

На правах рукописи

Дубинина

ДУБИНИНА

Татьяна Валентиновна

**ФТАЛОЦИАНИНЫ С РАСШИРЕННОЙ СИСТЕМОЙ
 π -ЭЛЕКТРОННОГО СОПРЯЖЕНИЯ: СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ
СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ**

02.00.03 — Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва — 2012

Работа выполнена в лаборатории органического синтеза кафедры органической химии химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ: доктор химических наук, профессор
Томилова Лариса Годвиговна

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ: **Грин Михаил Александрович**
доктор химических наук,
заместитель заведующего кафедрой Химии
и технологии биологически активных
соединений им. Н.А. Преображенского,
Московский государственный университет
тонких химических технологий имени М.В.
Ломоносова (МИТХТ)

Горбунова Юлия Германовна
доктор химических наук, гнс,
Институт физической химии и
электрохимии имени А. Н. Фрумкина
(ИФХЭ РАН)

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ: Ивановский государственный химико-
технологический университет (ИГХТУ)

Защита диссертации состоится 16 мая 2012 г. в 11 часов в аудитории 446 на заседании Диссертационного совета Д.501.001.69 по присуждению ученой степени кандидата химических наук при Московском государственном университете имени М. В. Ломоносова: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ, Химический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова.

Автореферат разослан 11 апреля 2012 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета
Д.501.001.69 при МГУ имени М. В. Ломоносова,
доктор химических наук, профессор



Магдесиева Т.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Интерес к фталоцианинам, обладающим расширенной системой π -электронного сопряжения, обусловлен наличием у них поглощения в ближней ИК области. Данная особенность позволяет рассматривать эти соединения как перспективные для создания оптических ограничителей, ИК меток и светофильтров, фотогальванических элементов. Основными особенностями, выгодно отличающими фталоцианиновые комплексы от порфириновых, являются: высокая термо- и фотохимическая стабильность; наличие в электронных спектрах поглощения (ЭСП) узкой интенсивной Q-полосы; высокие значения коэффициента экстинкции ($\lg \epsilon \geq 5$). Кроме того, благодаря высоким квантовым выходам люминесценции, фтало- и нафталоцианиновые комплексы могут рассматриваться в качестве перспективных люминофоров.

Создание материалов для ближнего ИК диапазона возможно на основе фталоцианинов и их аналогов с расширенной π -системой как за счет линейного аннелирования, так и за счет аксиального взаимодействия π -систем двух или более лигандов, которое реализуется в комплексах сэндвичевого типа с ионами РЗЭ. Степень аксиального перекрытия π -орбиталей лигандов определяется межплоскостным расстоянием, и, следовательно, задается ионным радиусом РЗЭ.

Особый интерес вызывает возможность замены бензольных колец во фталоцианиновом ядре гетероциклическими фрагментами. Возникающее при этом искажение симметрии молекулы обуславливает проявление нелинейнооптических свойств получаемых порфиразинов.

Несмотря на широкие возможности применения, фталоцианины с расширенной π -системой изучены в гораздо меньшей степени, чем соответствующие аналоги. Кроме того, методы синтеза данных соединений требуют усовершенствования, с целью поиска более простых подходов к синтезу исходных веществ и увеличения выхода целевых соединений. Поэтому разработка удобных и доступных методов синтеза фталоцианинов с расширенной π -системой и их аналогов представляется чрезвычайно актуальной задачей как с фундаментальной точки зрения, так и с практической, с целью получения новых материалов.

Цель работы заключается в разработке подходов к синтезу различных типов фталоцианинов и их аналогов с расширенной π -системой; исследовании их строения и свойств современными физико-химическими методами; выявлении взаимосвязи "структура-свойство" в зависимости от типа комплексов и природы центрального иона комплексообразователя; поиске новых областей применения.

Научная новизна.

- Синтезированы и охарактеризованы новые замещенные 2,3-нафталодинитрилы, использованные в качестве исходных соединений в синтезе фталоцианинов с расширенной π -системой как планарного, так и сэндвичевого строения. Предложены и запатентованы методы получения фенилзамещенных нафталодинитрилов и биядерных комплексов на их основе.

- Разработаны подходы к синтезу новых алкил- и арилзамещенных планарных биядерных фтало- и нафталоцианинов. Расширение π -системы осуществлялось как за счет природы ароматического мостика, так и за счет периферической π -системы. Изучено влияние различных систем: основание/растворитель и соотношения исходных реагентов - на селективность процессов сборки планарных биядерных макроциклов.

- Впервые получены представители нового класса планарных биядерных нафталоцианиновых комплексов, сочлененных жесткими ароматическими мостиками, обеспечивающими дополнительное расширение π -системы.
- Оптимизированы методы синтеза свободных фтало- и нафталоцианиновых лигандов, выступающих в качестве билдинг-блоков для формирования двух- и трёхпалубных комплексов сэндвичевого строения.
- Разработана методика синтеза свободного тетрапиено[2,3-б] порфиразинового лиганда на основе Zn комплекса, выступающего в качестве исходного соединения в синтезе замещенных тетрапиено[2,3-б] порфиразиновых комплексов РЗЭ, как планарного, так и сэндвичевого строения.
- Оптимизированы условия ЯМР-исследования синтезированных комплексов: изучено влияние природы растворителей, температуры, дезагрегирующих (этиленгликоль и метанол) и восстанавливающих (гидразингидрат) добавок на характер спектров ^1H ЯМР. Идентификация синтезированных комплексов проводилась с привлечением методов: ^1H - ^1H COSY, DOSY ЯМР спектроскопии, данными ИК-Фурье спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения MALDI-TOF/TOF, ЭПР и флуоресцентной спектроскопии.
- Анализ ЭСП позволил выявить особенности, характерные для каждого типа структур синтезированных соединений, установить закономерности в их изменении при расширении π -системы и при переходе от планарных к двух- и трехпалубным структурам, а также в зависимости от природы центрального иона металла и заместителей во фталоцианиновых макроциклах.
- Получен ряд фталоцианинов с расширенной π -системой, обладающих интенсивным ($I_{\text{г}} \geq 5$) поглощением в ближней ИК области, охватывающим диапазон 750÷2000 нм.
- Исследованы нелинейнооптические свойства третьего порядка для синтезированных фталоцианинов и их аналогов. Показано, что значения нелинейной восприимчивости возрастают при переходе от симметрично замещенных фталоцианинов к несимметрично замещенным фталоцианинам A_3B типа и достигают наибольшего значения для тетрапиено[2,3-б] порфиразинов.
- С использованием методов циклической (ЦВА) и квадратноволновой (КВВА) вольтамперометрии показано наличие обратимых редокс процессов в интервале потенциалов -2.0÷2.0 В практически для всех синтезированных комплексов. При этом впервые такие исследования проведены для биядерных фталоцианинов с общим нафталиновым мостиком, планарных биядерных нафталоцианинов и тиено[2,3-б]порфиразиновых комплексов. Спектроэлектрохимические исследования показали наличие ярко выраженных электрохромных свойств у данных соединений.

Практическая значимость.

- Разработаны селективные методы синтеза новых замещенных фталоцианинов с расширенной π -системой как планарного, так и сэндвичевого строения, позволяющие с высоким выходом получать целевые соединения, что открывает возможность для создания функциональных материалов на их основе.
- Показано, что синтезированные свободные лиганды могут быть использованы в качестве билдинг-блоков для создания более сложных структур, в том числе наноразмерного уровня. Полученные на их основе сэндвичевые комплексы РЗЭ являются перспективными для создания устройств фотозлектроники.
- Наличие интенсивного ($I_{\text{г}} \geq 5$) поглощения в ближней ИК области, охватывающего диапазон 750÷2000 нм, а также проявляемые нелинейнооптические свойства третьего

порядка¹ позволяют рассматривать полученные соединения в качестве перспективных оптических ограничителей.

- Проведено изучение морфологии тонких плёнок, синтезированных фталоцианинов планарного и сэндвичевого строения². Для обоих типов структур показана зависимость образующихся на поверхности наночастиц от координирующей способности растворителя. Так, для трехпалубного тиенопорфиразина лютеция при нанесении плёнки из некоординирующего растворителя C_6H_6 размер наночастиц достигал: 200 нм в диаметре и 45 нм в высоту, а для координирующего ТГФ: 70×7 соответственно.

- Испытания газовых сенсоров на основе синтезированных фтало- и нафталоцианиновых комплексов показали наличие у них резистивного отклика на аммиак. При этом наиболее чувствительной оказалась плёнка, полученная на основе биядерного фталоцианина Ni, сочлененного общим нафталиновым мостиком.

- Наличие ярко выраженных электрохромных свойств у фтало- и нафталоцианинов с общим бензольным и нафталиновым мостиками и тиено[2,3-b]порфиразиновых комплексов позволяет использовать их в качестве электрохромных составляющих в средствах отображения информации.

- Совместно с кафедрой аналитической химии исследована возможность применения фенилзамещенных нафталоцианиновых комплексов РЗЭ в качестве составляющих мембран ионселективных электродов (ИСЭ) - мембрана на основе композиции из смеси фенил-замещенного нафталоцианина лютеция и ионной жидкости (*бис*(2,4,4-триметилпентил) фосфинат тридецилтетрагексилфосфония) более селективна к иодиду в присутствии сульфата и сульфида, чем известные аналоги с кристаллической мембраной.

- Продемонстрирована возможность использования динафталоцианиновых комплексов РЗЭ для модифицирования поверхностного слоя электрода с целью оценки гидрофобности анионов (Cl^- , ClO_4^-) при их переносе через границу двух несмешивающихся жидкостей (нитрофенилоктиловый эфир / H_2O).

Основные положения диссертации, выносимые на защиту.

1. Методы синтеза новых замещенных 2,3-нафталодинитрилов, использованных в качестве исходных соединений в синтезе фталоцианинов с расширенной π -системой.
2. Направленные методы синтеза замещенных фталоцианинов с расширенной π -системой планарного и сэндвичевого строения, а также их аналогов, содержащих тетра тиено[2,3-b]порфиразиновые фрагменты; исследование влияния условий проведения реакций на качественный и количественный состав продуктов реакции.
3. Изучение влияния расширения π -системы за счет линейного аннелирования и за счет аксиального взаимодействия π -систем макроциклов на характер и смещение основных полос поглощения в видимой и ближней ИК областях.
4. Оптимизация условий регистрации ЯМР спектров: температура, растворитель, введение дезагрегирующих и восстанавливающих добавок.
5. Исследование электрохимических и спектроскопических свойств синтезированных соединений, проведенное впервые для биядерных фталоцианинов с общим нафталиновым мостиком, планарных биядерных нафталоцианинов и тиено[2,3-b]порфиразиновых комплексов.

¹ Исследования проводились совместно с к.х.н. В.И. Красовским (ИОФ РАН)

² Исследования проводились совместно с ИТПЭ РАН

6. Применение синтезированных комплексов РЗЭ в качестве активных составляющих ИСЭ и модифицирующих добавок для изучения гидрофобности анионов при переносе через границу двух несмешивающихся жидкостей.
7. Исследование нелинейнооптических свойств синтезированных соединений различных типов.
8. Анализ тонких пленок синтезированных планарных и сэндвичевых соединений методом АСМ, в зависимости от природы растворителя.

Публикации. Основное содержание работы изложено в публикациях в виде 5 статей, 2 патентов и 17 тезисов докладов.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы доложены на Международных конференциях по порфиринам и фталоцианинам ICPP-5 (Москва, Россия, 2008 г.) и ICPP-6 (Санта Ана Пуэбло, США, 2010 г.); XV - XVIII Международных конференциях "Ломоносов" (Москва, Россия 2008 - 2011 г.); Международных конференциях по физической и координационной химии порфиринов и их аналогов ICPC-10 (Иваново, Россия, 2009 г.) и ICPC-11 (Одесса, Украина, 2011 г.); 39 Международной конференции по координационной химии ICSS-39. (Аделаида, Австралия, 2010 г.); Всероссийской молодежной конференции-школе "Идеи и наследие А.Е. Фаворского в органической и металлоорганической химии XXI века" (Санкт-Петербург, Россия, 2010 г.); Всероссийской конференции студентов и аспирантов (Санкт-Петербург, Россия, 2011 г.); XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, Россия, 2011 г.); Всероссийской конференции "Фотоника органических и гибридных наноструктур" (Черноголовка, Россия, 2011 г.); 25 семинаре Международного научно-технического центра (Сеул, Корея, 2011 г.).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-03-00753 – "Направленный синтез наноразмерных комплексных соединений на основе фталоцианинов"), 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. Автором были поставлены цели и задачи исследования, спланированы и проведены синтезы целевых соединений, обобщены и интерпретированы полученные результаты, сформулированы выводы. Автор участвовал в проведении физико-химических исследований синтезированных соединений, осуществлял обработку полученных результатов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 120 наименований. Работа изложена на 135 страницах печатного текста и содержит 55 схем, 21 рисунок и 18 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цели исследования и основные результаты, выносимые на защиту. **Первая глава** является обзором литературы, посвященным методам синтеза замещенных 2,3-дицианофталинов и их производных как исходных соединений в синтезе 2,3-нафтоцианинов и их аналогов. Кроме того, в данной главе описаны различные подходы к синтезу фталоцианинов и их аналогов с расширенной π -системой как за счет линейного аннелирования, так и за счет аксиального взаимодействия π -систем двух или более лигандов, которое реализуется в комплексах сэндвичевого типа с

ионами РЗЭ. Проанализированы описанные в литературе спектральные и электрохимические свойства фталоцианинов с расширенной π -системой, а также возможные области их применения.

Вторая глава посвящена обсуждению результатов, полученных в рамках диссертационной работы, и включает:

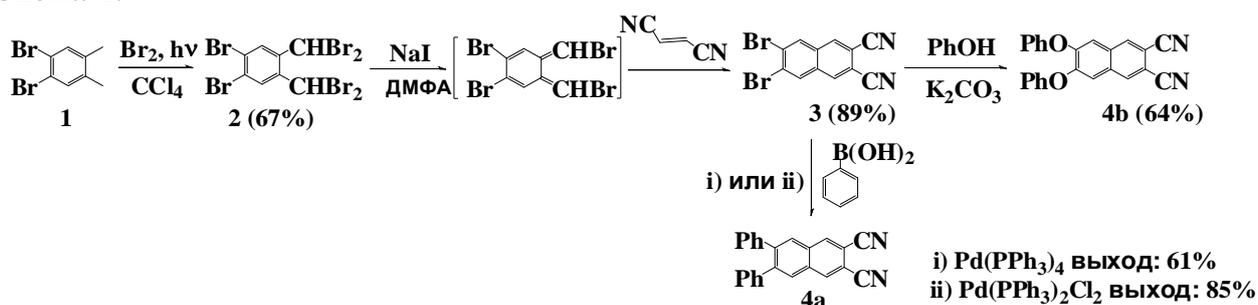
- синтез исходных неописанных ранее фенил- и феноксизамещенных 2,3-дицианофталинов;
- синтез замещенных 2,3-нафталоцианинов и их металлокомплексов;
- синтез планарных фталоцианинов с расширенной π -системой. В данном разделе описывается синтез алкил- и арилзамещенных биядерных фтало- и нафталоцианинов планарного строения.
- синтез двух-, трёхпалубных фталоцианинов РЗЭ и динафталоцианинов РЗЭ сэндвичевого строения.
- синтез замещенных тетратиено[2,3-*b*] порфиразинов планарного и сэндвичевого строения.
- исследование физико-химических свойств фталоцианинов и их аналогов с помощью различных методов анализа.
- перспективы использования полученных фталоцианинов и их аналогов.

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

Синтез фенокси- и фенил- замещенных 2,3-нафталодинитрилов

Выбор фенил- и феноксизамещенных 2,3-дицианофталинов как исходных соединений в синтезе нафталоцианиновых комплексов обусловлен несколькими факторами. Во-первых, за счет суммарного донорного эффекта арил- и арилокси-заместителей максимум поглощения соответствующих комплексов должен смещаться bathochromно. Во-вторых, использование дизамещенных динитрилов позволяет избежать образования региоизомеров, что облегчает интерпретацию их ЯМР спектров. В качестве исходного соединения в синтезе 6,7-дифенил и 6,7-дифенокси-2,3-дицианофталинов был выбран 6,7-дибром-2,3-дицианофталин, полученный согласно приведенной схеме:

Схема 1.



Бромирование 4,5-дибром-*o*-ксилола **1** молекулярным бромом на свету привело к образованию соединения **2**. На его основе под действием йодида натрия *in situ* было получено *o*-хинодиметановое производное, мгновенно вступающее в реакцию Дильса-Альдера с фумародинитрилом, с образованием **3**. Данный метод генерации *o*-хинодиметанового производного был выбран, как наиболее доступный и простой. На основе дибромиды **3** были получены замещенные динитрилы **4**.

Было опробовано несколько подходов к синтезу динитрила **4a**. Первый подход включал в себя две стадии: реакцию Дильса-Альдера между соединением **2** и *транс*-стильбеном и последующее цианирование образовавшегося дибромиды по Розенмунду-Брауну. Однако данный подход не был реализован, так как уже на первой стадии целевое соединение образуется в следовых количествах. Второй подход,

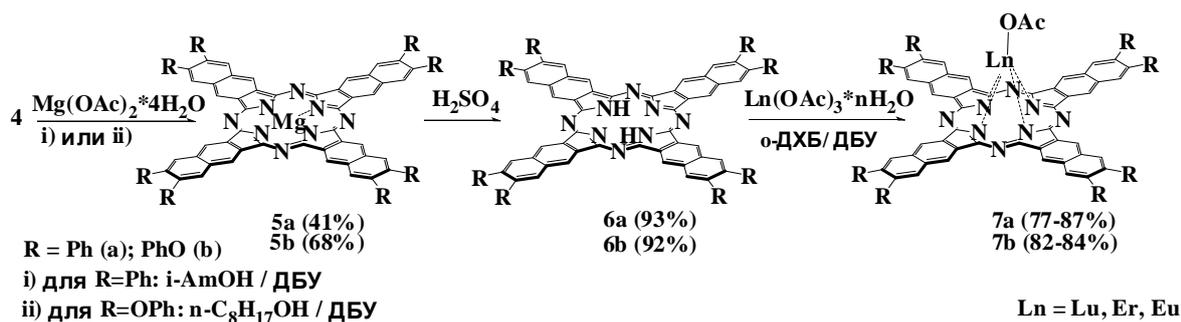
описанный на схеме 1, заключается в проведении реакции Сузуки между соединением **3** и фенилборной кислотой. Было показано, что использование на данной стадии в качестве катализатора Pd(II) вместо Pd(0) позволяет увеличить выход целевого динитрила за счет наличия в молекуле катализатора сразу двух активных центров.

Динитрил **4b** был получен по реакции нуклеофильного замещения с использованием карбоната калия в качестве основания.

Синтез монофталоцианинов и их металлокомплексов

Синтез монофталоцианиновых комплексов РЗЭ осуществлялся на основе свободного нафталоцианинового лиганда (схема 2), так как синтез на основе динитрилов **4** приводит к существенной их полимеризации.

Схема 2.



На основе динитрилов **4** были получены магниевые комплексы **5a** (^{Ph}NcMg) и **5b** (^{PhO}NcMg). Деметаллирование последних концентрированной серной кислотой приводит к образованию свободных лигандов **6** с практически количественными выходами. При взаимодействии лигандов **6** с ацетатами соответствующих лантанидов были получены монофталоцианиновые комплексы РЗЭ. В главе, посвященной расширению π-системы за счет аксиального взаимодействия π-систем свободные лиганды **6** были использованы в качестве билдинг-блоков для синтеза динафталоцианиновых комплексов РЗЭ.

Синтез планарных биядерных фталоцианинов и их производных

Расширение π-системы планарных биядерных фталоцианинов может быть осуществлено в двух направлениях: за счёт расширения ароматического мостика и за счёт расширения периферической π-системы.

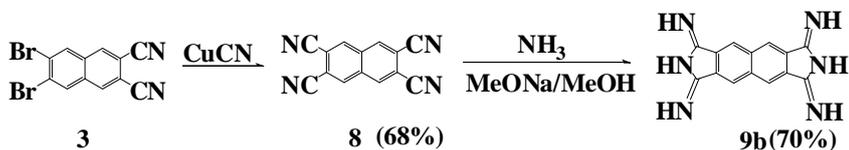
Ранее для алкилзамещенных биядерных фталоцианинов планарного строения, объединенных общим бензольным мостиком, было обнаружено интенсивное поглощение в ближней ИК-области, батохромно смещенное почти на 200 нм относительно соответствующего монофталоцианина.

В рамках работы по расширению ароматического мостика нами был осуществлен синтез алкилзамещенных биядерных фталоцианинов планарного строения, сочлененных общим нафталиновым мостиком. Для синтеза данных соединений была выбрана статистическая конденсация бис(дииминоизоиндолинового) производного и соответствующих алкилзамещенных динитрилов. Данный подход ранее использовался преимущественно для синтеза биядерных фталоцианинов с общим бензольным спейсером. При этом, в качестве исходного соединения для синтеза бензольного мостика использовалось бис(дииминоизоиндолиновое) производное пиромеллитонитрила **9a**. Преимущество данной методики, по сравнению с используемым в литературе синтезом через несимметрично замещенный фталоцианин, заключается в более простом

синтетическом подходе, позволяющем осуществить синтез целевого соединения за меньшее количество стадий, с более высоким выходом.

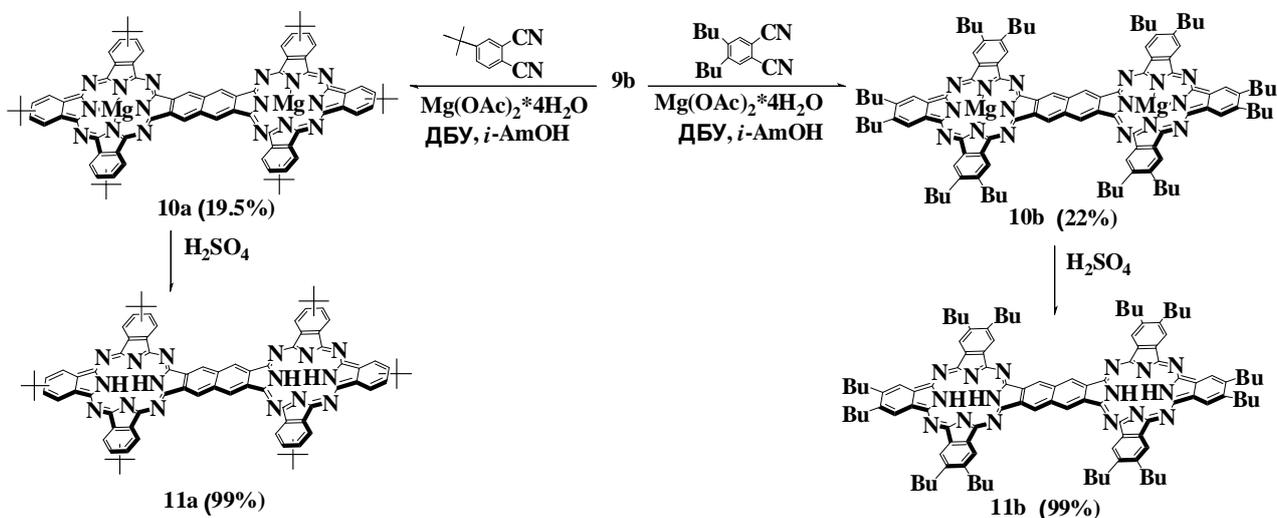
В качестве исходного соединения для синтеза нафталинового мостика был выбран 6,7-дибром-2,3-дицианофталин **3** (схема 3), цианированием которого по реакции Розенмунда-Брауна был получен тетранитрил **8**. На его основе было получено высокорекреационноспособное в синтезе фталоцианинов бис(дииминоизоиндолиновое) производное **9b**.

Схема 3.



Синтез алкилзамещенных³ биядерных фталоцианинов **10** осуществлялся согласно схеме 4.

Схема 4.



Учитывая доступность исходного нитрила и высокую растворимость целевых комплексов, на примере *трет*-бутил замещенного планарного биядерного фталоцианина Mg (**10a**) были подобраны оптимальные условия проведения реакции статистической конденсации, путем варьирования соотношения исходных реагентов, а также системы растворитель/основание (табл. 1). Фталоцианины магния **10** были выбраны с целью дальнейшего получения на их основе свободных лигандов **11** для синтеза различных металлокомплексов.

Таблица 1.

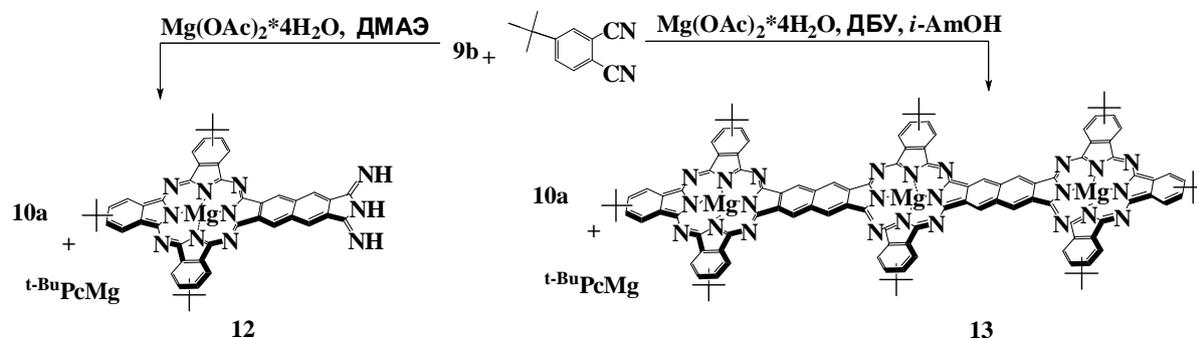
Растворитель/ Основание	Соотношение 9b : 4- <i>трет</i> -бутилфталодинитрил	Время реакции (ч)	Выход (%)
ДМАЭ	1:5	61	2
	1:20	17	6
<i>i</i> -AmOH/ ДБУ	1:20	8	19.5

Продукты реакции статистической конденсации были выделены с помощью гель-проникающей хроматографии. Обнаружено, что наряду с целевым биядерным комплексом **10a** происходит образование симметрично замещенного монофталоцианина (^{*t*}-BuPcMg) как побочного продукта, что является типичным для

³ 4,5-Дибутилфталодинитрил и 4-*трет*-бутилфталодинитрил были синтезированы согласно методике, описанной в литературе

подобных реакций. Кроме того, обнаружено образование неописанных ранее несимметрично замещенного монофталоцианина А₃В-типа **12** и триядерного фталоцианина **13**, образование которых определяется условиями реакции (схема 5). На основании данных ЯМР спектроскопии, подтвержденных DFT расчетами, а также ЭСП было показано, что соединение **13** образуется преимущественно в линейной, а не угловой форме, что вероятно связано со стерическими затруднениями.

Схема 5.

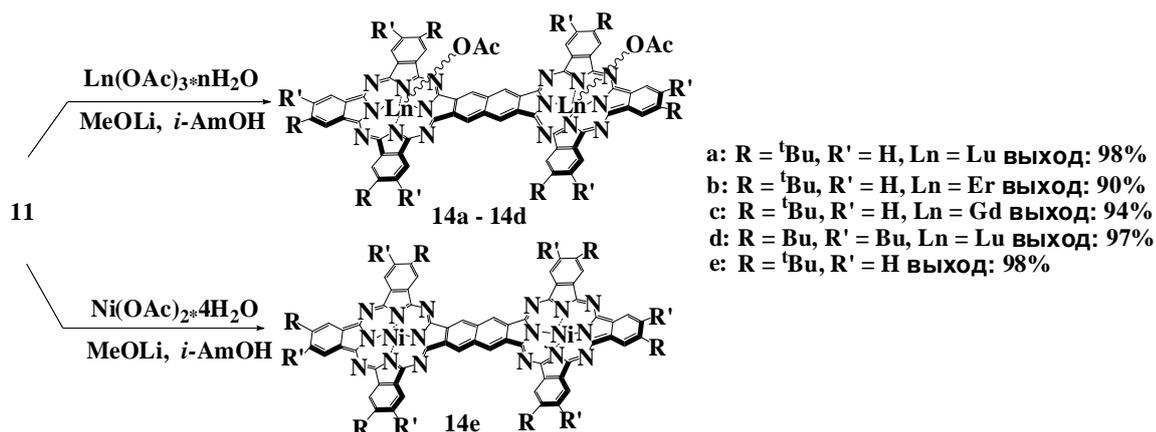


Данная оптимизированная методика реакции статистической конденсации использовалась в дальнейшем для синтеза других биядерных комплексов Mg.

Так как *трет*-бутилзамещенные фталоцианины представляют собой смесь региоизомеров, которые невозможно выделить в индивидуальном виде, чтобы избежать этого и, таким образом, облегчить интерпретацию ЯМР спектров, были синтезированы бутилзамещенные биядерные фталоцианины **10b**.

На основе магниевых комплексов **10** были получены свободные лиганды обработкой концентрированной серной кислотой с практически количественными выходами (схема 4). Взаимодействием лигандов **11** с ацетатами соответствующих металлов были получены с высокими выходами планарные биядерные фталоцианины РЗЭ и Ni (схема 6). Для комплексов РЗЭ **14a-d** возможно существование *син*- и *анти*-формы (относительно положения аксиального лиганда). Исходя из литературных данных, энергетически более выгодна *анти*-форма.

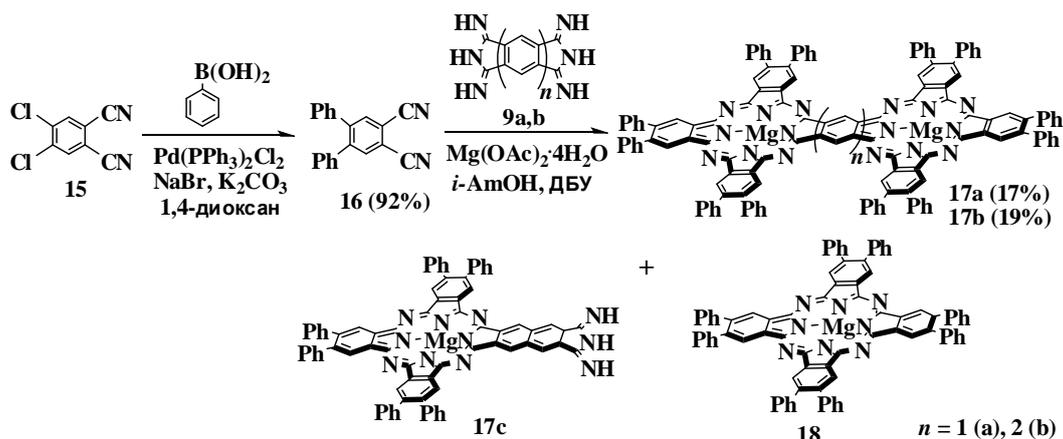
Схема 6.



Особый интерес представляло изучение влияния природы заместителя на смещение полос поглощения в ЭСП. С этой целью, на основе дихлор-производного **15** по реакции Сузуки был осуществлен синтез 1,2-дициано-4,5-дифенилбензола **16**. При этом для *in situ* замены атомов хлора на более лабильный бром вводилась добавка NaBr (схема 7). Биядерные комплексы **17a** и **17b**, сочленённые общим бензольным и нафталиновым мостиком, соответственно, были выделены с помощью гель-проникающей хроматографии. Окта-фенилзамещенный монофталоцианин **18** был выделен как побочный продукт. Кроме того, в синтезе биядерного фталоцианина

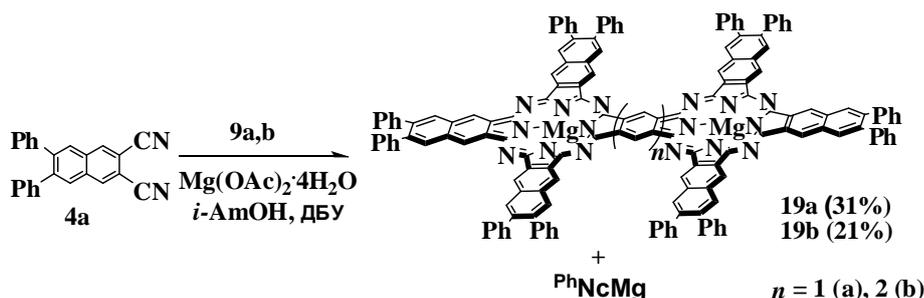
17b в качестве побочного продукта был выделен несимметричнозамещенный монофталоцианин А₃В-типа **17c**, как и в случае алкилзамещенных планарных биядерных фталоцианинов.

Схема 7.



Дальнейшее расширение периферической π -системы осуществлялось при переходе от планарных биядерных фталоцианинов **17** к нафталоцианинам **19** (схема 8). Представители данного класса фталоцианинов с расширенной π -системой были получены и исследованы впервые. В качестве исходного соединения для синтеза данного типа комплексов был выбран 6,7-дифенил-2,3-дицианофталин **4a**.

Схема 8.

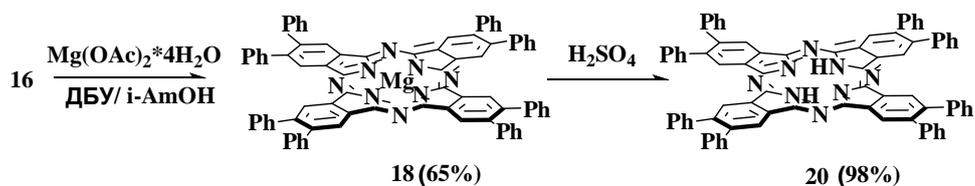


Выходы целевых биядерных нафталоцианиновых комплексов превысили выходы биядерных фталоцианиновых комплексов. При этом в качестве побочного продукта был выделен только соответствующий мононафталоцианин ^{Ph}NcMg, что, вероятно, обуславливается высокой реакционной способностью нафталоцианиновых интермедиатов А₃В типа и приводит к более полной циклизации, чем в случае биядерных фталоцианинов. Это, по-видимому, и привело к увеличению выходов биядерных нафталоцианиновых комплексов **19** относительно соответствующих фталоцианиновых комплексов **17** (схемы 7,8).

Синтез фтало- и нафталоцианинов сэндвичевого строения

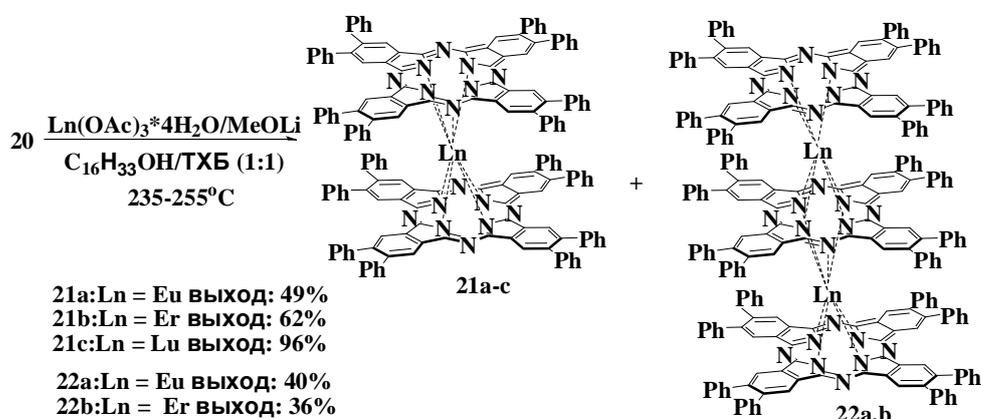
Расширение π -системы, характеризующееся внутримолекулярным π - π взаимодействием двух и более лигандов, осуществлялось на примере двух- и трёхпалубных сэндвичевых комплексов РЗЭ. В качестве исходного соединения был выбран дифенилзамещенный фталодинитрил **16**, на основе которого был получен магниевый комплекс **18**, деметаллирование которого концентрированной серной кислотой привело к свободному фталоцианиновому лиганду **20** (схема 9).

Схема 9.



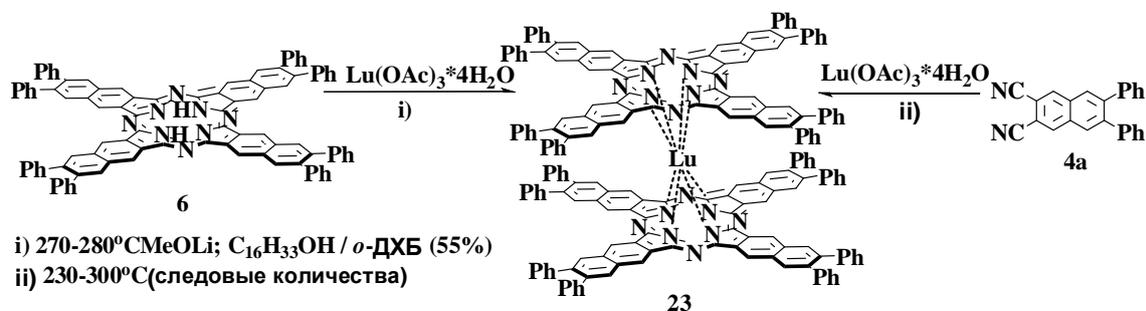
На основе лиганда **20** получены дифталоцианины РЗЭ **21** (схема 10). Также в качестве побочных продуктов были выделены и охарактеризованы трёхпалубные комплексы РЗЭ **22**. Обнаружено, что в условиях реакции, при которых дифталоцианин лютеция **21a** образуется с практически количественным выходом и не образуется трёхпалубный комплекс, для европиевых комплексов соотношение двух- и трёхпалубных соединений составило $\approx 1:1$. Направленный синтез трёхпалубного комплекса **22a** удалось осуществить при увеличении доли цетилового спирта в смеси растворителей и повышении температуры до 275°C .

Схема 10.



Синтез динафталоцианиновых комплексов РЗЭ осуществлялся по аналогии с методикой синтеза дифталоцианиновых комплексов, но при более высокой температуре. Кроме того, был проведен темплатный синтез на основе динитрила **4a**. Основное отличие данной реакции заключается в том, что исходный динитрил является одновременно и реагентом, и средой реакции. В процессе реакции наблюдалась существенная полимеризация исходного нитрила, поэтому удалось выделить целевое соединение лишь в следовых количествах: на схеме приведен пример для комплекса лютеция **23** (схема 11). Более высоких выходов динафталоцианинов по методу сплавления удалось достичь, исходя из динитрила **4b**.

Схема 11.

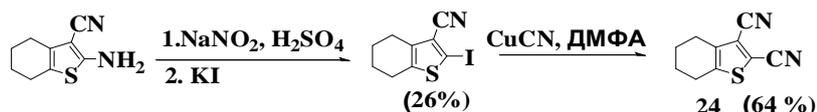


Формирование тринифталоцианиновых комплексов не наблюдалось даже при значительном повышении температуры.

Синтез замещенных тетраиено[2,3-*b*]порфиразинов РЗЭ

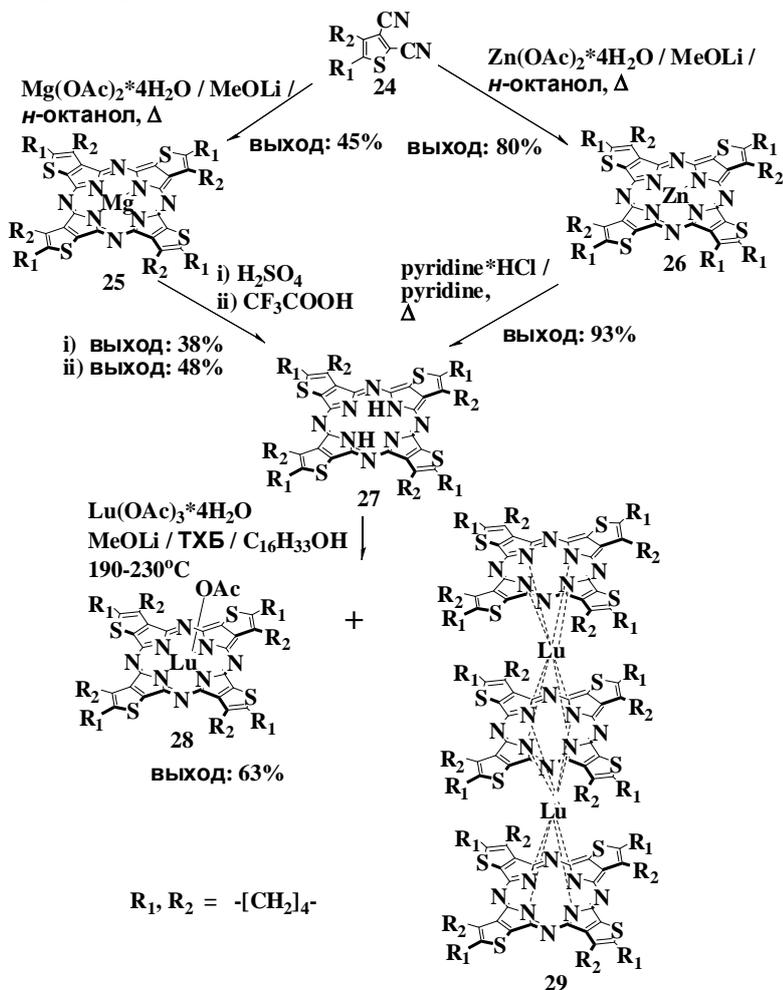
Особый интерес вызывает возможность замены бензольных колец гетероциклическими, электронообогащенными фрагментами во фталоцианиновом ядре. В качестве исходного соединения в синтезе порфиразиновых комплексов был выбран 4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-2,3-дикарбонитрил **24**. Так как синтез данного динитрила напрямую по реакции Зандмейера не удалось реализовать, целевое соединение было получено цианированием соответствующего йодпроизводного по реакции Розенмунда-Брауна. Путем замены растворителя на стадии цианирования с 1,1,3,3-тетраметилмочевины на ДМФА нам удалось повысить выход целевого соединения от 47 до 64%, по сравнению с литературными данными.

Схема 12.



Синтез целевого порфиразинового комплекса **25** осуществлялся кипячением нитрила **24** в *n*-октаноле, в присутствии метилата лития с ацетатами соответствующих металлов (схема 13).

Схема 13.



Обнаружено, что образования порфиразинов не проходит при более низкой температуре (например, в кипящем изоамиловом спирте). В литературе для соединений аналогичных по симметрии комплексу **25** представлено четыре возможных рандомера (C_{4h} , C_s , D_{2h} и C_{2v} группы симметрии). Нами было показано, что в синтезе магниевого комплекса **25** преимущественно образуются рандомеры тетраиено[2,3-*b*]порфиразинов симметрии: C_{4h} и C_{2v} (без учета изомерии циклогексенового фрагмента). На схеме 13 представлен только C_{4h} изомер.

В качестве иона-комплексобразователя был выбран ион магния, на основе которого был получен свободный лиганд. Его удалось получить обработкой

концентрированной серной кислотой соответствующего порфиразина магния. Однако в отличие от фтало- и нафталоцианиновых лигандов данная реакция проходит с довольно низким выходом. Также низкий выход целевого лиганда наблюдается при обработке магниевого комплекса трифторуксусной кислотой. Возможно, это вызвано

частичной полимеризацией в среде концентрированных кислот. Использование более слабой уксусной кислоты не приводит к демеаллированию магниевого комплекса. Поэтому, по методике аналогичной синтезу Mg комплекса был получен цинковый комплекс **26**, демеаллированием которого в мягких условиях (гидрохлорид пиридина в кипящем пиридине) был получен свободный лиганд **27**. Впервые данная методика демеаллирования была успешно, с высоким суммарным выходом, применена к порфиразинам.

Замещенный монопорфиразин лютеция **28** был синтезирован при взаимодействии свободного лиганда **27** с ацетатом лютеция, в смеси цетиловый спирт:ТХБ (1:1) в присутствии метилата лития (схема 13). В качестве побочного продукта был выделен и охарактеризован трёхпалубный порфиразин **29**.

Следует отметить, что данное соединение является первым представителем сэндвичевых порфиразиновых комплексов, содержащих гетероциклические фрагменты на периферии макроцикла. Двухпалубный комплекс не был выделен, однако его образование было зафиксировано с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения MALDI TOF/TOF. Возможно, это связано с нестабильностью радикал-содержащих структур подобного типа. Тем более что попытка его получения в других условиях также не привела к желаемому результату.

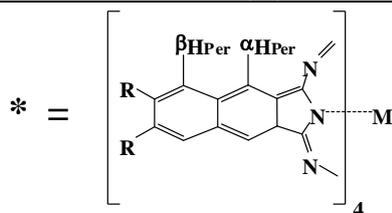
Исследование физико-химических свойств фталоцианинов и их аналогов

При исследовании фтало- и нафталоцианиновых комплексов с помощью ^1H ЯМР спектроскопии был обнаружен ряд закономерностей.

Дезэкранирующий эффект порфиразинового фрагмента приводит к смещению сигналов протонов H_{Per} монофталоцианинов в слабое поле относительно соответствующих протонов динитрила (табл. 2). Данный эффект сохраняется при переходе от фталоцианинов к нафталоцианинам, при этом для последних сигналы протонов $\beta\text{-H}_{\text{Per}}$ смещены в сильное поле относительно сигналов протонов $\alpha\text{-H}_{\text{Per}}$. На положение сигналов протонов заместителей H_{R} наличие порфиразинового фрагмента не оказывает влияния.

Таблица 2.

Соединение	$\alpha\text{-H}_{\text{Per}}$ *	$\beta\text{-H}_{\text{Per}}$ *	H_{R}	Растворитель
16	7.84, с, 2H		7.08-7.10, 7.25-7.33, м, 10H	CDCl_3
18	8.66, с, 8H		7.21-7.45, м, 40H	TGF-d_8
4a	8.37, с, 2H	7.99, с, 2H	7.15-7.21 (м, 4H, <i>o</i> - H_{Ph}); 7.25-7.33 (м, 6H, <i>p</i> - H_{Ph} , <i>m</i> - H_{Ph})	CDCl_3
5a	8.58, с, 8H	8.13, с, 8H	7.26-7.31, м, 40H	Py-d_5
4b	8.69, с, 2H	7.66, с, 2H	7,19 (д, 4H, 7,80 Гц, <i>o</i> - H_{PhO}), 7,26 (т, 2H, 7,35 Гц, <i>p</i> - H_{PhO}), 7,48 (т, 4H, 7,34 Гц, <i>m</i> - H_{PhO})	DMCO-d_6
5b	9.57, с, 8H	8.04, с, 8H	7.21-7.45, м, 40H	TGF-d_8



Для мостиковых биядерных комплексов характерно значительное уширение сигналов в спектрах, отражающее усиление агрегационных эффектов. Улучшение формы спектральных линий наблюдается в полярных растворителях (Py-d_5 , THF-d_8 , DMF-d_7), при нагревании растворов, а также в результате введения координирующих добавок. Так, в случае комплекса магния **10b** добавление одного эквивалента

этиленгликоля приводит к улучшению разрешения, что позволяет определить константы спин-спинового взаимодействия протонов H_R (рис. 1). Факт координации этиленгликоля по иону магния подтвержден с привлечением методики DOSY.

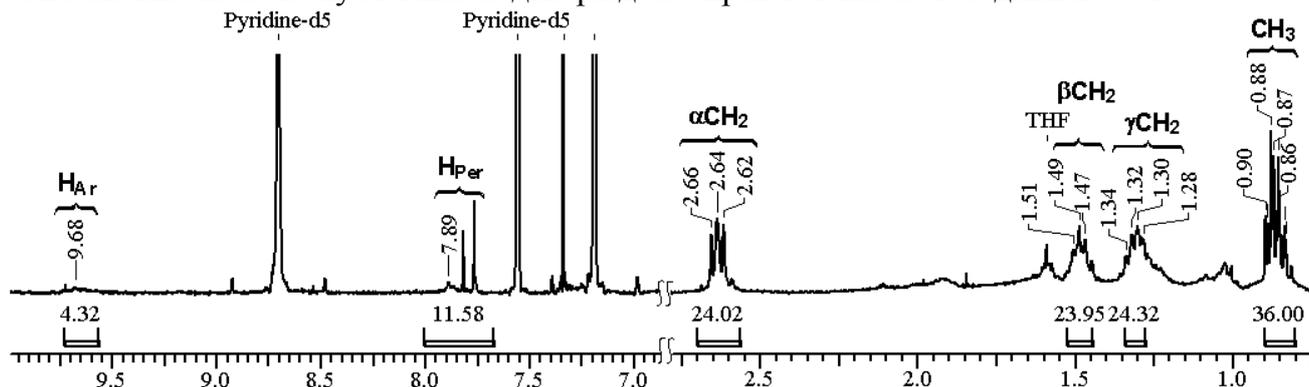


Рис. 1. 1H ЯМР спектр **10b** в $Py-d_5 + 1$ экв. этиленгликоля.

Обобщение данных для мостиковых фталоцианинов позволило выявить следующие особенности. При переходе от соединений с общим бензольным мостиком к нафталиновому наблюдается экранирование сигналов ароматического спейсера H_{Ar} (табл. 3). Аналогичный эффект проявляется и в случае исходных тетранитрилов: пиромеллитового нитрила (9.95 м.д.) и 2,3,6,7-тетрацианофталаина (9.01 м.д.), что обусловлено уменьшением кольцевого тока с увеличением размеров ароматического кольца. Делокализация кольцевого тока по ядру макроцикла также приводит к сильнопольному смещению сигналов ароматических протонов H_{Per} в случае соединений **17b** и **19b** по сравнению с **17a** и **19a** соответственно.

Таблица 3. 1H ЯМР планарных биядерных комплексов

Соединение	H_{Ar}	H_{Per}	H_{Ph}	Растворитель
17a	10.72, с, 2H	7.85, с, 12H	7.17-7.19, 7.23-7.24, м, 60H	ТГФ-d ₈
17a ^[a]	12.0	10.2, 9.9	7.5-8.7 <i>o</i> -H _{Ph} 7.5-8.3 <i>m</i> -H _{Ph}	—
17b	9.47, с, 4H	7.64, ушир.с, 12H	7.28-7.45, м, 60H	ДМФА-d ₇
17b ^[a]	11.1	10.1 9.9	7.4-8.5 <i>o</i> -H _{Ph} 7.4-7.9 <i>m</i> -H _{Ph} 7.6 <i>p</i> -H _{Ph}	—
19a	9.68, с, 2H	8.20, с, β -H _{Per} , 12H, 8.42, с, α -H _{Per} , 12H	7.23-7.24 (ушир.м), 60H	ТГФ-d ₈
19a ^[a]	12.1, с	10.5 α -H _{Per} ; 10.5 α -H _{Per} ; 10.8 α -H _{Per} ; 9.1 β -H _{Per} ; 9.3 β -H _{Per} ; 9.1 β -H _{Per}	7.5-8.5 <i>o</i> -H _{Ph} 7.6-8.1 <i>m</i> -H _{Ph} 7.8 <i>p</i> -H _{Ph}	—
19b	8.58, ушир.с, 4H	7.69, ушир., H _{Per} , 24H	7.36-7.41, м, 60H	$Py-d_5$
19b ^[a]	11.1	10.3 α -H _{Per} ; 10.5 α -H _{Per} ; 10.3 α -H _{Per} ; 8.9 β -H _{Per} ; 9.1 β -H _{Per} ; 9.0 β -H _{Per}	7.3-8.2 <i>o</i> -H _{Ph} 7.4-8.0 <i>m</i> -H _{Ph} 7.6 <i>p</i> -H _{Ph}	—

^[a]DFT расчеты⁴

Образование тиенопорфиразинового макроцикла оказывает дезэкранирующее воздействие на α -протоны алифатической группы (табл. отдельная таблица). Кроме

⁴ DFT расчеты и регистрация ЯМР спектров фталоцианинов проводились в лаборатории ЯМР химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова к.х.н. Н.Е. Борисовой

того, в случае комплекса **27** относительное смещение α -протонов возрастает до 0.8 м.д. (рис. 2), тогда как для исходного нитрила оно составляет лишь 0.08 м.д.

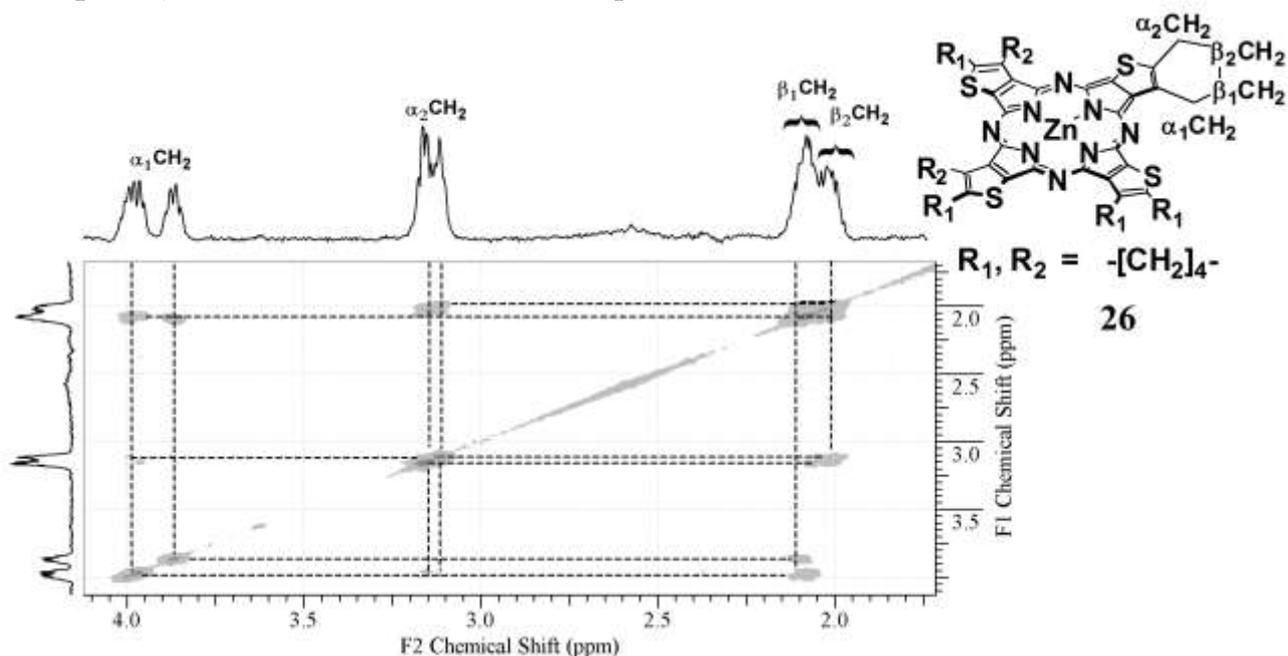
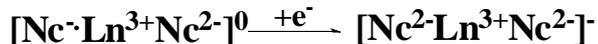


Рис. 2. ^1H - ^1H COSY ЯМР **26** в Py-d_5 (алифатическая область).

Присутствие радикального фрагмента в молекулах двухпалубных комплексов фталоцианинов и нафтаलोцианинов препятствует получению удовлетворительных данных ЯМР в обычных растворителях. Поэтому регистрацию ^1H ЯМР-спектров проводили в присутствии 1–2 об.% гидразингидрата, позволяющего, к примеру, восстанавливать фрагмент $\text{Nc}^{\cdot-}$ до дианиона Nc^{2-} :



Таким образом, оба макрокольца в молекуле динафтаलोцианина становятся диамагнитными, что позволяет получить удовлетворительные сигналы в ЯМР-спектре. Для динафтаलोцианинов европия и особенно эрбия наблюдается смещение всех сигналов в слабое поле, что объясняется парамагнитной природой ионов этих металлов (табл. 4).

Таблица 4. ^1H ЯМР динафтаलोцианиновых комплексов $\text{PhO-Nc}_2\text{Ln}$

Комплекс	α -H _{Per}	β -H _{Per}	H _{PhO}	Растворитель
Ln=Eu	11.07, с, 16H	8.98, с, 16H	7.05-7.75, м, 80H 9.96, м, <i>p</i> -16H, 10.57 м,	THF- d_8 +1-2 об.% $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Ln=Er	36.71, с, 16H	19.88, с, 16H	<i>m</i> -32H, 12.06, м, <i>o</i> -32H	THF- d_8 +1-2 об.% $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Ln=Lu	11.07, с, 16H	8.98, с, 16H	7.05-7.75, м, 80H	THF- d_8 +1-2 об.% $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

В случае трехпалубных комплексов как фталоцианинов, так и порфиразинов наблюдаются две основные группы сигналов, отвечающие протонам внутренней (H^{in}) и внешних (H^{out}) палуб, кроме того, для протонов внешней палубы порфиразина **29** характерно дополнительное расщепление геминальных протонов алифатической группы, за счет различной степени экранирования $\text{H}_{\text{endo}}^{\text{out}}$ и $\text{H}_{\text{exo}}^{\text{out}}$ протонов (рис. 3).

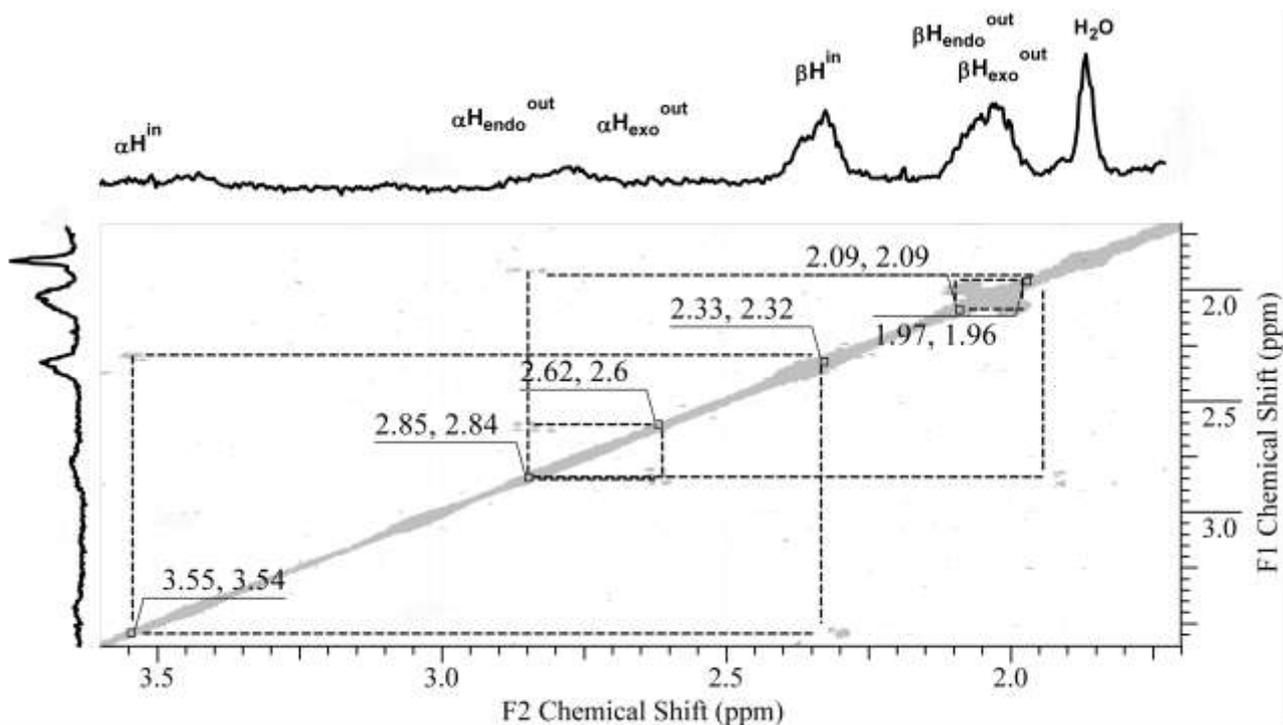


Рис. 3. ^1H - ^1H COSY ЯМР комплекса **29** в CDCl_3 (алифатическая область).

Масс-спектрометрия MALDI-TOF один из наиболее важных методов анализа фталоцианиновых комплексов. Для определения элементного состава синтезированных комплексов использовали масс-спектрометрию высокого разрешения с тандемным детектированием: MALDI-TOF/ TOF. Благодаря мягкому методу ионизации в масс-спектре наблюдается преимущественно пик молекулярного иона, с фрагментацией, определяющей центральным ионом металла. В качестве примера на рис.4 приведен масс-спектр биядерного фталоцианина магния **17b**.

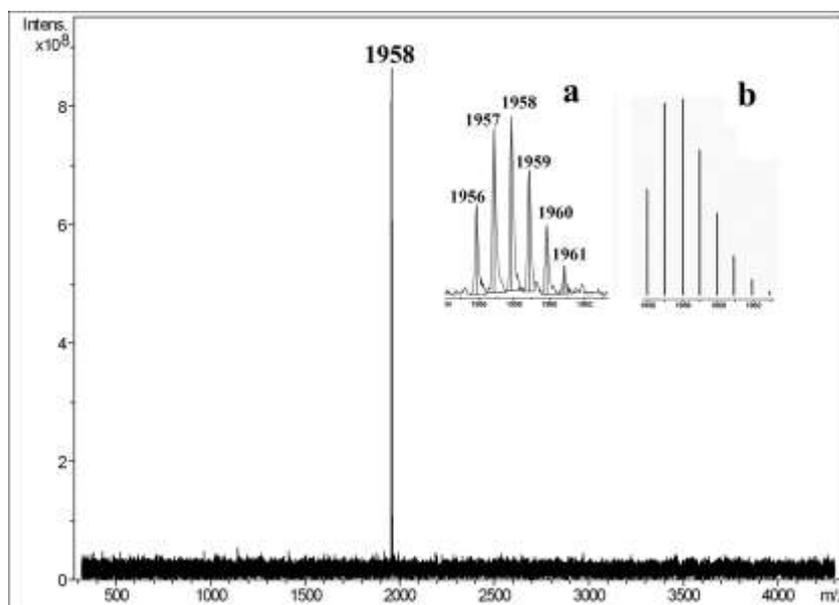


Рис. 4. Масс-спектр MALDI-TOF биядерного фталоцианина **17b** (матрица - DCTB). На вставке представлены пик молекулярного иона (a) и рассчитанная картина изотопного расщепления (b).

Электронная спектроскопия поглощения является наиболее простым и доступным методом анализа фталоцианинов и их аналогов. Для ЭСП монофтало- и нафталоцианинов характерно наличие двух основных полос поглощения: Q-полосы и

В-полосы, соответствующих $\pi - \pi^*$ переходам с ВЗМО на НСМО и с ВЗМО-1 на НСМО соответственно. При переходе от монофталоцианинов к мононафталоцианинам происходит расширение ароматической π -системы, приводящее к дестабилизации ВЗМО и уменьшению энергетической щели ВЗМО-НСМО. В ЭСП при этом наблюдается bathochromный сдвиг Q-полосы в ближнюю ИК область почти на 100 нм (рис. 5а).

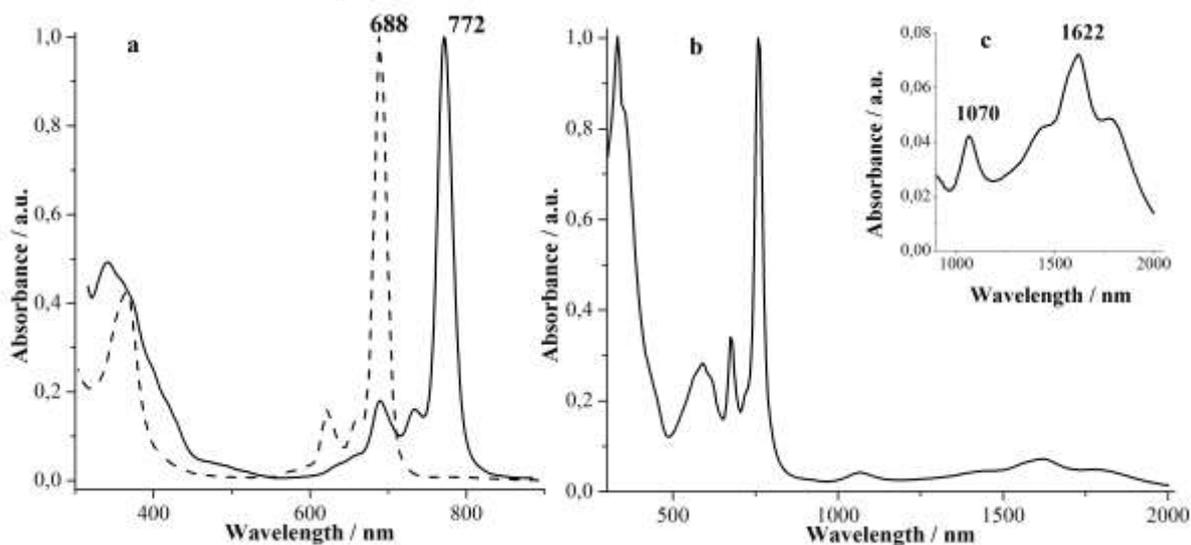


Рис. 5. ЭСП монофталоцианина **18** (----) и мононафталоцианина **5a** (—) в ТГФ (а). ЭСП динафталоцианина $\text{PhO-Nc}_2\text{Er}$ в CCl_4 (b,c).

Для дифтало- и динафталоцианиновых комплексов за счет наличия π -радикального фрагмента появляются дополнительные полосы поглощения в области 500-600 нм и 1000-2000 нм (рис. 5b,c). При этом максимумы поглощения динафталоцианинов также смещены bathochromно относительно соответствующих дифталоцианинов. В отличие от монофтало- и нафталоцианинов, положение максимума поглощения сэндвичевых комплексов зависит от природы центрального иона металла, что обусловлено аксиальным взаимодействием π -систем лигандов. При этом максимум поглощения смещается bathochromно при переходе от Lu к Eu.

За счет расширения периферической π -системы при переходе от монофталоцианина к биядерному и триядерному фталоцианинам происходит смещение Q-полосы в ближнюю ИК область (рис. 6а) вплоть до 856 нм.

ЭСП синтезированных биядерных фтало- и нафталоцианиновых комплексов характеризуются наличием двух основных переходов в области, отвечающей Q-полосе: Q_1 и Q_2 (рис. 6), что, вероятно, обусловлено расщеплением граничных орбиталей. Принадлежность данных переходов к Q-полосе была подтверждена с помощью анализа спектров люминесценции. При этом полоса Q_1 не смещается, Q_2 имеет Стоксов сдвиг 11-14 нм, а колебательные спутники зеркально отражаются в соответствии с правилом Левшина.

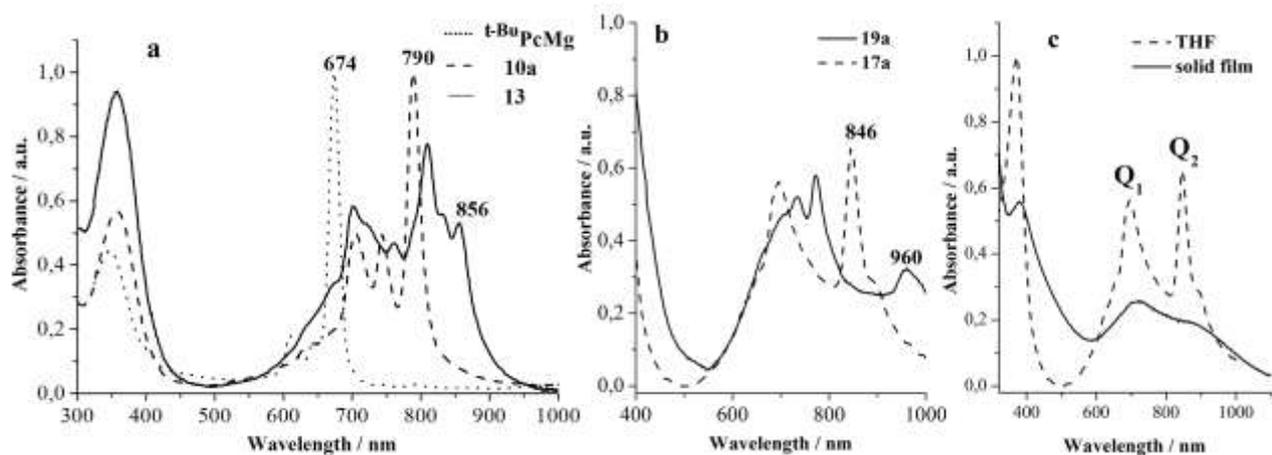


Рис. 6. ЭСП моно-, би- и триядерного комплексов Mg (a); биядерных комплексов **17a** и **19a** (b); **17a** в ТГФ и тонкой пленке (c).

При переходе от комплексов с общим бензольным мостиком (**17a**, **19a**) к нафталиновому (**17b**, **19b**) полоса Q_2 смещается гипсохромно (табл.5), а также уменьшается расстояние между Q_1 и Q_2 , что находится в соответствии с расчетами МО, проведенными в литературе. При переходе от планарных биядерных фтало- к нафталоцианиновым комплексам наблюдается bathochromное смещение Q_1 и Q_2 , существенно превышающее по величине гипсохромный сдвиг, вызванный расширением ароматического мостика, поэтому наибольший bathochromный сдвиг наблюдается для биядерного нафталоцианинового комплекса с общим бензольным мостиком **19a** (рис. 6b).

Таблица 5. Данные ЭСП планарных биядерных фтало- и нафталоцианинов

Соединение	λ (I/I _{max}), nm в пиридине	λ (I/I _{max}), nm в ТГФ
17a	858(0.70), 698(0.57), 374(1)	846(0.66), 698(0.56), 372(1)
17b	817(0.30), 725(0.89), 371(1)	798(0.29), 716(0.86), 368(1)
19a	972(0.10), 786(0.37), 744(0.48), 342(1)	960(0.17), 772(0.33), 327(1)
19b	916(0.14), 785(0.65), 331(1)	905(0.18), 776(0.34), 331(1)

Таким образом, в рамках диссертационной работы были синтезированы планарные и сэндвичевые фталоцианины с расширенной π -системой, обладающие интенсивным поглощением в широком диапазоне длин волн в ближней ИК области (750 – 2000 нм).

Наличие расширенной системы π -электронного сопряжения в молекулах планарных биядерных фтало- и нафталоцианиновых комплексов приводит к сильному сольватохромному эффекту за счет межмолекулярного взаимодействия π -систем. На рис. 6b представлены спектры поглощения комплекса **17a** в координирующем растворителе (ТГФ) и тонкой пленке, в которой подобные взаимодействия проявляются наиболее сильно, при этом происходит существенное уширение всех полос поглощения и закономерное снижение интенсивности Q_2 .

Поскольку большинство областей применения фталоцианинов связано с использованием пленок на их основе, представляет интерес изучение морфологии этих пленок. Исследование частиц, образующихся при формировании плёнки на покровном стекле, проводилось методом АСМ. Концентрация растворов, из которых наносились плёнки, была аналогична концентрации, при которой были зарегистрированы ЭСП, и составляла 10^{-6} М. При получении плёнки из раствора в

метаноле, она имеет “островковую”, крупнозернистую структуру, размер гранул составляет 4 нм в высоту и 250 нм в диаметре (рис. 7а). При нанесении из раствора в ТГФ, образующиеся частицы уменьшаются в размере, достигая 2 нм в высоту и 50 нм в диаметре (рис. 7б). Это может быть связано с координацией молекул растворителя по иону магния, что за счёт стерического эффекта препятствует образованию более крупных частиц.

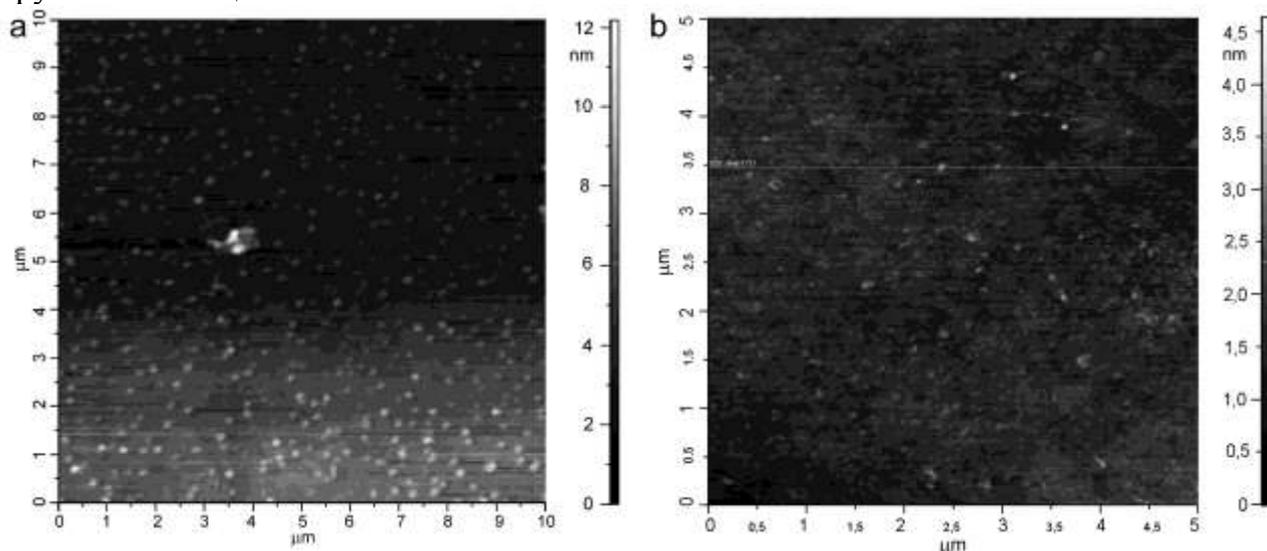


Рис. 7. АСМ изображения пленок соединения **17а**, нанесенных из MeOH (а), ТГФ (б).

Аналогичная закономерность наблюдается в случае тиенопорфиразинового комплекса **29**. При нанесении плёнки из некоординирующего растворителя - C_6H_6 размер наночастиц достигал: 200 нм в диаметре и 45 нм в высоту, а для координирующего ТГФ: 70×7 соответственно.

Электрохимическое исследование синтезированных соединений проводилось в интервале потенциалов $-2.0 \div 2.0$ В, с использованием методов ЦВА и КВВА. При переходе от фтало- к нафталоцианиновым комплексам как для моно- (**5а**, **18**), так и для биядерных (**17**, **19**) комплексов наблюдаемое уменьшение разницы $\Delta E_{Ox1-Red1}$ находится в соответствии с батохромным сдвигом Q-полос и уменьшением энергетической щели ВЗМО-НСМО при расширении π -системы (табл. 6). При этом первый потенциал окисления соответствует отрыву одного электрона от макрокольца, так как в спектре ЭПР окисленной формы наблюдался сигнал с $g = 2.004$, соответствующий сигналу свободного органического радикала.

Таблица 6. Потенциалы полуволн $E_{1/2}$ (*o*-DCB, Bu_4NBF_4).

Соединение	Восстановление, В			Окисление, В		
	Red ₃	Red ₂	Red ₁	Ox ₁	Ox ₂	Ox ₃
18	-	-1.310	-0.926	0.636	1.258	-
17а	-	-1.426	-0.961, -0.841	-	-	1.483
17б	-	-1.332	-0.934	0.637	1.362, 1.559	1.807
5а	-1.718	-1.394	-1.028	0.304	1.044	1.524
19а	-1.754	-1.477,	-1.043,	-	-	1.539
19б	-1.797	-1.396	-0.885			
			-1.163,	0.46,	1.116,	1.541
			-1.011	0.838	1.316	

$E_{1/2}(FeFc_2) = 0.592$ В (потенциал ферроцена)

Для динафтаलोцианиновых комплексов, наблюдается три обратимых перехода в анодной области (окисление) и два обратимых перехода в катодной области (восстановление) (рис.8). Кроме того, наблюдается уменьшение разницы второго и первого потенциалов восстановления при переходе от динафтаलोцианина лютеция к динафтаलोцианину европия, обусловленное уменьшением расстояния ВЗМО-НСМО. Данное предположение подтверждается наличием батохромного сдвига Q-полосы в ЭСП.

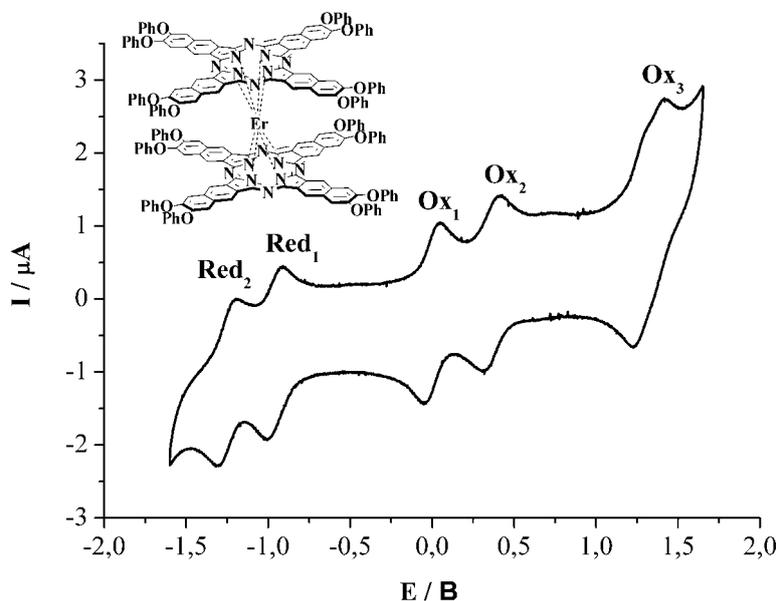


Рис.8. ЦВА $\text{PhO-Nc}_2\text{Er}$ (*o*-DCB, Bu_4NBF_4 , $v = 0.1 \text{ V/c}$)

Кинетическая обратимость процессов окисления была дополнительно подтверждена спектроэлектрохимически: при восстановлении окисленной формы характер спектра и интенсивность основных полос поглощения полностью регенерируются. Наличие изобестических точек в ЭСП также свидетельствует об обратимости этих процессов.

Таким образом, синтезированные соединения обладают выраженными электрохромными свойствами и могут быть использованы в качестве электрохромных составляющих в средствах отображения информации.

Перспективы использования полученных фталоцианинов

Синтезированные монофтаलोцианиновые комплексы РЗЭ были использованы в качестве электродноактивных составляющих мембран ИСЭ. Установлено, что мембрана, содержащая только фенилзамещенный монофтаलोцианин лютеция, проявляет субнернстовский отклик к иодид-иону: $S = 43.5 \pm 0,5 \text{ мВ/дек}$; $C_{\text{min}} = 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ М}$. Мембрана на основе композиции из смеси фенилзамещенного монофталоцианина лютеция и ионной жидкости (бис(2,4,4-триметилпентил) фосфинат тридецилтетрагексилфосфония) в соотношении 1:4 проявляет лучшие электрохимические характеристики - $S = 59.2 \text{ мВ/дек}$, $C_{\text{min}} = 1.0 \cdot 10^{-6} \text{ М}$. Полученный ИСЭ имеет широкий интервал рН функционирования: 3.0-9.0; малое время отклика - 5 с и более селективен к иодиду в присутствии сульфита и сульфида, чем известные аналоги с кристаллической мембраной.

Методом ЦВА исследованы электрохимические свойства электрода из высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ), модифицированного тонкой пленкой феноксизамещенного динафталоцианина лютеция. Показано, что

динафталоцианин лютеция может быть использован для оценки гидрофобности анионов (Cl^- , ClO_4^-) при их переносе через границу двух несмешивающихся жидкостей (нитрофенилоктиловый эфир / H_2O).

Для тонких плёнок на основе полиядерных структур, за счет увеличения количества активных центров (мезо-атомы азота и несколько ионов металлов), проявляется резистивный отклик на различные газы (NH_3 , H_2S , CO). Наилучших результатов удалось достичь в случае планарного биядерного фталоцианина никеля⁵. Данное соединение проявляет отклик на NH_3 при 150°C .

Исследованы нелинейнооптические свойства третьего порядка для синтезированных би-, триядерных и несимметрично замещенного фталоцианина A_3B типа. Показано увеличение нелинейной восприимчивости (χ) при искажении симметрии макроцикла. Наиболее выраженный эффект наблюдается в случае замещенных тетрапиено[2,3-b]порфиразинов, особенно - цинкового комплекса.

⁵ Испытания проводились совместно с ОАО «Практик-НЦ», г. Зеленоград

ВЫВОДЫ:

1. Разработаны подходы к синтезу фталоцианинов с расширенной π -системой как за счет линейного аннелирования, так и за счет аксиального взаимодействия двух или более лигандов; обладающих интенсивным поглощением в ближней ИК области вплоть до 2000 нм, исследованы их строение и свойства, выявлена взаимосвязь “структура-свойство” в зависимости от типа комплексов и природы центрального иона комплексообразователя.
2. Синтезированы и охарактеризованы новые замещенные 2,3-нафталодинитрилы, использованные в качестве исходных соединений в синтезе фталоцианинов с расширенной π -системой как планарного, так и сэндвичевого строения. Предложены и запатентованы методы получения фенилзамещенных нафталодинитрилов и биядерных комплексов на их основе.
3. Разработаны подходы к синтезу новых алкил- и арилзамещенных планарных биядерных фтало- и нафталоцианинов. Расширение π -системы осуществлялось, как за счет природы ароматического мостика, так и за счет периферической π -системы. Впервые получены представители нового класса планарных биядерных нафталоцианиновых комплексов, сочлененных жесткими ароматическими мостиками. Изучено влияние различных систем основание/растворитель и соотношения исходных реагентов на селективность процессов сборки планарных биядерных макроциклов.
4. Показано, что синтезированные лиганды могут быть использованы в качестве билдинг-блоков для создания более сложных структур. На основе фенил- и феноксизамещенных фтало- и нафталоцианинов были получены двух- и трёхпалубные комплексы РЗЭ (III) сэндвичевого строения. На основе замещенного тетрапиено[2,3-b] порфиразинового лиганда был получен трёхпалубный порфиразин. Данное соединение является первым представителем сэндвичевых порфиразиновых комплексов, содержащих гетероциклические фрагменты на периферии макроцикла.
5. Оптимизированы условия ЯМР-исследования синтезированных комплексов: исследовано влияние природы растворителей, температуры, дезагрегирующих (этиленгликоль и метанол) и восстанавливающих (гидразингидрат) добавок на характер спектров ^1H ЯМР. Идентификация синтезированных комплексов проводилась с привлечением методов: ^1H - ^1H COSY, DOSY ЯМР спектроскопии, данными ИК-Фурье спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения MALDI-TOF/TOF, ЭПР и флуоресцентной спектроскопии.
6. Впервые с использованием методов ЦВА и КВВА проведены исследования планарных биядерных фтало- и нафталоцианинов с общим бензольным и нафталиновым мостиками и тиено[2,3-b]порфиразиновых комплексов в интервале потенциалов $-2.0 \div 2.0$ В. Показано, что первый потенциал окисления соответствует отрыву одного электрона от макрокольца, вследствие чего в спектре ЭПР электроактивированной формы наблюдался сигнал радикала с $g = 2.004$, соответствующий сигналу свободного радикала. Спектроэлектрохимические исследования показали, что полученные соединения обладают ярко выраженными электрохромными свойствами.
7. Проведено изучение морфологии тонких плёнок синтезированных фталоцианинов планарного и сэндвичевого строения. Для обоих типов структур показана зависимость образующихся на поверхности наночастиц от

координирующей способности растворителя. Так, для трехпалубного тиенопорфирина лютеция при нанесении плёнки из некоординирующего растворителя C_6H_6 размер наночастиц достигал: 200 нм в диаметре и 45 нм в высоту, а для координирующего ТГФ: 70×7 соответственно.

8. Наличие интенсивного ($I_{\text{гг}} \geq 5$) поглощения в ближней ИК области, охватывающего диапазон $750 \div 2000$ нм, а также проявляемые нелинейнооптические свойства третьего порядка позволяют рассматривать полученные соединения в качестве перспективных светофильтров и оптических ограничителей.
9. Показана возможность применения фенилзамещенных нафталоцианиновых комплексов РЗЭ в качестве составляющих мембран ионселективных электродов - мембрана на основе композиции из смеси фенил-замещенного нафталоцианина лютеция и ионной жидкости (бис(2,4,4-триметилпентил) фосфинат тридецилтетрагексилфосфония) более селективна к иодиду в присутствии сульфита и сульфида, чем известные аналоги с кристаллической мембраной.
10. Продемонстрирована возможность использования динафталоцианиновых комплексов РЗЭ для модифицирования поверхностного слоя электрода с целью оценки гидрофобности анионов (Cl^- , ClO_4^-) при их переносе через границу двух несмешивающихся жидкостей (нитрофенилоктиловый эфир / H_2O).
11. Испытания газовых сенсоров на основе синтезированных фтало- и нафталоцианиновых комплексов показали наличие у них резистивного отклика на аммиак при $150^\circ C$. При этом наиболее чувствительной оказалась плёнка, полученная на основе биядерного фталоцианина Ni, сочлененного общим нафталиновым мостиком.

**ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ
ПУБЛИКАЦИЯХ:**

- 1 Т.В. Дубинина, Р.А. Писковой, А.Ю. Толбин, В.Е. Пушкарев, М.Ю. Вагин, Л.Г. Томилова, Н.С. Зефилов. Синтез и спектрально-электрохимические характеристики новых нафталоцианиновых комплексов лантанидов на основе 6,7-бис(фенокси)-2,3-нафталодинитрила. // *Изв. АН., Сер. Хим*, 2008, № 9, 1876–1882 [*Russ.Chem.Bull., Int.Ed.*, 2008, №9, 1912-1918].
- 2 T.V. Dubinina, A.V. Ivanov, N.E. Borisova, S.A. Trashin, S.I. Gurskiy, L.G. Tomilova, N.S. Zefirov. Synthesis and investigation of spectral and electrochemical properties of alkyl-substituted planar binuclear phthalocyanine complexes sharing a common naphthalene ring. // *Inorg.Chim.Acta.*, 2010, **363**, 1869-1878.
- 3 T.V. Dubinina, N.E. Borisova, K.V. Paramonova, L.G. Tomilova. Synthesis and spectral properties of dodecaphenyl-substituted planar binuclear naphthalocyanine magnesium complex sharing a common benzene ring. // *Mendeleev Commun.*, 2011; **21**, 165-167.
- 4 S.A. Trashin, T.V. Dubinina, A.V. Fionov, L.G. Tomilova. Electrochemical and Spectroelectrochemical Behavior of Planar Binuclear Naphthalocyanines. // *J. Porphyr. Phthalocyan.*, 2011, **15**, 1195–1201.
- 5 T. V. Dubinina, S. A. Trashin, N. E. Borisova, I. A. Boginskaya, L. G. Tomilova, N. S. Zefirov. Phenyl-substituted planar binuclear phthal- and naphthalocyanines: synthesis and investigation of physicochemical properties. // *Dyes Pigm.*, 2012, **93**, 1471-1480.
- 6 Л. Г. Томилова, Т.В. Дубинина. 6,7-Дифенил-2,3-дицианофталин и способ получения 6,7-дифенил-2,3-дицианофталина. // Патент РФ № 2426725, опубликован в бюл. № 23, 2011 г.
- 7 Л. Г. Томилова, Т.В. Дубинина. Комплекс изоиндоло[5,6-f]изоиндол-1,3,6,8(2H,7H)-тетрамина, 6,7-дифенил-2,3-дицианофталина и Mg и способ получения комплекса. // Патент РФ № 2430924, опубликован в бюл. № 28, 2011 г.
- 8 T.V. Dubinina, V. E. Pushkarev, L. G. Tomilova. Novel naphthalocyanine lanthanide complexes based on 6,7-bis-(phenoxy)-2,3-naphthalodinitrile: synthesis and spectroelectrochemical characteristics. // *Fifth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-5)*. 2008, Moscow, 332.
- 9 Т.В. Дубинина. Синтез и исследование спектральных и электрохимических свойств новых нафталоцианиновых комплексов РЗЭ на основе 6,7-бис(фенокси)-2,3-нафталодинитрила. // *XV Международная конференция «Ломоносов»*. 2008, Москва, 462.
- 10 Т.В. Дубинина. Разработка методов синтеза новых планарных биядерных фталоцианинов, обладающих расширенной системой π -электронного сопряжения. // *XVI Международная конференция "Ломоносов"*. 2009, Москва, 37.
- 11 Т. В. Дубинина, С.И. Гурский, А.В. Иванов, Л.Г. Томилова. Синтез и исследование свойств новых планарных биядерных фталоцианинов, обладающих расширенной системой π -электронного сопряжения. // *XX Международная конференция по физической и координационной химии порфиринов и их аналогов (ICPC-10)*. 2009, Иваново, 107.
- 12 Т. В. Дубинина, Н.Е. Борисова, С. А. Трашин, Л. Г. Томилова. Синтез и исследование спектральных и электрохимических свойств планарных биядерных фталоцианиновых комплексов, обладающих расширенной системой π -электронного сопряжения. // *Всероссийская молодежная конференция-школа "Идеи и наследие А.Е. Фаворского в органической и металлоорганической химии XXI века"*, 2010, Санкт-Петербург, 188.

- 13 Т. В. Дубинина. Синтез и исследование свойств нового типа планарных биядерных нафталоцианинов. // *Всероссийская конференция молодых учёных и специалистов, аспирантов и студентов «Инновации в химии: достижения и перспективы»*, 2010, Москва, 102.
- 14 L.G. Tomilova, V.E. Pushkarev, A.Yu. Tolbin, T.V. Dubinina. Advances in the Coordination Chemistry. Structure and Properties of Lanthanide Phthalocyanines and Related Macrocycles. // *39th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC39)*. 2010, Adelaide, 118.
- 15 L.G. Tomilova, V.E. Pushkarev, A.Yu. Tolbin, T.V. Dubinina. Lanthanide(III) Phthalocyanine and Naphthalocyanine Compounds: Synthesis and Properties. // *Sixth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-6)*. 2010, New Mexico, 40.
- 16 S.A. Trashin, T. V. Dubinina, L.G. Tomilova. Electrochemical reversibility of the first oxidation process of phthalocyanines shared with common naphthalene ring. // *Sixth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-6)*. 2010, New Mexico, USA, 479.
- 17 T. V. Dubinina, A.V. Ivanov, N.E. Borisova, S.A. Trashin, L.G. Tomilova. Synthesis of planar binuclear phthalocyanine complexes sharing a common naphthalene bridge. // *Sixth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-6)*. 2010, New Mexico, USA, 303.
- 18 Т.В. Дубинина, С.А. Трашин, Н.Е. Борисова, И.А. Богинская, Л.Г. Томилова. Фенилзамещенные планарные биядерные фтало- и нафтало- цианины: синтез и исследование свойств. // *XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии*, 2011, Волгоград, Т.1, 193.
- 19 А.О. Подолян, О.А. Коротченков, С.Л. Студзинский, Е.В. Мокринская, Л.С. Тонкопиева, Н.Г. Чуприна, Н.Г. Спицина, А.С. Лобач, И.И. Давиденко, Н.А. Давиденко, Т.В. Дубинина. Фотоэлектрические свойства гетероструктур на основе поли-N-эпоксипропилкарбазола и МЕН-PPV с добавкой октабутилфталоцианина цинка. // *Всероссийская конференция “Фотоника органических и гибридных наноструктур”*. 2011, Черноголовка, 118.
- 20 Т.В. Дубинина. Синтез и исследование свойств фенил-замещенных фтало- и нафталоцианинов планарного строения. // *V Всероссийская конференция студентов и аспирантов*. 2011, Санкт-Петербург, 242.
- 21 Т.В. Дубинина. Фенил-замещенные планарные биядерные фтало- и нафталоцианины: синтез и исследование физико-химических свойств. // *XVIII Международная конференция "ЛОМОНОСОВ"*. 2011, Москва, 37.
- 22 Т.В. Дубинина, С.А. Трашин, К.В. Парамонова, Н.Е. Борисова, Л.Г. Томилова. Синтез и исследование физико-химических свойств фенилзамещенных фтало- и нафталоцианинов. // *XI Международная конференция по физической и координационной химии порфиринов и их аналогов*. 2011, Одесса, Украина, 49.
- 23 V.E. Pushkarev, A.Yu. Tolbin, S.A. Trashin, T.V. Dubinina, L.G. Tomilova. Novel nanomaterials based on lanthanide(III) sandwich-type complexes with phthalocyanine ligands perspective as a device components in multibit information storage, photovoltaics and nonlinear optics. // *The 25th ISTC-Korea Workshop*. 2011, Seoul, 81–94.
- 24 Л.Г. Томилова, В.Е. Пушкарев, А.Ю. Толбин, Т.В. Дубинина, С.А. Трашин. Создание новых наноматериалов на основе многоядерных фталоц. комплексов и углеродных нанотрубок. // *XI Международная конференция по физической и координационной химии порфиринов и их аналогов*. 2011, Одесса, Украина, 29.