина: двухпалубных комплексов РЗЭ гомо- и гетеролептического строения;

- исследования физико-химических свойств тетрабензотриазпорфиринов и их металлокомплексов с помощью различных методов анализа, включая рентгеноструктурный анализ монокристаллов;

- перспектив использования полученных тетрабензотриазпорфиринов и металлокомплексов на их основе.

В **третьей главе** изложены экспериментальные результаты работы.

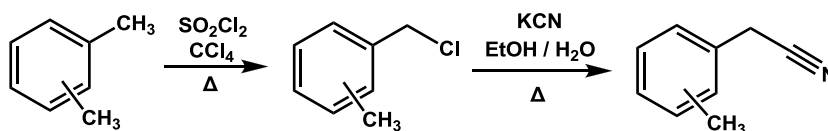
## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Синтез магниевых комплексов 27-арилзамещенных тетрабензотриазпорфиринов

Выбор арилзамещенных ацетонитрилов в качестве исходных реагентов для темплатного синтеза магниевых комплексов  $^{Ar}TBTPMg$  обусловлен несколькими факторами. Во-первых, введение арильного заместителя в *мезо*-положение макроциклического кольца приводит к снижению агрегации комплексов и повышению их растворимости, что облегчает выделение и очистку, а также проведение физико-химических исследований. Во-вторых, арилацетонитрилы имеют подвижные  $\alpha$ -атомы водорода, способные замещаться ионами металлов, что должно способствовать протеканию реакции конденсации. В-третьих, с теоретической и практической точек зрения имеет значение вопрос об участии  $\pi$ -ароматической системы арильного заместителя в сопряжении с макроциклическим кольцом.

Для получения толилацетонитрилов мы остановились на следующей схеме:

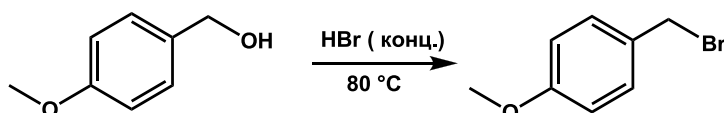
Схема 1.



Хлорирование ксилолов осуществляли сульфурилхлоридом в среде кипящего четыреххлористого углерода. При этом образуется в основном монохлорпроизводное, которое может быть отделено от небольшой примеси дихлорида вакуумной перегонкой. Нагревание соответствующих бензилхлоридов с цианидом калия в 50%-ном спиртовом растворе позволяет получить все три индивидуальных толилацетонитрила с выходом около 80%. Синтез фенилацетонитрила проводили исходя из хлористого бензила, а

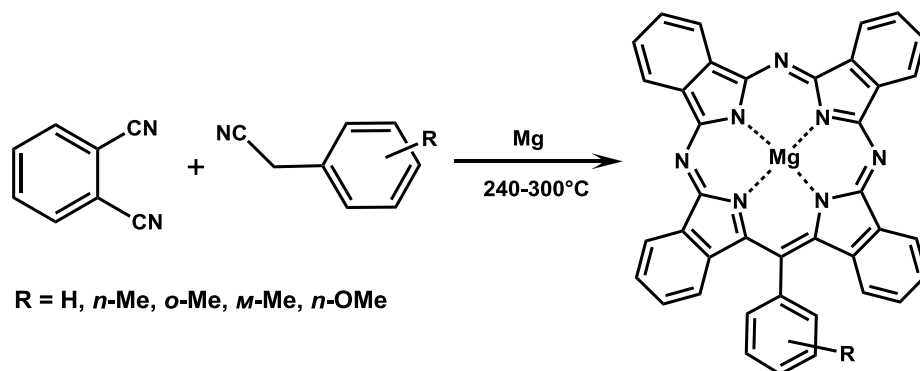
*n*-метоксифенилацетонитрил получали из соответствующего бензилбромида, доступного по схеме:

**Схема 2.**



Синтез магниевых комплексов  $^{Ar}TBTPMg$  осуществляли темплатным методом из фталонитрила, соответствующего арилацетонитрила и порошка магния в температурном интервале 240–300 °С:

**Схема 3.**



Целевые магниевые комплексы были выделены с выходом до 10%. Методику выделения выбирали с учетом растворимости образующихся комплексов в координирующих растворителях, прежде всего в ТГФ.

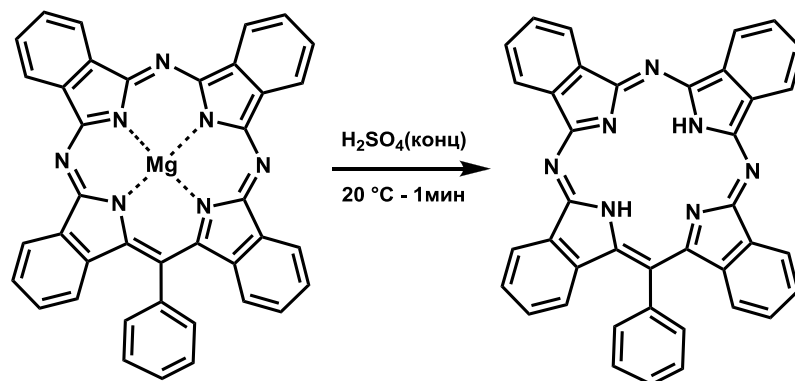
Выходы магниевых комплексов сравнимы с выходами аналогичного темплатного синтеза с применением фенилуксусной кислоты и оксида магния. Однако, в нашем случае наблюдается образование только одного растворимого металлокомплекса, тогда как в описанных ранее условиях такая реакция приводит к нескольким магниевым комплексам – тетрабензомоноазпорфиринам (ТВМАР) или *цис*- и *транс*-изомерам тетрабензодиазпорфиринов (ТВДАР), что затрудняет выделение спектрально чистого целевого соединения.

Изучено влияние микроволнового излучения на протекание реакции и выход продукта. Установлено, что при мощности излучения 600 Вт реакция завершается за 8 мин, при этом выход магниевых комплексов  $^{Ph}TBTPMg$  составляет 11%, что на 2% выше, чем в обычных условиях. Следовательно, наблюдается тенденция ускорения протекания реакции и увеличение выхода продукта.

Из пяти синтезированных соединений только два магниевых комплекса – 27-фенил- и 27-(*n*-толил)ТВТАРМg – были получены ранее. В ряде работ отмечается невозможность образования *n*-толилпроизводного по классической схеме. Даже выход 3%, наблюдаемый в случае *n*-метоксифенилпроизводного, представляет определенный интерес, так как получить его другими методами не удастся. Так, предпринятая нами попытка синтезировать этот комплекс по описанной в литературе методике с применением *n*-метоксифенилуксусной кислоты привела только к фталоцианину магния.

Полученные магниевые комплексы, с одной стороны, представляют собой устойчивые, хорошо растворимые соединения, которые можно легко очистить колоночной хроматографией, с другой – это удобный источник свободных лигандов, как показано на примере комплекса  $^{Ph}TBTPMg$ :

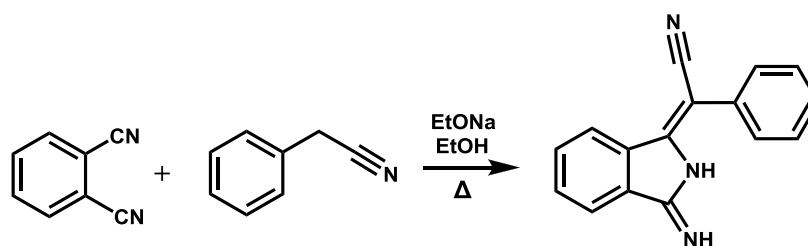
Схема 4.



Реакция деметаллирования протекает при комнатной температуре и завершается по мере растворения магниевого комплекса, выход продукта количественный. Свободные лиганды представляют собой кристаллические вещества темно-синего цвета, плохо растворимые в большинстве органических растворителей, что существенно затрудняет их очистку хроматографическими методами. Данный факт отмечался ранее и другими авторами и свидетельствует в пользу двухстадийного синтеза, так как хроматографическая очистка требуется лишь на стадии образования магневых производных, учитывая их высокую растворимость. Полученные свободные макроциклические лиганды были далее использованы в синтезе металлокомплексов РЗЭ сэндвичевого строения.

В отношении механизма темплатного синтеза магневых комплексов  $Ar^hTbTAPMg$  можно предположить, что инициирование происходит путем нуклеофильной атаки фталонитрила молекулой арилацетонитрила в условиях основного катализа. Косвенным подтверждением этому служит тот факт, что ранее Линстед и сотр. осуществили конденсацию фенилацетонитрила и фталонитрила в растворе этилата натрия при нагревании с выходом 87% с образованием изоиндольного производного:

Схема 5.



В получаемом соединении имеется четвертичная нитрильная группа, которая удаляется в присутствии оснований или восстановителей. В пользу предложенного механизма говорит и тот факт, что при попытке провести темплатный синтез с заменой металлического магния на цинк в основном образуется фталоцианин цинка, при этом цинковый комплекс  $Ph^hTbTAPZn$  получается лишь в следовых количествах.

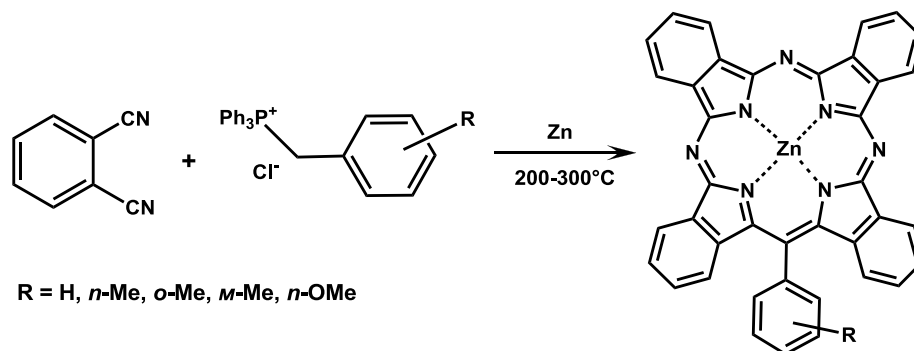
## 2. Синтез цинковых комплексов 27-арилзамещенных тетрабензотриазпорфиринов

Известно, что обработка солей бензилтрифенилфосфония порошкообразными магнием или цинком при нагревании приводит к образованию бензилиденфосфорана и галогенида металла (хлорида магния или цинка), являющегося одновременно кислотой Льюиса. Это сочетание реагентов должно быть способно к взаимодействию с ароматическими нитрилами. На основании анализа литературных данных был проведен



темплатный синтез в температурном интервале 200–300 °С с участием трех реагентов: фталонитрила, арилметилтрифенилфосфониевой соли и цинковой пыли. По завершению реакции смесь приобрела характерный темно-синий цвет. Общее уравнение реакции можно представить схемой:

Схема 6.



Анализ реакционных смесей свидетельствует об образовании  $PcZn$  и растворимых в ТГФ комплексов, спектры поглощения которых идентичны спектрам магниевых производных  $^{Ar}TBAPMg$ . В результате хроматографической очистки и идентификации полученных комплексов установлено, что они представляют собой цинковые комплексы  $^{Ar}TBAPZn$ . Так же как и в случае с магниевыми комплексами, в реакции помимо фталоцианина цинка образуется только один металлокомплекс. Не было обнаружено примесей цинковых комплексов –  $TBMAP$  или *цис*- и *транс*- $TBDAP$ .

Все цинковые комплексы синтезированы нами впервые, за исключением цинкового комплекса  $^{Ph}TBAPZn$ . При этом стоит отметить, что данный комплекс был получен ранее в смеси с другими цинковыми производными –  $^{(Ph)3}TBMAPZn$ , *цис*- и *транс*- $^{(Ph)2}TBDAPZn$ , что значительно затрудняло получение спектрально чистого образца. Выходы цинковых комплексов сравнимы, а для некоторых соединений, например, цинкового комплекса  $^{3-MePh}TBAPZn$ , существенно выше (14%), чем выходы продуктов аналогичного темплатного синтеза с применением фенилуксусной кислоты и оксида цинка. Более того, в нашем случае образуется только один растворимый металлокомплекс, что существенно облегчает его выделение и очистку.

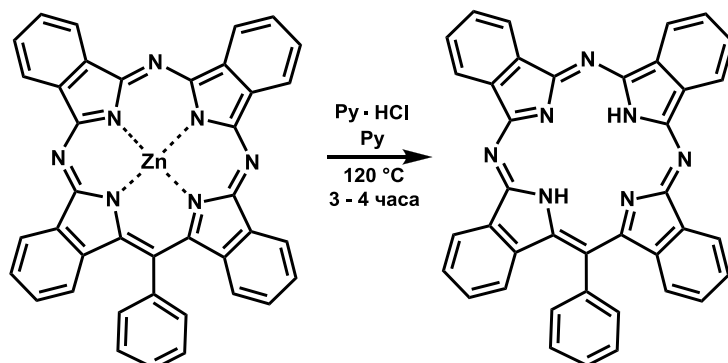
Помимо металлического цинка, в данной реакции нами были исследованы соли цинка. Так, использование ацетата цинка приводит к металлокомплексам с несколько меньшими выходами; кроме того, полученные продукты загрязнены интенсивно окрашенной желтой примесью, которую не удастся отделить ни хроматографией, ни перекристаллизацией. При использовании хлорида цинка в данной реакции образуется только соответствующий фталоцианин.

Попытка проведения реакции в среде органического растворителя, в частности в высококипящих спиртах (пентаноле, гексаноле), ДХБ или пиридине, не привела к успеху. Во всех случаях наблюдалось образование исключительно фталоцианина цинка.

После серии экспериментов нами по оптимизированной литературной методике впервые осуществлено деметаллирование цинкового комплекса  $^{Ph}TBAPZn$  путем нагревания в присутствии ионной жидкости – гидрохлорида пиридиния (схема 7). Трехкратный избыток реагента, оказавшийся достаточным для полного деметаллирования, почти на два порядка ниже использованного авторами оригинальной работы для деметаллирования фталоцианиновых аналогов. Кроме того, удалось сократить время реакции с 17 до 3 часов. Выход свободного лиганда в разработанном нами методе практически количественный.

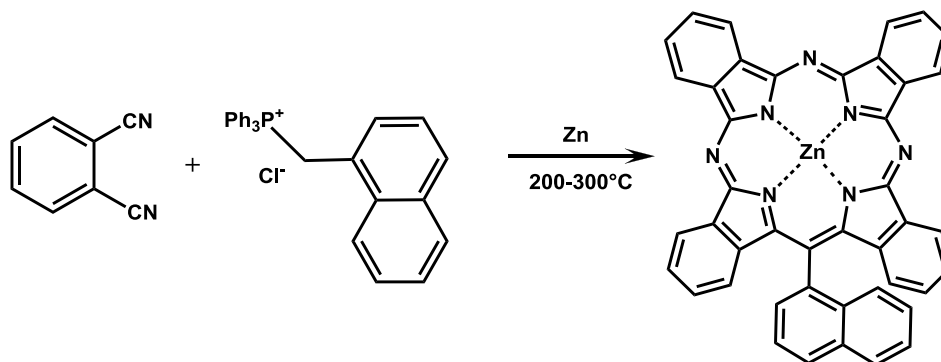
Как уже отмечалось выше, свободный макроцикл  ${}^{\text{Ph}}\text{TBTAPRn}_2$  практически нерастворим в большинстве органических растворителей, что делает невозможным его хроматографическую очистку. Как и в случае магниевого комплекса, очистка осуществляется на стадии получения цинкового производного, что, в свою очередь, оправдывает двухстадийный подход к его синтезу.

Схема 7.



С использованием разработанной методики нами впервые осуществлен синтез 27-(1-нафтил)тетрабензотриазпорфирина цинка –  ${}^{1\text{-naphth}}\text{TBTAPZn}$ :

Схема 8.



На данный момент это единственный пример *мезо*-нафтилзамещенного тетрабензотриазпорфирина. Как и другие цинковые комплексы  ${}^{\text{Ar}}\text{TBTAPZn}$ , он деметаллируется с практически количественным выходом при нагревании с гидрохлоридом пиридина.

### 3. Синтез металлокомплексов сэндвичевого строения на основе тетрабензотриазпорфирина

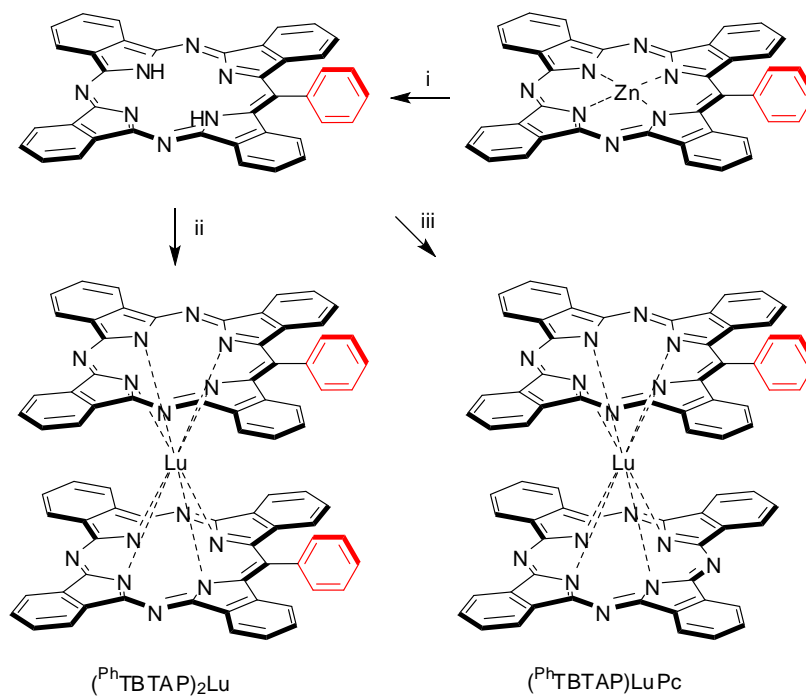
Сэндвичевые комплексы редкоземельных элементов с тетрапиррольными лигандами характеризуются большим разнообразием структур и областей их практического использования. В частности, наиболее широкое применение находят фталоцианиновые производные, обладающие ярко выраженными внутримолекулярными взаимодействиями. Введение функциональных заместителей в молекулы этих соединений позволяет предложить их в качестве билдинг-блоков для создания более сложных структур наноразмерного уровня. В случае производных ТВАР, близких аналогов фталоцианина, возможна дополнительная функционализация молекулы благодаря наличию заместителя в *мезо*-положении.

В настоящей работе впервые осуществлен синтез двухпалубных комплексов РЗЭ гомо- и гетеролептического строения на основе 27-фенилтетрабензотриазпорфирина.

Исходный лиганд  ${}^{\text{Ph}}\text{TBTAPRH}_2$  был получен путем деметаллирования соответствующего цинкового комплекса в системе  $\text{Py}\cdot\text{HCl}/\text{Py}$  по оптимизированной методике.

Для синтеза целевого комплекса  $({}^{\text{Ph}}\text{TBTAP})_2\text{Lu}$  использован подход, разработанный ранее в нашей лаборатории для селективного синтеза двухпалубных комплексов на основе фталоцианиновых лигандов. Варьирование соотношения реагентов и температуры реакции позволило получить гомолептический комплекс  $({}^{\text{Ph}}\text{TBTAP})_2\text{Lu}$  с хорошим выходом:

Схема 9.



Условия: (i)  $\text{Py}\cdot\text{HCl}$ ,  $\text{Py}$ , 120 °С  
(ii)  $\text{Lu}(\text{acac})_3$ ,  $\text{MeOLi}$ ,  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$ , 220 °С  
(iii)  $\text{PcLu}(\text{OAc})$ ,  $\text{MeOLi}$ ,  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}\cdot\text{TCB}$ , 220 °С

Взаимодействие свободного лиганда  ${}^{\text{Ph}}\text{TBTAPRH}_2$  с ацетилацетонатом лютеция протекает с хорошим выходом и приводит к образованию вещества зеленого цвета, охарактеризованного как гомолептический комплекс  $({}^{\text{Ph}}\text{TBTAP})_2\text{Lu}$ . Гетеролептический комплекс  $({}^{\text{Ph}}\text{TBTAP})\text{LuPc}$  синтезирован в аналогичных условиях путем прямого взаимодействия лиганда  ${}^{\text{Ph}}\text{TBTAPRH}_2$  с монофталоцианином лютеция по разработанному нами методу (Схема 9).

Как обнаружено нами ранее, добавка 1,2,4-трихлорбензола (ТСВ) увеличивает выход целевого комплекса  $({}^{\text{Ph}}\text{TBTAP})\text{LuPc}$  за счет снижения выхода гомолептического комплекса  $({}^{\text{Ph}}\text{TBTAP})_2\text{Lu}$ , что существенно упрощает процесс выделения основного продукта.

Полученные соединения –  $({}^{\text{Ph}}\text{TBTAP})_2\text{Lu}$  и  $({}^{\text{Ph}}\text{TBTAP})\text{LuPc}$  – представляют собой первые примеры комплексов сэндвичевого типа, содержащих в своем составе макроцикл ТВТАР.

#### 4. Физико-химические свойства 27-арилтетрабензотриазпорфиринов и их металлокомплексов

Магниевые комплексы  ${}^{\text{Ar}}\text{TBTAPMg}$  представляют собой наиболее удобный объект для исследований – они обладают хорошей растворимостью и легко выделяются в аналитически чистом виде. Эти комплексы охарактеризованы с привлечением методов  ${}^1\text{H}$  и  ${}^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии. Отнесение сигналов в спектрах осуществлено с

привлечением двумерных (2D) методик. В качестве примера на рис. 1 приведен  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY спектр магниевого комплекса  $^3\text{-MePh}$ ТВТАРMg, содержащий характерные кросс-пики.

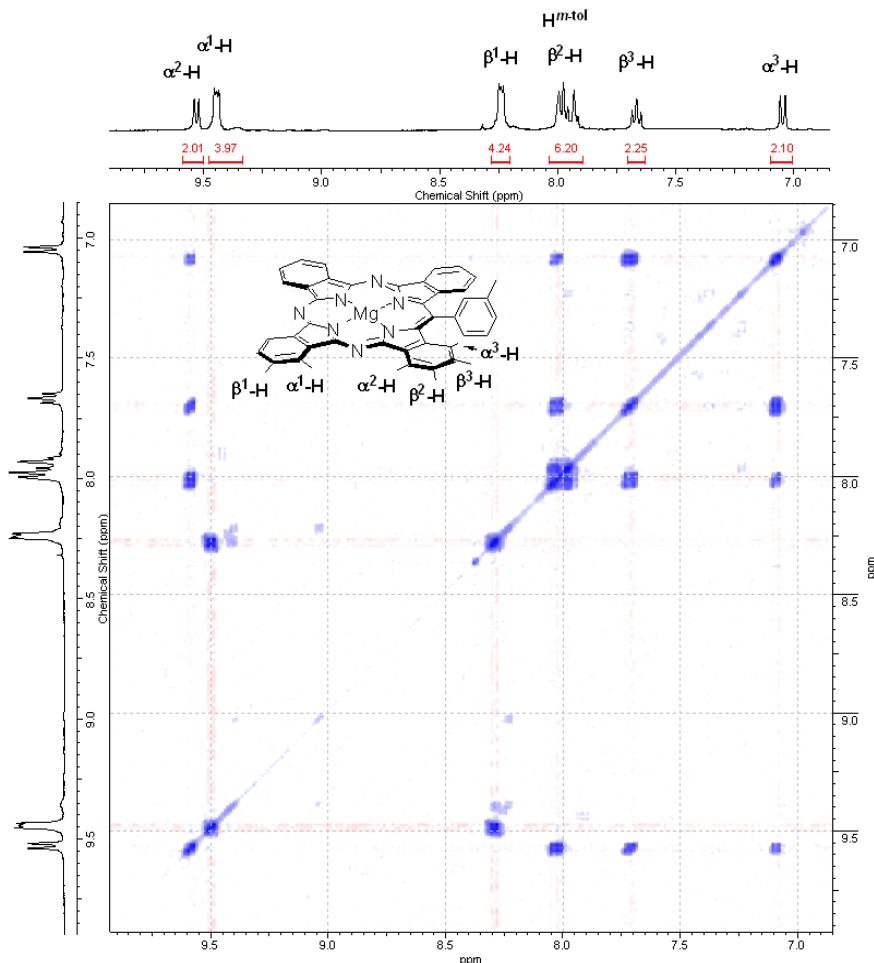


Рис. 1.  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY ЯМР спектр соединения  $^3\text{-MePh}$ ТВТАРMg в  $\text{DMSO-}d_6$  (область ароматических протонов).

Особенностью спектра является смещение в сильное поле сигналов протонов  $\alpha^3\text{-H}$  относительно  $\alpha^1\text{-H}$  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  $\beta^3\text{-H}^{\text{Ar}}$  и  $\beta^2\text{-H}^{\text{Ar}}$ , которые оказываются экранированными относительно  $\beta^1\text{-H}^{\text{Ar}}$  на 0.58 и 0.32 м.д. соответственно. В случае же протонов  $\alpha^2\text{-H}$ , напротив, наблюдается слабое дезэкранирование сигналов относительно  $\alpha^1\text{-H}$  на 0.09 м.д., что свидетельствует об ослаблении магнитного воздействия *мезо*-арильной группы.

Отнесение сигналов углеродных атомов в спектре  $^{13}\text{C}$  ЯМР  $^3\text{-MePh}$ ТВТАРMg осуществлено с привлечением двумерного эксперимента  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMQC и DEPT-135, а также немногочисленных литературных данных. Стоит отметить дезэкранирование метинового С атома ( $\delta = 125.88$  м.д.) относительно незамещенного в *мезо*-положении аналога, проявляющего соответствующий сигнал при 104.6 м.д.

В спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР, в отличие от спектров классических фталоцианинов, наблюдается присутствие двух мультиплетов в слабом поле при 9.30–9.60 м.д., что соответствует шести ароматическим протонам макроциклического кольца. Полученные  $^1\text{H}$  ЯМР спектры цинковых комплексов  $^{\text{Ar}}$ ТВТАРZn идентичны спектрам соответствующих комплексов магния.

Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР и  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY гомолептического комплекса  $(^{\text{Ph}}\text{ТВТАР})_2\text{Lu}$  имеют гораздо более сложный вид (Рис. 2, 3). Для их регистрации в случае комплексов

двухпалубного строения использовалась добавка гидразин гидрата с целью получения ЯМР активных диамагнитных форм.

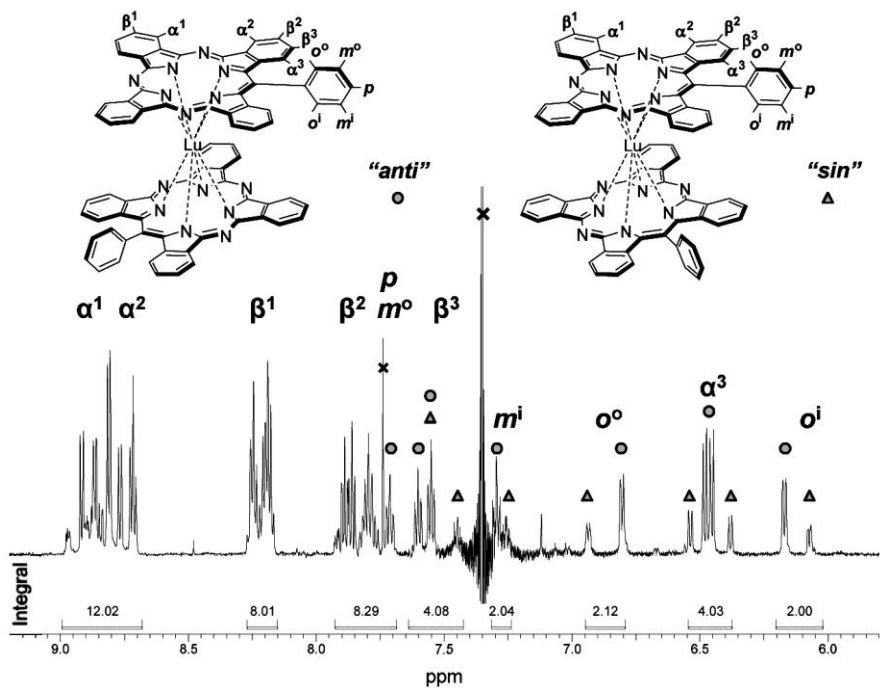


Рис. 2.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр комплекса  $(^{\text{Ph}}\text{TBTAP})_2\text{Lu}$  в  $\text{DMSO-}d_6$  с добавкой 1–2 об.%  $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ; «x» примесный сигнал  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

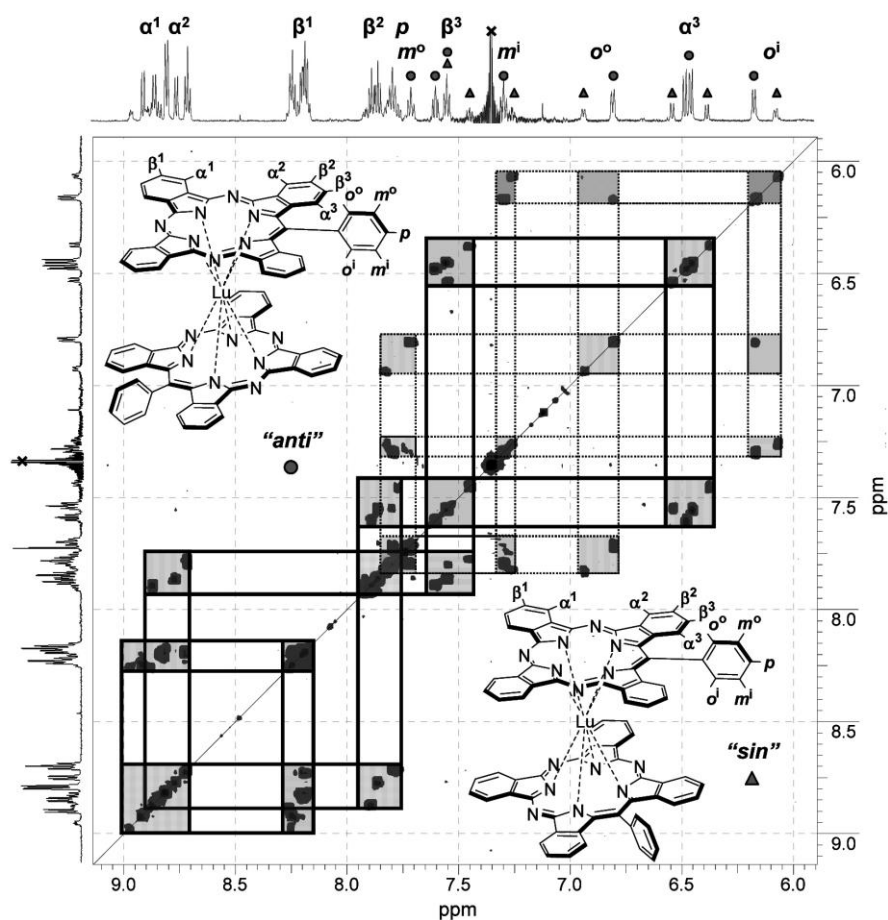


Рис. 3.  $^1\text{H}-^1\text{H}$  COSY спектр комплекса  $(^{\text{Ph}}\text{TBTAP})_2\text{Lu}$  (условия см. рис 2).

Эти спектры отличаются от спектров планарных магниевых и цинковых комплексов наличием двух наборов мультиплетов с постоянным соотношением интегральных

интенсивностей приблизительно как 2.3:1, свидетельствующем о том, что соединение  $(^{Ph}ТВТАР)_2Lu$  существует в виде смеси двух ротационных изомеров, которые различаются относительной ориентацией двух фенильных групп в *мезо*-положениях соседних макроциклов и характеризуются стерически затрудненным взаимным превращением. Этот факт частично объясняет затруднения, возникающие при получении монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа.

Анализ ЯМР спектров гетеролептического комплекса  $(^{Ph}ТВТАР)LuPc$  (Рис. 4, 5) показывает наличие одной группы сигналов, то есть отсутствие ротационных изомеров.

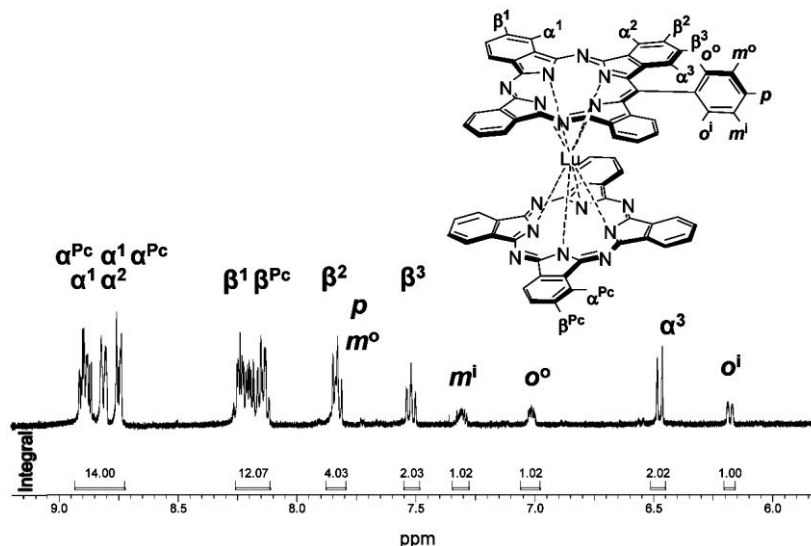


Рис. 4.  $^1H$  ЯМР спектр комплекса  $(^{Ph}ТВТАР)LuPc$  (условия см. рис 2).

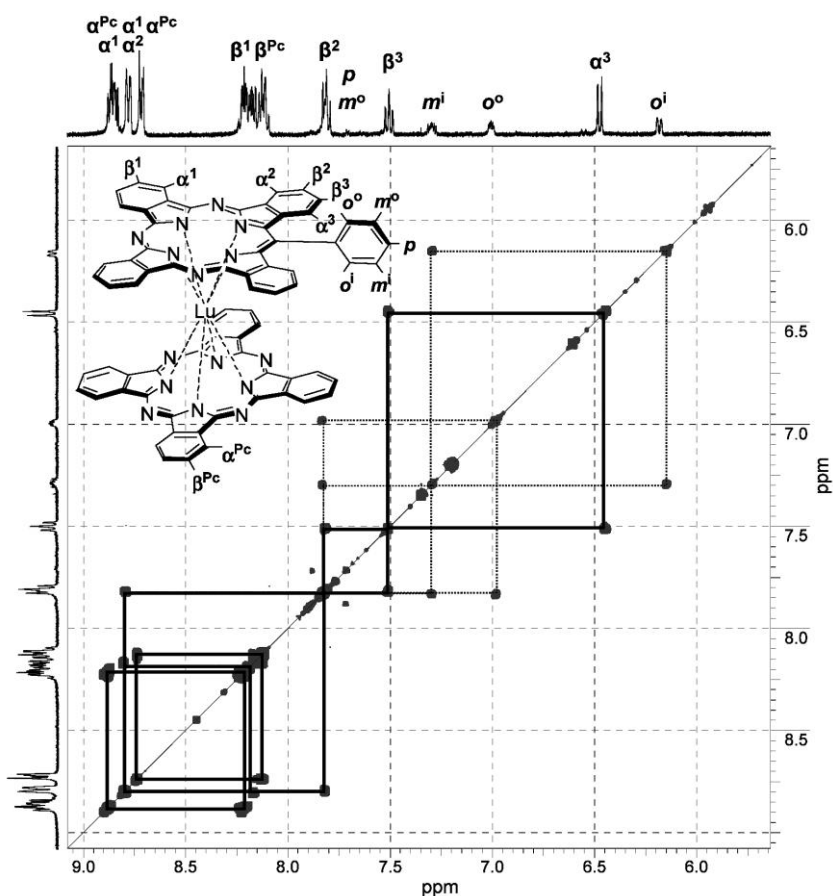
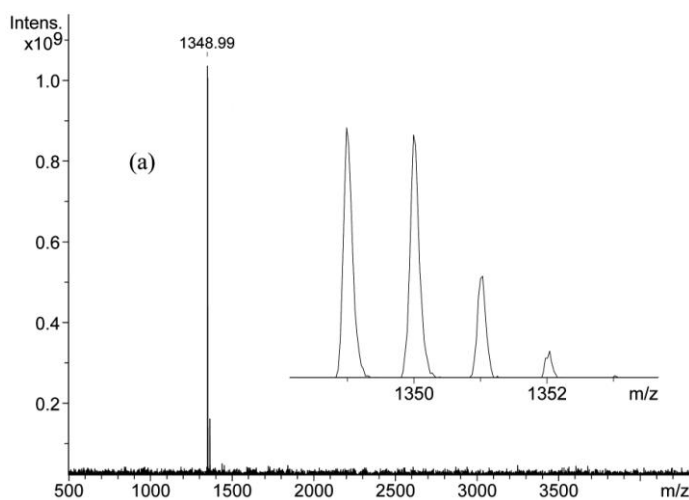


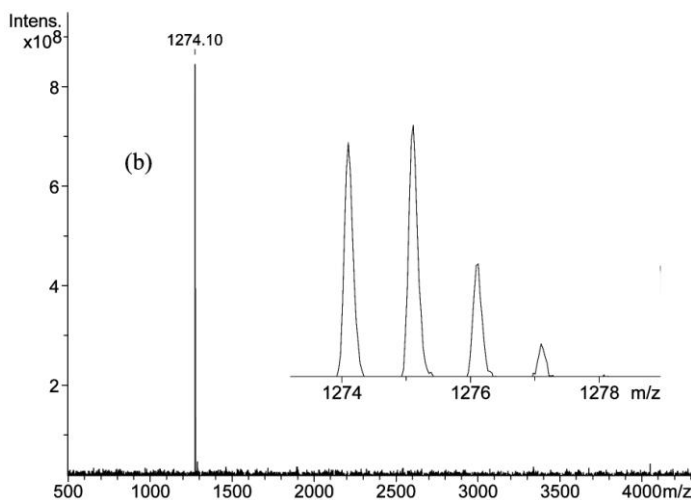
Рис. 5.  $^1H-^1H$  COSY спектр комплекса  $(^{Ph}ТВТАР)LuPc$  (условия см. рис 2).

Другая особенность сэндвичевых комплексов  $(^{Ph}TBAP)_2Lu$  и  $(^{Ph}TBAP)LuPc$  заключается в заметном сдвиге протонов *мезо*-фенильной группы в сильное поле, нетипичном для планарных  $^{Ar}TBAPM$ . Так, сигнал внутреннего  $o^i$ -H протона *мезо*-фенильного кольца даже сильнее сдвинут в сильное поле, чем сигнал наиболее экранированного  $\alpha^3$ -H протона самого макроцикла. Это свидетельствует о заметном взаимодействии между *мезо*-фенильным заместителем и  $\pi$ -системой противоположного макроцикла, которое может выражаться в некотором стерическом эффекте.

Масс спектрометрия MALDI-TOF – один из наиболее важных методов исследования макроциклических металлокомплексов. Благодаря мягкому методу ионизации в масс спектре наблюдается преимущественно пик молекулярного иона, структура которого в основном определяется центральным ионом металла в соответствии с изотопным составом. В спектрах  $^{Ar}TBAPH_2$  и их планарных металлокомплексов, а также структур сэндвичевого типа наблюдаются только пики молекулярных ионов  $[M]^+$ , которые свидетельствуют о том, что лиганды TBAP и их комплексы не подвергаются деструкции при воздействии лазерного излучения. В качестве примеров на рис. 6 и 7 приведены масс спектры гомо- и гетеролептических комплексов лютеция –  $(^{Ph}TBAP)_2Lu$  и  $(^{Ph}TBAP)LuPc$ .



**Рис. 6.** Масс спектр MALDI-TOF гомолептического комплекса лютеция  $(^{Ph}TBAP)_2Lu$  (матрица – DCTB). На вставке представлен пик молекулярного иона.



**Рис. 7.** Масс спектр MALDI-TOF гетеролептического комплекса лютеция  $(^{Ph}TBAP)LuPc$  (матрица – DCTB). На вставке представлен пик молекулярного иона.

Как видно из приведенных спектров, полученные комплексы представляют собой индивидуальные соединения и не содержат примесей других макроциклических комплексов.

Электронная спектроскопия поглощения является наиболее простым и доступным методом анализа фталоцианинов и родственных макроциклов. ЭСП растворов синтезированных соединений состоят из интенсивных полос Q и B (Core), соответствующих  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходам между граничными орбиталями макроцикла. Классический спектр фталоцианина металла (PcM) имеет одну интенсивную Q полосу поглощения. При переходе к комплексам ТВТАР в спектре наблюдается расщепление Q полосы на две составляющие, близкие по интенсивности.

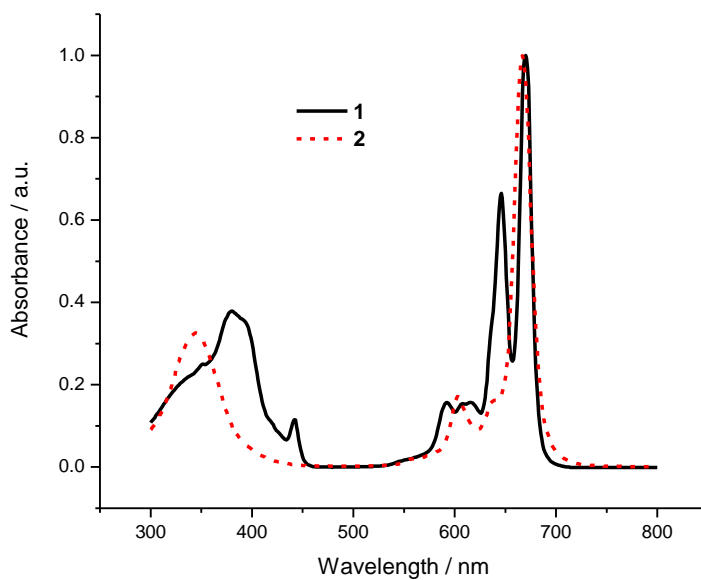


Рис. 8. ЭСП  $^{Ph}ТВТАРМg$  (1) и  $PcMg$  (2) в ТГФ.

При переходе от магниевых комплексов к цинковым характер спектра не меняется, однако, наблюдается смещение максимумов поглощения. Здесь применимо правило влияния природы металла на ЭСП, известное для металлопорфиринов и металлофталоцианинов – по мере усиления комплексообразующей способности металла полосы поглощения смещаются из видимой в коротковолновую область без существенных изменений характера спектра. Длинноволновые максимумы ЭСП  $^{Ph}ТВТАРМg$  (670 нм) и  $^{Ph}ТВТАРZn$  (667 нм) отличаются на 3 нм, а в области полосы Core – на 12 нм, 397 нм – для магниевого комплекса и 385 нм – для цинкового.

Наряду с влиянием комплексообразующей способности металла, можно было бы ожидать эффекта от арильного заместителя в положении 27 макрокольца. Однако значения максимумов, например, всех магниевых комплексов, вне зависимости от донорной силы заместителей, одинаковы и составляют 670 нм, также нет различий в положении и форме полосы Core. Этот факт свидетельствует о том, что арильный заместитель в *мезо*-положении некомпланарен плоскости макроцикла и не принимает участия в сопряжении с  $\pi$ -электронным облаком макроциклического лиганда. Такая же картина наблюдается и для цинковых комплексов.

При переходе от металлокомплексов к свободным лигандам характер ЭСП сохраняется, однако степень расщепления Q полосы увеличивается: 22 нм для  $^{Ph}ТВТАРМg$  и 42 нм для  $^{Ph}ТВТАРН_2$  (рис. 9), что связано с понижением симметрии молекулы при деметаллировании.



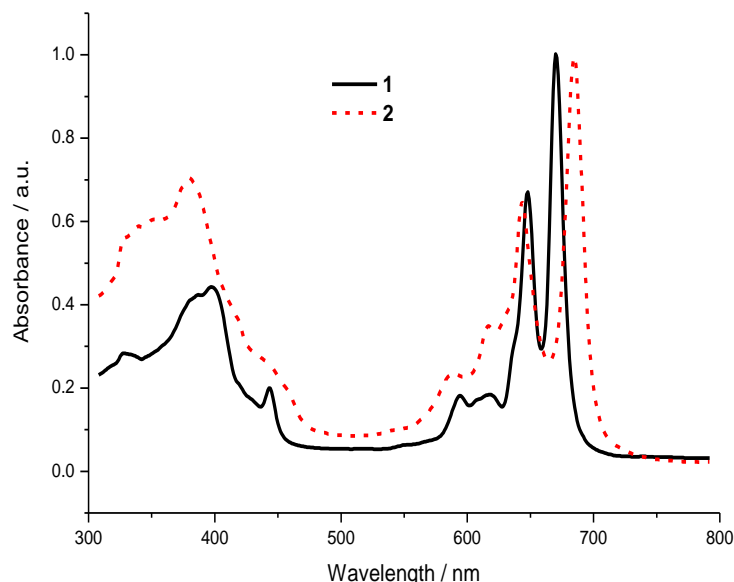


Рис. 9. ЭСП  $\text{PhTBTPAR Mg}$  (1) и  $\text{PhTBTPAR H}_2$  (2) в ТГФ.

Изучение ЭСП сэндвичевых комплексов – гомолептического ( $\text{PhTBTPAR}$ ) $_2\text{Lu}$  и гетеролептического ( $\text{PhTBTPAR}$ )LuPc – показывает, что как и аналогичные дифталоцианиновые комплексы они представляют собой стабильные нейтральные  $\pi$ -радикалы. По аналогии с планарными комплексами ТВТАР наблюдается расщепление основных полос поглощения в видимой области вследствие понижения молекулярной симметрии (рис. 10).

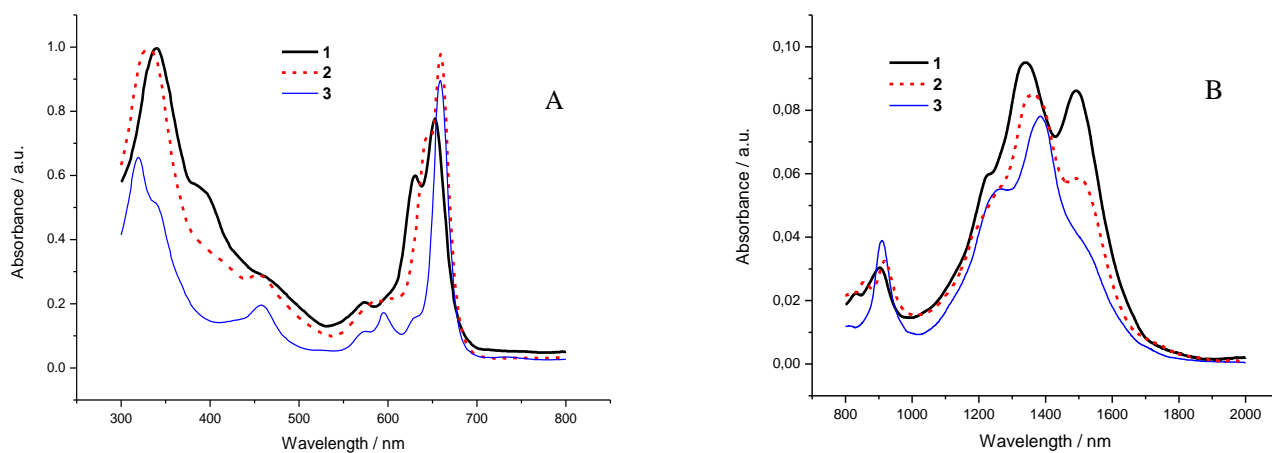


Рис. 10. ЭСП ( $\text{PhTBTPAR}$ ) $_2\text{Lu}$  (1), ( $\text{PhTBTPAR}$ )LuPc (2) и  $\text{Pc}_2\text{Lu}$  (3) в  $\text{CCl}_4$  в видимой (А) и ближней ИК-области (В).

Значения максимумов для ( $\text{PhTBTPAR}$ ) $_2\text{Lu}$  составляют:  $Q_1 = 630$  нм и  $Q_2 = 652$  нм ( $\Delta Q = 22$  нм) и для ( $\text{PhTBTPAR}$ )LuPc:  $Q_1 = 642$  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.

Кроме поглощения в видимой области спектра, обнаружено также поглощение в ближнем ИК-диапазоне, характерное для дифталоцианиновых комплексов РЗЭ. Так, на этом участке спектра присутствуют максимумы при 900 нм (RV полоса) и в области 1200–1600 нм (IV полоса). Главная особенность, по аналогии с видимой областью спектра, состоит в расщеплении полос, впервые наблюдаемом даже для RV полосы.

Расщепление полосы IV, как и в случае Q полосы, становится менее выраженным при переходе от гомолептического комплекса ( $^{Ph}TBAP$ )<sub>2</sub>Lu к гетеролептическому аналогу ( $^{Ph}TBAP$ )LuPc. Таким образом, в ряду ( $^{Ph}TBAP$ )<sub>2</sub>Lu – ( $^{Ph}TBAP$ )LuPc – Pc<sub>2</sub>Lu наблюдается закономерность: полосы поглощения подвергаются постепенному батохромному сдвигу, и наблюдается снижение степени их расщепления. Это также означает, что спектральные свойства гетеролептического комплекса ( $^{Ph}TBAP$ )LuPc промежуточны по сравнению с гомолептическими производными ( $^{Ph}TBAP$ )<sub>2</sub>Lu и Pc<sub>2</sub>Lu.

Рентгеноструктурные данные для молекул TBAP малочисленны и ограничены несколькими примерами. Нами были впервые получены монокристаллы, и методом РСА установлена структура <sup>2-MePh</sup>TBAPZn (**1**), а также проведен РСА монокристаллов PcZn (**2**), рентгеноструктурные данные которых отсутствуют в литературе. При кристаллизации из ДМСО соединения **1** и **2** образуют супрамолекулярные структуры [1·ДМСО]·2(ДМСО) (**I**) и [2·ДМСО]·0.65(ДМСО)·0.5(CH<sub>3</sub>OH) (**II**), которые принадлежат к триклинной сингонии. В двух независимых молекулах в структуре **II** (**IIA** и **IIB**), в отличие от структуры **I**, координированные молекулы ДМСО разупорядочены.

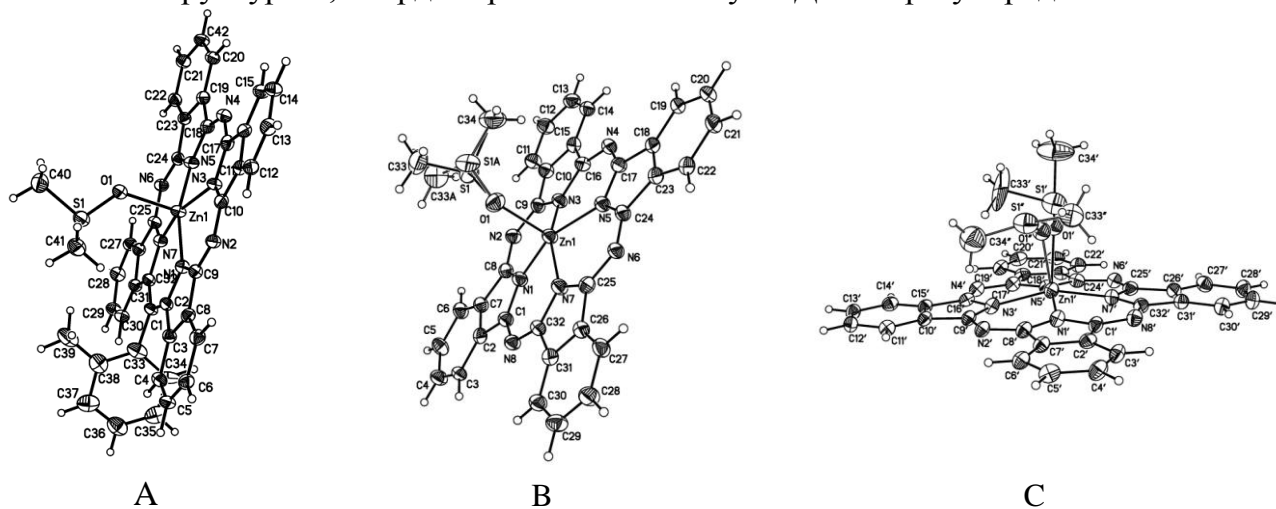
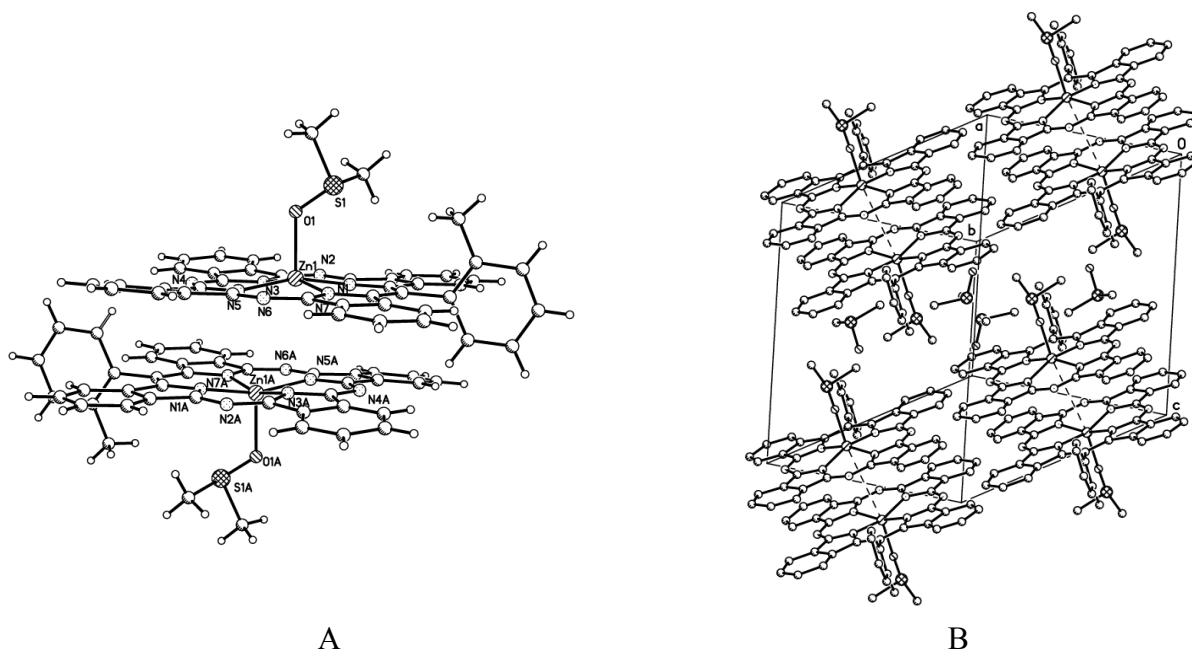


Рис. 11. Кристаллическая структура **I** (A) и **IIA** (B), **IIB** (C).

Атом цинка выходит из плоскости остова молекулы на 0.298 Å в **I** и на 0.394–0.397 Å в **II**. Длины связей Zn–N составляют: 2.040(3)–2.025(3) (**I**), 2.033(4)–2.009(4) (**IIA**) и 2.017(4)–2.034(4) (**IIB**), Zn–O: 2.123(2) (**I**), 2.076(4) (**IIA**) и 2.086(10) (**IIB**). Фенильный цикл в **I** повернут на 88° относительно плоскости остова молекулы. Как видно из приведенных данных, пятикоординированный атом цинка в молекулах **I** и **II** связан с четырьмя изоиндольными атомами азота и одним атомом кислорода из молекулы ДМСО так, что длины всех связей примерно одинаковы.

За счет π-стэкингвого взаимодействия молекулы **1** и **2** образуют centrosymmetric димеры *face-to-face* типа, как показано для структуры **I** (рис. 12, A), с внешней ориентацией молекул ДМСО и противоположным расположением 2-метилфенильного заместителя. Расстояние между атомами внутреннего контура молекул равно 3.29–3.37 Å в **I** и 3.25–3.35 Å в **II**, что меньше, чем расстояние Ван-дер-Ваальса для ароматических систем (примерно 3.5 Å), и свидетельствует о значительных аксиальных π-стэкингвых взаимодействиях в **I** и **II**. Образование подобных димеров в кристаллах TBAP молекул обнаружено нами впервые. Димерные фталоцианиновые цинковые структуры были ранее опубликованы в нескольких работах, однако, отличались более высокими значениями межплоскостных расстояний.



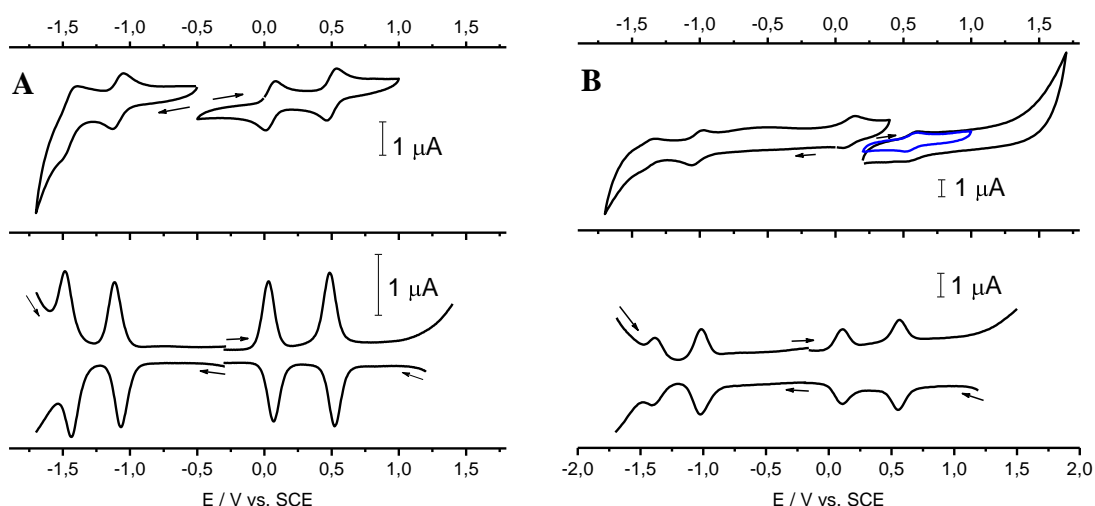
**Рис. 12.** Супрамолекулярный центросимметричный димер  $\{I \leftrightarrow I'\}$  в кристалле **I** (A) и упаковка молекул в этой супрамолекулярной структуре (B).

Введение *мезо*-фенильного заместителя изменяет взаимное смещение макроциклов в димере, а также приводит к различным конформационным искажениям от планарности. Так, молекулы **1** в соответствующем димере смещены относительно друг друга в значительно меньшей степени по сравнению с **2** (1.580 Å для **I** и 3.934 Å для **IIA**, 3.790 Å для **IIВ**). 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.

Интересной представляется кристаллическая упаковка молекул в структурах. Так, димеры в структуре **I** (рис. 12, B) группируются в слои, пространство между которыми заполнено сольватными молекулами ДМСО, а в **II** димеры образуют полости, которые заполняются разупорядоченными сольватными молекулами ДМСО и MeOH. По-видимому, решающую роль играет наличие фенильного заместителя в *мезо*-положении макроциклической системы молекулы **1**.

Электрохимическое поведение синтезированных соединений было изучено на примере новых сэндвичевых комплексов лютеция ( $^{Ph}TBAP$ )<sub>2</sub>Lu и ( $^{Ph}TBAP$ )LuPc методами циклической (ЦВА) и квадратно-волновой (КВВА) вольтамперометрии на графитовом рабочем электроде в диапазоне потенциалов от -1.70 до 1.75 В (рис. 13).

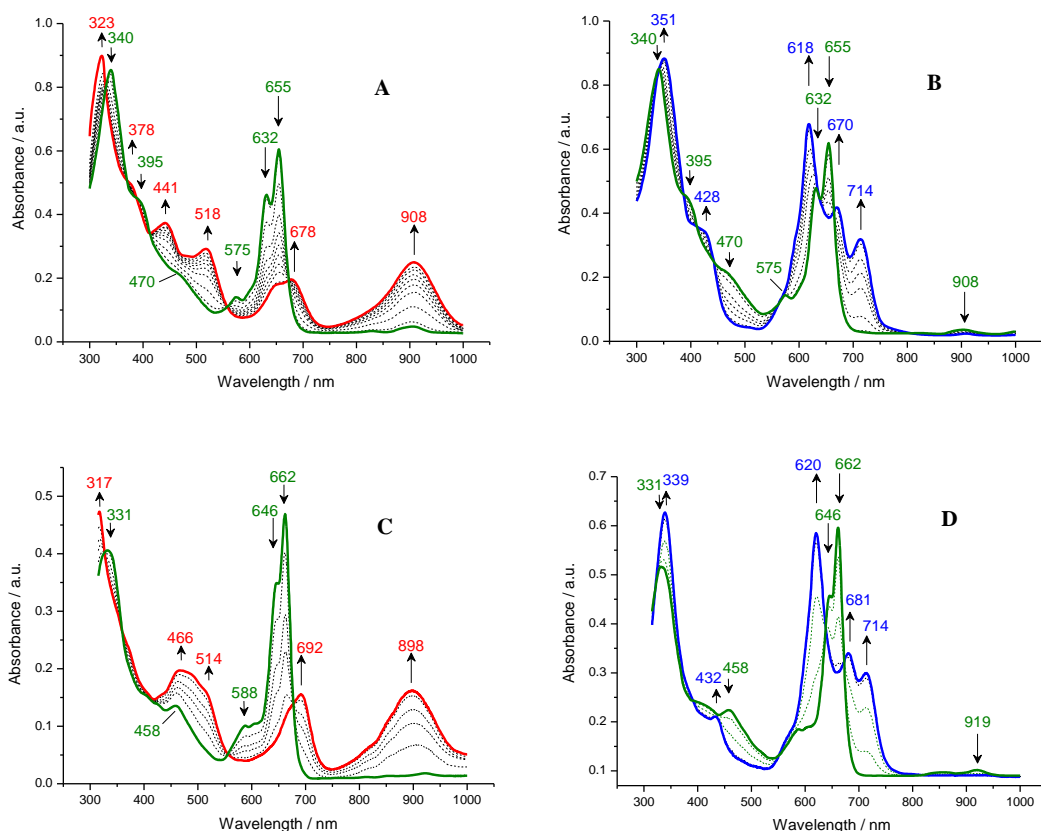
Как видно из представленных данных, соединения характеризуются тремя квазиобратимыми волнами восстановления и одной квазиобратимой волной окисления, которое можно отнести, по аналогии с фталоцианинами сэндвичевого типа, к последовательному присоединению или отрыву одного электрона. Разница между первыми потенциалами окисления и восстановления  $\Delta E_{1/2}$  для двухпалубных фталоцианинов РЗЭ находится в относительно узком диапазоне 0.34–0.45 В. Величина  $\Delta E_{1/2}$  для ( $^{Ph}TBAP$ )<sub>2</sub>Lu составляет 0.46 В, что на 0.01–0.06 В выше по сравнению с незамещенным (0.40–0.42 В), окта-*трет*-бутил- (0.45 В) и гексадекабутил-замещенными (0.43 В) дифталоцианиновыми комплексами лютеция, а для соединения ( $^{Ph}TBAP$ )LuPc –  $\Delta E_{1/2} = 0.45$  В, т. е. различие несколько менее выражено.



**Рис. 13.** ЦВА (вверху) и КВВА (внизу) для  $(^{\text{Ph}}\text{ТВТАР})_2\text{Lu}$  (**A**) и  $(^{\text{Ph}}\text{ТВТАР})\text{LuPc}$  (**B**) в ДХБ, содержащем 0.15M  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ .

Поскольку в случае дифталоцианинов высокое значение  $\Delta E_{1/2}$  относится к более сильному взаимодействию между макроциклами в молекуле вследствие меньшего радиуса лантанида или электронодонорного эффекта заместителей, можно сделать вывод о более интенсивном взаимодействии между макроциклами в молекулах  $(^{\text{Ph}}\text{ТВТАР})_2\text{Lu}$  и  $(^{\text{Ph}}\text{ТВТАР})\text{LuPc}$  по сравнению с дифталоцианинами РЗЭ.

Спектральные изменения для этих структур во время потенциал-контролируемого электролиза при +0.8 и -0.4 В (рис. 14) отражают переход нейтральных сэндвичевых комплексов в формы их одноэлектронного окисления и восстановления соответственно.



**Рис. 14.** Изменение ЭСП для  $(^{\text{Ph}}\text{ТВТАР})_2\text{Lu}$  (**A**, **B**) и  $(^{\text{Ph}}\text{ТВТАР})\text{LuPc}$  (**C**, **D**) в ДХБ, 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**).

ЭСП окисленной формы ( ${}^{\text{Ph}}\text{TBTAP}$ ) $_2\text{Lu}$  характеризуется значительным расщеплением BV полосы поглощения (400–550 нм), которое становится менее выраженным для ( ${}^{\text{Ph}}\text{TBTAP}$ )LuPc и исчезает в случае Pс $_2\text{Lu}$ . Q полоса восстановленных форм ( ${}^{\text{Ph}}\text{TBTAP}$ ) $_2\text{Lu}$  и ( ${}^{\text{Ph}}\text{TBTAP}$ )LuPc характеризуется наличием трех максимумов вместо двух, типичных для двухпалубных фталоцианинов. Наблюдаемые превращения характеризуются наличием изобестических точек и количественной регенерацией исходных форм, что свидетельствует об обратимости данных редокс процессов.

Спектры ( ${}^{\text{Ph}}\text{TBTAP}$ ) $_2\text{Lu}$  и ( ${}^{\text{Ph}}\text{TBTAP}$ )LuPc в нейтральном, окисленном и восстановленном состоянии являются более сложными, чем спектры гомолептических дифталоцианинов вследствие асимметрии в строении. Таким образом, синтезированные комплексы перспективны для фундаментальных исследований электронной структуры сэндвичевых тетрапиррольных молекул, а наблюдаемая обратимость редокс процессов (рис. 13, 14) позволяет предложить их в качестве электрохромных составляющих в средствах отображения информации.

### 5. Перспективы использования полученных соединений

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 исследованы методом z-сканирования<sup>2</sup> (рис. 15). Наиболее выраженный эффект наблюдался в случае нафтилзамещенного комплекса  ${}^{1\text{-naphth}}\text{TBTAPZn}$ , а также двухпалубного комплекса ( ${}^{\text{Ph}}\text{TBTAP}$ ) $_2\text{Lu}$ .

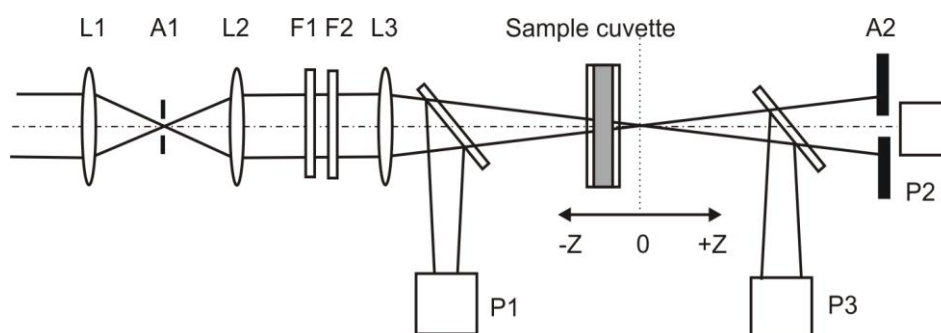
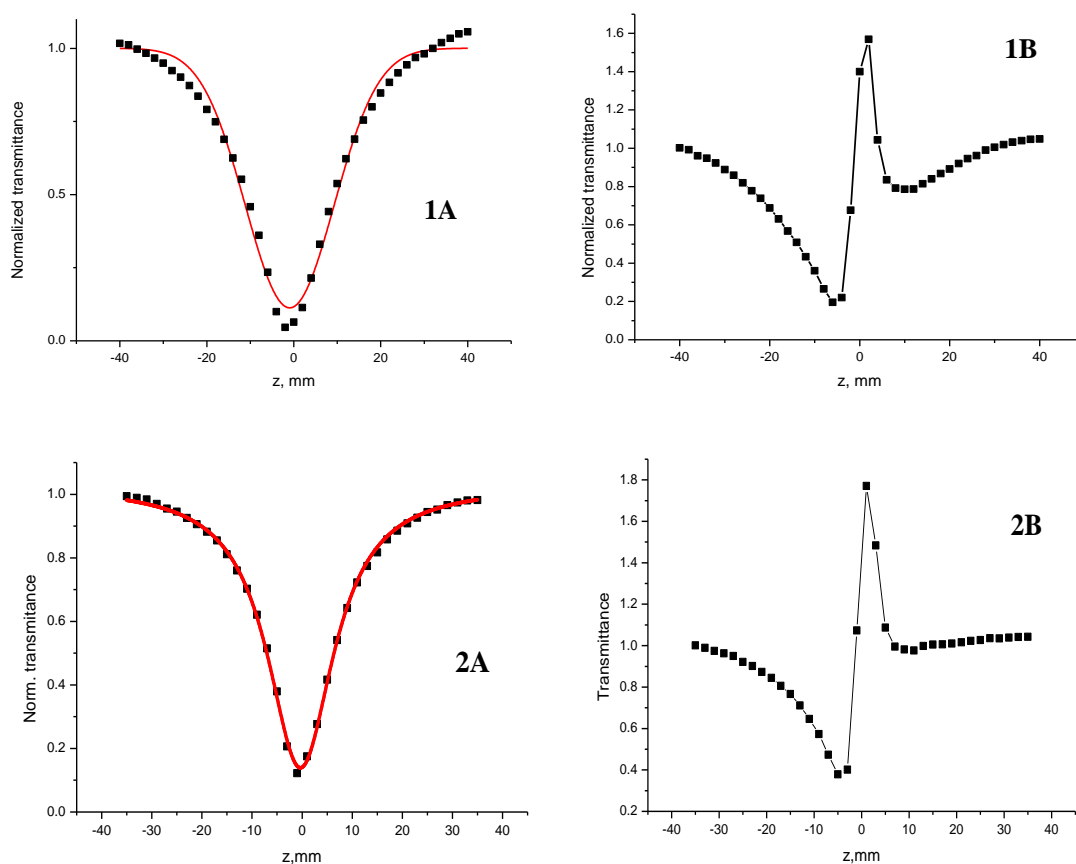


Рис. 15. Схема экспериментальной установки для z-сканирования (Nd:YAG лазер).

На кривых z-сканирования, представляющих собой зависимости пропускания от фокусного расстояния, наблюдается четко выраженный отрицательный нелинейно-оптический отклик (рис. 16).

<sup>2</sup> Исследования проведены совместно с к.х.н. В.И. Красовским (ИОФ РАН).



**Рис. 16.** Кривые z-сканирования для  $\text{Ph-TVAPZn}$  (1),  $1\text{-naphth-TVAPZn}$  (2), без апертуры (A) и с апертурой (B).

Благодаря дополнительной асимметрии, а также за счет наличия *мезо*-арильных заместителей в молекулах TVAP 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.

Кроме того, спектрально-электрохимические исследования полученных комплексов показали перспективность их использования как для фундаментальных исследований электронной структуры сэндвичевых тетрапиррольных молекул, так и в практическом приложении в качестве электрохромных составляющих в средствах отображения информации.

## ВЫВОДЫ:

1. Предложен новый метод синтеза магниевых комплексов 27-арил-29*H*,31*H*-тетрабензо[*b,g,l,q*][5,10,15]триазапорфиринов. Впервые использована энергия микроволнового излучения для получения этого типа комплексов. Показана возможность количественного деме­таллирования полученных соединений с образованием свободных лигандов, перспективных для формирования новых металлокомплексов различного строения.
2. Изучена новая реакция получения цинковых комплексов 27-арил-29*H*,31*H*-тетрабензо[*b,g,l,q*][5,10,15]триазапорфиринов взаимодействием фталонитрила с четвертичными солями трифенилфосфония в присутствии цинковой пыли, позволившая получить целевые соединения с выходом до 14%. Предложенный метод отличается простотой проведения синтеза, доступностью исходных реагентов, образованием только одного растворимого целевого комплекса в продуктах реакции.
3. Впервые осуществлено деме­таллирование цинкового комплекса 27-фенилтетрабензотриазапорфирина при нагревании в ионной жидкости – гидрохлориде пиридиния с выходом близким к количественному. Этот метод открывает путь к получению свободных макроциклов 27-арилтетрабензотриазапорфиринов – билдинг-блоков для создания более сложных структур.
4. Впервые получены комплексы сэндвичевого строения на основе ТВТАР, в том числе гомолептические двухпалубные комплексы РЗЭ с <sup>Ph</sup>ТВТАРН<sub>2</sub>, а также гетеролептические производные на основе данного лиганда и фталоцианина.
5. Высокая растворимость синтезированных комплексов позволила использовать методы <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ЯМР и MALDI-TOF для доказательства их строения. Оптимизированы условия ЯМР эксперимента синтезированных комплексов: исследовано влияние природы растворителей, дезагрегирующих и восстанавливающих добавок на характер спектров <sup>1</sup>H ЯМР. Идентификация синтезированных комплексов проводилась с привлечением методик <sup>1</sup>H–<sup>1</sup>H COSY, <sup>1</sup>H–<sup>13</sup>C HMQC, DEPT-135 ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии высокого разрешения MALDI-TOF/TOF.
6. Получены монокристаллы цинкового комплекса 27-(2-метилфенил)тетрабензотриазапорфирина и методом РСА установлена его структура. Это первый пример РСА молекулы *мезо*-замещенного ТВТАР.
7. Впервые с использованием методов ЦВА и КВВА проведены исследования двухпалубных гомо- и гетеролептических комплексов РЗЭ сэндвичевого строения на основе 27-фенилтетрабензотриазапорфирина в широком интервале потенциалов –1.70÷1.75 В. Спектроэлектрохимические исследования показали, что полученные соединения обладают ярко выраженными электрохромными свойствами.
8. 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:

- 1 Kalashnikov V.V., Tomilova L.G. Catalytic reduction of ethylenic bonds by system molecular oxygen-tetra-*t*-butylphthalocyanine cobalt(II)–sodium borohydride // *J. Porphyrins Phthalocyanines*. – 2006. – V.10. – № 4–6. – P. 695.
- 2 Калашникова И.П., Калашников В.В., Томилова Л.Г. Селективный синтез трехпалубного циклогексилметоксизамещенного фталоцианина европия // *Изв. АН. Сер. Хим.* – 2009. – № 7. – С. 1372. [Selective synthesis of triple-decker cyclohexylmethoxy-substituted europium phthalocyanine // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* – 2009. – V. 58. – № 7. – P. 1413].
- 3 Kalashnikov V.V., Pushkarev V.E., Tomilova L.G. A novel synthetic approach to 27-aryltetrabenzo[5,10,15]triazaporphyrins // *Mendeleev Commun.* – 2011 – V. 21. – № 2. – P. 92.
- 4 Kalashnikov V.V., Tomilova L.G. New synthetic method for zinc complexes of 20-aryltetrabenzo[5,10,15]triazaporphyrin // *Macroheterocycles*. – 2011. – V. 4. – № 3. – P. 209.
- 5 Pushkarev V.E., Kalashnikov V.V., Trashin S.A., Borisova N.E., Tomilova L.G., Zefirov N.S. 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.
- 6 Kalashnikov V.V., Kalashnikova I.P., Tomilova L.G. Synthesis of new phthalocyanines containing a fused heterocyclic ring // *Fifth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-5)*. – Moscow. – 2008. – P. 406.
- 7 Kalashnikova I.P., Kalashnikov V.V., Tomilova L.G. Syntheses and Physical - Chemical Characterization of Symmetrical Substituted Phthalocyanines // *Fifth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-5)*. – Moscow. – 2008. – P. 407.
- 8 Калашников В.В., Томилова Л.Г. Фталонитрил в синтезе производных 27-арилтетрабензо[5,10,15]триазапорфирина // *X Международная конференция по физической и координационной химии порфиринов и их аналогов (ICPC-10)*. – Иваново. – 2009. – С. 124.
- 9 Калашников В.В., Томилова Л.Г. Новый метод синтеза цинковых комплексов 27-арилтетрабензо[5,10,15]триазапорфирина // *XI Международная конференция по физической и координационной химии порфиринов и их аналогов (ICPC-11)*. – Одесса. – Украина. – 2011. – С. 104.
- 10 Пушкарев В.Е., Калашников В.В., Трашин С.А., Борисова Н.Е., Томилова Л.Г. Первый синтез металлокомплексов сэндвичевого строения на основе тетрабензотриазапорфирина // *XI Международная конференция по физической и координационной химии порфиринов и их аналогов (ICPC-11)*. – Одесса. – Украина. – 2011. – С. 123.
- 11 Kalashnikov V.V., Pushkarev V.E., Tomilova L.G. First direct synthesis of soluble copper and nickel complexes of 27-aryltetrabenzo[5,10,15]triazaporphyrin // *Seventh International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-7)*. – Jeju. – Korea. – 2012. – P. 542.