

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ имени Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО

На правах рукописи



ПУШКАРЕВ
Виктор Евгеньевич

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ЗАМЕЩЕННЫХ ОДНО-, ДВУХ- И ТРЕХПАЛУБНЫХ
ФТАЛОЦИАНИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ(III)**

02.00.03 — Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва — 2006

Работа выполнена в лаборатории химии diaзосоединений
Института органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ: доктор химических наук
Томилов Юрий Васильевич

НАУЧНЫЙ КОНСУЛЬТАНТ: доктор химических наук, профессор
Томилова Лариса Годвиговна

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ: доктор химических наук
Анаников Валентин Павлович
доктор химических наук, профессор
Койфман Оскар Иосифович

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ: Институт общей и неорганической
химии им. Н. С. Курнакова РАН

Защита диссертации состоится "20" октября 2006 г. в 10 часов на заседании Диссертационного совета К 002.222.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук при Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН.

Автореферат разослан "20" сентября 2006 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
К 002.222.01 при ИОХ РАН
доктор химических наук



Родиновская Л. А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Фталоцианины, традиционно используемые в качестве красителей и пигментов, в последние десятилетия привлекают внимание все большего числа исследователей благодаря наличию уникальных спектральных, электрохромных, магнитных, полупроводниковых и многих других свойств, обусловленных многоконтурной системой ароматического сопряжения, а также способностью образовывать комплексные соединения практически со всеми элементами периодической системы.

Особый интерес представляют фталоцианины редкоземельных элементов. В отличие от подавляющего большинства *d*-металлов, лантаниды, обладая большими ионными радиусами и высокими координационными числами, образуют с фталоцианинами и их аналогами несколько типов соединений как планарного, так и сэндвичеобразного строения. Для последних характерно перекрывание π -орбиталей лигандов, зависящее от ионного радиуса лантанида, которое в случае трифталоцианиновых комплексов дополняется специфическим взаимодействием *f*-электронов ионов металлов. Наличие таких эффектов приводит к появлению уникальных характеристик и открывает новые возможности применения данных комплексов в качестве материалов для молекулярной электроники и нелинейной оптики. Перспектива управления составом сэндвичевых фталоцианинов, подразумевающая синтез гетеролептических и гетерометалльных производных, открывает возможности для получения материалов с заданными свойствами. Однако исследование и, тем более, применение этих соединений сдерживается отсутствием селективных методов их синтеза, позволяющих получать необходимые вещества с достаточно высокими выходами.

Таким образом, синтез и изучение фталоцианиновых комплексов лантанидов представляет большой интерес как с фундаментальной точки зрения, так и для создания основ высокотехнологичных материалов.

Цель работы заключается в поиске селективных методов синтеза фталоцианинов редкоземельных элементов, в том числе гетеролептических и гетерометалльных производных, установлении структуры, исследовании их с привлечением современных физико-химических методов, а также выяснении закономерностей изменения свойств при переходе от планарных к разным по составу сэндвичеобразным комплексам в зависимости от природы центральных ионов металлов и периферических заместителей в лигандах.

Научная новизна.

— Разработан и осуществлен селективный синтез ряда новых гомо- и гетеролептических фталоцианиновых комплексов лантанидов, 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.

— Впервые синтезированы и спектрально охарактеризованы гетеролептические двух- и трехпалубные фталоцианиновые комплексы лантанидов, 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 фталодинитрилов, свободных лигандов, а также ряда планарных металлокомплексов.

— Показано преимущество проведения реакций комплексообразования на основе готовых лигандов по сравнению с темплатным синтезом из соответствующих фталодинитрилов.

— Впервые получены монокристаллы двухпалубных $[(\text{Bu}_8\text{Pc})^2-\text{Ln}^{3+}(\text{Bu}_8\text{Pc})^-]$, где Ln = Eu и Er, и трехпалубного $[(\text{Bu}_8\text{Pc})^2-\text{Eu}^{3+}(\text{Bu}_8\text{Pc})^2-\text{Eu}^{3+}(\text{Bu}_8\text{Pc})^2-]$ комплексов с 2,3,9,10,16,17,23,24-октабутилфталоцианином и методом РСА установлены их структуры.

— Исследованы спектральные свойства синтезированных комплексов, в частности влияние природы растворителей и других добавок на характер спектров ЯМР ^1H и ^{13}C . 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. 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. В масс-спектрах алкилзамещенных ди- и трифталоцианинов, полученных методом MALDI-TOF, наблюдаются только пики молекулярных ионов, а в случае феноксизамещенных динафталоцианинов — еще и пики, обусловленные отщеплением феноксильных радикалов, причем при переходе от комплексов европия к лютецию степень фрагментации увеличивается.

Практическая ценность.

Разработаны селективные методы получения сэндвичевых фталоцианинов, характеризующиеся как методологической простотой и быстротой проведения реакций, так и высокими выходами целевых продуктов, что открывает возможности синтеза комплексов заданного состава, повышая их доступность.

Показано, что управление уникальными электро- и хемиохромными, полупроводниковыми, магнитными, сенсорными и нелинейно-оптическими свойствами сэндвичевых фталоцианинов возможно, с одной стороны, при варьировании расстояния между лигандами путем введения разных металлов, и с другой — при формировании комплексов из лигандов с заместителями различной природы. Это позволило создать новые материалы и, совместно с кафедрой нелинейной оптики физического факультета МГУ, подтвердить наличие у синтезированных соединений больших значений гиперполяризуемости второго порядка в совокупности с высокими скоростями нелинейного отклика. Эти свойства открывают возможности применения исследуемых комплексов в качестве материалов для оптических

переключателей, частотных преобразователей лазеров, а также устройств хранения и передачи больших объемов информации, в том числе и оптоволоконных каналов.

Показана перспективность использования синтезированных фталоцианиновых комплексов в качестве катализаторов экологически безопасного непрерывного способа получения пропиленкарбоната карбоксилированием окиси пропилена двуокисью углерода и подана заявка на патент. Получено положительное решение на заявленный способ.

Апробация работы и публикации. Материалы диссертационной работы доложены на Международных конференциях по химии порфиринов и фталоцианинов ICPP-3 (Новый Орлеан, США, 2004 г.), ICPP-4 (Рим, Италия, 2006 г.), IX Международной конференции по химии фталоцианинов и их аналогов (Суздаль, 2003 г.), VI школе-конференции молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений (Санкт-Петербург, 2005 г.).

Основное содержание работы изложено в публикациях в виде 12 статей, 3 тезисов докладов и 1 патента.

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”), Международного научно-технического центра (проект № 1526), 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».

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора «Методы синтеза и спектральные свойства фталоцианиновых комплексов редкоземельных элементов различного строения», обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 222 наименования, и приложений. Работа изложена на 152 страницах печатного текста.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

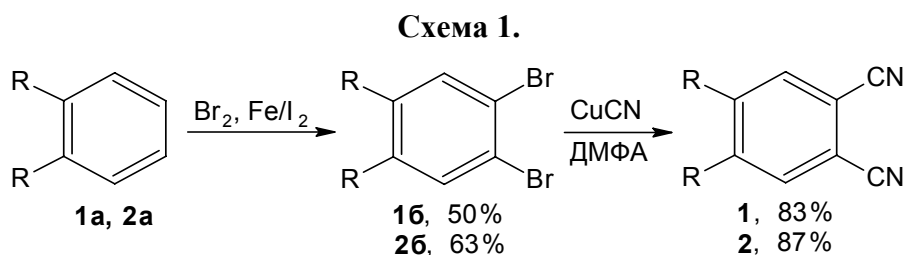
Работа включает пять основных направлений научных исследований. Первая часть посвящена синтезу исходных соединений – замещенных фталодинитрилов различного строения и соответствующих свободных фталоцианиновых лигандов. На основе этих соединений во второй части работы разработаны селективные методы синтеза монофталоцианинов, а также гомолептических ди- и трифталоцианинов редкоземельных элементов (РЗЭ). Третья часть посвящена синтезу гетеролептических и гетерометалльных сэндвичевых фталоцианиновых комплексов лантанидов. В четвертой части на основе разработанных синтетических подходов получен ряд моно- и динафталоцианинов РЗЭ, а также двухпалубный комплекс, содержащий

фталоцианиновый и нафталоцианиновый лиганды. Исследования физико-химических свойств и их корреляций для полученных соединений рассмотрены в пятой части.

Синтез исходных фталодинитрилов

В качестве основных предшественников фталоцианинов использовали 4,5-диэтил- (**1**) и 4,5-дибутилфталодинитрилы (**2**). Данный выбор, с одной стороны, 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.

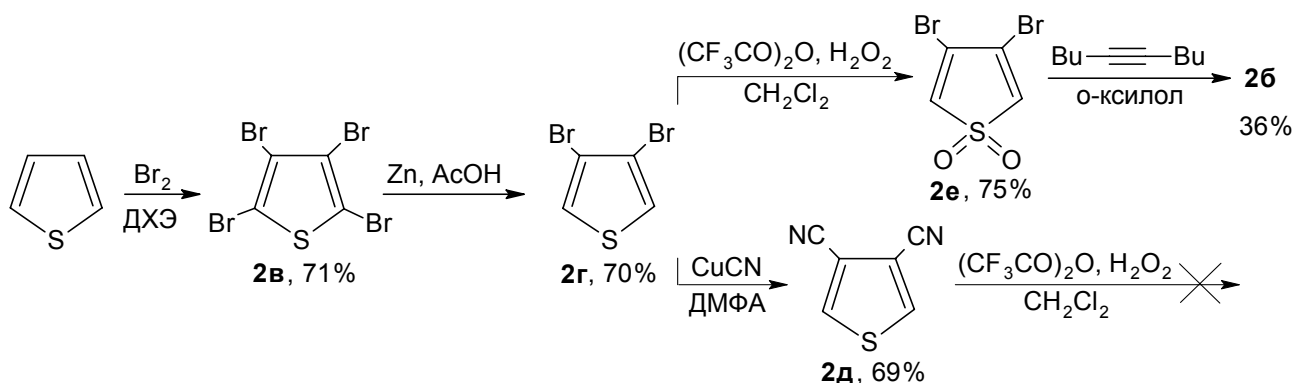
Фталодинитрилы **1** и **2** синтезировали по схеме 1, исходя из коммерчески доступного 1,2-диэтилбензола (**1a**) и 1,2-дибутилбензола (**2a**), полученного реакцией кросс-сочетания *o*-дихлорбензола с двумя эквивалентами *n*-бутилмагнийбромида в присутствии дихлорида [1,3-бис(дифенилфосфино)пропан]никеля(II) в качестве катализатора. Бромированием диалкилбензолов **1a** и **2a** в CH₂Cl₂ 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).



R = Et (**1**), Bu (**2**)

На примере динитрила **2** нами также был предложен и опробован альтернативный способ синтеза 4,5-диалкилфталодинитрилов через производные тиофена (схема 2). Соединения **2в-д** получали по модифицированным литературным методикам с выходами ~70%. Далее дибромид **2г** и динитрил **2д** вводили в реакцию с перкислотами. При этом оказалось, что окисление дибромидов **2г** эффективно протекает под действием трифторперуксусной кислоты (выход тиофендиоксида **2е** составляет 75%), а окисление динитрила **2д** вообще не происходит. Последующее [4+2]-циклоприсоединение тиофендиоксида **2е** и децина-5, сопровождающееся экструзией SO₂, приводит с выходом 36% к дибромиду **2б**, который затем превращали в целевой динитрил **2** по схеме 1.

Схема 2.



Таким образом, нами показана принципиальная возможность получения 4,5-диалкилзамещенных фталонитрилов на основе 3,4-дибромтиофена. Несмотря на невысокий выход дибромиды на последней стадии, дальнейшая разработка этого метода представляется нам перспективной благодаря доступности исходных реагентов, простоте проведения реакций, а также универсальности стадии получения алкилзамещенных производных.

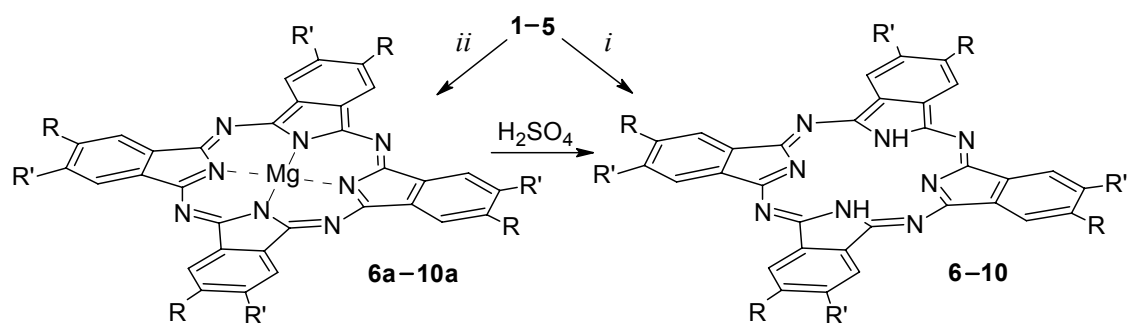
Для получения фталоцианинов и их металлокомплексов в работе были также использованы коммерчески доступные незамещенный фталодинитрил (**3**) и 4,5-дихлорфталодинитрил (**4**), а также синтезированный по стандартной методике 4-*tert*-бутилфталодинитрил (**5**).

Синтез безметалльных фталоцианинов

Для получения фталоцианиновых комплексов лантанидов, наряду с динитрилами **1–5**, мы использовали свободные лиганды **6–9**. 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.

Фталоцианины **6** и **7** получали ранее с выходами 21 и 38% соответственно путем кипячения диэтилдиминоизоиндолина в *N,N*-диметиламиноэтаноле или фталодинитрила **2** в *n*-пентаноле в присутствии металлического натрия. Оказалось, 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, способ *A*). Введение в данную реакцию ацетата магния (схема 3, способ *B*) с последующим деметаллированием образующихся комплексов **6а** и **7а** серной кислотой, приводит к увеличению выходов соединений **6** и **7** до 80–85%. Способ *B* оказался оптимальным и для синтеза известных фталоцианинов **8–10**, выходы которых при его использовании достигают 90%.

Схема 3.



R = R' = Et (**6**), Bu (**7**), Cl (**8**), H (**9**); R = H, R' = *meta*-Bu (**10**).

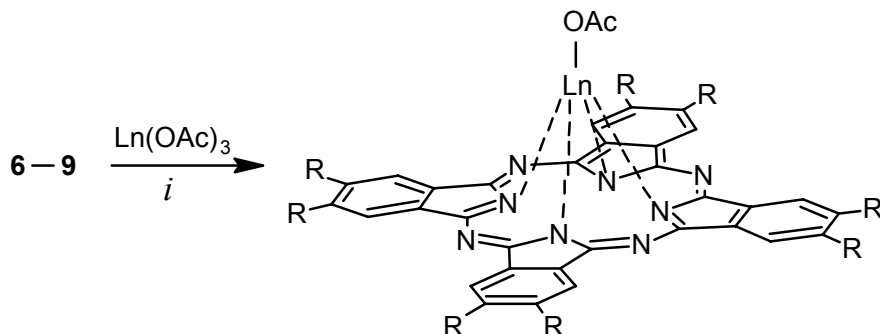
i. Способ *A*: MeOLi, *ortho*-C₅H₁₁OH, 130 °C, 5–6 ч; 50–64 %

ii. Способ *B*: Mg(OAc)₂·2H₂O, MeOLi, *ortho*-C₅H₁₁OH, 130 °C, 3 ч. 80–90 %

Синтез монофталоцианинов РЗЭ

Синтез новых монофталоцианиновых комплексов **11**, **12** и **13** весьма успешным оказалось проводить путем кипячения стехиометрических количеств соединений **6**, **7** или **8** и соответствующих ацетатов РЗЭ в *o*-дихлорбензоле (*o*-ДХБ) в присутствии 1,8-диазабигцикло[5.4.0]ундец-7-ена (ДБУ) в течение 3–4 ч в атмосфере аргона (схема 4, способ *B*).

Схема 4.



R = Et (**11**), Bu (**12**); Ln = Lu (**a**), Er (**б**), Eu (**в**);

11a-в, 12a-в,

R = Cl (**13**), H (**14**); Ln = Lu (**a**), Eu (**б**).

13a,б, 14a,б

i. Способ *B*: *o*-ДХБ, ДБУ, 180 °C 3–4 ч.

89–95 %

Роль ДБУ в данной реакции состоит, по-видимому, 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,б** является также наиболее эффективным, и он был осуществлен нами для

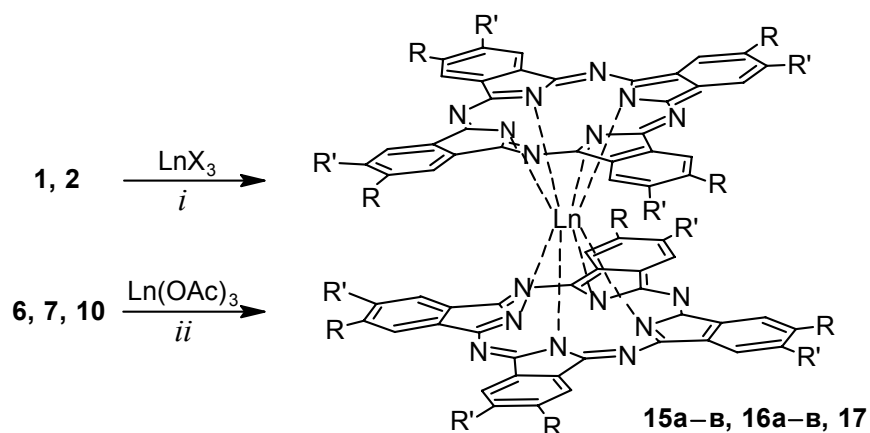
дальнейшего использования этих соединений в реакциях получения новых гетеролептических сэндвичеобразных комплексов (см. стр. 10–13).

Синтез гомолептических дифталоцианинов РЗЭ

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 **15а–в** и **16а–в** нами разработаны методы селективного получения дифталоцианинов РЗЭ с высокими выходами.

Синтез дифталоцианинов **15** и **16** первоначально осуществляли исходя из соответствующих фталодинитрилов **1** и **2** (схема 5, способы Г–Е). Так, способ Г заключается в кипячении стехиометрической смеси фталодинитрилов **1** или **2** и соответствующих ацетатов или ацетилацетонатов РЗЭ в *изо*-амиловом спирте в присутствии ДБУ в атмосфере аргона в течение 15–20 ч. Выходы комплексов **15а,в** и **16а,в** при использовании ацетатов РЗЭ варьируют от 6 до 26% в зависимости от ионного радиуса лантанида и максимальны для комплексов европия **15в** и **16в**. Введение в реакцию ацетилацетонатов РЗЭ вместо ацетатов приводит к увеличению выходов дифталоцианинов на 10–25%.

Схема 5.



R = R' = Et (**15**), Bu (**16**); Ln = Lu (**a**), Er (**б**), Eu (**в**);

R = H, R' = *meta*-Bu, Ln = Lu (**17**);

X = OAc, асас.

i. Способ Г: *изо*-C₅H₁₁ОН, ДБУ, 130 °С, 15–20 ч;

способ Д: 250–290 °С, 2–8 ч;

способ Е: СВЧ (300–450 Вт), 5–8 мин.

ii. Способ Ж: C₆H₁₃ОН, ДБУ, 160 °С 2–3 ч;

способ З: C₁₆H₃₃ОН, 230 °С, 1 ч

Способ синтеза	Выход 15–17 , %		
	Lu (a)	Er (б)	Eu (в)
Г	6–21	–	24–53
Д	35–49	–	22–31
Е	16–23	–	17–20
Ж	10–14	20–23	87–95
З	85–90	89–90	52–60

Синтез комплексов **16a,в** осуществляли также сплавлением смеси динитрила **2** с солями РЗЭ в стехиометрических соотношениях при постепенном повышении температуры от 100 до 290 °С, выдерживая реакционную смесь при этой температуре от 2 до 8 ч в зависимости от природы исходных соединений РЗЭ (способ *Д*). Данный метод позволяет сократить продолжительность реакции более чем в два раза по сравнению со способом *Г* и, например, при использовании ацетилацетоната лютеция приводит к повышению выхода дифталоцианина лютеция **16a** с 15 до 49%.

Для получения симметрично замещенных дифталоцианинов РЗЭ мы впервые использовали способ *Е*. 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 **16a,в** получены при облучении смеси фталодинитрила **2** и соли соответствующего РЗЭ в условиях способа *Е* 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 **15a–в** и **16a–в** оказалось возможным при использовании свободных фталоцианиновых лигандов **6** и **7**. Так, проведение реакции в кипящем *n*-гексаноле в присутствии ДБУ (схема 5, способ *Ж*) позволяет в случае европия выделить комплексы **15в**, **16в** 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 **15a,б** и **16a,б** нами найдены условия, исключающие использование добавок сильных оснований (схема 5, способ *З*). Оказалось, что реакцию достаточно проводить при более высокой температуре (~230 °С), 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 5, способ *Д*), однако использование сформированного фталоцианинового лиганда позволяет исключить побочные реакции, характерные для темплатных реакций. При этом выходы дифталоцианинов **15a,б** и **16a,б** составляют 85–90%. Аналогичные условия (способ *З*) на основе

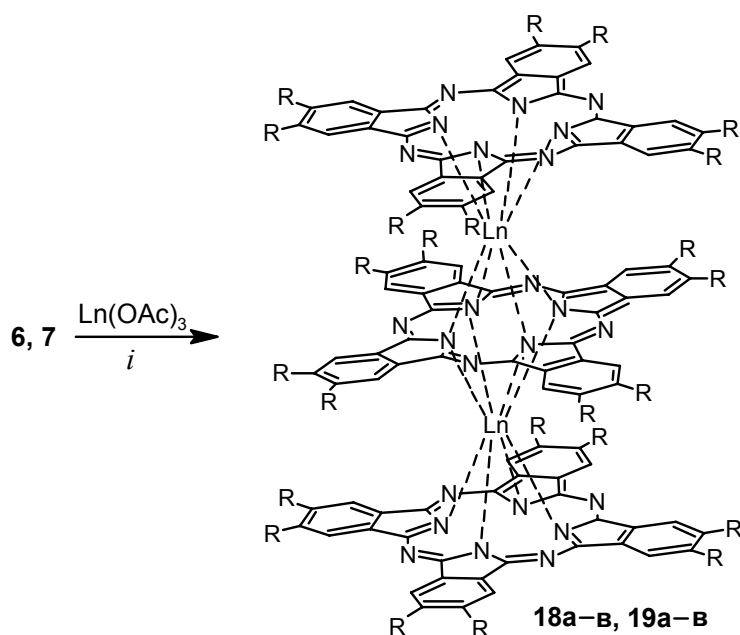
лиганда **10** были использованы нами для синтеза описанного ранее дифталоцианина лютеция **17** (выход 83%) с целью его дальнейшего применения в синтезе гетеролептических комплексов (см. стр. 10–13).

Синтез гомолептических трифталоцианинов РЗЭ

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 **18** и **19** проводили на основе известной методики путем кипячения фталоцианинов **6** или **7** с ацетатами РЗЭ (мольное соотношение 1 : 1) в *n*-октаноле (схема 6).

Схема 6.



R = Et (**18**), Bu (**19**); Ln = Lu (**а**), Er (**б**), Eu (**в**).

i. Способ *И*: C₈H₁₇OH, 190 °С, 1–1,5 ч;

способ *К*: C₁₆H₃₃OH, 280 °С 1 ч.

Способ синтеза	Выход 18,19 , %		
	Lu (а)	Er (б)	Eu (в)
<i>И</i>	49–53	46–61	92–94
<i>К</i>	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 **18в** и **19в** с ~70 до 94% (способ *И*). 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 недостаточно высокой температурой процесса (~190 °С). Действительно, нагревание смеси фталоцианинов **6** или **7** с ацетатами лютеция и эрбия (мольное соотношение 1 : 1) при 280 °С (гексадеканол, 1 ч) приводит к образованию трифталоцианинов **18a,b** или **19a,b** с выходами 88–93% (схема 6, способ *K*).

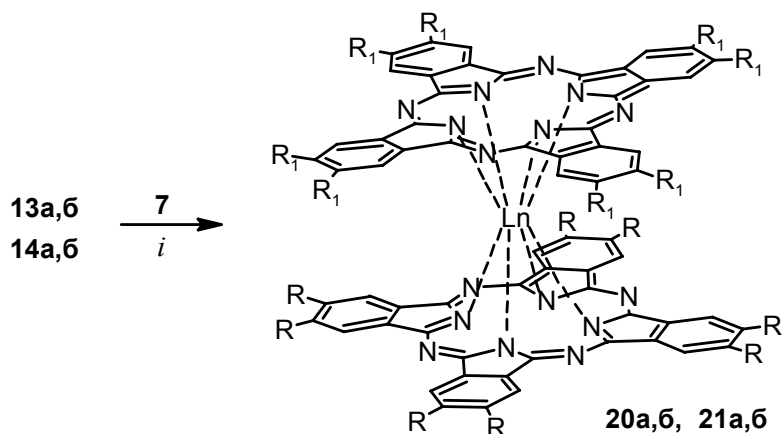
Синтез гетеролептических дифталоцианинов РЗЭ

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%.

Оптимизированные условия синтеза безметалльных, моно-, а также гомолептических сэндвичеобразных фталоцианинов позволили подробно исследовать данную реакцию, проводя ее в сравнительно мягких условиях с достаточно высокими выходами. Разработанный метод (схема 7) позволил впервые получить гетеролептические дифталоцианины **20a,b**, содержащие лиганды с донорными и акцепторными заместителями, а также дифталоцианины **21a,b**.

Способ *L*, по сути аналогичный способу *Ж*, оказался оптимальным для синтеза комплексов европия **20b** и **21b** (выход 80–85%). Однако в этих же условиях лютеций (по ранее рассмотренным причинам) давал дифталоцианиновые комплексы с существенно меньшими выходами. Получить фталоцианины лютеция **20a** и **21a** с выходами 71–78% нам удалось согласно способу *M*, основанному на способе *З*. Основным отличием схемы 7 от схемы 5 (способы *Ж,З*) является использование в качестве растворителя 1,2,4-трихлорбензола (ТХБ) 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.

Схема 7.



R = Bu; R₁ = Cl (**20**), H (**21**); Ln = Lu (**a**), Eu (**6**).

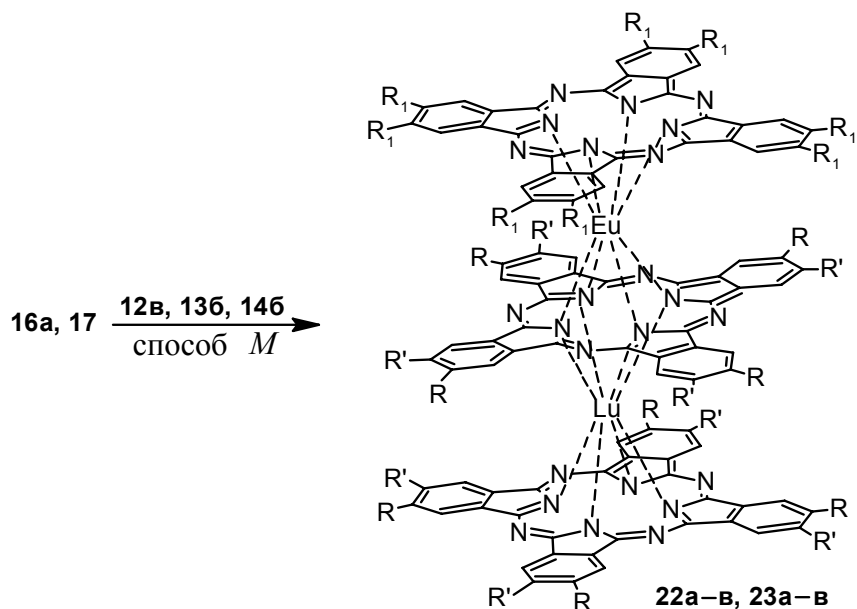
i. Способ *Л*: ТХБ, C₁₆H₃₃ОН, ДБУ, 200 °С, 2 ч;
 способ *М*: ТХБ, C₁₆H₃₃ОН, 220 °С, 1 ч.

Способ синтеза	Выход 20,21 , %	
	Lu (a)	Eu (6)
<i>Л</i>	14–20	80–85
<i>М</i>	71–78	33–37

Синтез гетеролептических трифталоцианинов РЗЭ

Найденные нами условия эффективного получения гетеролептических дифталоцианинов **20a,6** и **21a,6** (схема 7, способ *М*) оказались весьма удобными для селективного синтеза ряда новых гетероядерных трифталоцианинов **22a-в**, **23a-в** (схема 8).

Схема 8.



R = R' = Bu (**22**); R = H, R' = *трет*-Bu (**23**);

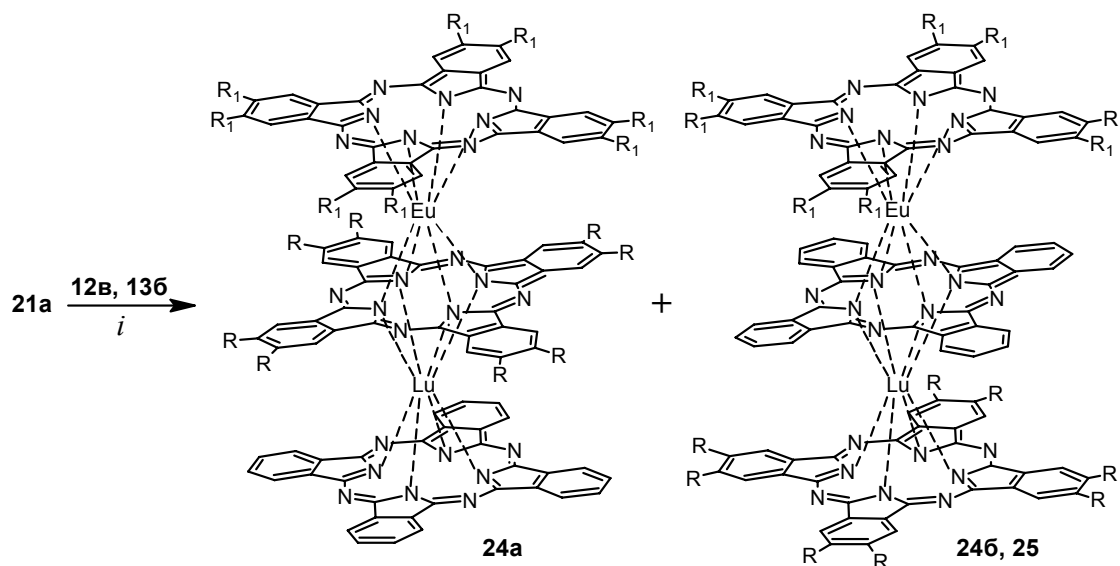
70–89 %

R₁ = Bu (**a**), Cl (**6**), H (**в**)

Опыты проводили, исходя из полученных ранее дифталоцианинов **16a** или **17** и монофталоцианинов **12в**, **13б** и **14б** в мольном отношении 1 : 1. Оптимальное время по способу *M*, необходимое для получения трифталоцианинов **22** и **23**, составляет 20–30 мин. Целевые комплексы получали с выходами 70–89%, при этом образование следовых количеств побочных продуктов наблюдали лишь в случае комплекса **22a**. Минорные продукты были выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы как трифталоцианины **19a** и **19в**, 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 **22**, **23**, что снижает выходы металлокомплексов и осложняет их выделение. Важно отметить, что данный метод позволил впервые получить трехпалубные комплексы **22б** и **23б**, в состав которых одновременно входят лиганды с донорными и акцепторными заместителями.

В условиях способа *M* впервые было изучено взаимодействие гетеролептического дифталоцианина лютеция **21a** с монофталоцианиновыми комплексами европия **12в** и **13б** (схема 9). Оказалось, что взаимодействие **21a** с октабутилзамещенным фталоцианином европия (**12в**) в течение 30 мин протекает с различной эффективностью в зависимости от природы макроциклов в дифталоцианине **21a** и приводит к трехпалубным комплексам **24a** и **24б** с выходами 73 и 15%.

Схема 9.



R = Bu; R₁ = Bu (**24a,б**), Cl (**25**).

i. Способ *M*: ТХБ, C₁₆H₃₃ОН, 220 °С.

Время реакции, ч	Выход, %		
	24a	24б	25
0,5	73	15	80
1	61	24	71

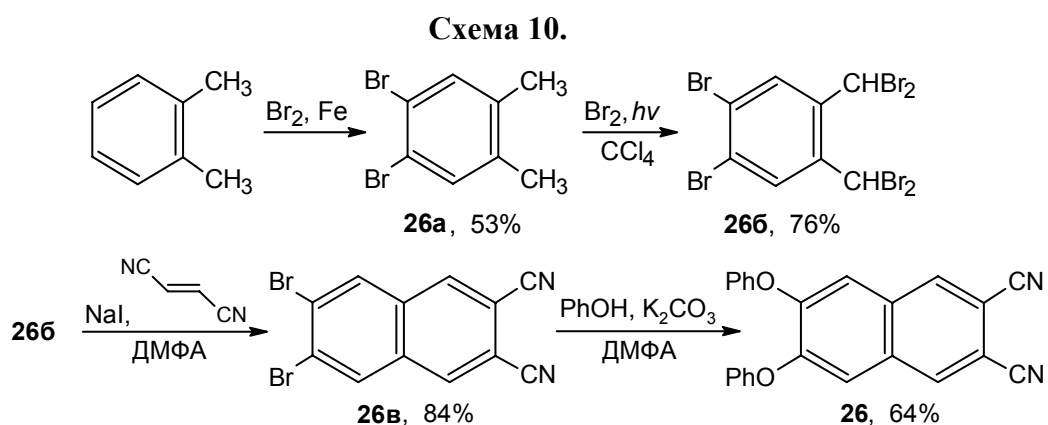
Увеличение времени реакции до 1 ч изменяет выход трифталоцианинов **24a** и **24б** до 61 и 24% соответственно, что, по-видимому, связано с большей термодинамической устойчивостью

комплекса **246**. Взаимодействие дифталоцианина **21a** с октахлорзамещенным фталоцианином европия **136** приводит только к трифталоцианину **25**, аналогичному соединению **246**. 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 **25** в условиях способа *M* наблюдается образование исходного дифталоцианина **21a** 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.

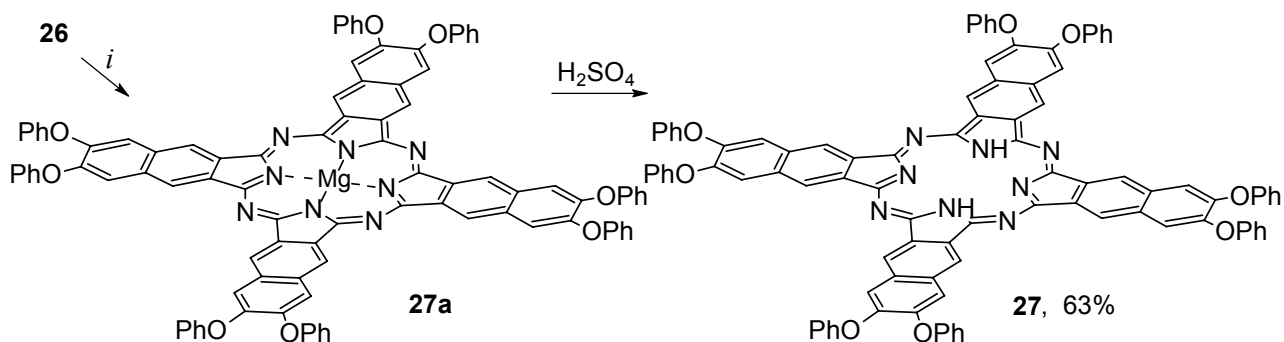
Синтез нафталоцианиновых комплексов РЗЭ

Нафталоцианиновые комплексы представляют интерес в связи с наличием еще более расширенной системы π -электронного сопряжения, что приводит к появлению у них дополнительных интересных свойств. С целью изучения влияния подобных структурных изменений на спектральные характеристики нами синтезирован ряд новых симметрично замещенных нафталоцианиновых комплексов РЗЭ, исходя из впервые полученного 6,7-дифенокси-2,3-нафталодинитрила **26**. Синтез данного соединения с хорошим суммарным выходом был осуществлен по схеме 10.



Фталоцианин **27** был получен по схеме 11 (способ *H*) с суммарным выходом 63%. Данный метод аналогичен использованному ранее способу *B*, однако для синтеза магниевого комплекса **27a** оптимальным оказалось проведение реакции при более высокой температуре (*n*-октанол). Деметаллирование соединения **27a**, как и в случае комплексов **6a–10a**, протекает в кислой среде и дает целевой фталоцианин **27**.

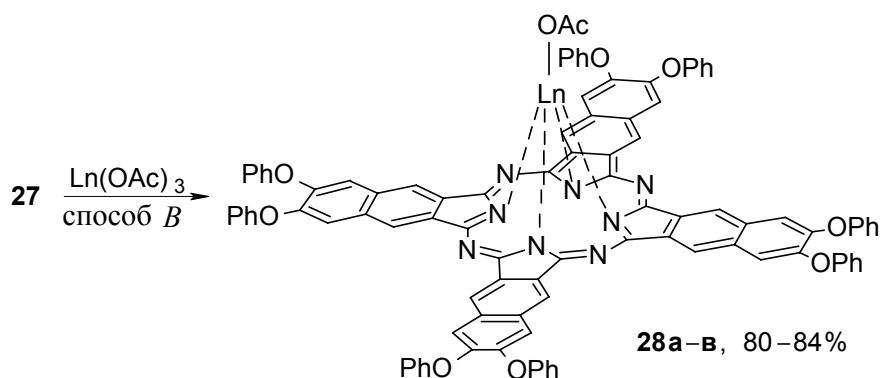
Схема 11.



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

Металлирование лиганда **27** ацетатами РЗЭ (схема 12) протекает в условиях способа *B* при меньшем времени реакции (1 ч) по сравнению с синтезом монофталоцианинов **11–14** (схема 4), приводя с высокими выходами к новым мононафталоцианиновым комплексам **28а–в**.

Схема 12.

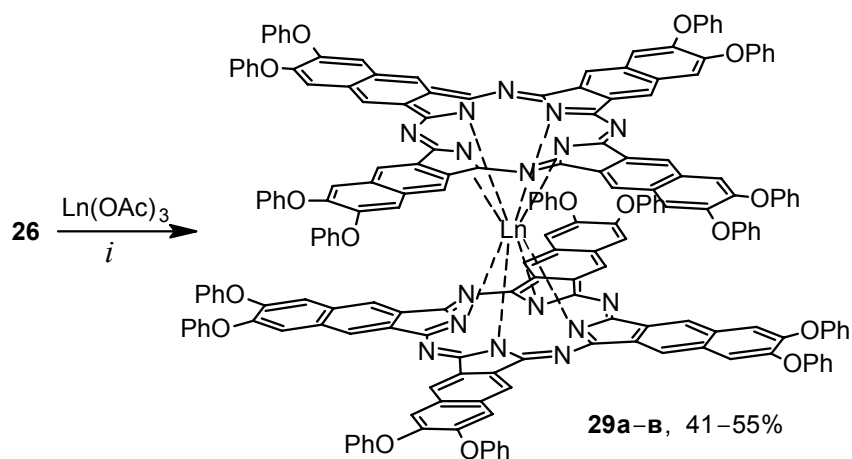


$\text{Ln} = \text{Lu}$ (**a**), Er (**б**), Eu (**в**).

Синтез новых двухпалубных комплексов **29а–в** осуществляли сплавлением смеси динитрила **26** с ацетатами РЗЭ при постепенном повышении температуры от 220 до 310°C и выдерживании смеси при этой температуре в течение 2 ч (схема 13). Выходы нафталоцианинов находятся в пределах 41–55% и достигают наибольшего значения при переходе от лютетия к европию, что, по-видимому, связано с уменьшением влияния стерических факторов.

Взаимодействием лиганда **27** с полученным нами ранее монофталоцианином лютетия **14а** в гексадеканоле синтезирован новый сэндвичевый комплекс **30** (схема 14), содержащий в своем составе фталоцианиновый и нафталоцианиновый фрагменты.

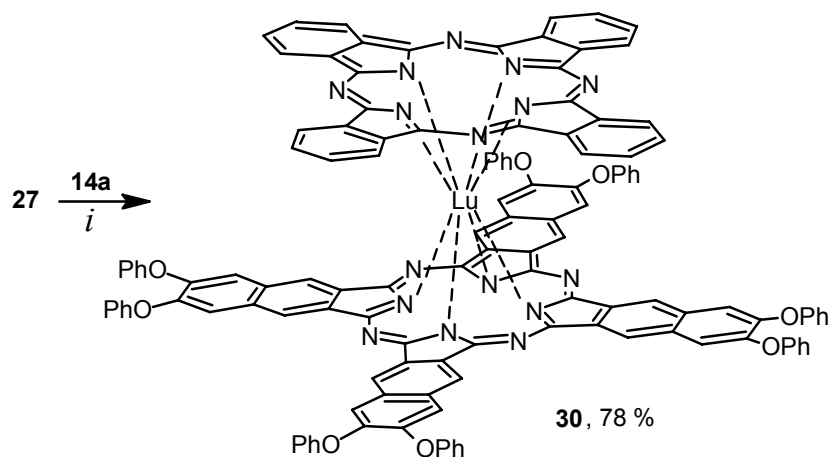
Схема 13.



Ln = Lu (**а**), Er (**б**), Eu (**в**).

i. 290–310 °С, 2 ч.

Схема 14.



i. MeOLi, ТХБ, C₁₆H₃₃ОН, 220 °С, 30 мин.

Спектральные свойства и строение фталоцианиновых комплексов РЗЭ

Электронные спектры поглощения растворов синтезированных соединений состоят из интенсивных Q и В (Core) полос, соответствующих $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам между граничными орбиталями фталоцианинового макроцикла. При этом каждый тип комплексов характеризуется определенным видом ЭСП, что делает этот давно известный метод удобным как для идентификации, так и для оценки степени чистоты целевых соединений.

Так, особенностью спектров поглощения монофталоцианинов **11** и **12** (рис. 1, табл. 1) является отсутствие расщепления Q-полосы, типичное для свободных фталоцианинов **6** и **7**, что связано с повышением симметрии лиганда от D_{2h} до D_{4h}. Зависимости положения Q-полосы от природы лантанида в случае монофталоцианинов не наблюдается.

В ЭСП дифталоцианинов **15**, **16**, **20**, **21** (рис. 2, табл. 1) проявляется характерная полоса поглощения в области 470–510 нм, соответствующая радикальному фрагменту Pc⁻. Положение

этой полосы при переходе от европия к лютецию изменяется синхронно с Q-полосой, претерпевая гипсохромный сдвиг. В то же время для гетеролептических комплексов **20a,б**, содержащих октабутил- и октахлорзамещенные лиганды, эта полоса претерпевает существенный bathochromный сдвиг по сравнению с соответствующими гомолептическими дифталоцианинами **16a,в** (16 нм в случае Lu и 26 нм для комплексов Eu), а Q-полоса смещается гипсохромно (табл. 1). Данный эффект обнаружен нами впервые и свидетельствует об особенности взаимодействия между электронообогатненными и электронодефицитными лигандами в гетеролептических дифталоцианинах, что может вызвать усиление магнитных, полупроводниковых и нелинейнооптических свойств материалов на основе этих соединений.

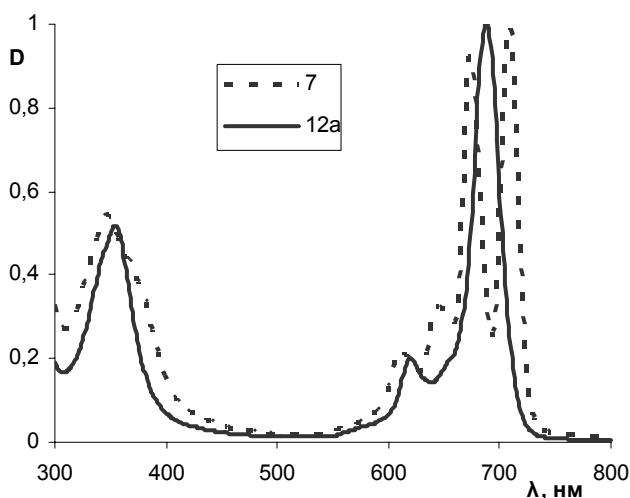


Рис. 1. ЭСП свободного лиганда **7** и монофталоцианина **12a** в C_6H_6 .

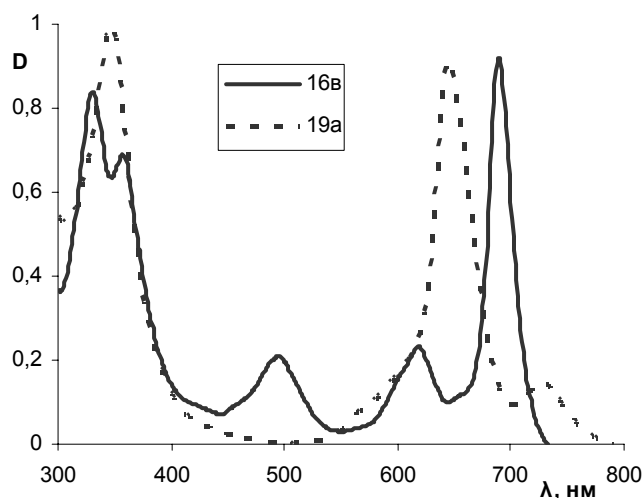


Рис. 2. ЭСП дифталоцианина **16b** и трифталоцианина **19a** в C_6H_6 .

В ЭСП трехпалубных комплексов **18**, **19**, **22–25** полоса при 490 нм не проявляется, что связано с электронной эквивалентностью трех лигандов (Pc^{2-}), однако наблюдается расщепление Q-полосы на гипсохромную и bathochromную составляющие, вызванное экситонным π - π взаимодействием орбиталей внешнего и внутреннего макроциклов. В случае комплексов лютеция **18a**, **19a** это расщепление выражено более ярко, так как наименьший в исследуемой серии ионный радиус лютеция приводит к максимальному перекрытию π -орбиталей лигандов (рис. 2). Как и в случае дифталоцианинов, Q-полоса гипсохромно смещается от начала к концу ряда лантанидов (табл. 1).

ЯМР спектроскопия в последнее время становится важной частью установления строения различных фталоцианиновых комплексов, несмотря на то, что эти исследования осложнены рядом факторов, связанных прежде всего с низкой растворимостью фталоцианинов. Тем не менее, работа с замещенными комплексами и подбор необходимых условий съемки различных типов фталоцианиновых комплексов позволили нам использовать ЯМР спектроскопию как для структурных исследований, так и для контроля за степенью чистоты исследуемых соединений.

Таблица 1. Данные ЭСП и спектров ЯМР ^1H синтезированных соединений.

Соединение	$\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$, C_6H_6	H_{Ar} , δ , м.д.*
6 , EtPcH_2	347, 611, 644, 673, 708 ^a	
7 , BuPcH_2	348, 613, 645, 674, 709 ^a	
11a , EtPcLuOAc	352, 620, 688	9.20 (8 H)
11b , EtPcErOAc	353, 618, 687	23.07 (8 H)
11в , EtPcEuOAc	353, 621, 688	9.90 (8 H)
12a , BuPcLuOAc	353, 621, 690	9.20 (8 H)
12b , BuPcErOAc	353, 622, 691	23.14 (8 H)
12в , BuPcEuOAc	354, 624, 692	9.90 (8 H)
15a , EtPc_2Lu	325, 349, 470, 604, 670	8.65 (16 H)
15b , EtPc_2Er	327, 350, 473, 607, 673	36.79 (16 H)
15в , EtPc_2Eu	329, 353, 484, 613, 682	10.91 (16 H)
16a , BuPc_2Lu	326, 350, 472, 606, 672	8.61 (16 H)
16b , BuPc_2Er	329, 351, 474, 608, 675	38.60 (16 H)
16в , BuPc_2Eu	330, 355, 486, 614, 684	10.94 (16 H)
18a , EtPc_3Lu_2	347, 644, 727	8.68 (8 H), 8.24 (16 H)
18b , EtPc_3Er_2	345, 645, 705	44.29 (8 H), 21.35 (16 H)
18в , EtPc_3Eu_2	346, 657	12.72 (8 H), 9.47 (16 H)
19a , BuPc_3Lu_2	348, 667, 726 пл.	8.61 (8 H), 8.08 (16 H)
19b , BuPc_3Er_2	347, 667	44.39 (8 H), 21.61 (16 H)
19в , BuPc_3Eu_2	347, 670	12.72 (8 H), 9.52 (16 H)
20a , $\text{BuPcLu}^{\text{Cl}}\text{Pc}$	328, 347, 488, 603, 668	8.75 (8 H), 8.62 (8 H)
20b , $\text{BuPcEu}^{\text{Cl}}\text{Pc}$	331, 352, 512, 613, 678	11.04 (8 H), 10.92 (8 H)
21a , BuPcLuPc	323, 341, 472, 600, 665	8.96 (4 H), 8.75 (8 H), 8.13 (4 H)
21b , BuPcEuPc	326, 348, 488, 609, 675	11.34 (4 H), 11.28 (8H), 9.23 (4 H)
22a , $\text{BuPcEu}^{\text{Bu}}\text{PcLu}^{\text{Bu}}\text{Pc}$	347, 659	10.74 (8 H), 9.87 (8 H), 7.81 (8 H)
22b , $\text{ClPcEu}^{\text{Bu}}\text{PcLu}^{\text{Bu}}\text{Pc}$	346, 651	10.79 (8 H); 9.92 (8 H); 7.63 (8 H)
22в , $\text{PcEu}^{\text{Bu}}\text{PcLu}^{\text{Bu}}\text{Pc}$	345, 649	10.90 (8H), 10.23 (4H), 8.60 (4H), 7.80(8H)
23a , $\text{BuPcEu}^{\text{tBu}}\text{PcLu}^{\text{tBu}}\text{Pc}$	343, 647	10.72 (8 H); 9.80 (8 H); 7.71 (8 H)
23b , $\text{ClPcEu}^{\text{tBu}}\text{PcLu}^{\text{tBu}}\text{Pc}$	342, 644	10.76 (8 H); 9.90 (8 H); 7.61 (8 H)
23в , $\text{PcEu}^{\text{tBu}}\text{PcLu}^{\text{tBu}}\text{Pc}$	341, 642	10.88 (8H), 10.21 (4H), 8.61 (4H), 7.77(8H)
24a , $\text{BuPcEu}^{\text{Bu}}\text{PcLuPc}$	342, 650	10.67 (8H), 9.82 (8H), 8.07 (4H), 7.97 (4H)
24b , $\text{BuPcEuPcLu}^{\text{Bu}}\text{Pc}$	340, 640	11.13(4H); 10.22(4H); 10.04(8H); 7.86(8H)
25 , $\text{ClPcEuPcLu}^{\text{Bu}}\text{Pc}$	343, 643	11.18(4H); 10.26(4H); 10.11(8H); 7.63(8H)
27 , $\text{PhO}^{\text{Nc}}\text{H}_2$	330, 717, 779	
27a , $\text{PhO}^{\text{Nc}}\text{Mg}$	359, 681, 727, 762	9.57 (8H), 8.04 (8H)

28a , $\text{Ph}^{\text{O}}\text{NcLuOAc}$	355, 682, 762	
28б , $\text{Ph}^{\text{O}}\text{NcErOAc}$	352, 679, 760	
28в , $\text{Ph}^{\text{O}}\text{NcEuOAc}$	352, 681, 760	
29a , $\text{Ph}^{\text{O}}\text{Nc}_2\text{Lu}$	339, 590, 618, 677, 758	9.09 (16H), 8.06 (16H)
29б , $\text{Ph}^{\text{O}}\text{Nc}_2\text{Er}$	336, 591, 620, 679, 762	36.71 (16H), 19.88 (16H)
29в , $\text{Ph}^{\text{O}}\text{Nc}_2\text{Eu}$	339, 594, 623, 682, 769	11,07 (16H), 8,98 (16H)
30 , $\text{Ph}^{\text{O}}\text{NcLuPc}$	333, 445, 635, 707	9.15 (8H), 8.82 (4 H), 8.12 (8H), 7.98 (4 H)

* Спектры монофталоцианинов регистрировали для растворов в CDCl_3 – $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, дифталоцианинов — в ТГФ- d_8 в присутствии 1–2 об.% $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, трифталоцианинов — в CDCl_3 .

Так, в случае монофталоцианинов **11**, **12** получить удовлетворительные спектры ЯМР при использовании CDCl_3 в качестве растворителя не удается; сигналы алифатических протонов уширены, а поглощение в ароматической области практически отсутствует, что может быть связано с эффектом агрегации макромолекул в слабополярном растворителе. Однако, добавление к CDCl_3 более полярного $\text{DMSO}-d_6$ (10–30 об.%) позволяет фиксировать спектры с хорошо разрешенными сигналами как ароматических, так и алифатических протонов (табл. 1). Следует отметить, что регистрация спектров ЯМР ^1H в чистом $\text{DMSO}-d_6$ затруднена из-за низкой растворимости исследуемых образцов в этом растворителе. В случае фталоцианинов эрбия **11б**, **12б** и европия **11в**, **12в** наблюдается смещение всех сигналов в спектрах ЯМР ^1H в слабое поле по сравнению с комплексами лютеция **11а**, **12а**, что объясняется парамагнитной природой ионов этих металлов. Аналогичная закономерность соблюдается также и для ди- и трифталоцианиновых комплексов **15–25**.

Особенностью дифталоцианинов является наличие в их молекулах радикального фрагмента Pc^- , что препятствует получению удовлетворительных спектров ЯМР в обычных растворителях. Поэтому регистрацию спектров ЯМР ^1H соединений **15**, **16**, **20**, **21** проводили в смеси CDCl_3 – $\text{DMSO}-d_6$ (~3 : 1 по объему), либо в ТНФ- d_8 в присутствии 1–2 об.% гидразингидрата, позволяющего восстанавливать фрагмент Pc^- в дианион Pc^{2-} (табл. 1).

Характерной особенностью протонных спектров трехпалубных фталоцианинов является наличие двух наборов однотипных сигналов с соотношением интегральных интенсивностей 1 : 2 (рис. 3), что связано с большим дезэкранированием протонов внутреннего лиганда по сравнению с двумя внешними (табл. 1). Резонансные сигналы протонов внутренних лигандов трифталоцианинов **18**, **19**, **22–25** сдвинуты в слабое поле по сравнению с сигналами соответствующих моно- и дифталоцианинов, что говорит о максимальном дезэкранировании этих протонов в исследуемой серии соединений. Следует также отметить, что сигналы протонов алкильных заместителей фталоцианинов эрбия проявляются в виде широких сигналов ($\Delta_{1/2} = 40$ – 60 Гц), в которых невозможно наблюдать КССВ. При этом в спектрах наблюдается двойной набор сигналов метиленовых протонов, который наиболее сильно выражен для фрагментов CH_2 , соседних с макроциклом. Такой эффект может быть обусловлен либо

геминальной неэквивалентностью метиленовых протонов вследствие малой подвижности алкильных заместителей, либо неэквивалентностью самих метиленовых фрагментов вследствие разворота фталоцианиновых колец.

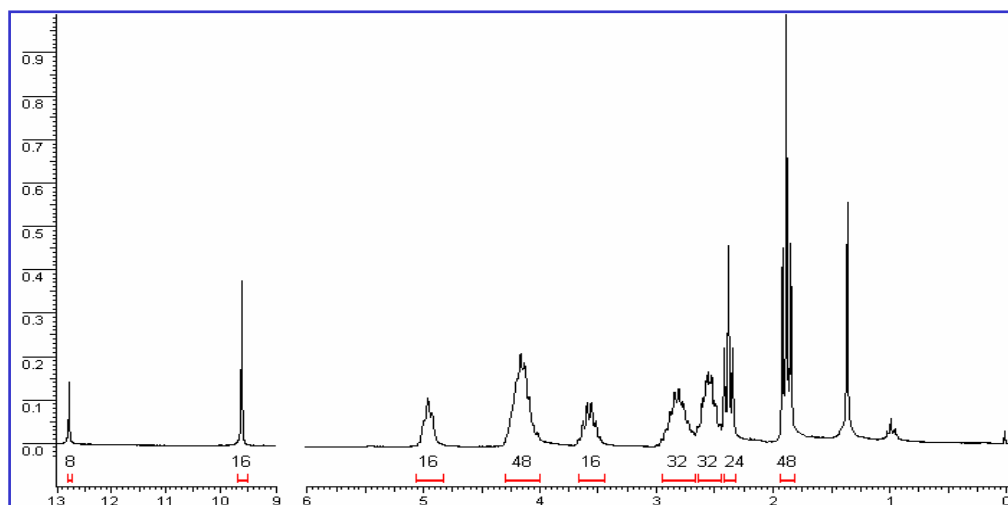


Рис. 3. Спектр ЯМР ^1H трифталоцианина европия **19в** в CDCl_3 .

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 неописанное ранее введение метки ^{13}C в α -пиррольные положения фталоцианинового макроцикла. Так, на основе фталодинитрила **2**, меченного по CN-группам, нами сначала был получен фталоцианин магния **7а** с углеродной меткой в положении 1 (рис. 4), а затем соответствующие комплексы РЗЭ **16а**, **19а**, **19в** и **22а**. В ароматической области каждого лиганда содержится сразу три типа четвертичных протонов, что в общем случае усложняет регистрацию и интерпретацию спектров ЯМР ^{13}C . Однако за счет введения метки, а также привлечения специальных методик (DEPT-135, GATED, ^1H - ^{13}C COSY), нам впервые удалось провести корректное отнесение сигналов для сэндвичевых комплексов (рис. 5, табл. 2).

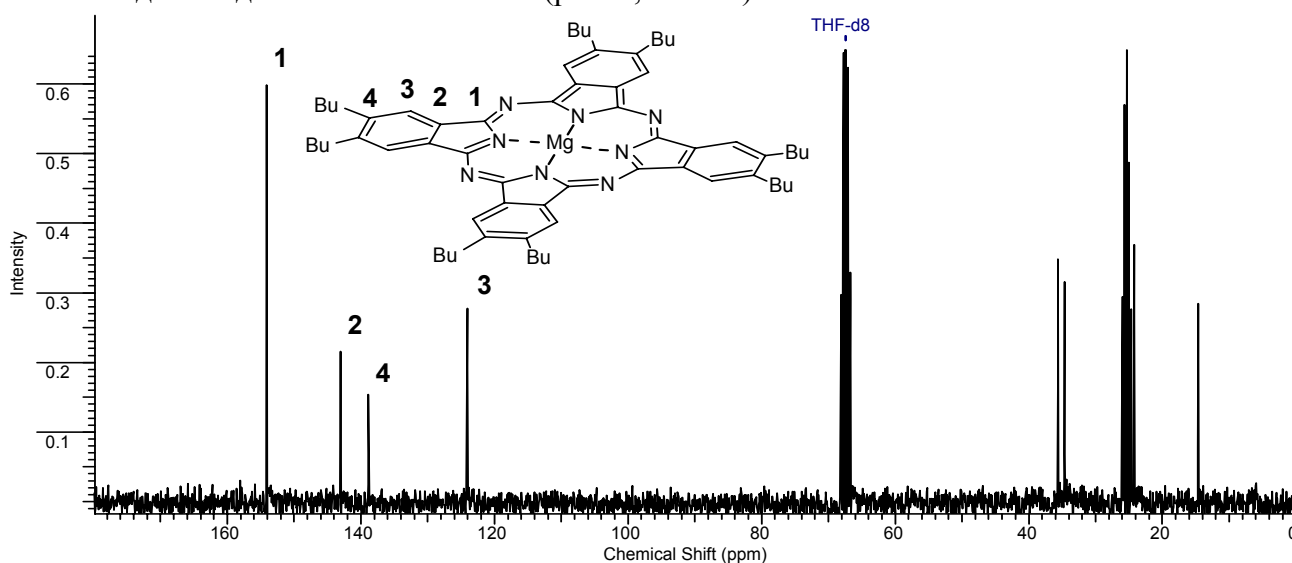


Рис. 4. Спектр ЯМР ^{13}C фталоцианина $^{\text{Bu}}\text{PcMg}$ (**7а**), меченного в положение 1 ($\text{THF-}d_8$).

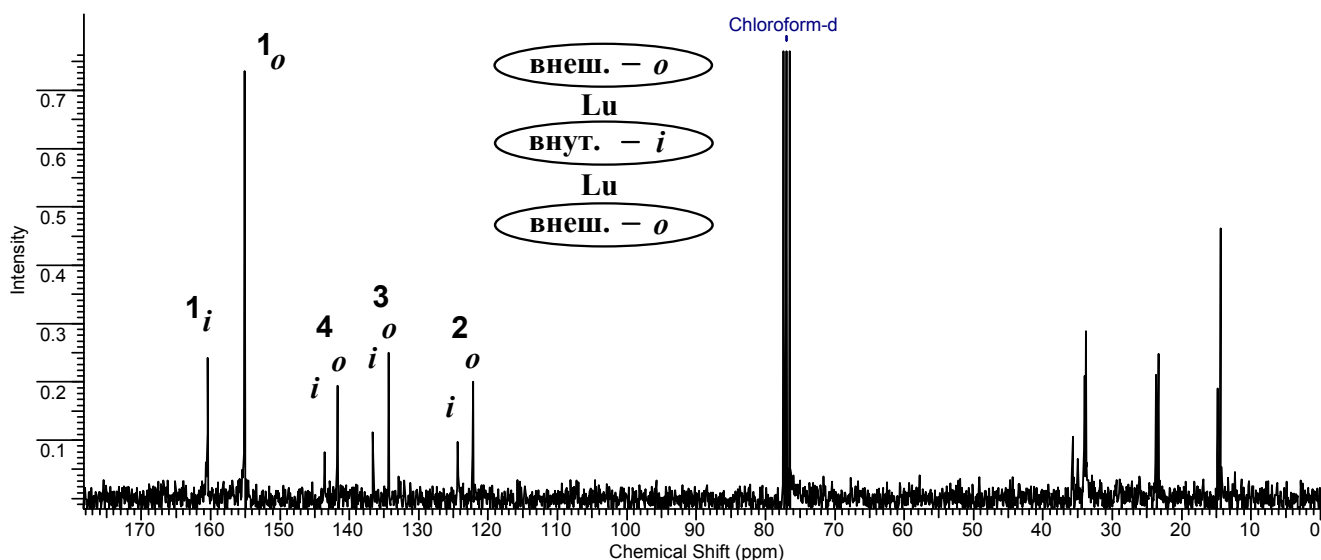


Рис. 5. Спектр ЯМР ^{13}C фталоцианина $^{\text{Bu}}\text{Pc}_3\text{Lu}_2$ (**19a**), меченного в положении **1** (CDCl_3).

Таблица 2. Спектры ЯМР ^{13}C синтезированных соединений.

Соединение	δ , м.д., CDCl_3								
	C_1	C_2	C_3	C_4	$\alpha\text{-CH}_2$	$\beta\text{-CH}_2$	$\gamma\text{-CH}_2$	Me	
2	115.87	112.83	134.00	147.38	32.49	32.28	22.61	13.86	
7a , $^{\text{Bu}}\text{PcMg}$	154.79	139.49	124.76	143.68	36.30	35.33	24.86	15.27	
16a , $^{\text{Bu}}\text{Pc}_2\text{Lu}$	160.37	138.03	123.90	141.64	36.47	35.62	25.09	15.60	
19a , $^{\text{Bu}}\text{Pc}_3\text{Lu}_2$	внеш.	155.20	122.28	134.50	141.84	35.15	33.95	23.52	14.54
	внут.	160.55	124.52	136.62	143.73	35.88	34.15	23.86	14.99
19a , $^{\text{Bu}}\text{Pc}_3\text{Eu}_2$	внеш.	188.75	86.63	119.25	140.82	35.34	34.23	24.11	15.06
	внут.	213.05	114.85	130.15	143.99	38.46	34.98	24.82	15.81
22a , $^{\text{Bu}}\text{Pc}_3\text{EuLu}$	внеш. Lu	151.40	127.78	121.67	141.70	35.26	33.95	23.66	14.62
	внеш. Eu	190.70	87.42	119.69	140.97	35.35	34.18	23.91	14.90
	внут.	188.22	132.88	127.78	144.07	36.88	34.23	24.36	15.38

Масс-спектрометрия. Состав всех синтезированных комплексов устанавливали на основании данных спектрометрии MALDI-TOF. В спектрах ди- и трифталоцианинов **15–25** наблюдаются только пики молекулярных ионов $[\text{M}]^+$. В случае монофталоцианинов **11**, **12** наиболее интенсивными являются сигналы, обусловленные отщеплением противоиона под действием лазерной ионизации и присоединением к ним молекулы матрицы (3,5-дигидроксибензойная кислота). Кроме того, в спектрах монофталоцианинов наблюдаются пики ионов ди- и трифталоцианинов низкой интенсивности, свидетельствующие о протекании ион-молекулярных реакций в процессе съемки.

Аналогичные закономерности наблюдаются и в спектрах нафталоцианинов **27–30**. Однако в случае сэндвичевых комплексов **29a–в** в отличие от дифталоцианинов **15**, **16** происходит

дополнительная фрагментация молекулярных ионов путем отщепления феноксильных радикалов, причем при переходе от европия к лютецию степень фрагментации увеличивается. Этот факт, вероятно, указывает на большую стабильность динафталоцианина европия **29в** по сравнению с комплексами эрбия **29б** и лютеция **29а** (рис. 6).

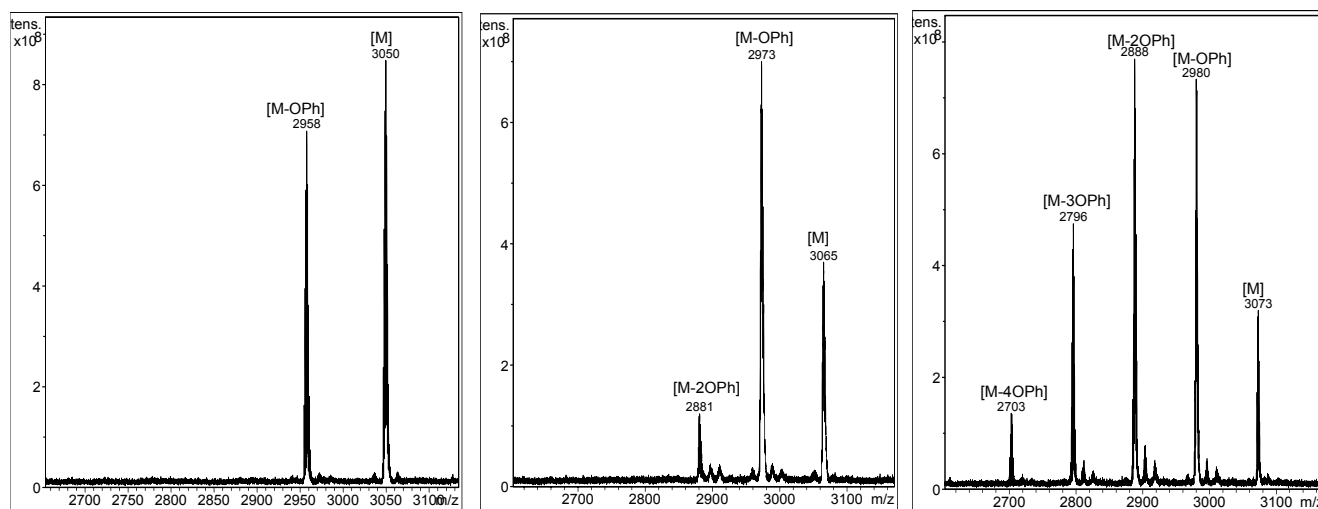


Рис. 6. Спектры MALDI-TOF динафталоцианинов **29а–в**.

Рентгеноструктурный анализ. Нами были впервые получены монокристаллы и методом РСА установлена структура двухпалубных комплексов $[(\text{Bu}_8\text{Pc})^2-\text{Eu}^{3+}(\text{Bu}_8\text{Pc})^-]$ (**16в**) и $[(\text{Bu}_8\text{Pc})^2-\text{Er}^{3+}(\text{Bu}_8\text{Pc})^-]$ (**16б**) и трехпалубного комплекса $[(\text{Bu}_8\text{Pc})^2-\text{Eu}^{3+}(\text{Bu}_8\text{Pc})^2-\text{Eu}^{3+}(\text{Bu}_8\text{Pc})^2-]$ (**19в**) с 2,3,9,10,16,17,23,24-октабутилфталоцианином (рис. 7, 8).

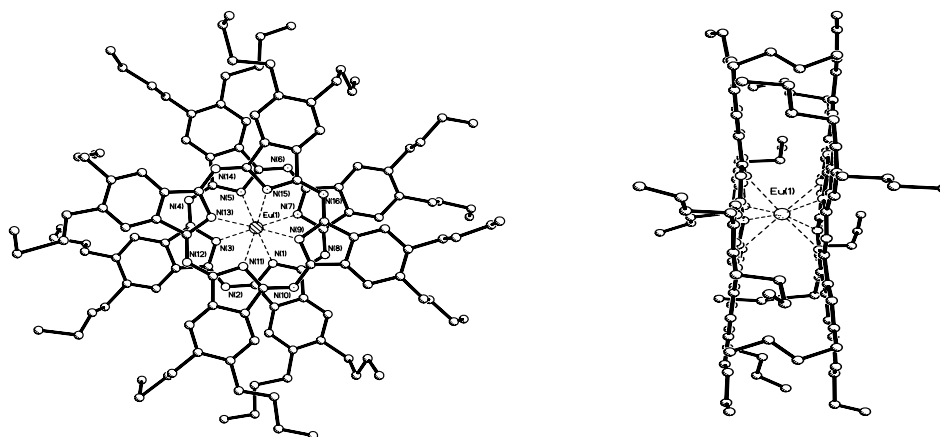


Рис. 7. Строение комплекса **16в**: фронтальная и вертикальная проекции.

Молекула дифталоцианина **16в** (рис. 7) построена как двухпалубный сэндвич, в котором атом $\text{Eu}(\text{III})$ связан с восемью изоиндольными атомами азота N_{iso} (координационный полиэдр – искаженная тетрагональная антипризма). Среднее расстояние $\text{Eu}-\text{N}_{\text{iso}}$ составляет 2.422(7)–2.441(7) Å. Фталоцианиновые кольца при этом имеют вогнутую по отношению к металлу форму и развернуты на 36.3° , а плоскости 4N_{iso} лигандов удалены друг от друга на 3.013 Å, что ниже ван-дер-ваальсового расстояния (3.34 Å) для ароматических систем.

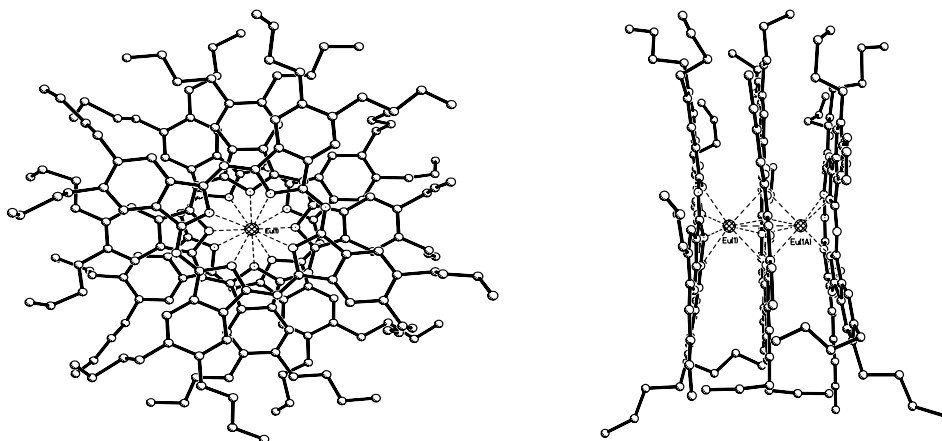


Рис. 8. Структура комплекса **19в**: фронтальная и вертикальная проекции.

В трехпалубном комплексе **19в** (рис. 8) атомы Eu также локализованы между плоскостями фталоцианиновых лигандов, расстояние Eu—Eu равно 3.569(1) Å. Два внешних кольца имеют одинаковую ориентацию по отношению к внутреннему; угол разворота составляет 27.9°. Соседние макроциклы не эквидистантны по отношению к Eu; расстояние между металлом и атомами N_{iso} внешних лигандов находится в пределах 2.368(7)–2.409(7) Å, а для внутреннего лиганда среднее расстояние Eu—N_{iso} несколько больше и составляет 2.601(6)–2.664(6) Å. Данный факт может быть объяснен тем, что мостиковый макроцикл, образуя связи одновременно с двумя ионами металла, не может быть связан так же прочно, как крайние лиганды. Внутримолекулярное межплоскостное расстояние двух соседних лигандов равно 3.121 Å, что несколько больше, чем в дифталоцианине **16в**. Следует отметить, что соединение **19в** является первым примером структурно охарактеризованного трехпалубного фталоцианина европия(III).

ВЫВОДЫ

1. Разработан и осуществлен селективный синтез ряда новых гомо- и гетеролептических фталоцианиновых комплексов европия, эрбия и лютеция, 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 готовых 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. Впервые синтезирован комплекс $[(Cl_8Pc)^2-Eu^{3+}Pc^2-Lu^{3+}(Bu_8Pc)^2]^-$, содержащий два различных металла и три разных фталоцианиновых лиганда.

3. Оптимизированы методы синтеза алкилзамещенных фталодинитрилов, свободных лигандов, а также монофталоцианинов европия, эрбия и лютеция — исходных соединений для получения сэндвичевых комплексов лантанидов.

4. Впервые получены монокристаллы и методом РСА установлена структура двухпалубных комплексов $[(\text{Bu}_8\text{Pc})^2-\text{Eu}^{3+}(\text{Bu}_8\text{Pc})^-]$ и $[(\text{Bu}_8\text{Pc})^2-\text{Er}^{3+}(\text{Bu}_8\text{Pc})^-]$ и трехпалубного комплекса $[(\text{Bu}_8\text{Pc})^2-\text{Eu}^{3+}(\text{Bu}_8\text{Pc})^2-\text{Eu}^{3+}(\text{Bu}_8\text{Pc})^2-]$ с 2,3,9,10,16,17,23,24-октабутилфталоцианином. Последний комплекс представляет первый пример структурно охарактеризованного трифталоцианина европия(III).

5. Исследованы спектральные свойства синтезированных комплексов, изучено влияние природы растворителей и добавок различной природы на характер спектров ЯМР ^1H и ^{13}C . Впервые осуществлено введение углеродной метки в α -пиррольные положения октабутилфталоцианинового макроцикла, позволившее провести однозначное отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C сэндвичевых фталоцианинов.

6. В электронных спектрах поглощения обнаружены особенности, характерные для каждого типа структур, что позволило оценить влияние природы металлов и периферических заместителей на степень внутримолекулярного π - π взаимодействия между лигандами в сэндвичевых комплексах различного строения. Так, в случае гетеролептических дифталоцианинов $[(\text{Cl}_8\text{Pc})^2-\text{Ln}^{3+}(\text{Bu}_8\text{Pc})^-]$, одновременно содержащих электронообогащенные и электронодефицитные лиганды, обнаружен уникальный эффект, заключающийся в существенном батохромном сдвиге полосы, обусловленной наличием неспаренного электрона, по сравнению с соответствующими гомолептическими дифталоцианинами на 16 и 26 нм для комплексов Lu и Eu соответственно, в то время как Q-полоса смещается гипсохромно.

7. В масс-спектрах MALDI-TOF фталоцианинов и нафталоцианинов наблюдаются пики молекулярных ионов с изотопным расщеплением, соответствующим природному содержанию изотопов. Кроме того, для замещенных динафталоцианинов обнаружена характерная фрагментация молекулярных ионов, которая позволяет судить о возрастании стерических эффектов с уменьшением ионных радиусов РЗЭ.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

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.
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. - P. 24–26.
6. И. В. Жуков, В. Е. Пушкарёв, Л. Г. Томилова, Н. С. Зефи́ров. Корреляции электрохимических и спектральных свойств алкилзамещенных дифталоцианиновых комплексов лантанидов // *Изв. АН. Сер. Хим.* - 2005. - № 1. - С. 184–189.
7. В. Е. Пушкарёв, 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.
8. А. Ю. Толбин, М. О. Бреусова, В. Е. Пушкарёв, 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. А. В. Иванов, А. С. Дудник, В. Е. Пушкарёв, Л. Г. Томилова. Тиофеновые соединения в синтезе фталоцианинов и их аналогов // *IX Международная конференция по химии фталоцианинов и их аналогов.* - 2003. Суздаль, Россия. Тезисы докладов. - С. 102.
14. В. Е. Пушкарёв, М. О. Бреусова, С. Е. Нефедов, Л. Г. Томилова. Кристаллическая структура симметричных бутилзамещенных двух- и трехпалубных фталоцианиновых комплексов европия (III) // *VI Школа-конференция молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений.* - 2005. Санкт-Петербург, Россия. Тезисы докладов. - С. 75.
15. М. О. Бреусова, В. Е. Пушкарёв, Е. В. Шулишов, Ю. В. Томилов. Направленный синтез и спектральные исследования симметричных алкилзамещенных моно-, ди- и трифталоцианинов лантанидов // *VI Школа-конференция молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений.* - 2005. Санкт-Петербург, Россия. Тезисы докладов. - С. 49.
16. В. Е. Пушкарёв, Л. Г. Томилова, М. О. Бреусова. Непрерывный способ получения пропиленкарбоната карбоксилированием окиси пропилена двуокисью углерода в присутствии фталоцианиновых катализаторов // Заявка на патент РФ № 2006118131. Положительное решение от 22.06.2006.