

# Достижения в синтезе и исследовании свойств **ФТАЛОЦИАНИНОВ** и их аналогов



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М. В. ЛОМОНОСОВА

Достижения в синтезе  
и исследовании свойств  
**ФТАЛОЦИАНИНОВ**  
и их аналогов

Под редакцией Л. Г. Томиловой



Издательство Московского университета  
2019

УДК 541.138+667.287.541  
ББК 24.23  
Д70



Книга издана за счет средств РНФ (проект 17–13–01197)

Авторы:

Л. Г. Томилова, В. Е. Пушкарев, Т. В. Дубинина, А. Ю. Толбин

Достижения в синтезе и исследовании свойств фталоцианинов и их ана-  
Д70 логов / Л. Г. Томилова [и др.]; под ред. Л. Г. Томиловой. — М.: Издательство  
Московского университета, 2019. — 240 с., ил.

ISBN 978-5-19-011411-9

Книга посвящена последним достижениям в синтезе и исследовании свойств фталоцианинов и их аналогов. В ней представлены результаты, полученные как авторским коллективом под руководством профессора Л. Г. Томиловой, так и другими коллективами, успешно работающими в этой области. Важным направлением развития современной науки является поиск подходов к созданию полифункциональных материалов с уникальным комплексом физико-химических свойств. Особое место в группе таких соединений занимают координационные соединения с сопряженными пиррольными лигандами, прежде всего фталоцианины. Отличительными особенностями данных комплексов по сравнению с другими тетрапиррольными соединениями являются их высокая термо- и фотохимическая стабильность, наличие в электронных спектрах поглощения узкой интенсивной *Q*-полосы, высочайшая степень делокализации электронной плотности и высокие значения коэффициента экстинкции.

Научная значимость задач, поставленных в рамках данной книги, состоит в установлении взаимосвязи между строением полученных новых типов металлокомплексов и их свойствами, что позволит направленно получать новые материалы с уникальным комплексом прикладных характеристик.

Книга рассчитана на студентов, аспирантов и преподавателей химических вузов, а также специалистов, работающих в области координационной химии тетрапиррольных соединений.

УДК 541.138+667.287.541  
ББК 24.23

ISBN 978-5-19-011411-9

© Коллектив авторов, 2019

© Издательство Московского университета, 2019

# Оглавление

<b>Введение</b> .....	4
Список сокращений .....	6
<b>Глава 1. Комплексы редкоземельных элементов с тетрапиррольными лигандами: методология синтеза</b> .....	8
1.1. Фталоцианиновые комплексы редкоземельных элементов .....	8
1.2. Синтетические подходы к однопалубным комплексам .....	9
1.3. Синтетические подходы к гомолептическим двухпалубным комплексам .....	26
1.4. Синтетические подходы к гомолептическим трехпалубным комплексам .....	47
1.5. Синтетические подходы к гетеролептическим и смешаннолигандным двухпалубным комплексам .....	54
1.6. Синтетические подходы к гетеролептическим и смешаннолигандным трехпалубным комплексам .....	93
Литература .....	116
<b>Глава 2. Фталоцианины и их аналоги, поглощающие в ближнем ИК-диапазоне</b> .....	136
2.1. Функционально замещенные фталоцианины .....	136
2.2. Аналоги фталоцианинов с расширенной $\pi$ -системой .....	138
2.3. Фталоцианиновые комплексы лантанидов сэндвичевого строения и их аналоги с расширенной $\pi$ -системой .....	160
Литература .....	171
<b>Глава 3. Фталоцианиновые димеры J-типа как новые материалы для оптических ограничителей лазерного излучения</b> .....	176
3.1. Агрегация органических красителей .....	176
3.2. Синтез и особенности строения фталоцианиновых димеров J-типа ...	177
3.3. Особенности формирования димерных фталоцианинов .....	188
3.4. Модифицирование структуры димеров J-типа .....	191
3.5. Физико-химические свойства фталоцианиновых димеров J-типа .....	202
3.6. Оптические ограничители нового поколения .....	214
Литература .....	236

# Введение

Направленная структурная модификация макрогетероциклических лигандов и их металлокомплексов с возможностью управления их физико-химическими свойствами является в настоящее время одним из актуальных и перспективных направлений получения новых материалов с уникальным комплексом прикладных характеристик. Особое место в группе таких веществ занимают координационные соединения с тетрапиррольными лигандами, в частности замещенные и аннелированные фталоцианины.

Основными особенностями, выгодно отличающими фталоцианиновые комплексы от большинства аналогов, являются их высокая термическая и фотохимическая стабильность, наличие интенсивного поглощения в широком диапазоне длин волн (200–2500 нм), высокие значения коэффициентов экстинкции (более  $100\,000\text{ см}^{-1} \cdot \text{М}^{-1}$ ), а также квантовых выходов флуоресценции и/или синглетного кислорода. Проявляемые данными соединениями ярко выраженные люминесцентные, магнитные, нелинейно-оптические, окислительно-восстановительные и полупроводниковые свойства определяют их высокий потенциал для целого ряда актуальных приложений. Прежде всего, они могут быть использованы в качестве материалов для оптических ограничителей и фотоники, элементов памяти высокой емкости, электрохромных и фотовольтаических устройств. Основное внимание уделяется разработке научных основ создания нового поколения фталоцианиновых комплексов спейсерного и сэндвичевого типов в качестве инновационных материалов для микроэлектроники и медицины, а также изучению свойств полученных материалов, удовлетворяющих данным направлениям.

Важным направлением развития современной науки является поиск подходов к созданию полифункциональных веществ с возможностью пост-синтетической настройки их физико-химических свойств. Особое место в группе таких веществ занимают координационные соединения с тетрапиррольными лигандами, в частности фталоцианины.

Отличительными особенностями фталоцианиновых комплексов по сравнению с другими тетрапиррольными соединениями являются их высокая термо- и фотохимическая стабильность, наличие в электронных спектрах поглощения (ЭСП) узкой интенсивной  $Q$ -полосы, высочайшая степень дelokализации электронной плотности, высокие значения коэффициента экстинкции. Именно эти характеристики обеспечивают им все более широкое использование в различных областях науки, техники и медицины. С точки зрения применения фталоцианинов в медицине, солнечной энергетике,

нелинейной оптике и других областях оптоэлектроники, актуальной задачей является получение их производных с поглощением в ближней ИК области спектра.

Создание материалов для ближнего ИК-диапазона возможно на основе фталоцианинов и их аналогов с расширенной  $\pi$ -системой как за счет аннелирования, так и за счет аксиального взаимодействия  $\pi$ -систем двух или более лигандов, которое реализуется в комплексах сэндвичевого типа с ионами лантанидов. Кроме того, варьируя природу центрального иона металла-комплексобразователя можно целенаправленно получать соединения с настраиваемым диапазоном поглощения. Поэтому получение и исследование свойств сэндвичевых комплексов на основе мостиковых фталоцианиновых лигандов спейсерного строения открывает новые перспективы их практического использования в качестве наноматериалов. Объединение в одной молекуле двух типов структур (биядерных спейсерного типа и сэндвичевых) позволит создать новое поколение фталоцианиновых комплексов, обладающих совокупностью ценных характеристик.

В последние 10 лет начаты интенсивные исследования фталоцианинов в области нелинейной оптики для создания оптоэлектронных устройств. Нами установлено, что наиболее эффективными в данном случае являются фталоцианины с расширенной  $\pi$ -системой, например нафталоцианины. Кроме того, организация фталоцианинов в одномерные и двумерные ансамбли на супрамолекулярном уровне с соответствующей делокализацией электронной плотности приводит к появлению нелинейно-оптических свойств, в частности, высоких значений откликов второго и третьего порядка. Полученные материалы могут эффективно использоваться при производстве органических транзисторов, полноцветных дисплеев, сверхбыстрых оптических переключателей, молекулярных компьютеров. Поэтому изучение природы наноразмерных эффектов при создании принципиально новых типов функциональных наноматериалов представляет особый интерес. Задачи исследований, проводимых в научной группе профессора Л. Г. Томиловой, заключаются в разработке направленных методов формирования планарных и сэндвичевых металлокомплексов различного состава, супрамолекулярных структур *push-pull*-типа на основе фталоцианинов и их тетрабензоазапорфириновых и diaзепинопорфиразиновых аналогов как высокой, так и пониженной симметрии, а также в изучении их структурных особенностей, спектральных, редокс, полупроводниковых и нелинейно-оптических свойств, в том числе, с привлечением теоретических подходов. Научная значимость решения поставленных задач состоит в том, что установление взаимосвязи между строением полученных новых типов металлокомплексов и их свойствами позволит направленно получать новые материалы с уникальным комплексом прикладных характеристик.

Таким образом, проведенные исследования — от синтеза неизвестных ранее исходных соединений до формирования нового поколения фталоцианинов наноразмерного уровня, всестороннего исследования их строения и свойств — носят новаторский и комплексный характер и создадут предпосылки для формирования нового научного направления.

В настоящей книге собраны достижения научной группы профессора Л. Г. Томиловой в области синтеза и оптических свойств фталоцианинов и их аналогов, а также проведено сравнение полученных результатов с последними успехами отечественных и зарубежных исследователей в данных областях. Основное внимание уделено фталоцианиновым комплексам спейсерного и сэндвичевого типов (глава 1), аналогам фталоцианинов с расширенной системой  $\pi$ -электронного сопряжения (глава 2) и фталоцианиновым димерам *J*-типа (глава 3). Описаны основные особенности взаимосвязи структуры и свойств, обуславливающие их уникальные оптические (линейные и нелинейные) характеристики.

## Список сокращений

асас	ацетилацетонат(1–)
BNT	бор-нейтронозахватная терапия
btfa	бензоил-1,1,1-трифторацетонат(1–)
<i>n</i> -Bu	( <i>n</i> -Bu) <i>n</i> -бутил
<i>t</i> -Bu	( <i>трет</i> -Bu) <i>трет</i> -бутил
CD (КД)	круговой дихроизм
1-CIN (1-XH)	1-хлорнафталин
dbm	дибензоилметанат(1–)
DBU (ДБУ)	1,8-диазабикло[5.4.0]ундец-7-ен
<i>o</i> -DCB (ДХБ)	1,2-дихлорбензол
DFT	<i>density functional theory</i> , теория функционала плотности
$\beta$ -dik	$\beta$ -дикетонат(1–)
DMAE (ДМАЭ)	<i>N, N</i> -диметиламиноэтанол
DMF (ДМФА)	<i>N, N</i> -диметилформамид
DMSO (ДМСО)	диметилсульфоксид
DNA (ДНК)	дезоксирибонуклеиновая кислота
dpm	дипивалоилметанат(1–)
FAB	<i>fast atom bombardment</i> (бомбардировка быстрыми атомами) — метод масс-спектрометрии
fod	2,2-диметил-6,6,7,7,8,8,8-гептафтор-3,5-октандионат(1–)
hfbc	3-гептафторбутирил- <i>d</i> -камфорат
НОМО (ВЗМО)	<i>highest occupied molecular orbital</i> , высшая занятая молекулярная орбиталь
HOPG	<i>highly oriented pyrolytic graphite</i> , высокоориентированный пиро-литический графит

Ln	лантаниды и иттрий
LUMO (НСМО)	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i> , низшая свободная молекулярная орбиталь
MALDI-TOF	<i>matrix-assisted laser desorption-ionization</i> (матричная лазерная десорбционная ионизация) <i>time-of-flight</i> (с времяпролетным детектором) — метод масс-спектрометрии
MCD (МКД)	<i>magnetic circular dichroism</i> , магнитный круговой дихроизм
MS	масс-спектрометрия или масс-спектр
NIR	ближняя ИК область спектра
NPN	нафталонитрил
PDT (ФДТ)	<i>photodynamic therapy</i> , фотодинамическая терапия
PN	фталонитрил
SOMO (ОЗМО)	<i>single occupied molecular orbital</i> , одноэлектронно занятая молекулярная орбиталь
STM	<i>scanning tunneling microscopy</i> , сканирующая туннельная микроскопия
TCB (ТХБ)	1,2,4-трихлорбензол
TfO <sup>−</sup>	трифлат анион (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> O <sup>−</sup> )
UV-vis	УФ-видимая область спектра
PЗЭ	редкоземельные элементы
РСА	рентгеноструктурный анализ
СВЧ	сверхвысокочастотное излучение, микроволновое излучение
ТСХ	тонкослойная хроматография
ЭПР	электронный парамагнитный резонанс
ЭСП	электронная спектроскопия (электронный спектр поглощения)
ЯМР	ядерный магнитный резонанс

### Тетрапиррольные макроциклические лиганды

DAP	2,8,12,18-тетраметил-3,7,13,17-тетраэтил-5,15-диазапорфиринат(2−)
Nc	нафталоцианинат(2−)
OEP	2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфиринат(2−)
Pc	фталоцианинат(2−)
PnP	5,10,15,20-тетрапентилпорфиринат(2−)
Por	порфиринат(2−)
TAP	тетраазапорфиринат(2−)
<sup>Ph</sup> TAP	2,3,7,8,12,13,17,18-октафенилтетраазапорфиринат(2−)
<sup>Pr</sup> TAP	2,3,7,8,12,13,17,18-октапропилтетраазапорфиринат(2−)
TFcP	5,10,15,20-тетраферроценилпорфиринат(2−)
TRP	5,10,15,20-тетрафенилпорфиринат(2−)
TRyP	5,10,15,20-тетра(4-пиридил)порфиринат(2−)
TTp	5,10,15,20-тетра( <i>n</i> -толил)порфиринат(2−)



## Глава 1

# Комплексы редкоземельных элементов с тетрапиррольными лигандами: методология синтеза

### 1.1. Фталоцианиновые комплексы редкоземельных элементов

Первые представители комплексов редкоземельных элементов (РЗЭ) на основе фталоцианинов и родственных соединений были получены русскими учеными Кириным и Москалевым в 1965 г. [1], которые также впервые отметили возможность существования этих соединений в виде двухпалубных сэндвичей [1, 2] благодаря большим ионным радиусам и высоким координационным числам ионов РЗЭ. К настоящему времени известно, что лантаниды способны образовывать с фталоцианинами и их аналогами комплексы одно-, двух- и трехпалубного строения [3–14]. При этом одним из интересных открытий последних лет стало обнаружение возможности формирования гетероядерных соединений сэндвичевой природы на основе ионов РЗЭ и кадмия, содержащих до шести фталоцианиновых палуб [15–23]. Стоит, однако, отметить, что в состав этих соединений одновременно входит не более двух ионов РЗЭ, которые связаны с внешними и первыми внутренними лигандами. Таким образом, с увеличением числа палуб в этих соединениях наблюдается ослабление  $f$ – $f$ -взаимодействий, при этом их магнитные свойства становятся подобными классическим дифталоцианинам.

Характерные для комплексов сэндвичевого строения внутримолекулярные  $\pi$ – $\pi$ -взаимодействия макроциклов, определяемые величиной ионного радиуса РЗЭ и дополняемые в случае биядерных производных вышеупомянутыми контактами  $f$ -оболочек лантанидов, лежат в основе уникальных характеристик, открывающих новые возможности применения данных соединений. Они могут быть использованы в качестве электрохромных составляющих [11, 24, 25], сенсоров на различные газы [11, 25–31], ионы металлов [32], пищевые продукты [33–35] и биомолекулы [24, 36, 37], а также в качестве молекулярных магнетиков [14, 38–41], материалов для мультибитового хранения информации [42–45], молекулярной электроники [14, 46–48] и нелинейной оптики [11, 49–51]. Перспектива управления составом сэндвичевых комплексов, подразумевающая синтез гетеролептических, смешаннолигандных и гетероядерных производных [4, 6–9, 11–14], формирует предпосылки для создания материалов с заданными свойствами [22, 23, 52–62].

Таким образом, исследования фталоцианинсодержащих соединений лантанидов важны как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Поэтому особое значение приобретает разработка селективных методов синтеза, позволяющих получать комплексы требуемого строения с высокими значениями выхода продуктов.

Основными подходами к синтезу фталоцианиновых металлокомплексов являются метод *темплатной* сборки — тетрамеризации производных фталевых кислот (как правило, фталодинитрилов) в присутствии солей металлов, и метод *прямого* взаимодействия последних с соответствующими свободными фталоцианинами. Развитие прямого метода в последние годы стимулировало поиск оптимальных подходов к получению комплексов сэндвичевого строения, одновременно содержащих тетрапиррольные лиганды разной природы.

Основными задачами настоящей главы являются обобщение и анализ приведенных в литературе и полученных авторами сведений по методам синтеза координационных соединений РЗЭ с фталоцианинами и их аналогами, а также выявление преимуществ и недостатков каждого из этих подходов. Следует отметить, что в связи с новизной некоторых классов соединений ряд литературных источников содержит противоречивую терминологию [4, 6, 10], поэтому в обзоре использованы наиболее употребляемые в настоящее время термины и понятия.

*Гомолептическими* принято называть комплексы, содержащие идентичные лиганды. *Гетеролептические* комплексы содержат лиганды одного типа с разными заместителями. Кроме того, к гетеролептическим принято относить комплексы состава фталоцианин—нафталоцианин и порфирин—тетраазапорфирин. *Смешаннолигандные* комплексы содержат лиганды разных типов; к ним относятся, например, соединения состава фталоцианин—порфирин или нафталоцианин—порфирин. *Гетероядерными* именуются комплексы, содержащие разные металлы; количество палуб при этом, как правило, равно трем. Понятия *димер* и *тример* могут быть использованы как для обозначения сэндвичевых комплексов, так и для олигомеров, сочлененных ковалентными мостиками. Обозначение Ln объединяет редкоземельные элементы, включая иттрий и лантаниды.

## 1.2. Синтетические подходы к однопалубным комплексам

Отличительной чертой монофталоцианинов РЗЭ по сравнению с комплексами большинства других элементов является ненасыщенность координационной сферы иона металла, которая обуславливает их существование

в виде сольватов состава  $[\text{Pc}^{2-}\text{Ln}^{3+}\text{X}^{-}](\text{Solv})_n$ , где  $\text{X}^{-}$  — противоион,  $\text{Solv}$  — экстралиганды (молекулы растворителя, основания).

Таким образом, одним из условий успешного синтеза монофталоцианинов лантанидов является эффективная сольватация ионов лантанидов в процессе реакции, препятствующая нежелательному формированию сэндвичевых комплексов. Разработанные к настоящему времени методы синтеза монофталоцианинов РЗЭ можно разделить на три группы в зависимости от типов реагирующих субстратов.

### 1.2.1. Темплатный синтез из фталогенов

Наиболее простым способом получения монофталоцианиновых комплексов является сплавление соответствующего незамещенного или замещенного фталодинитрила с солями лантанидов в интервале температур 200–300 °С с последующей экстракцией примесей органическими растворителями (хема 1, условия 1).

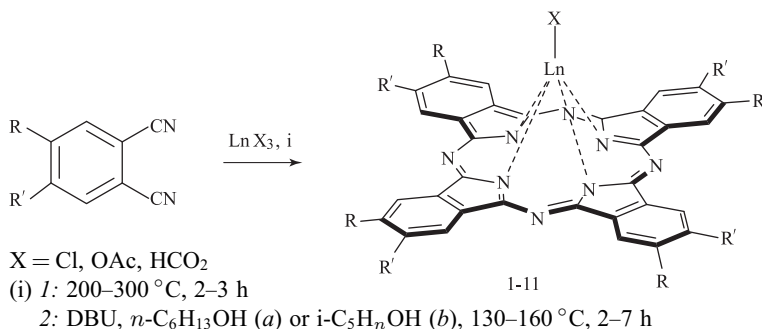


Схема 1

Сведения по темплатному синтезу приведены в табл. 1 (здесь и далее по тексту для упрощения изложения синтезированные комплексы обозначены арабскими цифрами, выделенными жирным шрифтом). Данный метод использован авторами [63, 64] для синтеза незамещенных комплексов **1** (табл. 1), а также применен в работах [65, 66] при получении тетракраунзамещенного фталоцианина лютеция **2** и тетрахлорзамещенного комплекса иттербия **3**. При этом выходы целевых соединений не указаны, однако наряду с монофталоцианинами в описанных условиях отмечается и формирование сэндвичевых комплексов [66], что указывает на низкую селективность метода и обуславливает необходимость дополнительной очистки с привлечением хроматографических методов. По данным авторов [67] при таком способе получения тетрахлор- (**3**) и тетранитрозамещенных (**4**) комплексов выход достигает 76 %, однако позже [68] этой же группой исследователей

описан синтез аналогичных соединений, в том числе и тетрабромзамещенных фталоцианинов **5**, но с более низкими значениями выхода (табл. 1).

В кратком сообщении [69] и в работе [70] утверждается, что при взаимодействии нитрилов, содержащих объемные заместители, с солями лантанидов единственными продуктами реакции являются монофталоцианины **6–9** (выход 53–84 %), однако неполный анализ продуктов и характеристика их, в основном по данным ЭСП, явно недостаточны для такого утверждения.

Проведение темплатного синтеза монофталоцианинов возможно также при более низких температурах, например, в спиртах в присутствии DBU в качестве основания (схема 1, условия 2). Таким способом были получены незамещенный [71] и циклопропилзамещенный [72] комплексы лутеция **1** и **10**, а также серия изопропилидендиоксизамещенных фталоцианинов **11** с выходами от 5 до 75 % [73].

В качестве исходных соединений для синтеза монофталоцианинов можно использовать соответствующие изоиндолины — продукты присоединения аммиака к фталонитрилам (схема 2). Этим способом с выходами 40–70 % были получены незамещенный [74] и пропилоксизамещенные [75] монофталоцианины **1** и **12** с использованием в качестве растворителя ДМФА или ДМАЭ соответственно.

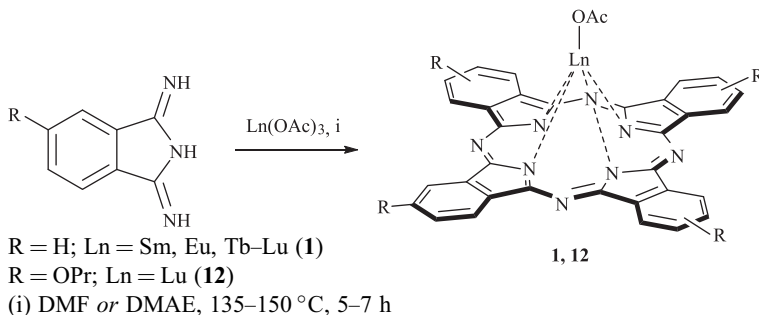


Схема 2

Темплатный метод (схема 1, условия 1) был использован также для получения комплексов РЗЭ с 1,2-нафтоцианином [76] и октафенилтетраазапорфирином [77] состава 1,2-NcLnCl (**13**) и <sup>Ph</sup>TAPLnCl (**14**) соответственно.

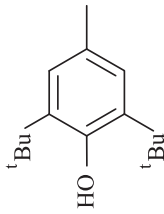
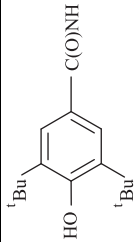
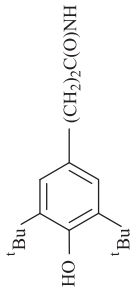
### 1.2.2. Металлирование свободного лиганда

Описанные в предыдущем разделе варианты синтеза монофталоцианиновых комплексов на основе фталодинитрилов и их производных имеют ряд недостатков, основными из которых являются относительно невысокие выходы целевых продуктов, их низкая чистота и сложность очистки.

Таблица 1

Выход монофталонианinov P3Э при темплатном синтезе из фталонитрилов по схеме 1

Соединение	R	R'	Ln	X	Условия	Выход, %	Ссылка
1	H	H	Sm, Gd, Yb, Lu, Y	OAc	1	—	[63]
			Nd, Y				[64]
			Lu		2a	5	[71]
2		15-краун-5	Lu	OAc	1	—	[66]
			Yb			—	[65]
3			Sm, Ho, Lu	Cl	1	74–76	[67]
			Y, Er			32–34	[68]
4	H	NO <sub>2</sub>	Nd, Sm, Ho, Lu	Cl	1	66–74	[67]
			Y, Er			55–56	[68]
5	H	Br	Y, Er	Cl	1	29–31	[68]

<b>6</b>	Cl		Nd, Eu, Lu	OAc	<i>l</i>	53–83	[69]
<b>7</b>	H		Nd, Eu, Lu	OAc, HCO <sub>2</sub>	<i>l</i>	77–82	[70]
<b>8</b>	H		Nd, Eu, Lu	OAc, HCO <sub>2</sub>	<i>l</i>	70–84	[70]
<b>9</b>	H	Ph <sub>2</sub> CHC(O)NH	Nd, Eu, Lu	OAc, HCO <sub>2</sub>	<i>l</i>	70–80	[70]
<b>10</b>	H	цикло-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Lu	OAc	<i>2b</i>	<25	[72]
<b>11</b>		–OCMe <sub>2</sub> O–	Sm, Eu, Tb, Dy, Yb, Lu	OAc	<i>2b</i>	22–75	[73]

\* Прочерк означает, что выход не указан.

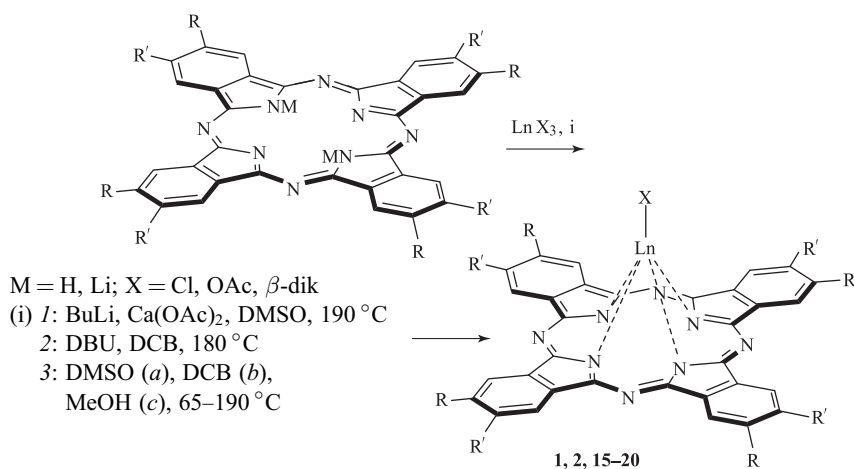


Схема 3

Более совершенные методы синтеза монофталоцианинов основаны на взаимодействии свободного макроциклического лиганда (или его дианиона) с неорганическими и органическими солями лантанидов (схема 3).

В этих реакциях для достижения высоких значений выхода монофталоцианинов принципиальным моментом является генерирование дианиона *in situ*. Так, реакция хлоридов или ацетатов РЗЭ с дианионами, полученными действием бутиллития на соответствующие лиганды, в течение 1–5 мин (схема 3, условия 1) приводит к однопалубным [78–80] комплексам **1**, **15** и **16** с выходом более 90 % (табл. 2). При использовании в качестве основания ДБУ или 1,10-фенантролина получены тетракраунзамещенные (**2**) [81, 82], октаалкилзамещенные (**17**, **18**) [83] и октафенилзамещенные (**19**) [84] монофталоцианины с выходом, как правило, превышающим 90 % (схема 3, условия 2). Проведение реакции с  $\beta$ -дикетонатами РЗЭ, содержащими заместители различной природы (ис. 1), в среде ДМСО позволяет исключить добавки сильных оснований (схема 3, условия 3a). Этим способом получен ряд незамещенных [85] комплексов **1** с выходом продуктов до 86 % (табл. 2). Авторам [86] удалось провести аналогичную реакцию, используя ДХБ вместо ДМСО (схема 3, условия 3b), выход синтезированных таким способом фталоцианинов эрбия **16** и **20** составил 59 и 61 % соответственно.

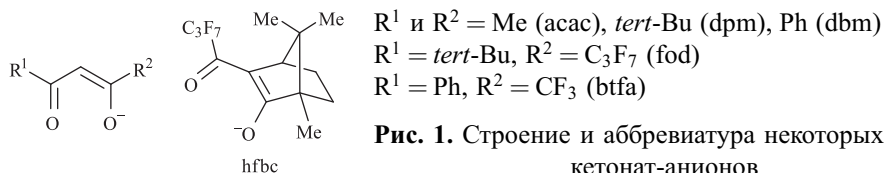
Рис. 1. Структура и аббревиатура некоторых  $\beta$ -дикетонат-анионов

Таблица 2

Выход монофталогаланинов РЗЭ при синтезе по схеме 3

Соединение	R	R'	M	Ln	X	Способ синтеза	Выход, %	Ссылка
1	H	H	H	Pr, Nd, Sm–Lu	Cl, OAc	1	> 90	[78, 80]
				Sm, Eu, Gd, Lu	fod, btfa, hfbc	3a	до 86	[85]
			Li	Eu–Yb, Y	dbm	3c	до 90	[87]
2	15-краун-5	H	H	Eu–Tm, Lu, Y	dpm, acac	3c	60–90	[88, 89]
				Lu Sm, Dy, Tm	OAc	2	> 93 > 95	[81] [82]
15	Me	Me	H	Pr, Nd, Sm–Lu	Cl, OAc	1	> 90	[79]
16	H	н-трет-Бу	H	Pr, Nd, Sm–Lu	Cl, OAc	1	> 90	[79]
				Er	acac	3b	59	[86]
17	Et	Et	H	Eu, Er Lu	OAc	2	89–96	[83]
18	н-Бу	н-Бу	H	Eu, Er, Lu	OAc	2	95–97	[83]
19	Ph	Ph	H	Eu, Er, Lu	OAc	2	60–94	[84]
20	H	н-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O	H	Er	acac	3b	61	[86]



Вторым вариантом реакции данного типа является взаимодействие фталоцианина щелочного металла, как правило — лития, с различными производными лантанидов (схема 3, условия 3с). В отличие от свободных лигандов, фталоцианин лития хорошо растворим в метаноле, тетрагидрофуране, ацетоне и других органических растворителях, что позволяет проводить реакции в гомогенных условиях при относительно низких температурах. Таким путем был получен ряд монофталоцианиновых комплексов **1** с дикетонатами [87–89] в качестве анионов X (табл. 2).

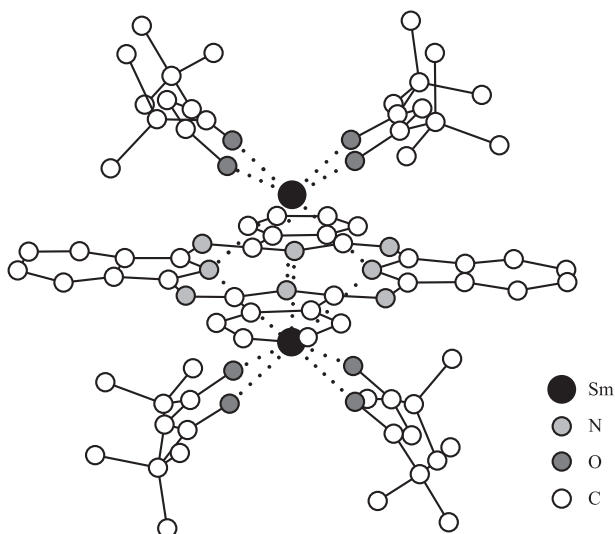
Важно отметить, что при использовании в качестве источника лантанида *трис*-(β-дикетонатов) РЗЭ общей формулы  $\text{Ln}(\beta\text{-Dik})_3$  принципиальным моментом является выбор растворителя. Так, если растворителем является метанол или ДМСО основными продуктами являются комплексы [85, 87, 88] состава  $^R\text{PcLn}(\beta\text{-Dik})(\text{Solv})_n$ . В некоторых частных случаях комплексы данного типа можно получить в среде ТГФ [88], а также при обработке водой литиевых солей [89] состава  $\text{Li}[\text{PcLn}(\text{асас})_2]$ . Комплексы типа  $\text{Li}[\text{PcLn}(\beta\text{-Dik})_2]$  и  $\text{H}[\text{PcLn}(\beta\text{-Dik})_2]$  являются основными продуктами реакции фталоцианина лития и *трис*-(β-дикетоната) лантанида в среде ацетона [87–90]. При этом некоторые из данных соединений были получены наряду с другими продуктами в среде ТГФ [88] или в качестве побочного продукта в среде ДМСО [85, 91]. Взаимодействие фталоцианина лития с  $\text{U}(\text{асас})_4$  и  $\text{Th}(\text{асас})_4$  в ТГФ приводит к комплексам [92] с общей формулой  $\text{PcM}(\text{асас})_2$  (M = U, Th) с выходом около 40 %. Авторы отмечают, что осуществить аналогичную реакцию, исходя из соответствующих тетрахлоридов, не удается.

При кипячении смеси фталоцианина лития с  $\text{Ln}(\text{dpm})_3$  в среде ТГФ с последующей многостадийной обработкой реакционной смеси получен [88, 93, 94] ряд комплексов **21** с общей формулой  $\text{PcLn}_2(\text{dpm})_4$ , представляющих уникальный тип биядерных монофталоцианиновых комплексов с дополнительными лигандами (рис. 2).

В работах [85, 91] показано, что если аксиальный β-дикетонат содержит электроноакцепторные группы (fod, hfbc, btfa; см. рис. 1), то в реакции свободного фталоцианина и *трис*-(β-дикетоната) лантанида в среде ДМСО или ТХБ в небольших количествах (до 6,5 %) образуются комплексы **22** состава  $\text{Pc}^-\text{Ln}(\beta\text{-Dik})_2$ , которые могут быть выделены хроматографически. Эти соединения по данным ЭПР обладают радикальной природой ( $\text{Pc}^\cdot$ ) и достаточно устойчивы при хранении на воздухе и в растворах [85].

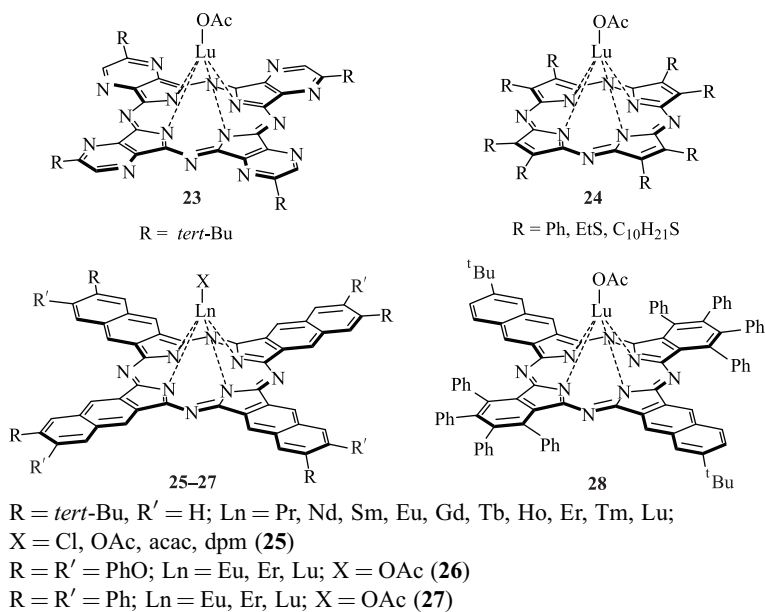
Путем взаимодействия соответствующих лигандов или их литиевых комплексов с хлоридами, ацетатами, ацетилацетонатами или дипивалоилметанатами лантанидов с выходом 50–80 % получены тетра(*трет*-бутил)пиразинопорфиразин [95] лютеция (**23**), октафенил-, октаэтилтио- и октадецилтиотетраазапорфирины [95, 96] лютеция (**24**), 1,2-нафталоцианин

**Рис. 2.** Кристаллическая структура биядерного фталоцианината самария **21** [94]



лютеция **13** [97, 98], тетра(*трет*-бутил)-2,3-нафталоцианины [99] (**25**), октафенокси- [100] и октафенилзамещенные [84] 2,3-нафталоцианины **26** и **27**, 1,2,3,4,19,20,21,22-октафенилдифтало-11(12),29(30)-ди(*трет*-бутил)ди-нафталотетраазапорфирин [101] лютеция **28** (рис. 3), а также ряд комплексов с *мезо*-замещенными порфиринами [102–105].

Реакции проводились в среде ДМФА [95], ДМСО [95, 96, 99, 101] или октанола [96]. Интересно отметить, что металлирование октаалкилтио-



**Рис. 3.** Однопалубные комплексы РЗЭ с различными тетрапиррольными лигандами

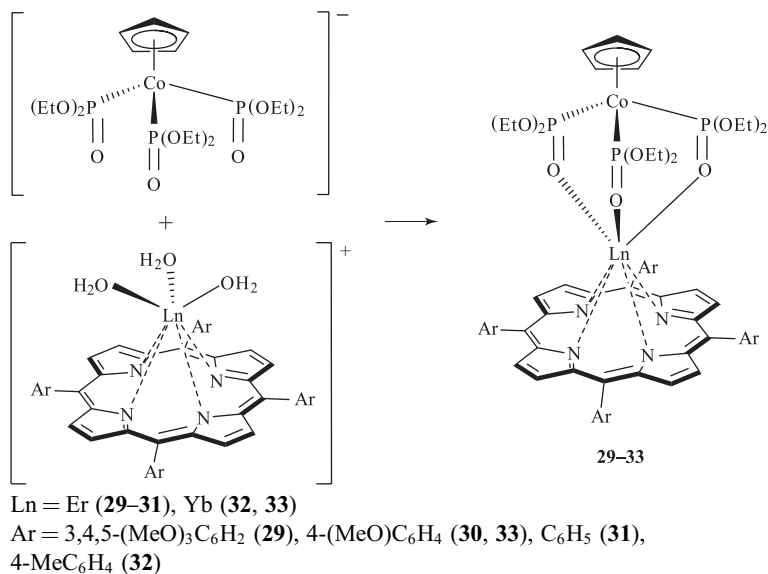


Схема 4

тетраазапорфиринового лиганда ацетатом лютеция в среде ДМСО приводит к комплексам **24** уже при комнатной температуре. Формирование монофталалоцианинов **26** и **27** протекает [84, 100] с выходом 77–87 % в условиях, аналогичных синтезу фталалоцианинов **17–19** по схеме 3 (условия 2). В ходе оптимизации условий реакции было установлено, что ни изменение соотношения реагентов, ни более длительное проведение реакции не приводят к образованию динафталалоцианинов в качестве побочных продуктов. Данный факт может быть связан с влиянием температурного фактора на координацию второго макрокольца в сфере иона РЗЭ [10, 106], что позволяет считать предложенный метод селективным для получения однопалубных нафталалоцианиновых комплексов.

Таким образом, металлизирование свободных лигандов или их дианионов производными РЗЭ представляет высокоэффективный селективный метод синтеза разнообразных однопалубных комплексов лантанидов с фталалоцианином и его аналогами, который отличается высокими значениями выхода и чистотой целевых продуктов.

### 1.2.3. Аксиальное замещение при ионе металла

Реакции аксиального замещения противоионов в комплексах РЗЭ с лигандами тетрапиррольного типа описаны для порфиринов [107–110], *N*-обращенных порфириновых производных [111], а также фталалоцианинов [112–118]. В ряду монофталалоцианинов, содержащих противоионы, данные реакции также известны для комплексов циркония, гафния [119,

120] и индия [121–123]. Наряду с широкими перспективами модификации состава металлокомплексов данные реакции имеют большое значение для повышения устойчивости этих соединений.

В случае монопорфиринов РЗЭ наиболее распространенным стабилизирующим анионом является тридентатный лиганд Клэи (Kläui) [107–110], также отмечено использование *tris*(1-пиразолил)боргидрида [108]. Реакции лигандного обмена протекают при комнатной температуре (схемы 4, 5) и завершаются с выходом продуктов от 30 до 96 %, причем наблюдается тенденция к увеличению значений выхода для элементов конца ряда РЗЭ.

Изучена возможность превращений с участием функционально замещенных *мезо*-арильных групп в порфириновом цикле однопалубных комплексов иттербия, содержащих лиганд Клэи в качестве противоиона [109].

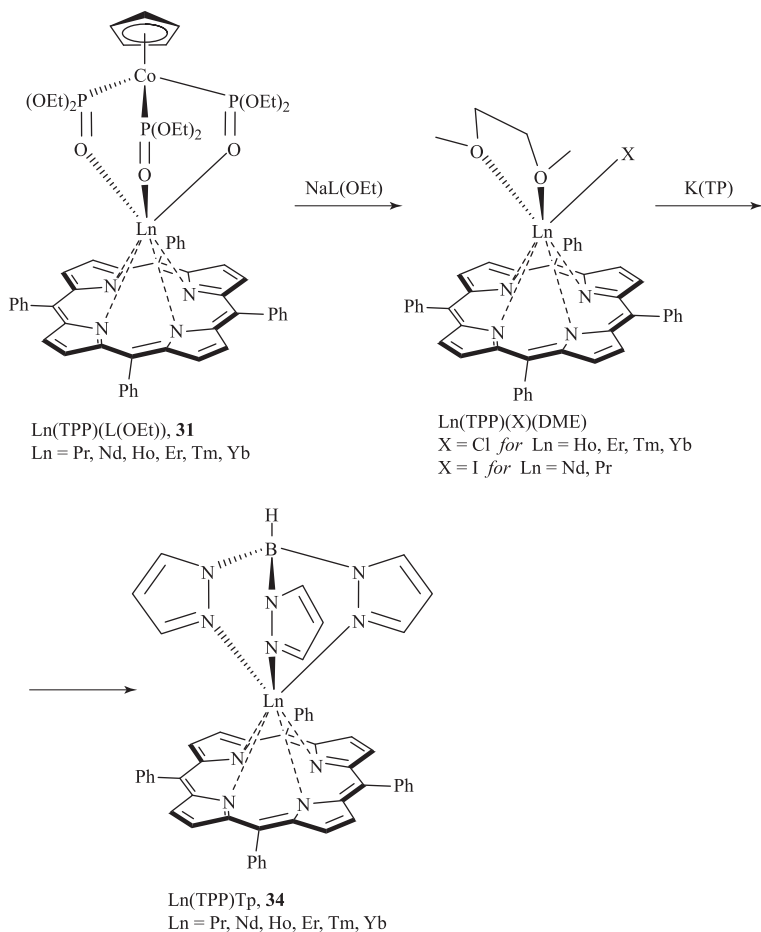


Схема 5

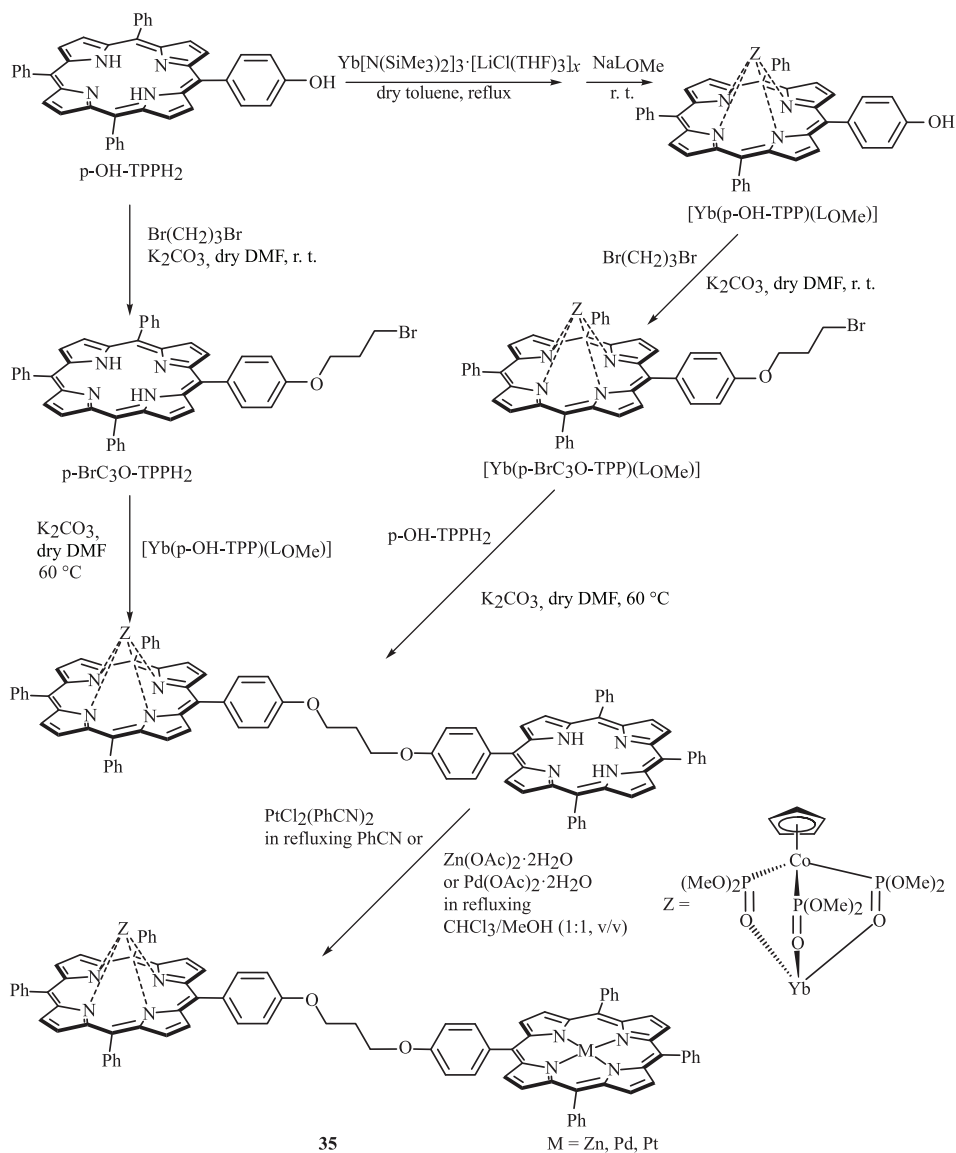


Схема 6

Модификация протекает с выходом продуктов 60–90 % на каждой стадии и завершается получением гетероядерных комплексов **35** (схема 6).

Авторами показано, что введение переходных металлов оказывает сенсбилизирующее действие на ион иттербия, приводя к улучшению люминесцентных свойств комплексов **35** в ближней ИК области. Основным недостатком предлагаемого подхода является низкий (5 %) выход исходного функционально замещенного порфиринового лиганда.

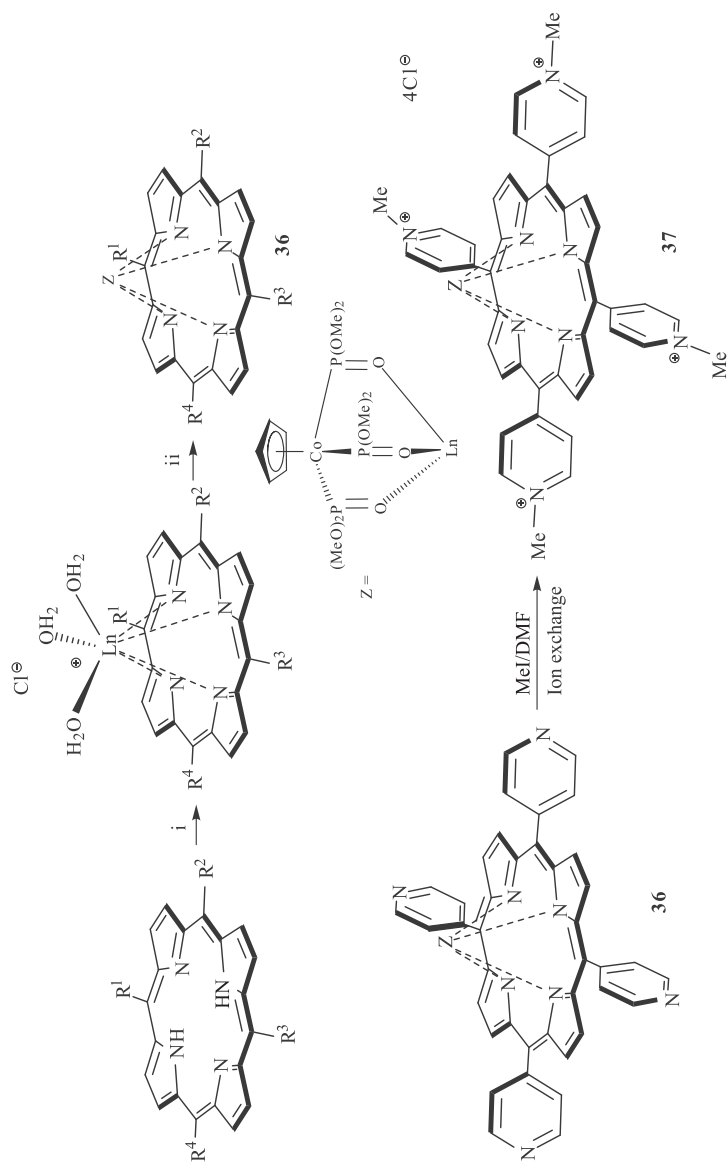


Схема 7

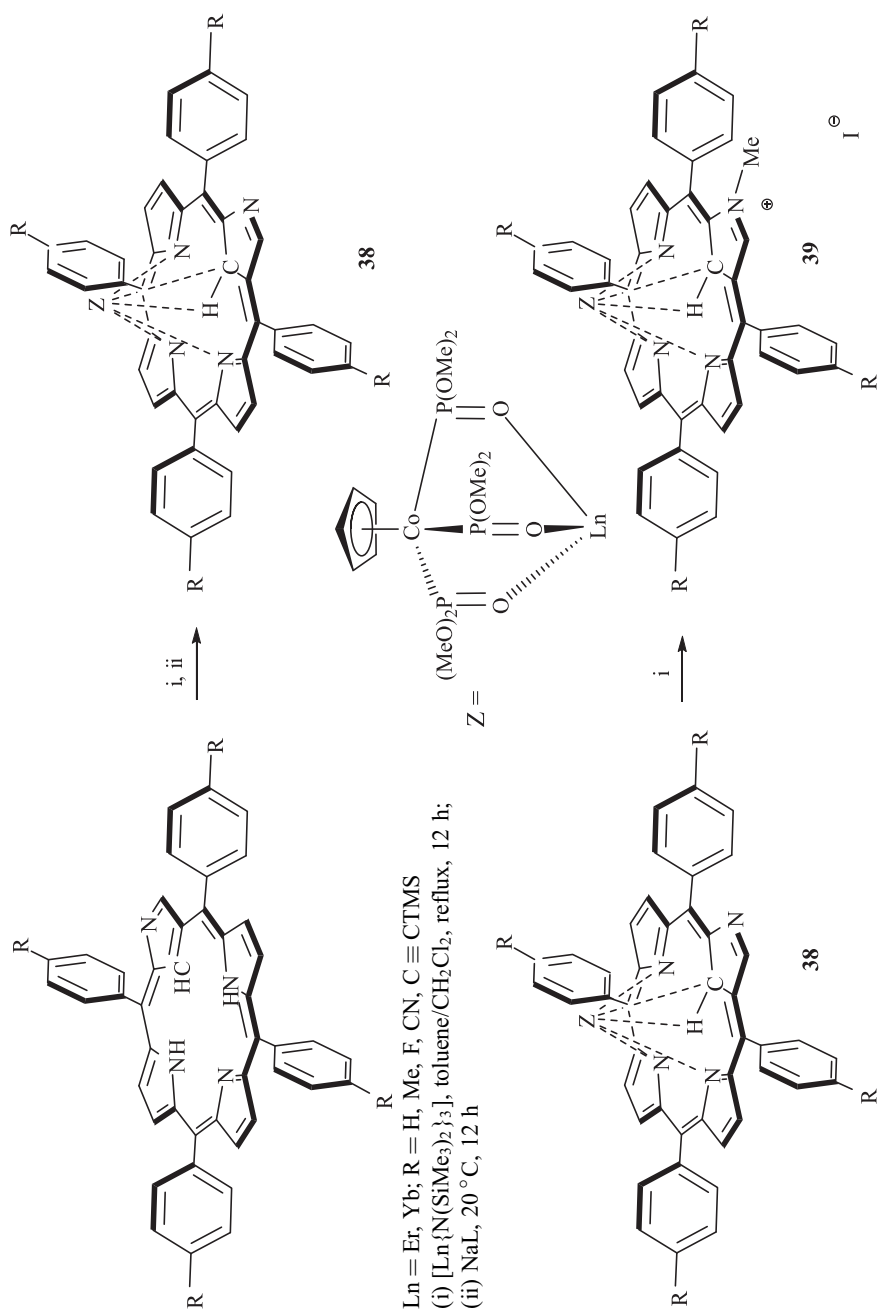


Схема 8

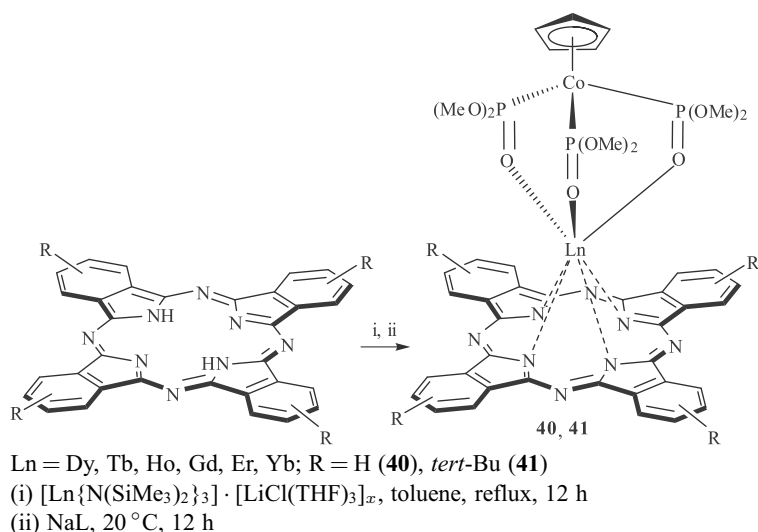
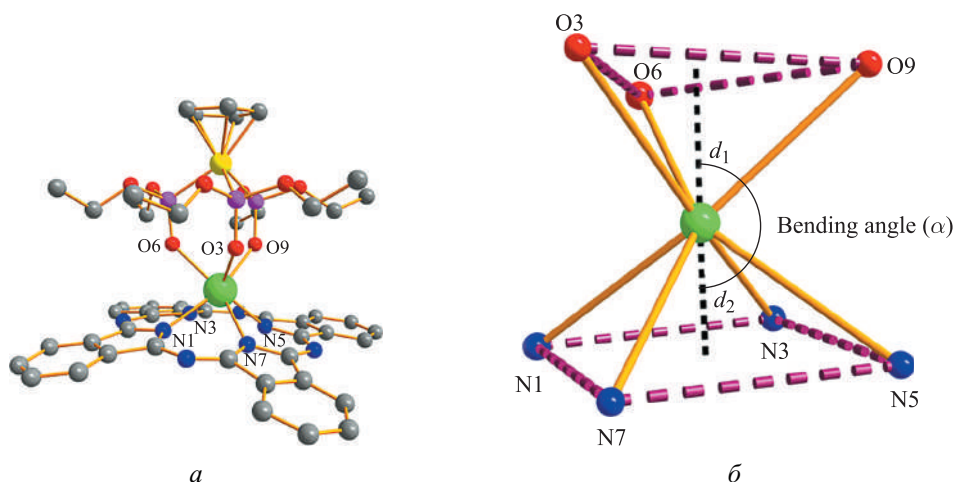


Схема 9



**Рис. 4.** Кристаллическая структура комплексов **40** (*a*) и локальная координационная геометрия ионов  $\text{Ln}^{3+}$  (Ln = Dy, Tb, Ho, Gd) (*b*) [113]

В работе [110] описано получение *n*-пиридилзамещенных комплексов **36** и их водорастворимых производных **37** (схема 7), для которых изучено связывание с молекулами ДНК.

Синтез аналогичных комплексов *N*-обращенных порфиринов **38** с выходом 40–78 % описан авторами [111]. Кроме того, с количественным выходом проведена кватернизация внешнего атома азота с образованием ряда водорастворимых производных **39** (схема 8).



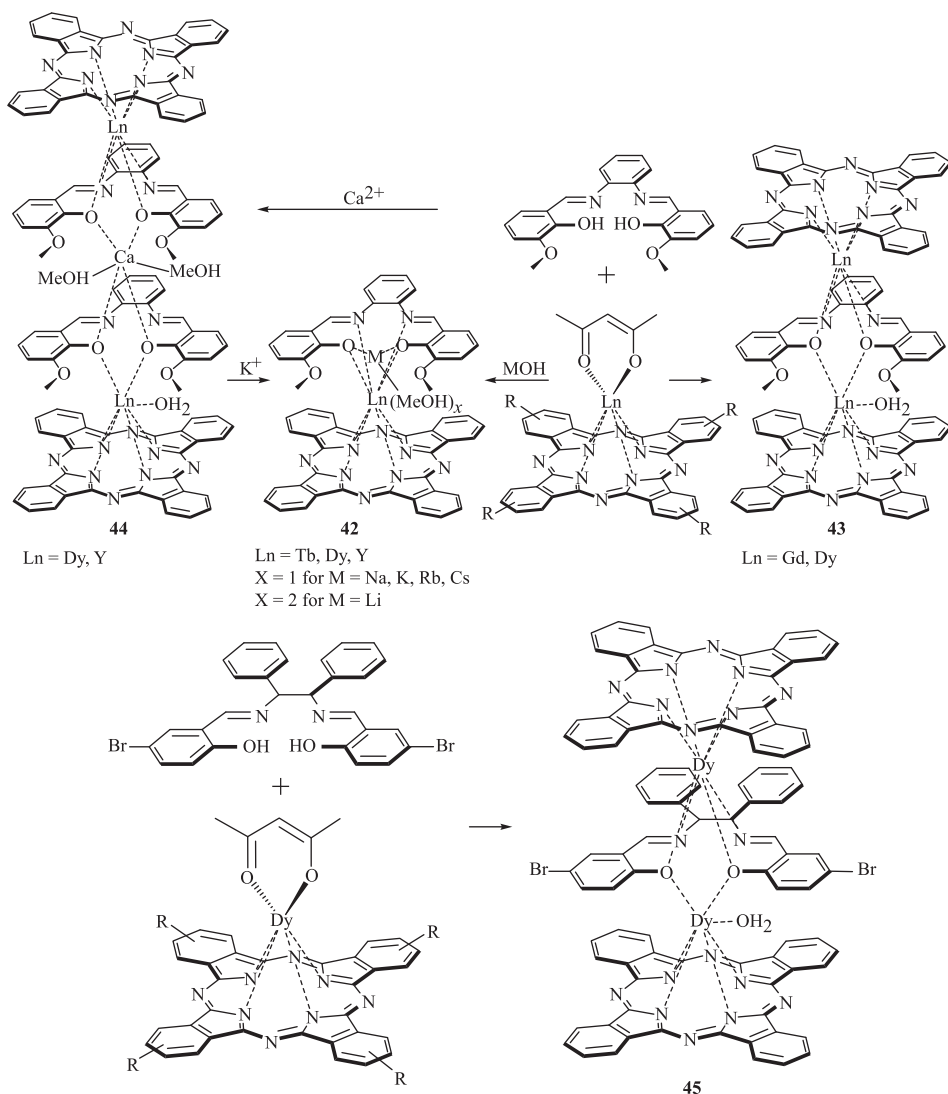


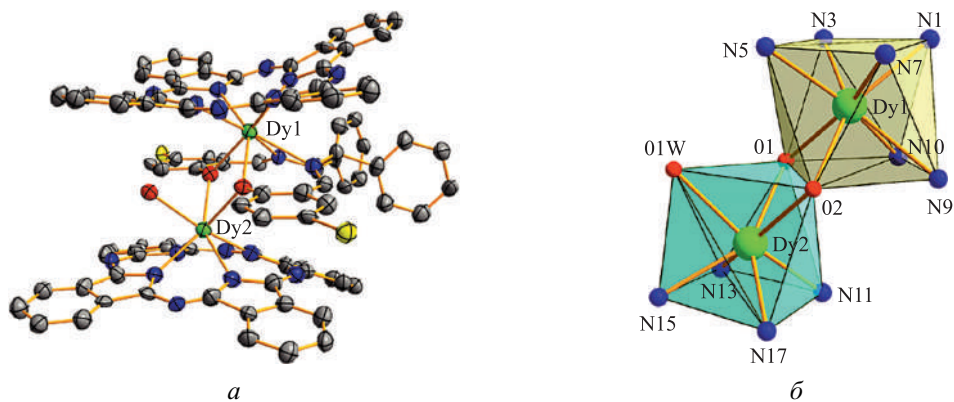
Схема 10

Возможность аксиального лигандного обмена с участием лиганда Клэи также показана на примере однопалубных фталоцианинов РЗЭ **40** и **41** [112, 113] (схема 9). Выход продуктов комплексов **40** (9–30 %) существенно уступает аналогичным значениям для комплексов **41** (63–66 %), что наиболее вероятно связано с низкой растворимостью незамещенного фталоцианинового лиганда.

В работе [113] также исследовано строение кристаллов комплексов **40** для ряда РЗЭ, и показана четкая корреляция магнитных свойств

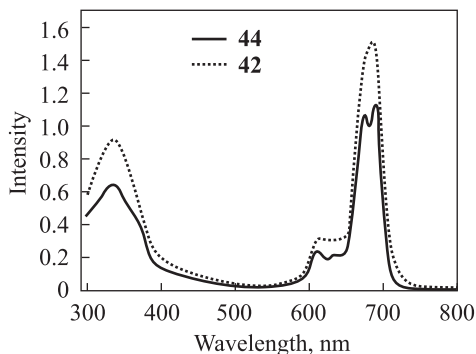
и структурных параметров (рис. 4). Авторами работ [114–117] описывается синтез смешаннолигандных комплексов **42–45** двух-, трех- и четырехпалубного строения, содержащих основания Шиффа в качестве противоионов (схема 10). Реакции, как правило, протекают при комнатной температуре, при этом, проведение синтеза при нагревании ( $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) в запаянной ампуле [116] позволяет увеличить выход целевых продуктов, которые затем выделяют в ходе медленной кристаллизации из растворов. Максимальный выход данных соединений достигает 40 %.

Полученные комплексы **42–45** обладают интересными структурными особенностями (рис. 5), а также спектральными и магнитными свойствами, являясь по сути монофталоцианинами, что, в частности, отражают их ЭСП (рис. 6).



**Рис. 5.** Кристаллическая структура комплекса **45** (а) и локальная координационная геометрия ионов  $\text{Dy}^{3+}$  (б) [116]

**Рис. 6.** ЭСП моноядерного (**42**) и би-ядерного (**44**) комплексов диспрозия в системе  $\text{CHCl}_3 \div \text{DMSO}$  (9 : 1) [114].



Реакцией фталоцианинов  $\text{PcLuOAc}$  и  $\text{PcMCl}_2$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ) с клатратными комплексами *N*-оксимов, содержащими ионы  $\text{Fe}^{2+}$ , в смеси метанола и хлористого метилена получены клатрохелатные комплексы  $\text{PcMClat}$ , где

$M = \text{Lu}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ;  $\text{Clat} =$  клатратный анион [118, 119]. Соединения  $\text{PcMCl}_2$  ( $M = \text{Zr}, \text{Hf}$ ) реагируют с  $\beta$ -дикетонами в толуоле с образованием комплексов  $\text{PcM}(\beta\text{-Dik})_2$  [120].

Взаимодействие монофталоцианина индия  $\text{PcInCl}$  с солями  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{X}^-$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{CN}, \text{HCOO}$ ) в среде хлористого метилена или ТГФ приводит к получению комплексов с общей формулой  $[\text{NBu}_4]^+[\text{PcInX}_2]^-$ . Реакция характеризуется мягкими условиями протекания и высокими значениями выхода целевых соединений [121]. При взаимодействии замещенных фталоцианинов  $^R\text{PcInCl}$  с реактивами Гриньяра  $\text{R}'\text{MgCl}$  ( $\text{R}' = \text{Me}, \text{Ph}, n\text{-FPh}, n\text{-CF}_3\text{Ph}, m\text{-CF}_3\text{Ph}, \text{F}_5\text{Ph}$ ) в среде эфира или ТГФ с выходом продуктов 12–70 % образуются фталоцианиновые комплексы с общей формулой  $^R\text{PcInR}'$  [122, 123].

### 1.3. Синтетические подходы к гомолептическим двухпалубным комплексам

Наиболее широко изученными представителями комплексов сэндвичевого строения являются дифталоцианины, первые представители которых были получены еще в 1965 г. русскими учеными [1]. Основные методы синтеза дифталоцианинов целесообразно разделить на три группы в зависимости от типов исходных соединений. Для получения гомолептических двухпалубных комплексов наиболее часто используется темплатный метод, а также металлизирование свободного лиганда или его дианинона.

#### 1.3.1. Темплатный синтез из фталогенов

Широкое применение данного метода для синтеза фталоцианинов прежде всего обусловлено его простотой (см. раздел 1.2.1). Однако в случае лантанидов и других металлов, способных образовывать с фталоцианинами комплексы с различным соотношением металл–лиганд, селективность темплатного синтеза зависит от многих факторов, наиболее значимыми из которых являются температура, время реакции, природа исходных солей РЗЭ и производных фталевой кислоты (в основном фталодинитрилов), а также их соотношение. Так, можно отметить тенденцию к повышению температуры и продолжительности синтеза, необходимых для получения сэндвичевых комплексов, по сравнению с их монофталоцианиновыми аналогами. Устойчивость дифталоцианинов возрастает при переходе от лантана к лютецию, однако введение объемных заместителей в периферические положения лигандов может приводить к нарушению этой закономерности.

Первые дифталоцианиновые комплексы лантанидов **46** (табл. 3) были получены и спектрально охарактеризованы Кириным и Москалевым [1, 2] нагреванием (280–290 °С) смеси *o*-фталодинитрила с ацетатами РЗЭ при мольном отношении 1 : (4–8) в течение 40–90 мин; выход дифталоцианинов составлял 10–15 % (схема 11, условия 1).

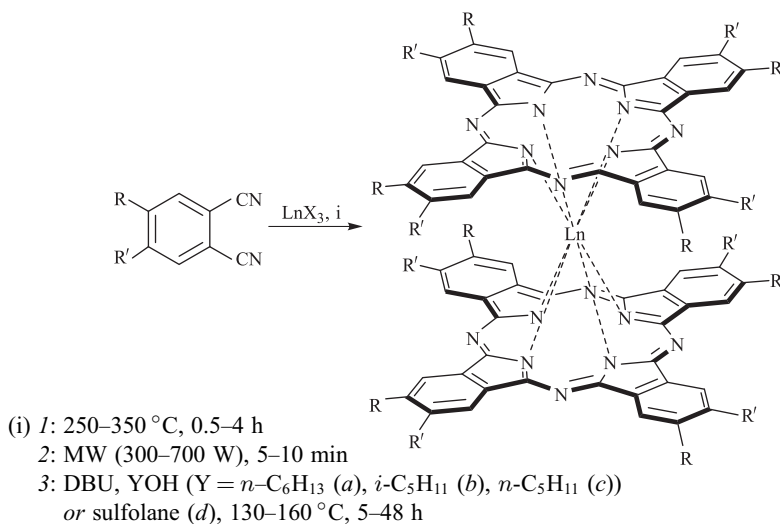


Схема 11

Этот метод впоследствии был использован и оптимизирован рядом других исследователей для получения незамещенных комплексов **46** [124–127], а также серии замещенных дифталоцианинов **47–57** [66, 75, 127–134]. Важно отметить, что наряду с дифталоцианинами **56**, синтез которых описан в работе [66] авторам также удалось выделить и спектрально охарактеризовать комплексы Gd, Yb и Lu с ковалентно связанными палубами [135], однако выход их не превышал 1 %. ЭСП данных комплексов характеризуются отсутствием *Q*-полосы, что объясняется нарушением ароматического сопряжения в макрокольцах при образовании ковалентных C–C связей между лигандами. Образование подобных структур также отмечалось в случае фталоцианиновых комплексов титана [136] и ниобия [137].

В работах [125, 126] приведен синтез дифталоцианинов **46** при 300–310 °С с последующей сублимацией полученных продуктов в вакууме, что позволило выделить целевые комплексы с выходом от 5 до 60 % в зависимости от природы РЗЭ. При этом отмечено уменьшение выхода дифталоцианинов РЗЭ при переходе от элементов конца ряда к элементам начала ряда лантанидов, а выход побочно образующихся свободных лигандов РсН<sub>2</sub> в этом ряду возрастает от 2 до 75 %. Проведение синтеза в запаянной ампуле при 290 °С, а также использование вместо сублимации

хроматографической очистки полученных комплексов на окиси алюминия позволило увеличить выходы дифталоцианинов **46** для начала ряда РЗЭ до 50–60 % [127]. Данная модификация темплатного метода была также успешно использована [127–131] для получения замещенных двухпалубных комплексов **47–51** (табл. 3). При этом на первой стадии синтеза отмечается формирование монофталоцианинов [127, 132, 138, 139], причем элементы начала ряда образуют дифталоцианины уже через 5–10 мин после нагрева реакционной массы, а элементы конца ряда — через 1–1,5 ч.

Проведение темплатного синтеза в присутствии щелочных добавок, в частности карбоната натрия, гидроксида или метилата калия, при 270–280 °С, в течение 15–25 мин приводит к образованию дифталоцианинов **46** в виде соответствующих солей  $M^+[Pc_2Ln]^-$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm-Lu, Y$ ;  $M = Na, K$ ) с выходом 36–41 % [140–143]. При обработке последних бромидами тетрабутиламмония или *трис*-додецилоктиламмония с количественным выходом образуются ионные соединения состава  $[NAlk_4]^+[Pc_2Ln]^-$ . Электрохимическое окисление данных анионных форм дифталоцианинов в среде хлористого метилена приводит к образованию нейтральных комплексов состава  $[Pc^2-LnPc^-] \cdot CH_2Cl_2$  с высокими значениями выхода. Образование радикальных форм из анионных отмечено также в работе [144] для растворов дифталоцианинов в смеси дихлорметана и ацетонитрила под воздействием УФ-излучения.

Введение РЗЭ в реакцию темплатного синтеза дифталоцианинов возможно не только в виде солей, но и в виде соответствующих металлов. Так, нагревание спрессованной смеси порошкообразного иттербия, фталонитрила и иода (мольное соотношение 1 : 8 : 2) в запаянной ампуле при 200 °С в течение 6 ч приводит к образованию дифталоцианина иттербия **46** состава  $[Pc_2Yb]I_2$  в виде темно-фиолетовых кристаллов [145]. Аналогичные комплексы выделены также в случае циркония (IV) и индия (III) при использовании описанных выше условий, однако индий вводился в реакцию в виде сплава с таллием [146]. Синтез дифталоцианинов циркония (IV) и гафния (IV) осуществляли традиционным методом — сплавлением незамещенного фталонитрила или 4-*трет*-бутилфтало-динитрила с хлоридами этих металлов при 310–315 °С в течение 4–5 ч с выходом 60–70 % [147, 148].

Весьма интересным методом темплатного синтеза является способ 2 (схема 11, табл. 3), впервые использованный для получения дифталоцианиновых комплексов РЗЭ [149]. Его главное отличие от термического сплавления состоит в применении для инициирования комплексообразования энергии микроволнового облучения (СВЧ). Использование СВЧ позволяет сократить продолжительность реакции с нескольких часов до нескольких минут. Так, незамещенные комплексы  $Pc_2Ln$  (**46**) ( $Ln = Tb, Dy, Lu$ )

получены [149] облучением (650–700 Вт) смеси фталонитрила и соли соответствующего РЗЭ в течение 6–10 мин с выходом более 70 %. Авторы, однако, отмечают, что выход *трет*-бутилзамещенных аналогов **47** в данных условиях не превышает 10 %. Позднее [133] удалось получить *n*-бутилзамещенные комплексы **54** с более высокими значениями выхода (см. табл. 3). Оптимальными для их синтеза оказались более мягкие условия — мощность облучения 300–450 Вт и время реакции 5–8 мин, что свидетельствует о более высокой реакционной способности 4,5-дибутилфталонитрила по сравнению с 4-*трет*-бутилфталонитрилом в реакциях комплексообразования, иницируемых СВЧ.

Третий способ темплатного синтеза дифталоцианинов наиболее часто используется в последние годы для получения комплексов с заместителями различной природы и характеризуется относительно мягкими условиями проведения реакции. Он заключается в кипячении смеси соответствующего фталодинитрила и соли РЗЭ в присутствии ДБУ в среде протонного растворителя (в основном, пентанола или гексанола) в течение 5–48 ч (схема 11, условия 3). Очистка целевых продуктов, в основном, заключается в фильтровании реакционной массы от нерастворимых примесей и последующем хроматографировании фильтрата. Выход незамещенного [71] (**46**) и замещенных дифталоцианинов **47**, **54–75** (табл. 3) [25, 32, 50, 51, 72, 86, 133, 135, 150–173] варьируются в широких пределах (2–79 %), причем минимальные значения характерны для комплексов лютеция, а максимальные — для элементов середины ряда (Eu, Gd). В то же время, при увеличении объема периферийных заместителей в лигандах выход соответствующих дифталоцианинов закономерно уменьшается (табл. 3).

Темплатный метод также использован [100, 106, 174–177] для синтеза ряда замещенных динафталоцианиновых комплексов РЗЭ (схема 12).

Реакции в расплаве 5-бром-7-*трет*-бутилнафталонитрила [174] или 6,7-дифеноксинафталонитрила [100, 175, 176] приводят соответственно к динафталоцианинам **76** или **77** с выходом 41–55 % (схема 12, условия 1). При этом зафиксировать образование мононафталоцианинов в ходе реакции не удастся, что свидетельствует об их быстром превращении в целевые двухпалубные комплексы. Показано, что использование более высоких температур по сравнению с литературной методикой [178] позволяет получать целевые соединения с существенно более высокими выходами. Синтез динафталоцианинов **77** (Ln = Eu, Er) также был осуществлен впервые с использованием СВЧ излучения (схема 12, условия 2) аналогично комплексам **54** (схема 11). При этом было установлено, что оптимальные условия реализуются при мощности 700 Вт и времени реакции 5–7 мин. Выходы динафталоцианинов европия и эрбия **77**, полученных данным методом, составляют 39 и 33 % соответственно.

Таблица 3

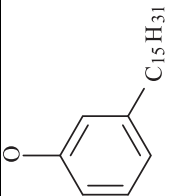
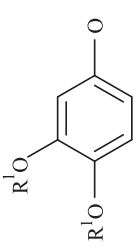
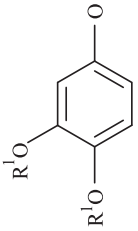
Выход дифгалоцианинов РЗЭ при темплатном синтезе по схеме 11

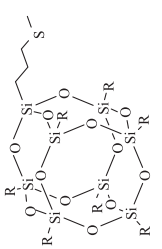
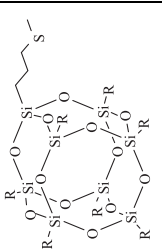
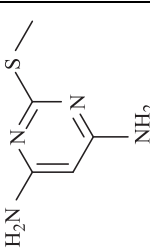
Соединение	R	R'	Ln	X	Способ синтеза	Выход, %	Ссылка
1	2	3	4	5	6	7	8
46	H	H	La, Pr, Nd, Sm–Lu	OAc	<i>I</i>	10–15	[1, 2, 124]
			Lu		3a	10	[71]
			Nd, Sm, Er, Lu		<i>I</i>	50–60	[127]
			Pr, Nd, Sm–Lu		<i>I</i>	5–60	[125, 126]
			Tb, Dy, Lu		2	> 70	[149]
47	H	<i>tert</i> -Bu	La, Pr, Nd, Sm, Gd, Er, Lu	OAc	<i>I</i>	60–80	[127, 128]
			Er, Gd, Lu	HCOO, Cl	<i>I</i>	70	[129]
			Ce	OBz	<i>I</i>	52	[130]
			Er	acac	3c, 12 ч	24	[86]
48	H	(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	Lu	OAc	<i>I</i>	—	[131]
49	H	Ph	Lu	HCOO	<i>I</i>	≤ 70	[129]
50	H	PhO	Lu	HCOO	<i>I</i>	70	[129]
51	Br	<i>tert</i> -Bu	Lu	HCOO	<i>I</i>	70	[129]
52	H	PrO	Lu	OAc	<i>I</i>	—	[75]
53	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub>	Lu	OAc	<i>I</i>	—	[75]
54	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> , <i>n</i> = 1	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> , <i>n</i> = 1	Tb, Lu	OAc	<i>I</i>	—	[132]

55	$n = 2$	$n = 2$	Eu, Dy, Lu	ОAc, асac	$3b$ , 15–20 ч	11–53	[133]
	$n = 4$	$n = 4$	Eu, Dy, Lu	ОAc, асac	$1$ , 2–8 ч	22–49	[133]
					$3b$ , 15–20 ч	6–46	
					$2$ , 5–8 мин	16–23	
	$n = 7$	$n = 7$	Eu, Gd Y	асac	$3c$ , 13 ч	68–72	[150] [151]
	$C_nH_{2n+1}O$ , $n = 1$	$C_nH_{2n+1}O$ , $n = 1$	Lu	ОAc	$1$	—	[132]
	$n = 3$	$n = 3$	Sm, Tm, Lu	HCOO, ОAc	$3c$ , 8 ч	61–66	[152]
	$n = 4$	$n = 4$	Er	ОAc	$3a$ , 20 ч	—	[153]
	$n = 5$	$n = 5$	Eu, Gd Y	асac	$3c$ , 8 ч	75–79	[150] [151]
	$n = 6$	$n = 6$	Er	ОAc	$3a$ , 20 ч	—	[153]
55	$n = 8$	$n = 8$	Er	ОAc	$3a$ , 20 ч	—	[153]
	$n = 9$	$n = 9$	La–Nd, Sm–Tm, Y	асac	$3c$ , 12 ч	9–63	[154]
			Er	ОAc	$3a$ , 20 ч	—	[153]
			Er	ОAc	$3a$ , 20 ч	24	[155]
	$n = 10$	$n = 10$	Lu	ОAc	$3a$ , 24 ч	20	[156]
	$n = 12$	$n = 12$	Lu	ОAc	$3a$ , 20 ч	20	[157]
			Nd, Eu, Er, Lu	ОAc	$3a$ , 20 ч	15–23	[155]
			Pr, Nd, Eu–Lu	ОAc	$3a$ , 20 ч	20–30	[153]

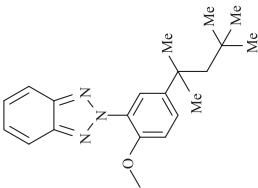
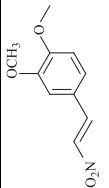
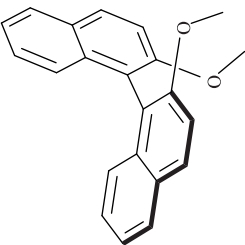


Продолжение табл. 3

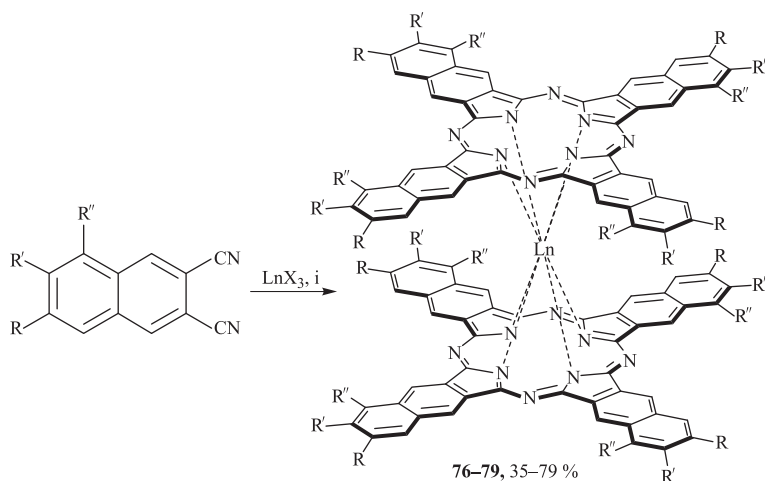
1	2	3	4	5	6	7	8
			Ce	асас	3с, 12 ч	22	[158]
	$n = 14$	$n = 14$	Er	OAc	3а, 20 ч	—	[153]
			Lu	OAc	3а, 24 ч	14	[156]
	$n = 16$	$n = 16$	Er	OAc	3а, 20 ч	—	[153]
			Lu	OAc	3а, 24 ч	11	[156]
	$n = 18$	$n = 18$	Er	OAc	3а, 20 ч	27	[155]
			Lu	OAc	3а, 24 ч	12	[156]
			Lu	OAc	3а, 20 ч	—	[159]
56	15-краун-5						
57	H		Pr, Nd, Eu-Lu	OAc	I, 1 ч	30-50	[134]
58	18-краун-6		Lu	OAc	3а, 20 ч	7	[160]
59	$\text{MeO}[(\text{CH}_2)_2\text{O}]_n$ ( $n = 1, 2, 3, 4$ )	$\text{MeO}[(\text{CH}_2)_2\text{O}]_n$ ( $n = 1, 2, 3, 4$ )	Lu	OAc	3а, 8-22 ч	6-12	[160, 161]
	$n = 2$	$n = 2$	Eu	асас	3с, 8 ч	31	[162]
60	 $\text{R}^1 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ , ( $n = 12, 13$ )	 $\text{R}^1 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ , ( $n = 12, 13$ )	Lu	OAc	3а, 8 ч	20	[163]
61	BnO	BnO	Nd, Sm, Dy, Lu	HCOO, OAc	3а, 8 ч	37-55	[164]

<b>62</b>	$C_nH_{2n+1}S$ ( $n=8, 10, 12, 14, 16, 18$ )	$C_nH_{2n+1}S$ ( $n=8, 10, 12, 14, 16, 18$ )	Eu, Tb, Lu	OAc	$3a, 22-44$ ч	26-44	[165]
	$n=6$	$n=6$	Sm, Gd, Dy	OAc	$3a, 48$ ч	29-36	[166]
			Lu		$3c, 48$ ч	12	[167]
			Lu	OAc	$3a, 20$ ч	8,1	[168]
<b>63</b>	H	$n-C_{12}H_{25}S$	Lu	OAc	$3b$	< 25	[72]
<b>64</b>	H	$\mu\text{мк}\text{л}\text{о}-C_3H_7$	Lu	OAc	$3b$		
<b>65</b>	H	$n-C_3H_{11}O$	Er	acac	$3c, 12$ ч	30	[86]
<b>66</b>	PhO	PhO	Eu, Ho, Lu	acac	$3c, 8$ ч	36-43	[169]
<b>67</b>	PhS	PhS	Eu	acac	$3c, 8$ ч	42	[169]
<b>68</b>	Me*	Me*	Dy, Er, Tm, Lu	HCOO, OAc	$3a$	66-72	[170]
<b>69</b>	CN	CN	Nd	OAc	$3d$	—	[171]
<b>70</b>			Gd, Lu	OAc	$3c^{**}, 20-30$ ч	2-17	[51]
<b>71</b>	H		Lu	OAc	$3a, 6$ ч	49	[50]

Окончание табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8
72	HO[(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> S]	HO[(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> S]	Eu, Yb, Lu	асас	<sup>3a</sup> , 8–10 ч	10–13	[32]
73	H		Lu	OAc	<sup>3a</sup> , 24 ч	27	[25]
74	H		Lu	OAc	<sup>3a</sup> , 24 ч	12	[172]
75			Y	асас	<sup>3c</sup> , 8 ч	30	[173]

\* Заместители находятся в положениях 1, 3, 8, 10, 15, 17, 22, 24 фталоцианинового лиганда; \*\* в качестве основания используется алколят лития.



$R = \text{tert-Bu}$ ,  $R' = \text{H}$ ,  $R'' = \text{Br}$ ;  $\text{Ln} = \text{Lu}$ ;  $\text{X} = \text{OAc}$  (**76**)

$R = R' = \text{PhO}$ ,  $R'' = \text{H}$ ;  $\text{Ln} = \text{Eu, Er, Lu}$ ;  $\text{X} = \text{OAc}$  (**77**)

$R = \text{tert-Bu}$ ,  $R' = R'' = \text{H}$ ;  $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Er, Y}$ ;  
 $\text{X} = \text{acac}$  (**78**)

$R = R' = \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S}$ ,  $R'' = \text{H}$ ;  $\text{Ln} = \text{Eu}$ ;  $\text{X} = \text{acac}$  (**79**)

(i) 1: 280–310 °C, 2–4 h

2: MW (700 W), 5–7 min

3: DBU,  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ , 190 °C, > 18 h

### Схема 12

Синтез комплексов **78** и **79** осуществляли при кипячении смеси соответствующих нафталонитрилов и ацетилацетонатов РЗЭ в *n*-октаноле в присутствии ДБУ (схема 12, условия 3) со значениями выхода 35–79 %, которые постепенно снижаются при переходе от элементов начала ряда к элементам конца ряда РЗЭ [106, 177], что, по-видимому, связано с уменьшением влияния стерических факторов. Как отмечают авторы [106], растворитель и температура оказывают существенное влияние на протекание реакции, поскольку замена *n*-октанола на *n*-пентанол, *n*-гексанол, ТХБ или 1-ХН не приводит к получению целевых продуктов.

### 1.3.2. Металлирование свободного лиганда

Синтез двухпалубных фталоцианинов РЗЭ с использованием соответствующих свободных лигандов позволяет избежать многих побочных процессов, характерных для темплатных реакций, главным из которых является осмоление исходных фталогенов. Однако управление селективностью превращений в данном случае зачастую осложнено стерическими факторами, возникающими при комплексообразовании между первоначально образующимся монофталоцианином и вторым свободным лигандом. Поэтому получать дифталоцианины с высокими значениями выхода часто

не удастся, в особенности для элементов конца ряда, обладающих наименьшими ионными радиусами.

Описанные подходы к синтезу дифталоцианинов из соответствующих лигандов (или их литиевых производных) и ацетатов (или ацетилацетонатов) лантанидов представлены на схеме 13, а значения выхода приведены в табл. 4.

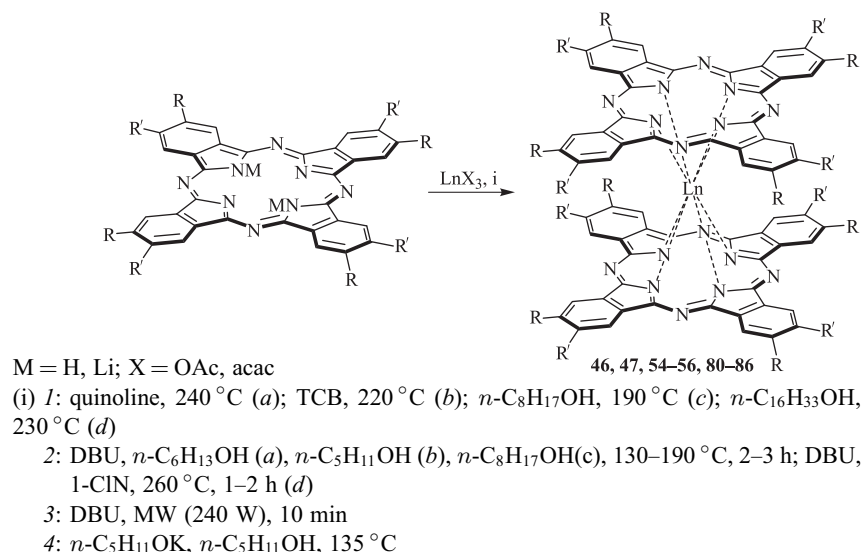


Схема 13

Реакции проводят в основной среде, либо используя фталоцианин щелочного металла (в основном, лития), либо вводя слабоосновный растворитель — хиолин или *n*-октанол. Таким методом в среде хиолина или ТХБ (схема 13, условия 1a,b) получен ряд незамещенных [150, 151, 179, 180] фталоцианинов **46** с выходом 9–33 %, а в работах [181, 182] описывается синтез алкоксизамещенных дифталоцианинов **55** и **80** с использованием в качестве растворителя *n*-октанола (схема 13, условия 1c). В то же время авторы [150] отмечают, что при попытке синтеза гексадека-*n*-гептил- и гексадека-*n*-пентоксизамещенных дифталоцианинов (**54** и **55**, соответственно) европия и гадолиния в условиях 1b целевые фталоцианины получить не удастся.

Для алкилзамещенных дифталоцианинов **54** ( $R = \text{Et}$ ,  $n\text{-Bu}$ ) разработаны синтетические методы [83], которые позволяют селективно и с высокими значениями выхода (см. табл. 4) получать комплексы РЗЭ как середины (схема 13, условия 2a), так и конца (схема 13, условия 1d) ряда. В первом случае формированию дифталоцианинов способствует добавка ДБУ, приводящая к депротонированию исходных лигандов, во втором случае

ключевую роль при активации комплексообразования играет термическое воздействие.

Проведение синтеза в спиртовой среде в присутствии ДБУ (схема 13, условия 2*b,c*) позволило авторам [183, 184] синтезировать двухпалубные комплексы на основе симметричного 1,4,8,11,15,18,22,25-октабутоксифталоцианина (**81**), а также тетразамещенного лиганда, содержащего в качестве заместителей хиральные фрагменты (D)- и (L)-ментола (**82**). Более того, в работе [183] на примере соединений **81** исследован каталитический эффект краун-эфиров в синтезе дифталоцианинов. Показано, что введение в реакцию эквимольных количеств данных соединений приводит к увеличению выхода двухпалубных сэндвичевых продуктов с 1–2 % до 24–38 %. Метод прямого взаимодействия также использован авторами [185] для получения комплексов **83**, содержащих акцепторные заместители, что позволило им исследовать процессы глубокого восстановления дифталоцианинов. Однако подробности синтеза **83** авторы не раскрывают, ссылаясь на то, что данный материал находится в процессе подготовки к публикации.

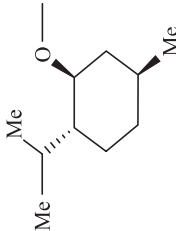
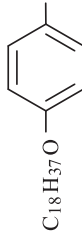
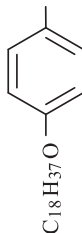
Развитие разработанной в группе Томиловой методологии направленного синтеза комплексов РЗЭ позволило получить ряд соединений одно-, двух- и трехпалубного строения на основе октафенилзамещенных фтало- и нафталоцианиновых лигандов [84]. Выход двухпалубных комплексов составляет 49–96 % [84] и существенно превосходит многие из литературных методик, что расширяет рамки применимости разработанных нами подходов.

В качестве основания некоторые исследователи [82, 186–192] использовали ДБУ (схема 13, условия 3, 2*a,d*). Так, авторы [186, 187] описывают синтез окта-*трет*-бутилзамещенных дифталоцианинов лантана, тербия и диспрозия **47** в среде ДБУ при использовании СВЧ мощностью 240 Вт (схема 13, условия 3) с выходом продуктов 61–63 % (табл. 4), однако приведенные ими спектральные данные, в частности ЭСП конечных соединений, указывают на то, что они являются монофталоцианинами. В работах [82, 188–191] описан синтез окта-15-краун-5-замещенных дифталоцианинов **56** для ряда лантанидов и иттрия при кипячении смеси соответствующего лиганда, соли РЗЭ и ДБУ (мольное отношение 1,5 : 1 : 2) в среде 1-ClN (схема 13, условия 2*d*) с выходом 15–45 %. Следует отметить, что структура синтезированного таким способом дифталоцианина иттербия подтверждена не только спектральными методами, но и с привлечением РСА [190]. Дальнейшая оптимизация условий синтеза, заключающаяся в изменении соотношения лиганд : соль РЗЭ : ДБУ до 1 : 1,5 : 10, позволила [191, 192] получить окта-15-краун-5-замещенный дифталоцианин лантана в виде смеси радикальной  $[(R_4Pc^{2-})La^{3+}(R_4Pc)]^0$  и анионной форм  $[La^{3+}(R_4Pc^{2-})_2]^-$  с общим выходом 70 % (табл. 4).

Таблица 4

Выход дифгалоцианинов РЗЭ при синтезе по схеме 13

Соединение	R	R'	M	Ln	X	Способ синтеза	Выход, %	Ссылка
46	H	H	H	Lu	OAc	<i>Ia</i> , 22 ч	9	[179]
			Li	La, Pr, Nd, Sm–Lu	асас	<i>Ib</i> , 4 ч	12–33	[180]
			Li	Eu, Gd	асас	<i>Ib</i> , 10 ч	32, 25	[150]
			Li	Y	асас	<i>Ib</i> , 10 ч	27	[151]
47	H	<i>трет</i> -Bu	H	La, Tb, Dy	OAc	3	61–63	[186, 187]
54	$n$ -C <sub><i>n</i></sub> H <sub>2<i>n</i>+1</sub> , <i>n</i> = 2, 4	$n$ -C <sub><i>n</i></sub> H <sub>2<i>n</i>+1</sub> , <i>n</i> = 2, 4	H	Eu	OAc	<i>2a</i>	87–95	[83]
				Er, Lu		<i>Id</i>	85–90	
55	$n$ = 8 12, 18	$n$ = 8, 12, 18	H	Lu	OAc	<i>4</i>	—	[193, 194]
	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	H	Yb, Lu	OAc	<i>Ic</i>	—	[181]
56	15-краун-5	15-краун-5	H	Gd, Yb, Y	OAc	<i>2d</i> , 2 ч	15–35	[188–191]
			H	La	OAc	<i>2d</i> , 1 ч	70	[191, 192]
			H	Sm, Dy, Tm	OAc	<i>2d</i> , 2 ч	40–45	[82]
80	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CHO <sup>(a)</sup>	H	H	Eu, Lu, Y	асас	<i>Ic</i> , 9 ч	21–49	[182]

<b>81</b>	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^{(c)}$	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^{(c)}$	H	Eu, Y	асас	$2c^{(d)}$ , 10 ч	24–38	[183]
<b>82</b>		H	H	Eu, Lu, Y	асас	2b, 8–12 ч	9–10	[184]
<b>83</b>	$n\text{-C}_3\text{F}_7$ ; F <sup>(c)</sup>	$n\text{-C}_3\text{F}_7$ ; F <sup>(c)</sup>	H	Tb, Lu	—	—	—	[185]
<b>84</b>	Ph	Ph	Li	Eu, Er, Lu	OAc	$I^{(b)}$ , 5–10 мин	49–96	[84]
<b>85</b>			H	Lu	OAc	4	—	[195]
<b>86</b>	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OCH}_2$ ( $n = 8, 12, 18$ )	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OCH}_2$ ( $n = 8, 12, 18$ )	H	Lu	OAc	4	$\leq 40$	[196, 197]

(a) Заместители находятся в положениях 1, 8, 15, 22 фталоцианинового лиганда;

(b) используется система растворителей  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH} \div \text{TSB}$  (1 : 1);(c) заместители находятся в положениях 1,4,8,11,15,18,22,25 фталоцианина; <sup>(d)</sup> катализ краун-эффирами.



В работах [193–197] описан ряд дифталоцианинов лутеция с объемными заместителями **54**, **85** и **86**, проявляющих мезогенные свойства. Данные соединения синтезированы с выходом до 40 % (схема 13, условия 4) с применением в качестве основания амилата калия, полученного *in situ* растворением металлического калия в амиловом спирте (табл. 4).

Оптимизация разработанных на примере симметричных дифталоцианинов **54** ( $R = Et, n-Bu$ ) [83] селективных методик позволила на основе функционально замещенных лигандов типа  $A_3B$  синтезировать [198] комплексы сэндвичевого строения **87** и **88** (схема 14), которые являются перспективными предшественниками более сложных соединений наноразмерного уровня.

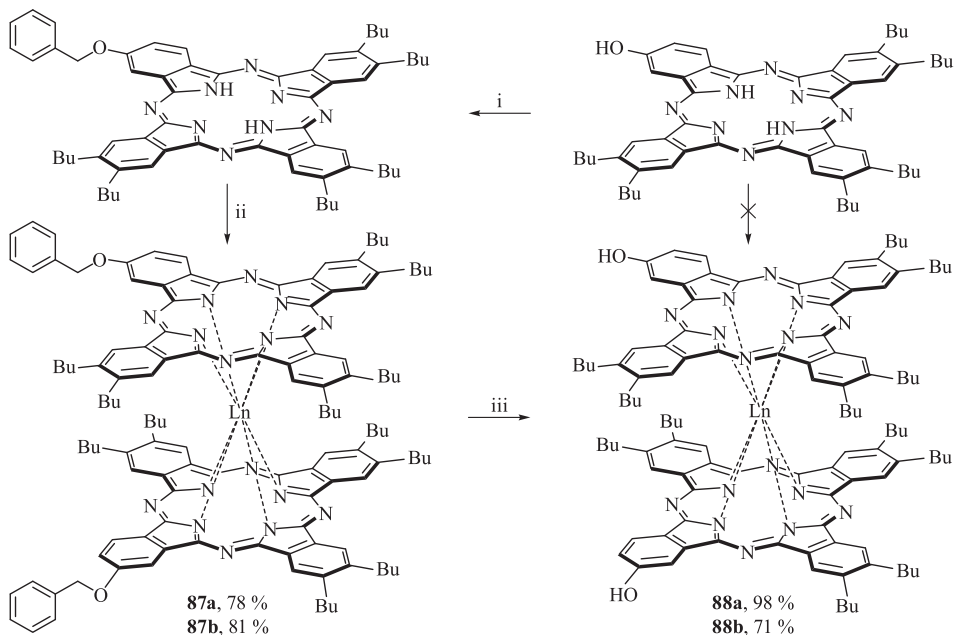
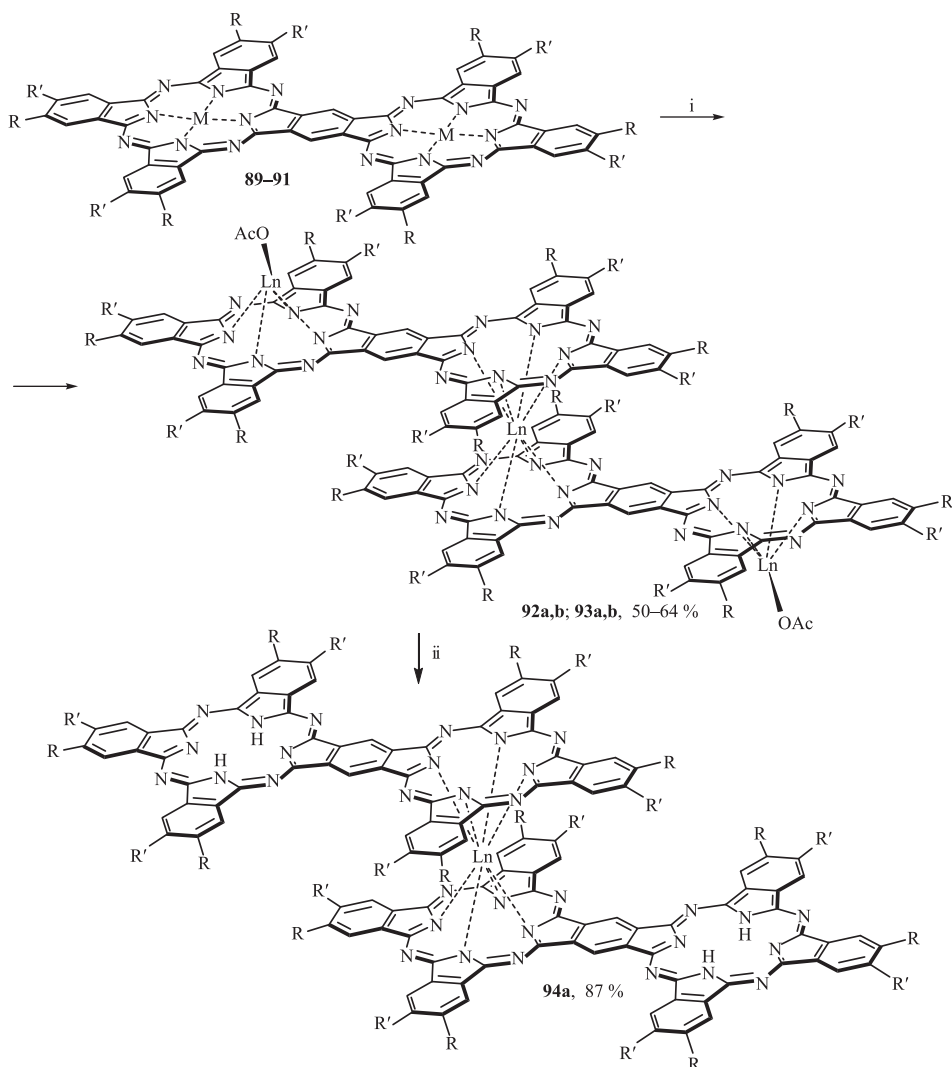


Схема 14

В работе [199] на основе фталоцианинов с жестким ароматическим спейсером **89–91** впервые описан синтез сэндвичевых комплексов **92–94** (схема 15), характеризующихся расширенной системой  $\pi$ -электронного сопряжения и получивших наименование *sandwich-planar*.

В результате переосаждения комплекса **92a** из серной кислоты был впервые получен дифталоцианин **94a**, содержащий в молекуле два фрагмента свободного лиганда — перспективный *билдинг*-блок.



R = *tert*-Bu, R' = H (**89**, **91**, **92**, **94**); R = R' = *n*-Bu (**90**, **93**); M = 2H (**89**, **90**), LuOAc (**91**)

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

(i) Ln(OAc)<sub>3</sub> · *n*H<sub>2</sub>O (for **89**, **90**), MeOLi, TCB-*n*-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>OH (50 : 1), 215 °C

(ii) 1. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 2. H<sub>2</sub>O (ice)

### Схема 15

Взаимодействие мооядерного фталоцианина цинка **95** типа *clamshell* с ацетилацетонатом лутетия в *n*-гексадеканоле в присутствии каталитических количеств метилата лития [200] привело к образованию с выходом 45 % триядерного тетрафталоцианина **96**, относящегося к типу *sandwich-clamshell* (схема 16).

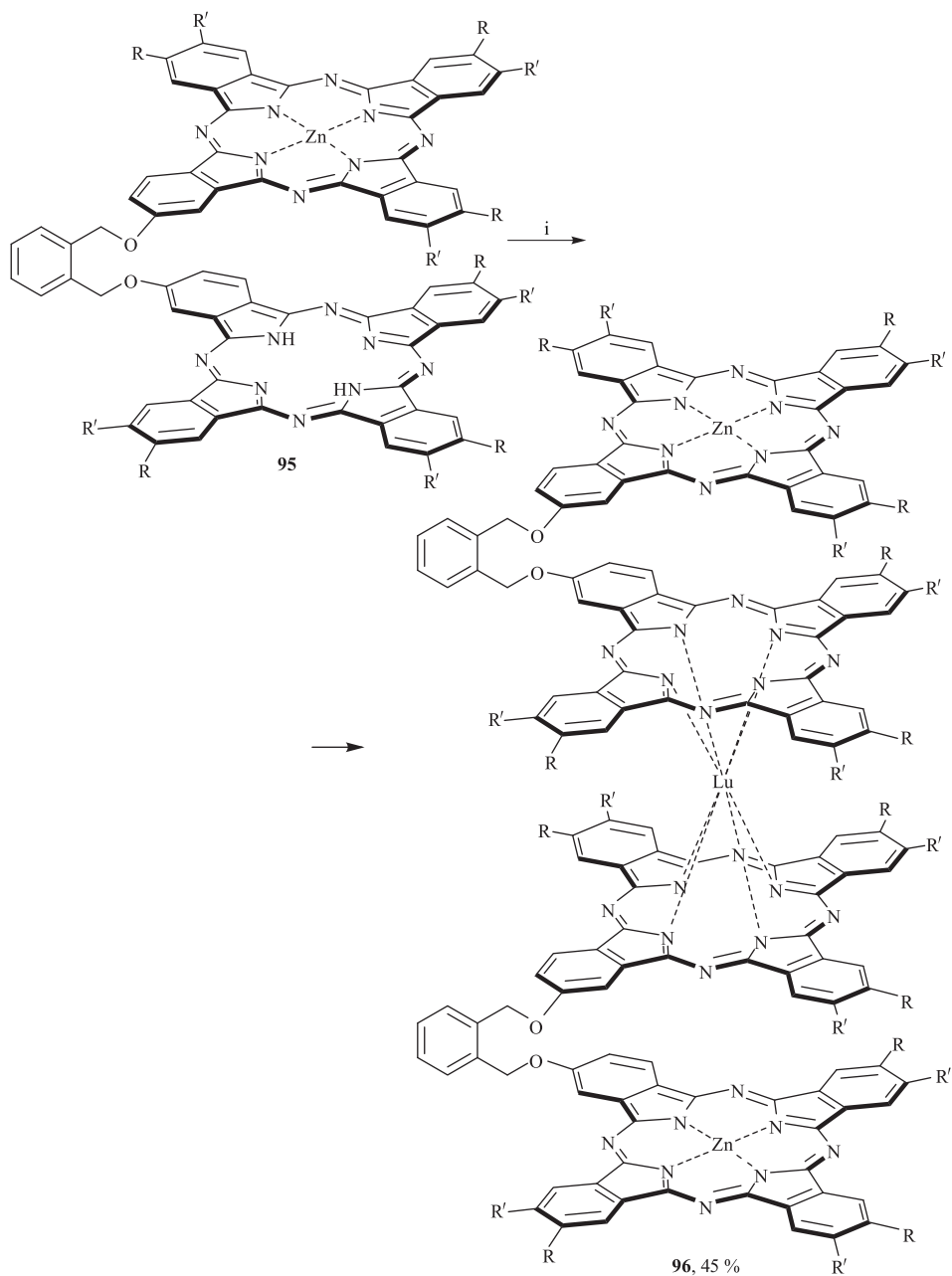
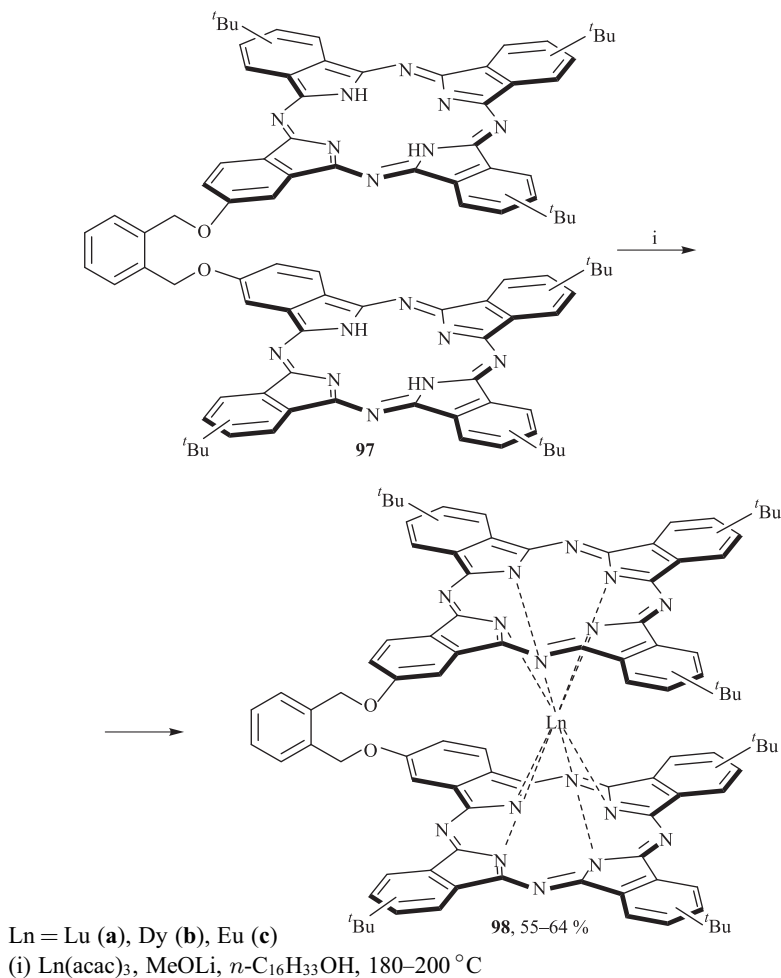


Схема 16

Реакция бис-лиганда типа *clamshell* **97** с солями РЗЭ позволила впервые получить [201] мостиковые дифталоцианины типа *sandwich-clamshell* **98**, образующиеся путем вхождения иона лантанида в полость исходного ли-

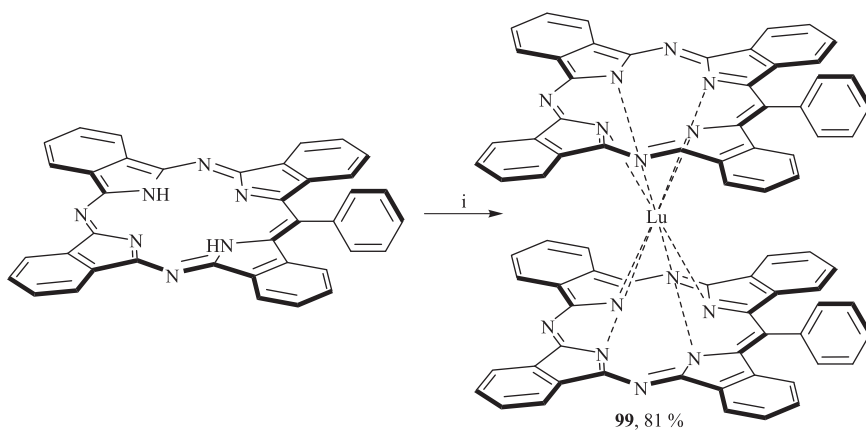
ганда (схема 17), которым было присвоено наименование *intracavity*-комплексы.



**Схема 17**

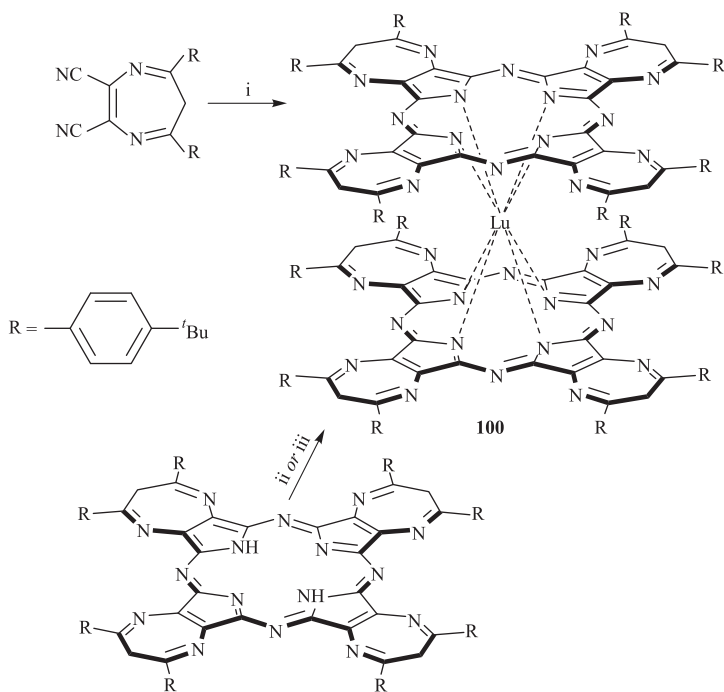
Оптимизация методов получения планарных тетрабензотриазпорфиринов [202–205] позволила авторам [206] осуществить синтез первого сэндвичевого комплекса **99** на их основе путем взаимодействия *мезо*-фенилзамещенного лиганда и ацетилацетоната лютеция (схема 18).

В работе [207] получен первый сэндвичевый комплекс **100** на основе диазепинаннелированного порфиразинового лиганда (схема 19). Главной особенностью этого лиганда является способность образовывать двухпалубный комплекс в условиях, разработанных для селективного синтеза монофталоцианинов РЗЭ [83] (см. схему 3, условия 2, на с. 14).



(i)  $\text{Lu}(\text{acac})_3$ ,  $\text{MeOLi}$ ,  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$ ,  $220^\circ\text{C}$ , 30 min

**Схема 18**

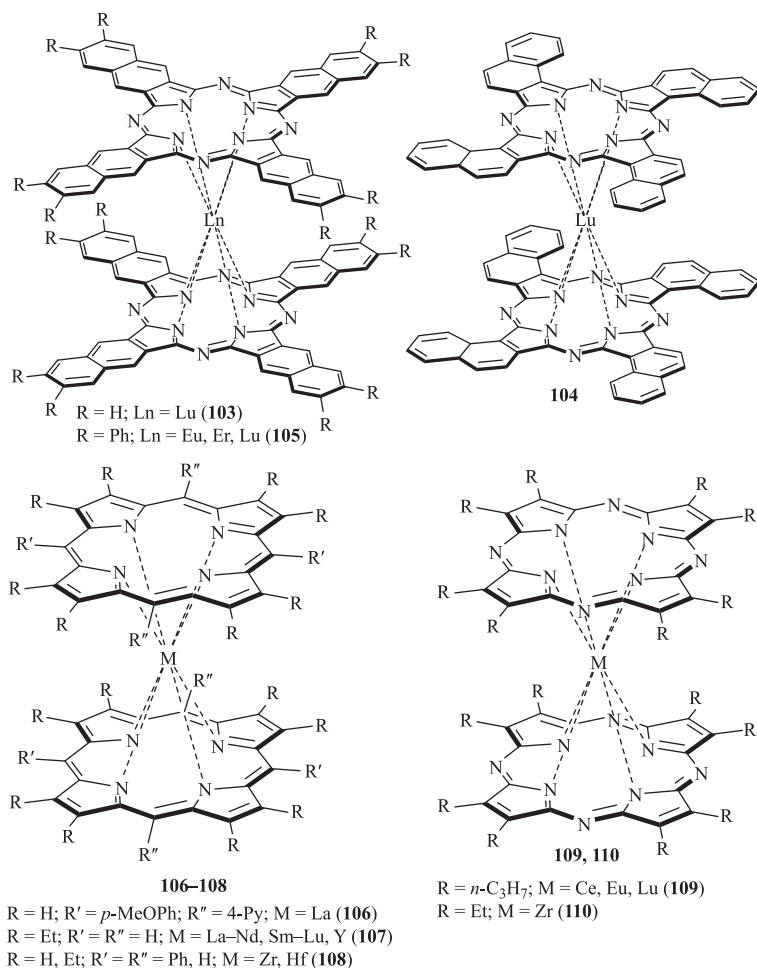


(i)  $\text{Lu}(\text{CHO})_3$ , DBU,  $i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ , reflux, 19 h (5 % yield)

(ii)  $\text{Lu}(\text{CHO})_3$ , DBU,  $o\text{-DCB}$ , reflux, 4.5 h (30 % yield)

(iii)  $\text{Lu}(\text{acac})_3$ , DBU,  $o\text{-DCB}$ , reflux, 3 h (85 % yield)

**Схема 19**



**Рис. 7.** Двухпалубные комплексы РЗЭ с нафталоцианинами и производными порфиринов

Исходя из свободных лигандов, синтез дифталоцианиновых комплексов осуществляется не только для РЗЭ, но и для некоторых других металлов. Так, в реакции незамещенного фталоцианина натрия с хлоридами урана (IV) или тория (IV) в 1-ХН в течение 12 ч сэндвичевые комплексы  $Pc_2M$  ( $M = U, Th$ ) (**101**) получают с выходом 7,8 и 6,2 % соответственно [208]. Выход же незамещенного и окта-*трет*-бутилзамещенного дифталоцианинов титана (IV)  $^R Pc_2Ti$  ( $R = H, трет\text{-}Bu$ ) (**102**) в результате взаимодействия соответствующих свободных лигандов с тетрахлоридом титана в кипящем ДМСО в течение 15–20 мин достигает 40 % [209].

Незамещенные комплексы лютеция с 2,3-нафталоцианином [210] (**103**) и 1,2-нафталоцианином [175] (**104**) (рис. 7) получали из соответствующих

литиевых солей и ацетата лютеция в хиолине или 1-ХН с выходом 47 и 60 % соответственно. При этом стоит обратить внимание на то, что каждый из макроциклов 1,2-нафталоцианина в комплексе **104** существует в виде четырех структурных изомеров (группы симметрии —  $C_{4h}$ ,  $D_4$ ,  $C_{2v}$ ,  $C_s$ ), и на рис. 7 приведен только один из возможных изомеров динафталоцианина с симметрией лигандов  $C_{4h}$ . В работе [76] комплексы типа **104** описаны также для неодима и европия, однако, условия синтеза и выходы конечных соединений не обсуждаются. Замещенные нафталоцианины **105** синтезированы [84] в условиях получения комплексов **84** (табл. 4) с выходом 55–63 % с применением разработанной в рамках данной работы методологии, что свидетельствует о ее универсальности.

Интересно отметить, что синтез двухпалубных комплексов РЗЭ и других металлов с порфиринами (**106–108**) и тетраазапорфиринами (**109**, **110**), примеры которых даны на рис. 7, проводят, исходя исключительно из соответствующих свободных лигандов.

Соединения **106** [211], **107** ( $M = \text{La–Nd}$ ,  $\text{Sm–Gd}$ ) [212, 213] и **109** ( $M = \text{Ce}$ ) [214] получали с выходом до 80 % кипячением в ТХБ свободных порфиринов и тетраазапорфиринов с ацетилацетонатами лантанидов в течение 20–48 ч. Цирконий и гафний вводились в данную реакцию в виде диэтиламидов  $M(\text{NEt}_2)_4$ , которые далее взаимодействовали с соответствующими лигандами в среде толуола, давая комплексы **108** и **110** с выходом 54–61 % [215, 216]. Синтез биспорфиразинов середины и конца ряда РЗЭ проводили в среде *n*-гексанола, получая соединения **109** ( $M = \text{Eu}$ ,  $\text{Lu}$ ) с выходом 36 и 44 % соответственно [214]. Биспорфириновые комплексы **107** ( $M = \text{Tb–Lu}$ ,  $\text{Y}$ ) синтезировали с выходом 60–80 % [213] с использованием так называемого *raise-by-one-story* метода, который описан в следующем разделе 1.3.3.

### 1.3.3. Аксиальное замещение при ионе металла

Данный метод заключается в прямом взаимодействии предварительно полученного однопалубного комплекса со свободным лигандом, которое приводит к соответствующим сэндвичевым производным. В литературе данный тип реакций известен как *raise-by-one-story* метод и используется в основном для синтеза гетеролептических и смешаннолигандных комплексов, описанных в следующих разделах. Известно несколько примеров использования этого метода синтеза гомолептических двухпалубных производных. Так, при реакции монофталоцианина олова(IV)  $\text{PcSnCl}_2$  с фталоцианином натрия в кипящем 1-ХН в течение 1,5 ч получен дифталоцианин  $\text{Pc}_2\text{Sn}$  [217]. При взаимодействии однопалубных комплексов РЗЭ состава  $(\text{TPyP})\text{Ln}(\text{acac})$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Gd}$ ;  $\text{TPyP}$  = дианион *мезо-*

тетрапиридилпорфирина) с соответствующими лигандами при кипячении в ТХБ в течение 24–72 ч с выходом 25–40 % синтезированы биспорфирины  $(\text{TRuP})_2\text{Ln}$  [218]. Данный метод также с успехом использован для получения комплексов **107** второй половины ряда РЗЭ и иттрия ( $\text{M} = \text{Tb-Lu}$ , Y) взаимодействием между однопалубными комплексами лантанидов и литиевой соли свободного порфирина с выходом 60–80 % [213].

## 1.4. Синтетические подходы к гомолептическим трехпалубным комплексам

### 1.4.1. Темплатный синтез из фталогенов

Первое предположение об образовании трехпалубных фталоцианинов РЗЭ было сделано в работах отечественных ученых [2, 219] в 1967 г. Сплавлением смеси фталонитрила и ацетатов лантанидов при 280–290 °С в течение 1 ч (схема 20) наряду с двухпалубными комплексами ими отмечено образование соединений, для которых на основании спектральных данных и результатов элементного анализа была предложена структура

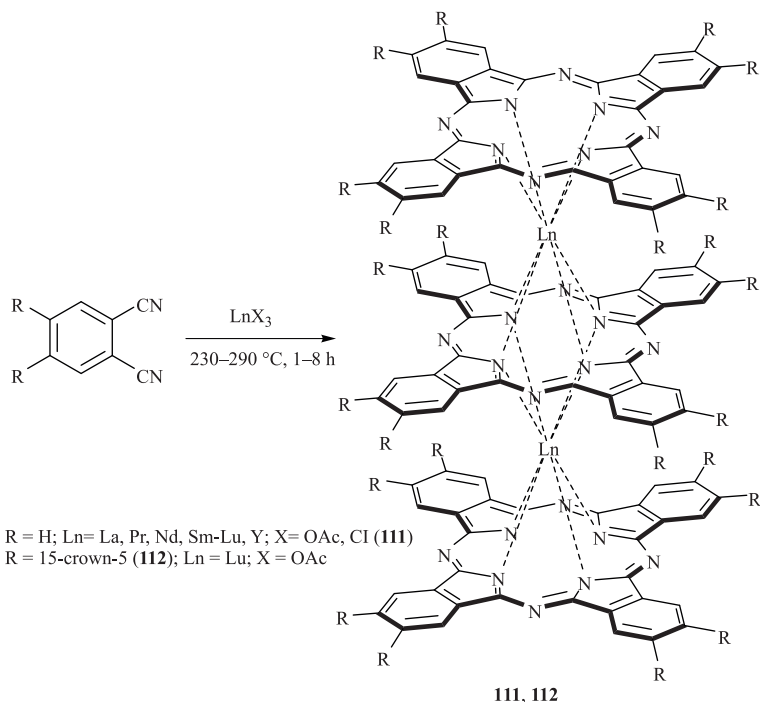


Схема 20



биядерных трифталоцианинов **111** состава  $\text{Pc}_3\text{Ln}_2$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Er}, \text{Lu}$ ). Позднее нагреванием соответствующих фталодинитрилов с ацетатами или хлоридами РЗЭ в интервале температур 230–290 °С синтезированы комплексы **111** для всего ряда лантанидов, включая иттрий [220–222], а также получен краунзамещенный [66] фталоцианин лютеция **112**. В то же время, строгое обоснование структуры трифталоцианинов долгое время оставалось предметом дискуссий. Лишь в 1999 г. было проведено рентгеноструктурное исследование [223] фталоцианина **112**, однозначно доказавшее его существование в виде биядерного трехпалубного комплекса (рис. 8).

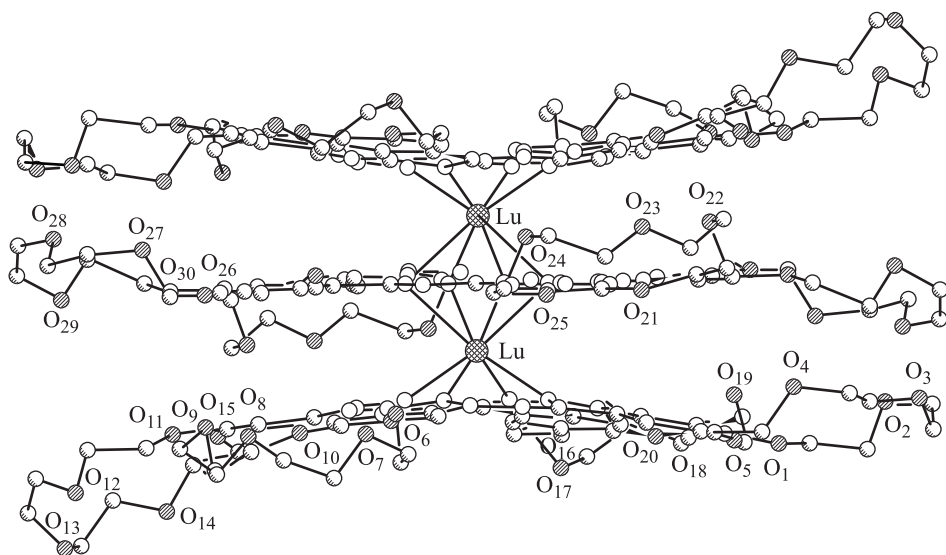


Рис. 8. Кристаллическая структура краунзамещенного трифталоцианина лютеция **112** [223]

Синтез трехпалубных комплексов темплатным методом описан также для индия и висмута. При нагревании смеси фталонитрила и порошкообразного сплава индия с оловом при 210 °С получен трехпалубный комплекс  $\text{Pc}_3\text{In}_2$  [224], а сплавление фталонитрила с селенидом висмута при мольном отношении 12 : 1 в вакуумированной ампуле при 220 °С в течение 24 ч привело к трифталоцианину  $\text{Pc}_3\text{Bi}_2$  [225]. Выход продуктов в обоих случаях не указан, однако приведены результаты РСА исследований, подтверждающие структуру полученных комплексов. Соединение висмута было также получено [226] другой группой исследователей нагреванием фталонитрила и ацетата висмута при 310 °С, что позволило сократить время реакции до 30 мин и выделить целевой фталоцианин  $\text{Pc}_3\text{Bi}_2$  с выходом 63 %.

### 1.4.2. Металлирование свободного лиганда

Краунзамещенные фталоцианины **112** ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Yb}$ ) были получены [188, 191] путем взаимодействия соответствующего лиганда с ацетатами РЗЭ в присутствии ДБУ (мольное соотношение 1,5 : 1 : 2) в растворе 1-ХН (схема 21, условия 1); значения выхода комплексов при этом оказались незначительными (10–15 %). Однако позднее авторы [227] модифицировали данную реакцию, проводя ее в отсутствие ДБУ и используя в качестве исходных соединений ацетилацетонаты РЗЭ вместо их ацетатов (мольное отношение лиганд : соль — 1 : 3), что позволило в более мягких условиях (схема 21, условия 2а) получать трифталоцианины **112** ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Tb}$ ) с выходом 62 и 68 % соответственно. Именно этим методом удалось синтезировать малоустойчивый трехпалубный комплекс лантана **112**, недоступный для получения другими способами [228].

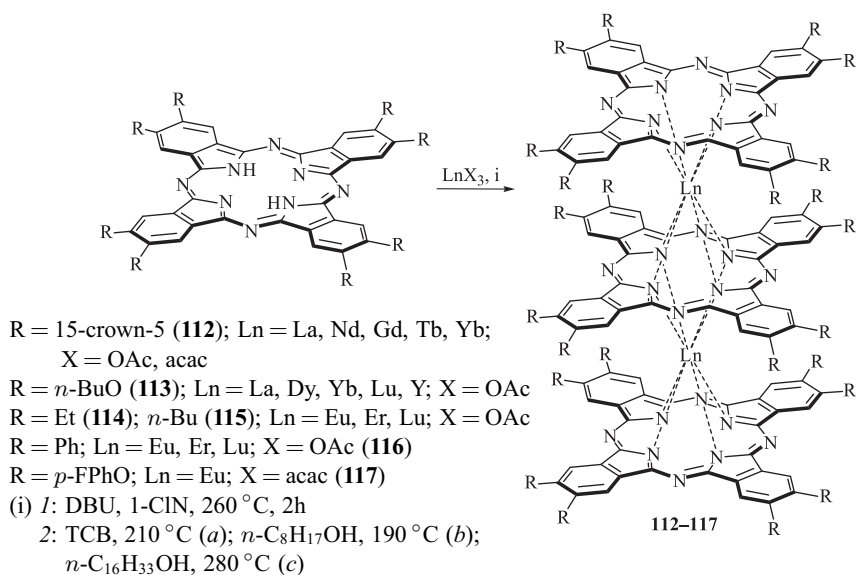


Схема 21

Синтез бутоксизамещенных комплексов **113** был осуществлен [229, 230] в среде *n*-октанола (схема 21, условия 2b) кипячением смеси свободного лиганда и ацетатов РЗЭ в мольном отношении 1 : 2,6 с выходом продуктов 76–83 %. Очистку от дифталоцианинов, побочно образующихся в данных реакциях, проводили путем колоночной хроматографии на силикагеле (элюент —  $\text{CHCl}_3$ ) [229] или основной окиси алюминия, используя в качестве элюента  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [230] или смесь  $\text{CHCl}_3\text{--CH}_3\text{OH}$  (97,5 : 2,5) [227]. Для более эффективного разделения продуктов авторы [229, 230] применили метод гель-фильтрации на полимерном носителе Bio-Beads S-X1 (элюент —  $\text{C}_6\text{H}_6$ ).

Описанный способ синтеза послужил основой при разработке селективных подходов к получению алкилзамещенных [83] трифталоцианинов **114** и **115** (схема 21). Так, реакция в *n*-октаноле в условиях **2b** при мольном отношении исходного лиганда и соли 1 : 1 и трехкратном сокращении количества растворителя приводила при использовании ацетата европия к образованию комплексов **114** и **115** с выходом 92 и 94 % соответственно. В случае лютеция и эрбия выход трехпалубных фталоцианинов снижается. При этом образуются значительные количества моно- и дифталоцианинов, что авторы [83] связывают с недостаточно жестким температурным режимом реакции (190 °С). Действительно, нагревание исходных соединений в *n*-гексадеканоле при 280 °С в течение 1 ч (схема 21, условия **2c**) приводит к образованию трифталоцианинов **114** и **115** для эрбия и лютеция с выходом 88–93 %. Особенности структуры трифталоцианинов **115** исследованы с привлечением РСА [231] и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии с использованием углеродной метки [232].

Арилзамещенные комплексы **116** [84] и **117** [233] синтезированы с выходом продуктов 67–80 % по данной методологии с использованием добавки ТСВ (см. условия получения **84**, табл. 4) или в чистом ТСВ (схема 21, условия **2a**) соответственно. Гексафталоцианины **118** получены [201] в качестве побочных продуктов с выходом 7–14 % в процессе синтеза двухпалубных *intracavity* комплексов **98** по схеме 17.

Переметаллированием литиевой соли 1,2-нафталоцианина ацетатом лютеция в 1-ХН (схема 22) с выходом 55–60 % получено соединение **119**, являющееся до настоящего времени единственным примером гомолептического трехпалубного комплекса РЗЭ с нафталоцианинами [97, 234]. При этом

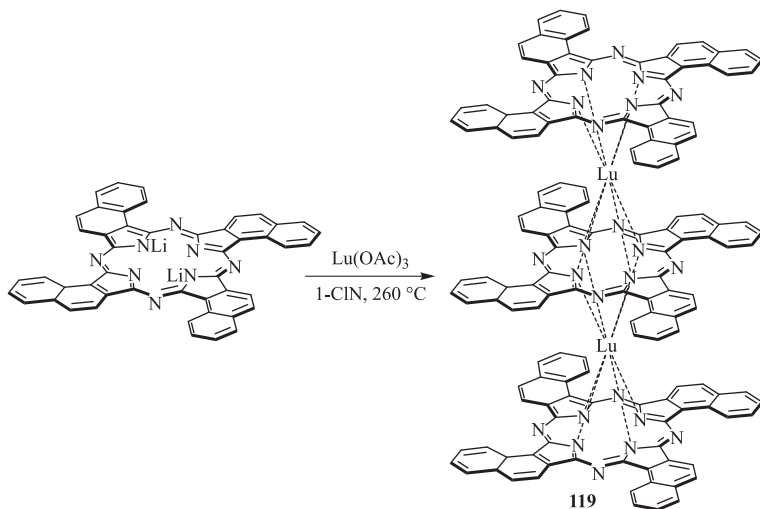


Схема 22

по аналогии с соответствующим динафталоцианином **104** (рис. 7 на с. 45) данный продукт был выделен в виде смеси структурных изомеров (см. раздел 1.3.2), один из которых приведен на схеме 22 (группа симметрии лигандов  $C_{4h}$ ).

В литературе также описаны трехпалубные комплексы РЗЭ, содержащие другие лиганды тетрапиррольного типа (рис. 9). Взаимодействием свободных октаэтил- или тетраметилтетраэтилпорфиразинов с ацетилацетонатами церия и европия в кипящем ТХБ в течение 18–20 ч с выходом до 12 % были получены соответствующие сэндвичевые продукты: **120** —  $(\text{OEP})_3\text{Ce}_2$  [212] и **121** —  $(\text{DAP})_3\text{Ln}_2$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Eu}$ ) [235]. Кроме того, образование сэндвичевого комплекса состава  $(^{\text{Pr}}\text{TAP})_3\text{Eu}_2$  (**122**) наблюдалось [214] в среде *n*-гексанола при взаимодействии октапропилпорфирина с иодидом европия (II) в течение 24 ч (выход 9 %). Разработанная в группе Л. Г. Томиловой методология синтеза трифталоцианинов РЗЭ позволила [236] в условиях, аналогичных получению **84** (табл. 4) впервые синтезировать трехпалубный комплекс лютеция **123** (рис. 9) на основе тетраиенопорфиразинового лиганда (выход 36 %).

### 1.4.3. Превращения на основе монофталоцианинатов

Интересный способ синтеза незамещенного трифталоцианина лютеция **111** предложен в работе [237]: нагреванием монофталоцианина  $\text{PcLu}(\text{OAc}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в вакууме (около 1 торр) при 400 °С в течение 4 ч был получен целевой продукт с выходом 40 % (схема 23).

Предположение об образовании трехпалубных комплексов **111** в результате вакуумной сублимации ( $10^{-6}$  торр) продуктов темплатной реакции фталонитрила с ацетатами лантанидов ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) при 300–420 °С было сделано в более ранней работе [221]. Однако следует отметить, что к тому времени структура трифталоцианинов еще не была однозначно доказана (см. раздел 1.4.2), что служило существенным препятствием правильной интерпретации многих экспериментальных фактов и затрудняло разработку направленного синтеза этих соединений.

Уникальный пример трехпалубного комплекса **124** был получен М. Куком (М. J. Cook) с соавторами [238] в результате медленной кристаллизации фталоцианина кадмия из смеси THF/MeOH (рис. 10).

Формирование структуры **124** подтверждено методом PCA. Тем не менее, полученный комплекс малоустойчив, о чем свидетельствует существенная фрагментация и слабый сигнал молекулярного иона в масс-спектре MALDI-TOF. Впоследствии Кук с соавторами опубликовали сообщение [239] о синтезе серии аналогов **124**, в том числе, содержащих заместители в периферийных (2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24) положениях, а также провели их исследования

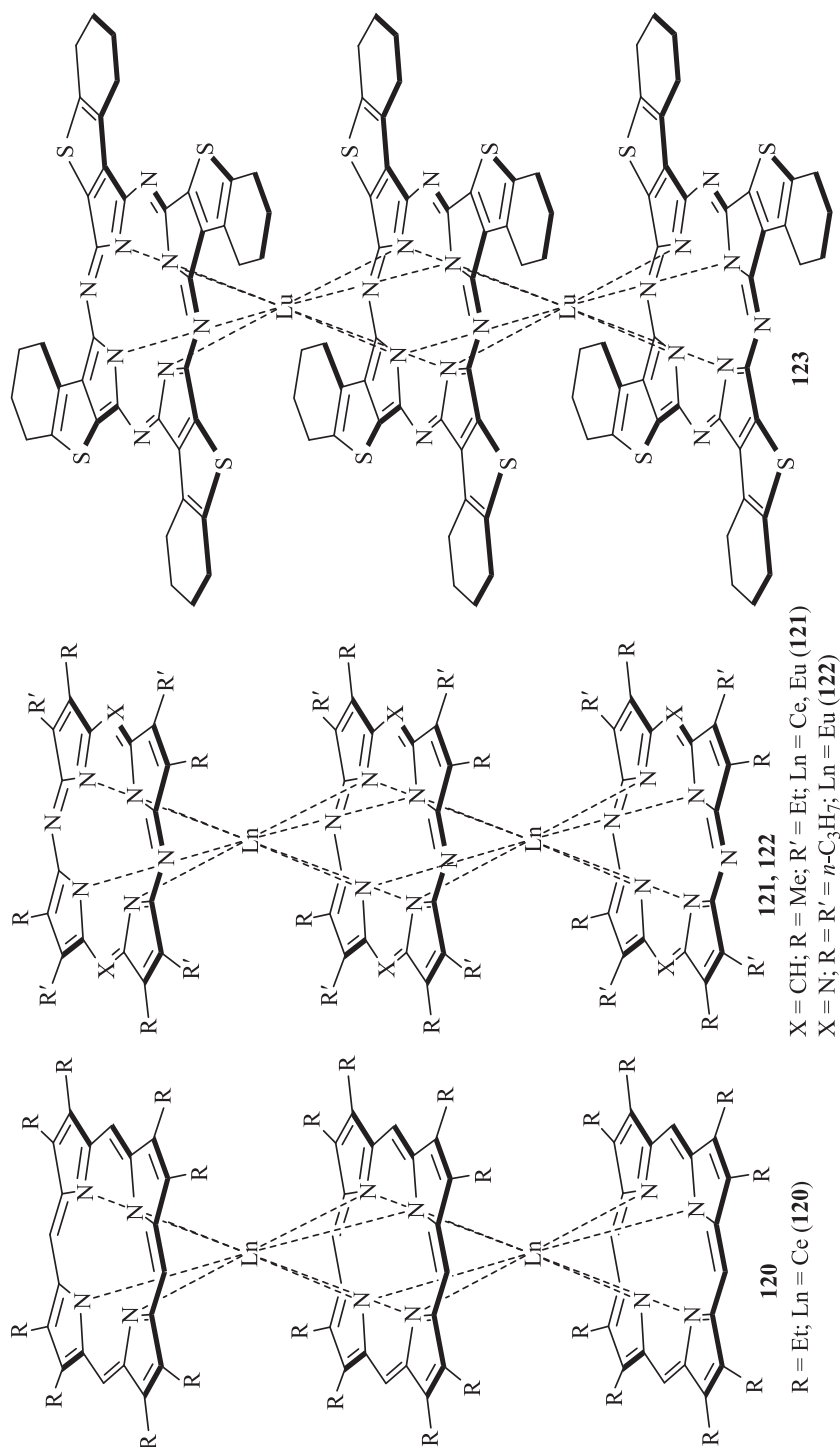


Рис. 9. Трехпалубные комплексы РЗЭ с лигандами тетрапиррольного типа

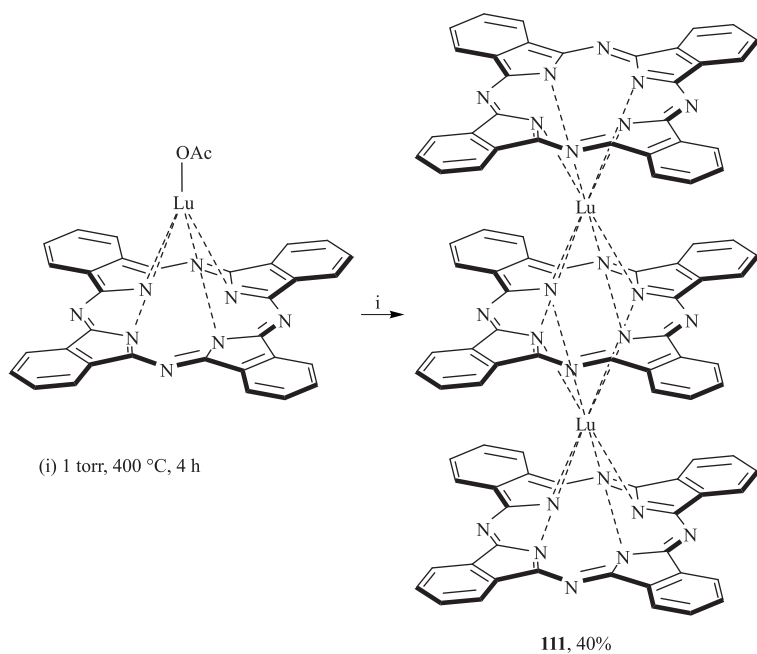


Схема 23

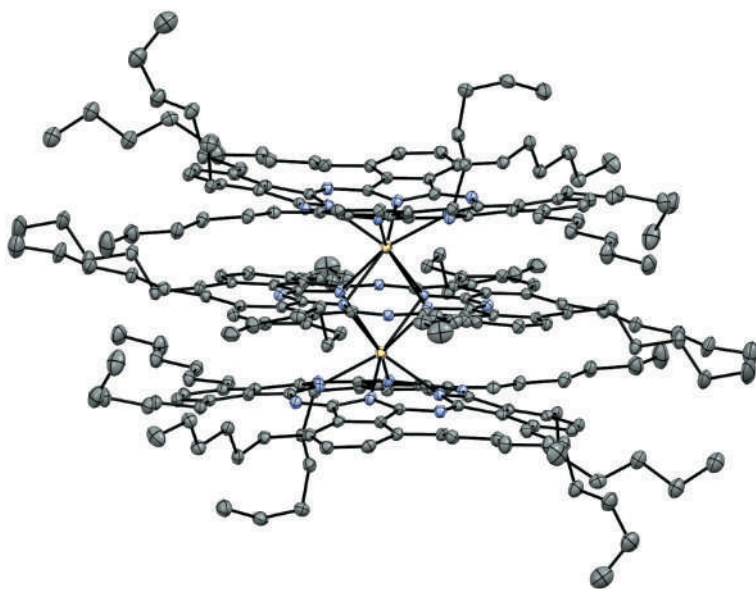


Рис. 10. Кристаллическая структура *n*-гексилзамещенного триф-  
талоцианина кадмия **124** [238]

методами электрохимии [240, 241] и ЭПР [240]. Была продемонстрирована радикальная природа данных соединений, а также склонность к обратимой диссоциации в растворах. Данные работы стимулировали интерес к синтезу гетероядерных комплексов РЗЭ–кадмия, содержащих четыре и более лигандов тетрапиррольного типа [15–23].

## 1.5. Синтетические подходы к гетеролептическим и смешаннолигандным двухпалубным комплексам

Среди двухпалубных комплексов РЗЭ, содержащих разные тетрапиррольные лиганды, к настоящему времени синтезировано пять типов соединений, три из которых относятся к гетеролептическим (комплексы состава *фталоцианин–фталоцианин*, *фталоцианин–нафталоцианин*, *порфирин–порфирин*) и два — к смешаннолигандным (комплексы состава *фталоцианин–порфирин*, *нафталоцианин–порфирин*).

Существующие подходы к синтезу гетеролептических и смешаннолигандных комплексов лантанидов с фталоцианинами можно разделить на четыре группы в зависимости от типов реагирующих соединений: 1) взаимодействие двух разных *о*-фталодинитрилов в присутствии солей лантанидов; 2) взаимодействие однопалубных комплексов РЗЭ с замещенными или незамещенными фталодинитрилами или их аналогами; 3) реакция двух различных фталоцианиновых лигандов или их щелочных производных с солями лантанидов; 4) взаимодействие однопалубных комплексов РЗЭ со свободными лигандами или их щелочными производными. При этом первые два метода следует относить к темплатному, а два последних — к прямому синтезу.

Данная часть главы обзора классифицирована по типам целевых комплексов. Используемые для получения каждого класса структур синтетические методы рассматриваются в соответствующих ее подразделах по мере их применимости согласно литературным данным.

### 1.5.1. Комплексы состава фталоцианин–металл–фталоцианин

Наиболее простым и в то же время наименее эффективным способом получения гетеролептических комплексов фталоцианинов является темплатное взаимодействие двух различных *о*-фталодинитрилов в присутствии соли РЗЭ. Формально в данной реакции можно ожидать образования девяти рандомерных дифталоцианиновых комплексов. Кроме того, в случае, когда от двух до шести изоиндольных фрагментов отличаются от остальных, возможно образование 17 структурных изомеров. Таким образом, при прочих

равных условиях (примерно одинаковой реакционной способности взаимодействующих динитрилов, отсутствии стерических факторов и т. п.) полное число потенциально образующихся комплексов равно 21.

Так, авторы [242] провели сплавление эквимольной смеси 4-пропилоксифталодинитрила и 4-*трет*-бутилфталодинитрила с ацетатом лютеция при 270–280 °С в течение 4 ч и полученную смесь подвергли хроматографической очистке, в результате которой с выходом 4,6 % была выделена и охарактеризована масс-спектром (метод FAB) рандомерная фракция, состоящая из позиционных изомеров дифталоцианина с четырьмя *трет*-бутильными и четырьмя пропилоксидными группами.

В работе [243] использована стратегия стерически направленного синтеза, позволившая существенно сократить число продуктов и выделить их в индивидуальном состоянии. Взаимодействие незамещенного и тетрафенилзамещенного фталодинитрилов (последний создает стерические препятствия для темплатной конденсации) в присутствии ацетата лютеция (схема 24) приводит к трем гомолептическим (**46**, **125**, **126**) и трем гетеролептическим (**127–129**) продуктам. Все шесть полученных таким образом комплексов были разделены методом ТСХ и охарактеризованы данными элементного анализа и электронной спектроскопии.

Темплатное взаимодействие незамещенного и тетракраунзамещенного фталодинитрилов с ацетатом лютеция было осуществлено Ишикавой (Ishikawa) с сотрудниками [244, 245] в кипящем *n*-гексаноле в присутствии ДБУ (схема 25).

В результате реакции получена многокомпонентная смесь, содержащая помимо дифталоцианинов также однопалубные комплексы, исходные динитрилы и продукты их олигомеризации. Разделение данной смеси путем сложной хроматографической очистки позволило выделить дифталоцианин **130** с выходом 3 %, для которого в дальнейшем изучалось взаимодействие краун-эфирного заместителя с ионами щелочных металлов [245].

Авторами [246] получены биядерные гетеролептические комплексы **131**, относящиеся к типу *sandwich-planar* (схема 26), первые представители которых получены в группе Томиловой [199] по схеме 15. Комплексы проявляют схожий с классическими дифталоцианинами характер поглощения (рис. 11), который свидетельствует об их бирадикальной природе. К сожалению, выбранный авторами метод синтеза позволил получить целевые продукты с выходом лишь 4,3 % (**131a**) и 2 % (**131b**).

Более селективным методом синтеза гетеролептических дифталоцианинов является взаимодействие однопалубных комплексов РЗЭ и соответствующих динитрилов. При реакции незамещенного и тетракраунзамещенного фталонитрилов с монофталоцианином европия (схема 27) соединение **130** было получено с выходом 13 % [247]. Наряду с последним из реакционной



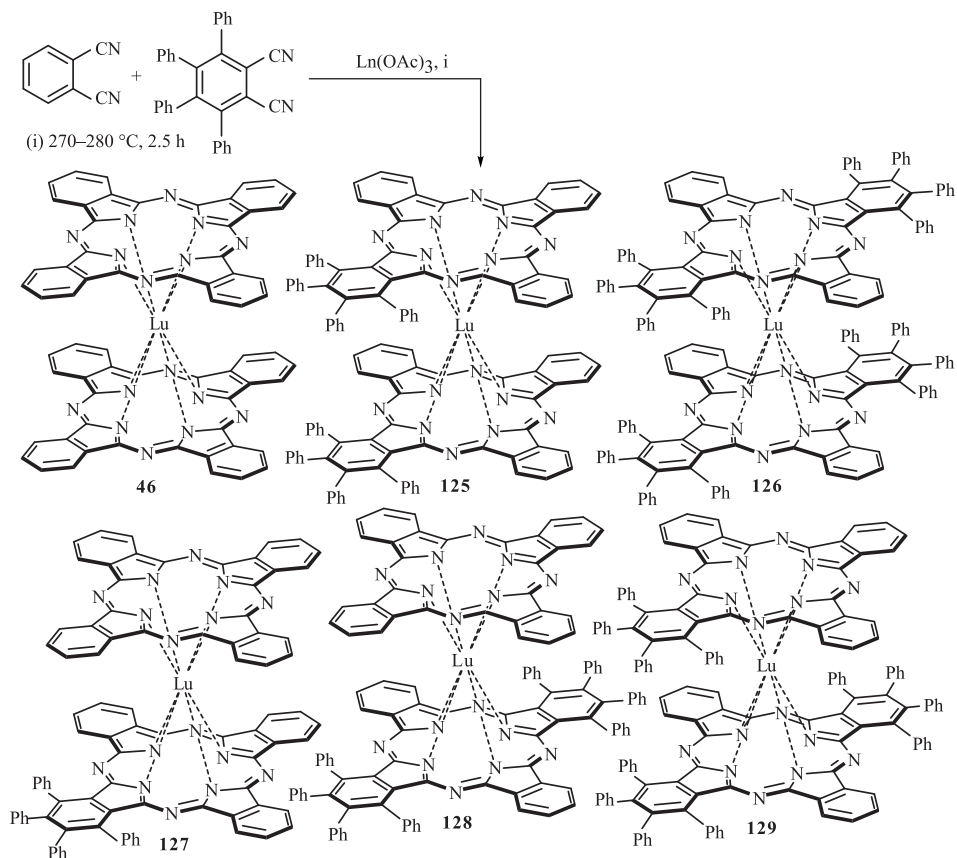


Схема 24

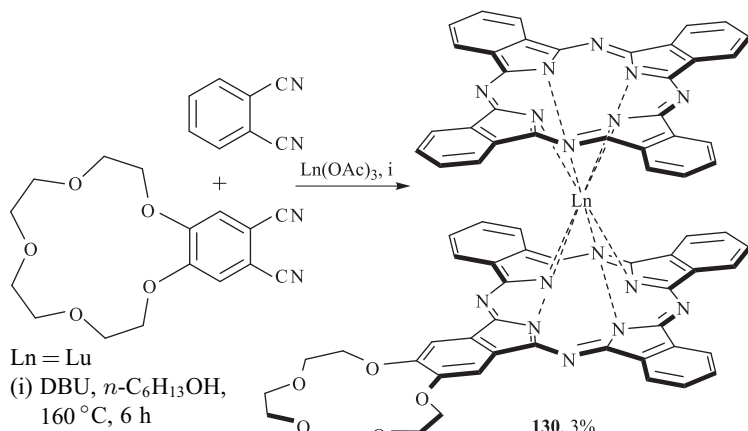


Схема 25

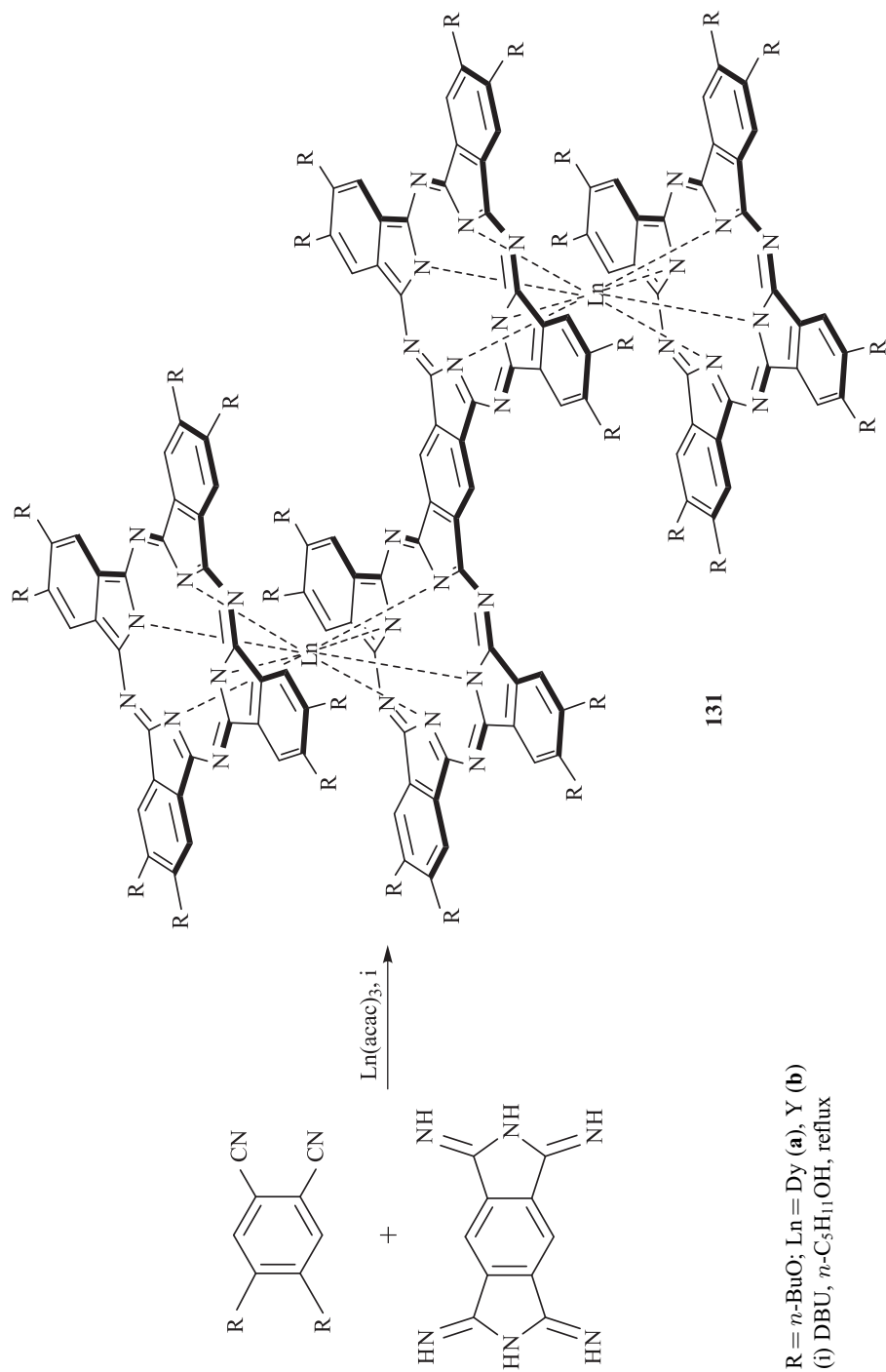
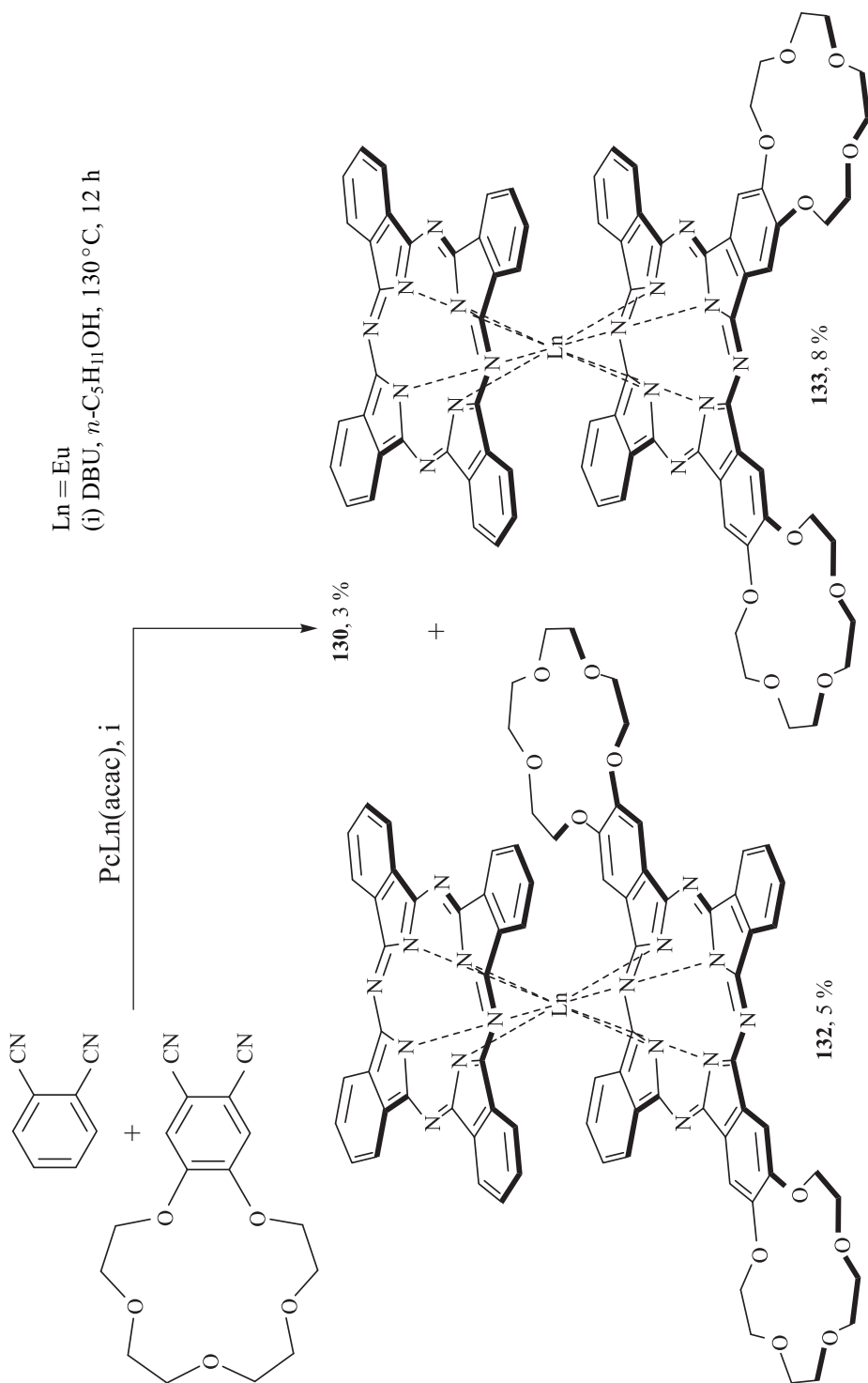


Схема 26



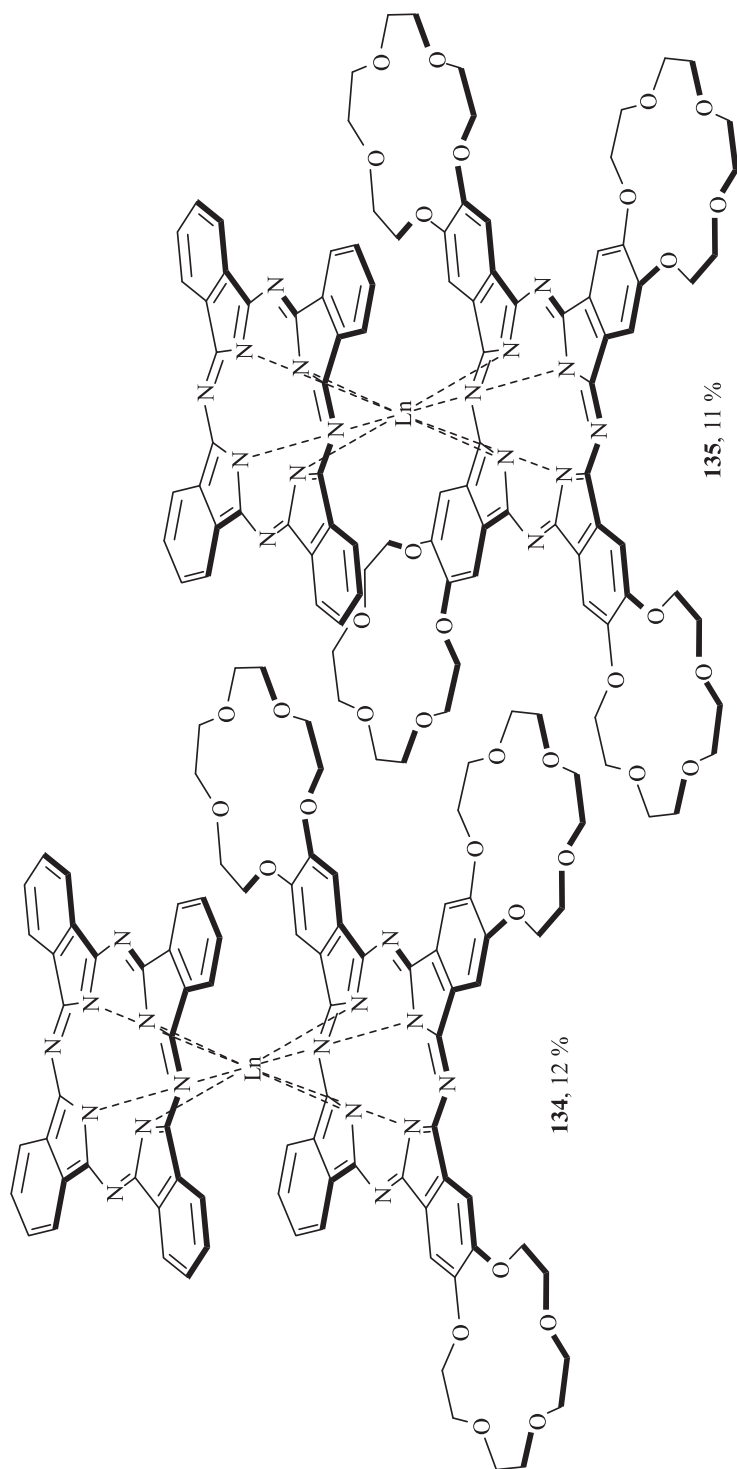
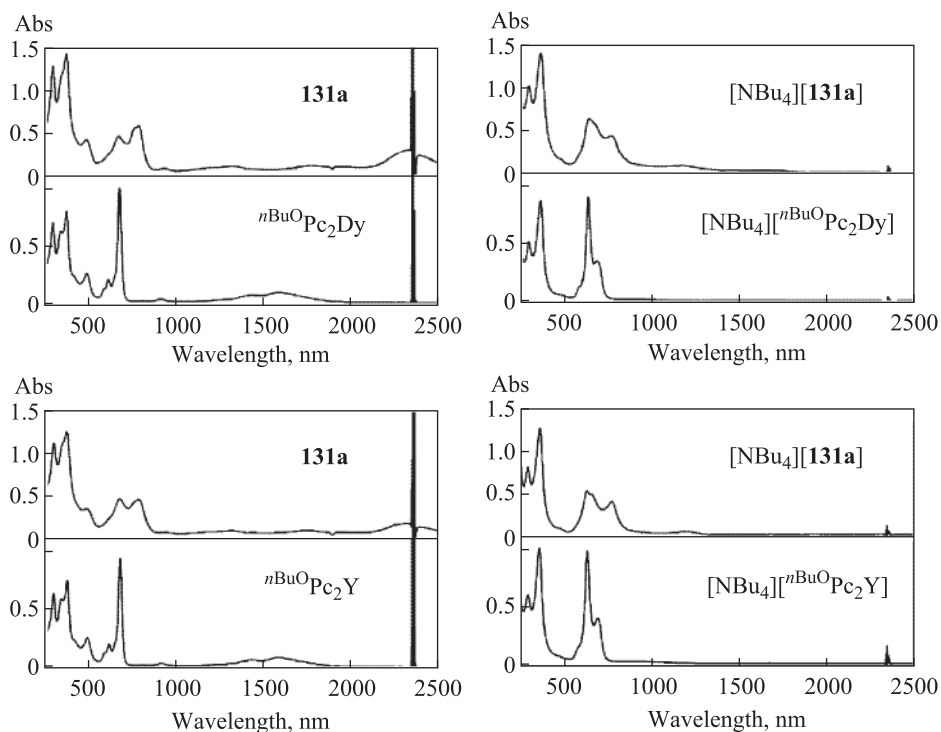


Схема 27



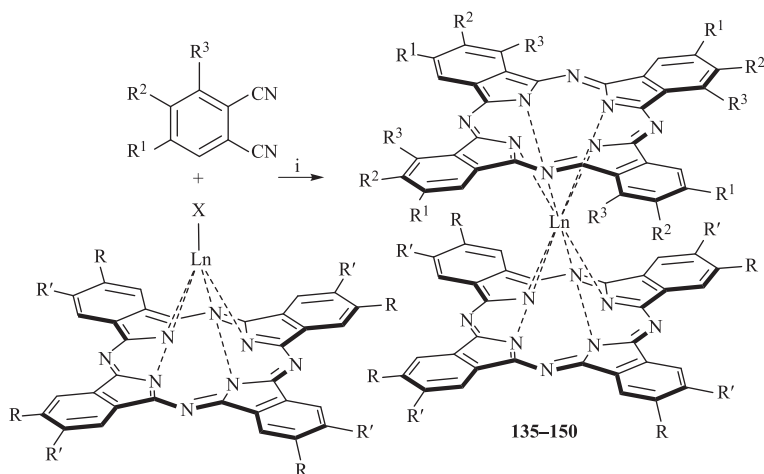
**Рис. 11.** ЭСП биядерных комплексов **131**, их моноядерных аналогов  $nBuOPc_2Ln$  (**55**,  $Ln = Dy, Y$ ) и соответствующих восстановленных  $N_2H_4 \cdot H_2O$  в присутствии  $[NBu_4]Br$  форм в  $CHCl_3$  [246]. Сигналы в области 2350 нм соответствуют оборотам колебаний C–H связи растворителя

массы путем хроматографирования на силикагеле (элюент —  $CHCl_3$ ) выделены и достоверно охарактеризованы спектральными методами гетеролептические дифталоцианины **132–135**, выход которых составляет 5–12 %.

Реакция монофталоцианинов с нитрилами одного типа использована для получения гетеролептических комплексов **135–150** (схема 28, табл. 5).

Синтез фталоцианинов **135–142** проведен сплавлением исходных соединений при большом (обычно 20-кратном) мольном избытке соответствующих нитрилов, которые одновременно выступают в качестве реагентов и среды реакции (схема 28, условия 1) [67, 68, 70, 79, 248, 249].

По данным работ [67, 68, 70] авторам удалось получить гетеролептические комплексы, содержащие акцепторные (**137–139**) и объемные (**140–142**) заместители в лигандах с выходом от 28 до 75 % (табл. 5). Строение полученных ими соединений было доказано на основании результатов элементного анализа, ИК и электронных спектров, при этом исследования с привлечением методов масс-спектрометрии и спектроскопии ЯМР отсутствуют. Кроме того, в ЭСП ряда полученных комплексов не наблюдается



- (i) 1: 240–310 °C, 0.5–3 h  
 2: DBU, YOH (Y = *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> (**a**), *n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> (**b**)), 130–160 °C, 6–20 h  
 2c: DBU, 1-CIN ÷ *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH (1 : 1, vol.), reflux, 2 h  
 3: Li, *n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OH, 130 °C, 17 h

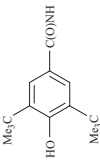
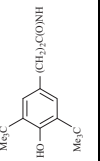
Схема 28

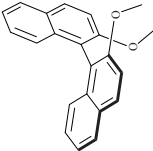
типичного батохромного сдвига  $Q$ -полос поглощения, который характерен для дифталоцианинов при переходе от элементов конца ряда к элементам начала ряда РЗЭ. Таким образом, несмотря на приведенные высокие значения выхода целевых продуктов, однозначного доказательства их строения исследователи не приводят.

Образование гетеролептических дифталоцианинов возможно также в спиртовом растворе в присутствии ДБУ (схема 28, условия 2). В работах [82, 151, 160, 169, 173, 250–252] авторами проведен синтез и достоверно охарактеризованы комплексы **135,143–149**, содержащие алкильные или алкокси-заместители различной природы. Выход целевых продуктов в зависимости от объема заместителей и природы РЗЭ составляет 7,5–43 % (табл. 5). Интересно отметить, что соединения **148** и **149** представляют уникальные примеры хиральных дифталоцианинов [173, 251, 252]. Наличие объемного заместителя в  $\alpha$ -положении бензольных фрагментов приводит исключительно к формированию лиганда, обладающего группой симметрии  $C_{4h}$ , и как следствие, существованию дифталоцианинов **148** в виде энантиомерной пары. Возможность получения оптически активных двухпалубных фталоцианинов в виде индивидуальных энантиомеров реализована авторами [173] на примере комплексов **149**, содержащих четыре хиральных бинафтильных фрагмента. Регистрация спектров КД соединений **149** в сравнении с их гомолептическими аналогами **75**, молекулы которых включают восемь бинафтильных групп, позволила выявить зависимость степени

Таблица 5

Выход гетеролептических дифталоцианинов РЗЭ при синтезе по схеме 28

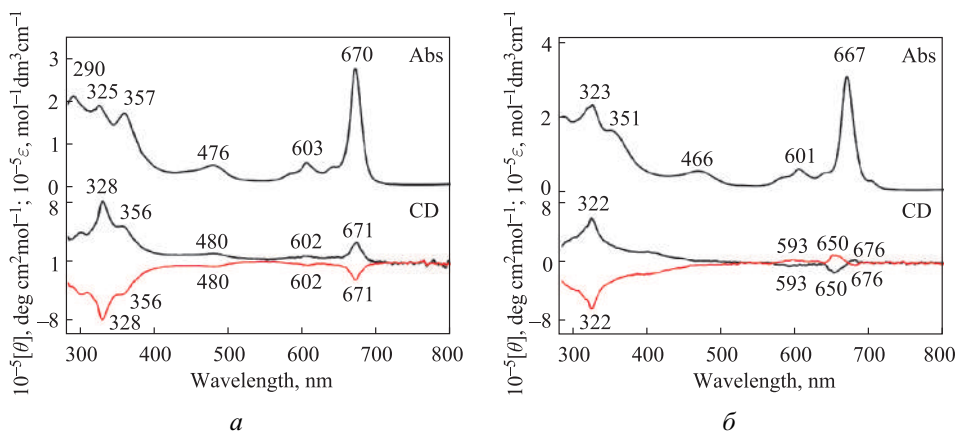
Соединение	R	R'	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Ln	X	Способ синтеза	Выход, %	Ссылка
<b>135</b>	H	H	15-краун-5		H	Lu	OAc	<i>l</i>	14	[248]
		15-краун-5	H	H	H	Sm, Dy, Tm	OAc	<i>2c</i>	31–43	[82]
<b>136</b>	H	<i>tert</i> -Bu	H	H	H	Lu	Cl	<i>l</i>	—	[79, 249]
<b>137</b>	H	Cl	H	H	H	Sm, Ho, Er, Lu, Y	Cl	<i>l</i>	28–61	[67, 68]
			H	Bu	H	Er				
<b>138</b>	H	Br	H	H	H	Er, Y	Cl	<i>l</i>	43–55	[68]
			H	Bu	H	Er				
<b>139</b>	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H	Nd, Sm, Ho, Er, Lu, Y	Cl	<i>l</i>	31–57	[67, 68]
<b>140</b>	H		H	H	H	Nd, Eu, Lu	OAc, HCOO	<i>l</i>	62–75	[70]
<b>141</b>	H		H	H	H	Nd, Eu, Lu	OAc, HCOO	<i>l</i>	52–67	[70]

<b>142</b>	H	Ph <sub>2</sub> CHCONH	H	H	H	H	Nd, Eu, Lu	OAc, HCOO	<i>l</i>	56–71	[70]
<b>143</b>	H	H	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	H	Eu, Y	acac	<i>2b</i>	32, 28	[151, 250]
<b>144</b>	H	H	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O	H	Eu, Y	acac	<i>2b</i>	27, 25	[151, 250]
<b>145</b>	H	H	PhO	PhO	PhO	H	Eu, Ho, Lu	acac	<i>2b</i>	26–29	[169]
<b>146</b>	H	H	PhS	PhS	PhS	H	Eu	acac	<i>2b</i>	30	[169]
<b>147</b>	15-краун-5		AlkO*	AlkO*	AlkO*	H	Lu	OAc	<i>2a</i>	7,5	[160]
<b>148</b>	H	H	H	H	H	Alk'O*	Sm-Lu, Y	acac	<i>2c</i>	15–31	[251, 252]
<b>149</b>	H	H				H	Y	acac	2c, 6 ч	19	[173]
<b>150</b>	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	H	<i>mpem</i> -Bu		H	Lu	OAc	3	31,6	[242]

\* AlkO = MeO[C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O]<sub>3</sub>; Alk'O = (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CHO.



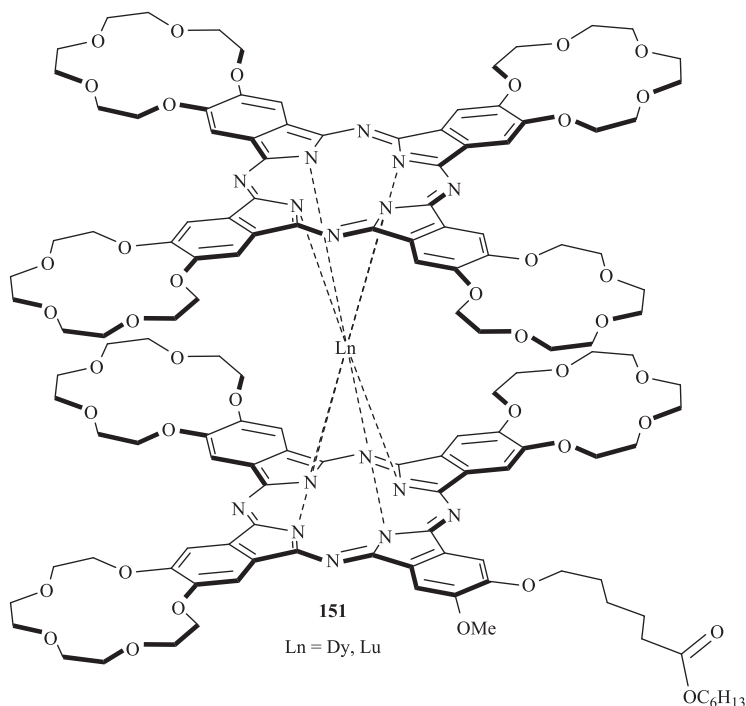
переноса хирального отклика с заместителей на макроциклы от общего числа заместителей: отклик выше в случае **75** (рис. 12). При использовании в качестве основания амилата лития, полученного *in situ* растворением металлического лития в пентаноле (схема 28, условия 3), с выходом 31,6 % получен [242] дифталоцианин лютеция **150**, существующий в виде смеси структурных изомеров.



**Рис. 12.** ЭСП и КД-спектры гомолептических комплексов **75** (а); и их гетеролептических аналогов **149** (б) в толуоле (черные и красные линии соответствуют КД-спектрам (*R*)- и (*S*)-энантиомеров соответственно) [173]

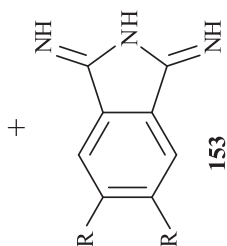
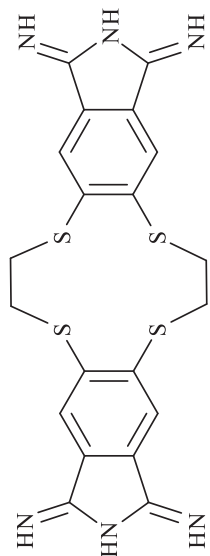
Следует отдельно упомянуть об авторском методе, использованном [82] для синтеза гетеролептического комплекса **135** для  $\text{Ln} = \text{La}$ . В связи с невозможностью получения монофталоцианина лантана [192] синтез **135** по схеме 28 провести не удастся. В то же время, попытка статистической реакции между незамещенным и 15-краун-5-замещенным фталоцианинами лития в присутствии  $\text{La}(\text{acac})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  также оказалась безуспешной. Поэтому первоначально, согласно схеме 49 (см. раздел 1.6.1), исходя из незамещенного дифталоцианина лантана и 15-краун-5-замещенного лиганда, авторами был получен трифталоцианин состава  $[(\text{R}_4\text{Pc}^{2-})\text{La}^{3+}(\text{Pc}^{2-})\text{La}^{3+}(\text{Pc}^{2-})]$  (где  $\text{R} = 15\text{-краун-5}$ ), который при выдерживании в растворе  $\text{CHCl}_3$  разлагается с образованием продукта **135** с общим выходом 31 %. Можно предположить, что образование **135** для  $\text{Ln} = \text{La}$  вероятно при проведении синтеза по аналогии со схемой 13 (условия 2d), так как именно этим методом был получен [192] гомолептический дифталоцианин лантана **56** с высоким общим выходом (см. табл. 4, с. 38). Однако авторы [82] об осуществлении подобной реакции не сообщают, что может быть связано с образованием в ней сложной смеси продуктов.

По схеме 28 (условия 2а) синтезированы дифталоцианины **151** (рис. 13) [253]. В качестве исходных монофталоцианинов использованы несимметричные комплексы на основе лигандов типа  $A_3B$ , которые получены методом статистической конденсации соответствующих нитрилов с выходом порядка 20 %. Выход продуктов на стадии образования гетеролептических дифталоцианинов **151** составляет 10–20 %. Таким образом, суммарный выход двух стадий оказывается довольно низким (2–4 %).

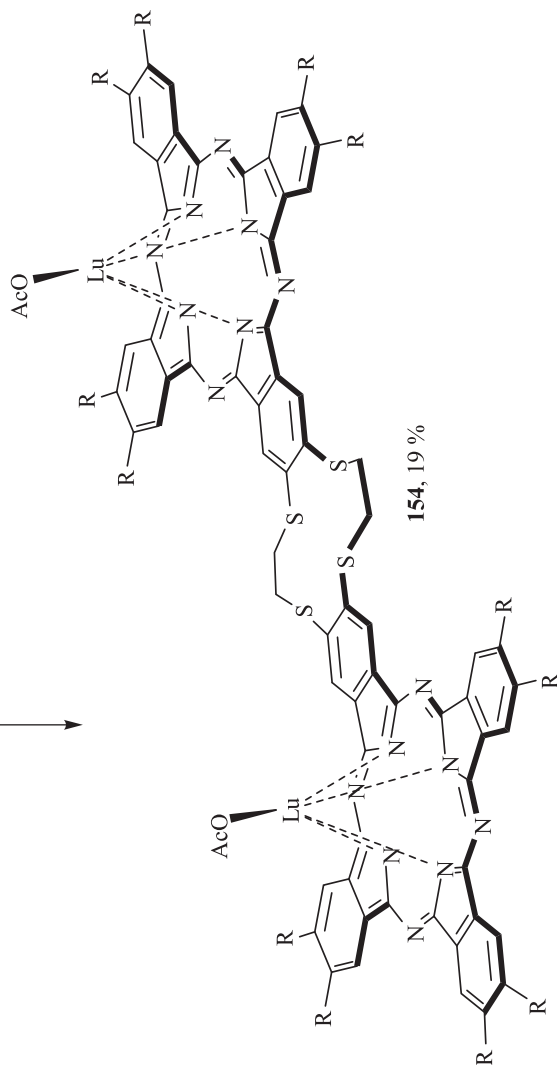


**Рис. 13.** Гетеролептические комплексы, содержащие лиганд типа  $A_3B$  [253]

В работах турецких исследователей под руководством О. Бекароглу (Ö. Bekaroğlu) в 2004 г. описаны первые представители фталоцианиновых комплексов лантанидов сэндвичевого строения на основе димерных лигандов спейсерного типа [254, 255]. Так, согласно схеме 29, путем статистической конденсации дииминоизоиндольных производных **152** и **153** в мольном отношении 1 : 6 соответственно, ими осуществлен темплатный синтез биядерного комплекса **154**, который после хроматографической очистки вводился в реакцию с двумя эквивалентами фталоцианина лития на основе **153** с последующим образованием тетрафталоцианина **155**.



$R = C_6H_{13}S$   
 (i)  $Lu(OAc)_3$ ,  $n\text{-}C_5H_{11}OH$ ,  $138^\circ C$ , 6 h  
 (ii) **153**,  $n\text{-}C_5H_{11}OLi$ ,  $n\text{-}C_5H_{11}OH$ ,  $138^\circ C$ , 21 h



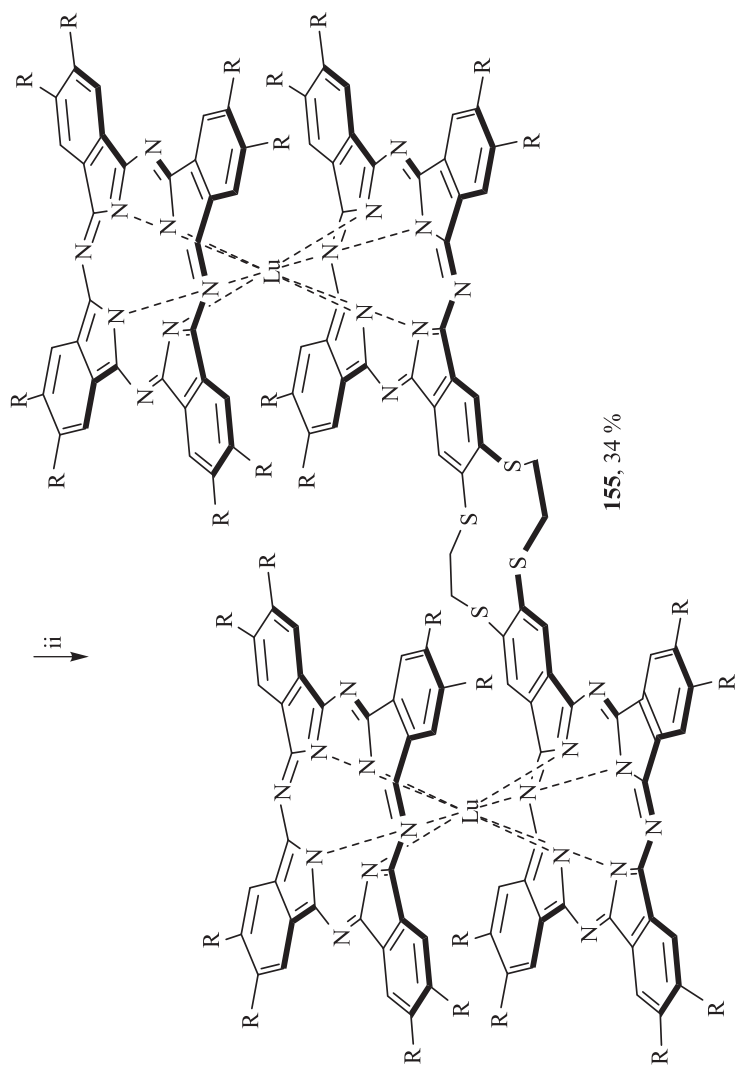


Схема 29

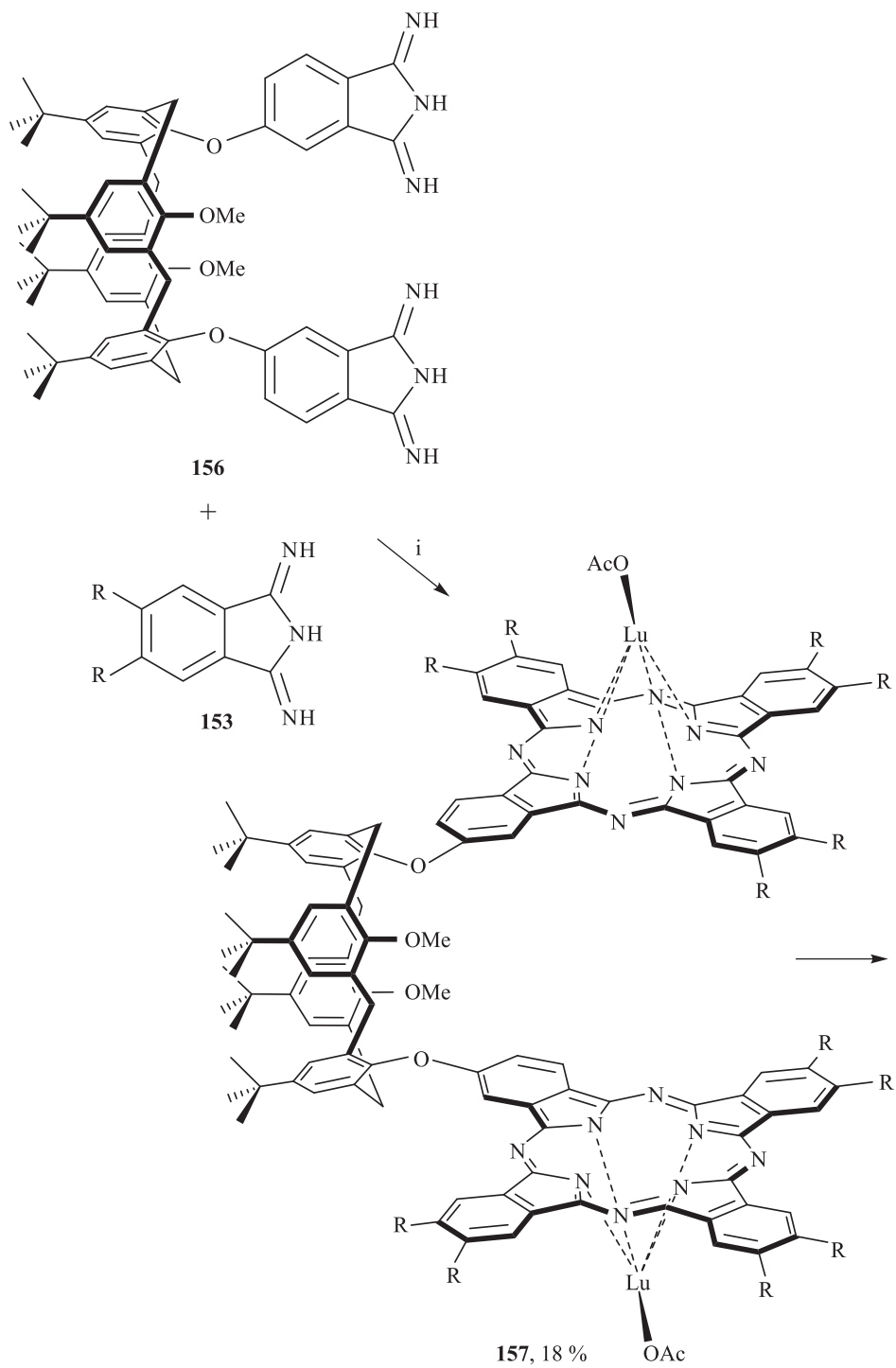
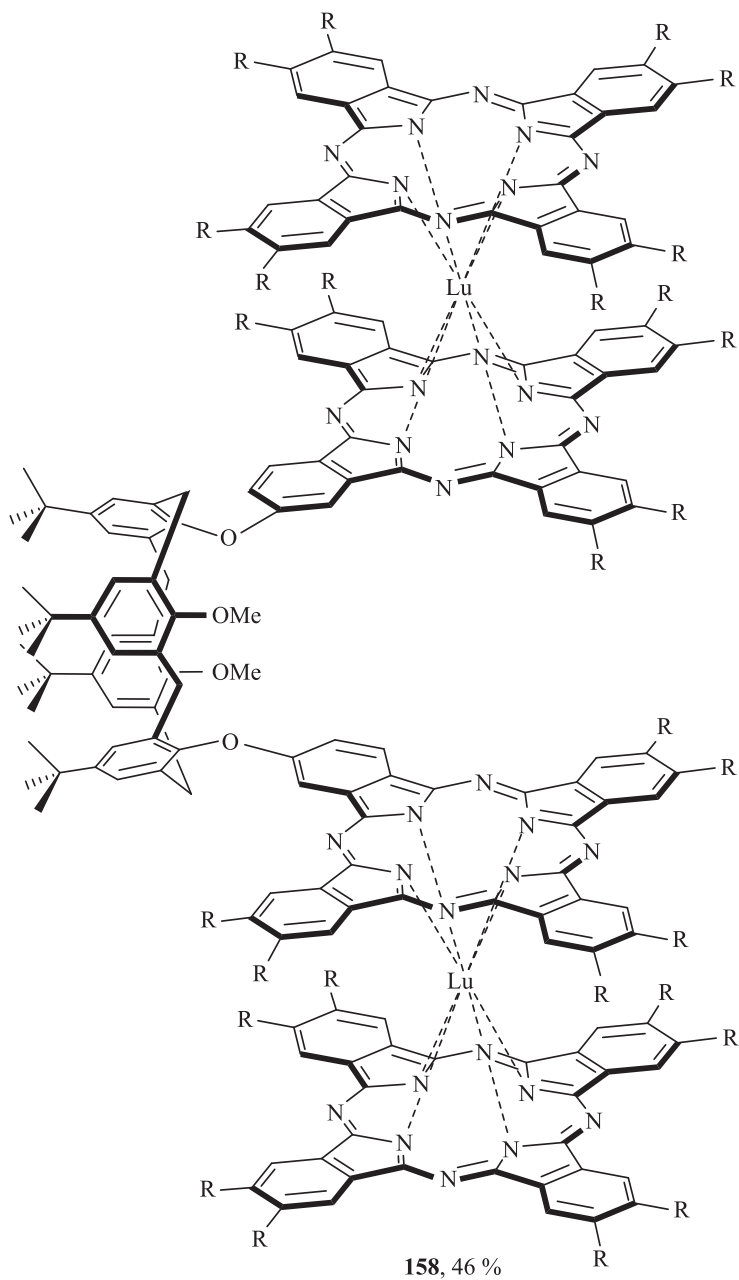


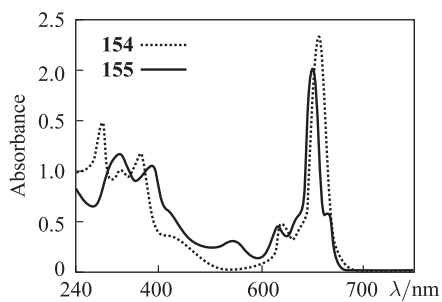
Схема 30



$R = C_6H_{13}S$

(i)  $Lu(OAc)_3$ , DMF,  $153^\circ C$ , 24 h

(ii) **153**,  $n\text{-}C_5H_{11}OLi$ ,  $n\text{-}C_5H_{11}OH$ ,  $138^\circ C$ , 29 h



**Рис. 14.** ЭСП соединений **154** и **155** в  $\text{CHCl}_3$  [254, 255]

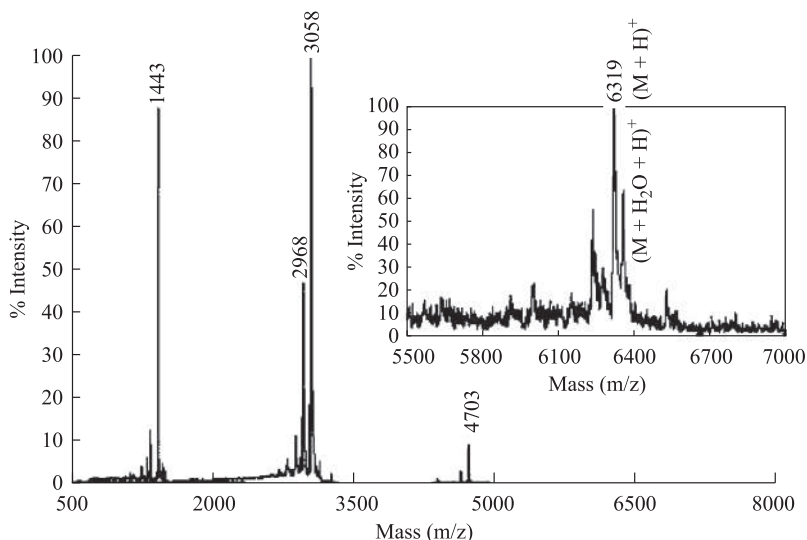
В ЭСП **155** (рис. 14) присутствуют полосы поглощения, вид и положение которых характерны для двухпалубных фталоцианинов металлов. При этом довольно необычным является наличие батохромного плеча в области  $Q$ -полосы, не имеющего отношения к ее колебательным спутникам и, по всей видимости, представляющего отдельный  $Q$ -переход. Авторы [254, 255] не обсуждают ЭСП полученных соединений. Можно предположить, что появление дополнительного перехода связано с понижением симметрии молекулы соединения **155** относительно классических дифталоцианинов вследствие наличия спейсерной группы. Но тогда подобный характер поглощения следовало бы ожидать и в случае однопалубного комплекса **154**, чего в действительности не наблюдается. Возникновение данного поглощения вследствие образования в растворе агрегатов  $J$ -типа также маловероятно, так как не является характерным для комплексов сэндвичевого строения по причине изоляции иона металла для координационных взаимодействий.

С нашей точки зрения наиболее вероятным объяснением наблюдаемого феномена является наличие в продукте реакции примесей свободных лигандов на основе **153** и **154**. Возможно, по этой причине авторы не приводят результаты масс-спектрометрии, которые смогли бы помочь в решении данного вопроса, являясь неотъемлемой составляющей при доказательстве строения сложных соединений новых типов.

Таким образом, анализ присутствующих в работах [254, 255] физико-химических данных не дает достаточных оснований для соотнесения получаемых соединений **154** и, особенно, **155** с предлагаемыми авторами структурами.

Продолжением серии публикаций группы Бекароглу по синтезу спейсерсодержащих биядерных фталоцианинов сэндвичевого строения стала работа [256]. Авторы, по аналогии с предложенной ими ранее методикой [254, 255], описывают конденсацию каликс[4]аренового производного **156** и дииминоизоиндолина **153** с образованием биядерного фталоцианина **157** и далее — тетрафталоцианина **158** (схема 30).

Приводимый авторами масс-спектр комплекса **158** (рис. 15) характеризуется наличием молекулярного иона крайне низкой интенсивности, а пики характерных осколочных ионов двухпалубных фрагментов отсутствуют. При этом наиболее интенсивным сигналом в спектре является пик, соответствующий свободному лиганду, образование которого возможно при

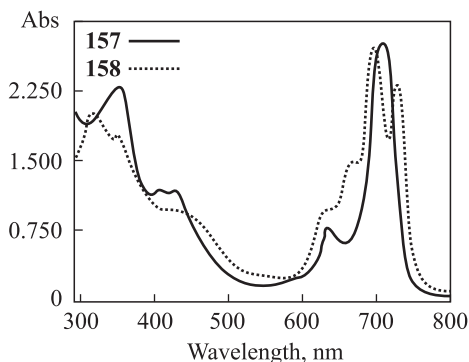


**Рис. 15.** Масс-спектр MALDI-TOF соединения **158** (матрица — 3,5-динитробензойная кислота)

деметаллировании комплекса **157** в ходе реакции. Такое предположение подтверждает ЭСП соединения **158** (рис. 16), в котором наблюдается расщепленная *Q*-полоса и отсутствует выраженное поглощение в области 450–550 нм, характерное для  $\pi$ -радикальных форм дифталоцианинов РЗЭ. Таким образом, согласно приводимым данным, основным направлением описываемой реакции, по-видимому, является деметаллирование комплекса **157** с образованием соответствующего свободного лиганда.

Дальнейшие работы по синтезу турецких авторов [257, 258] описывают получение триядерных комплексов (схема 31) как планарного (соединения **159** и **160**), так и сэндвичевого (соединения **161** и **162**) строения.

Однако, приводимые исследователями спектральные данные для соединений **161** и **162** (рис. 17, 18) дают основания полагать, что комплексы **159** и **160** по аналогии с соединениями **157** [256] в значительной степени подвергаются деметаллированию в ходе реакции, и образующиеся продукты, как минимум, являются смесью соответствующих свободных лигандов и их



**Рис. 16.** ЭСП соединений **157** и **158** в  $\text{CHCl}_3$  [256]



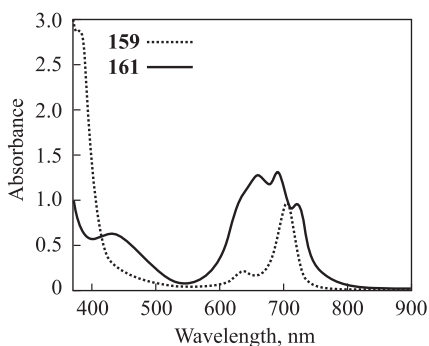


Рис. 17. ЭСП соединений **159** и **161** в  $\text{CHCl}_3$  [257]

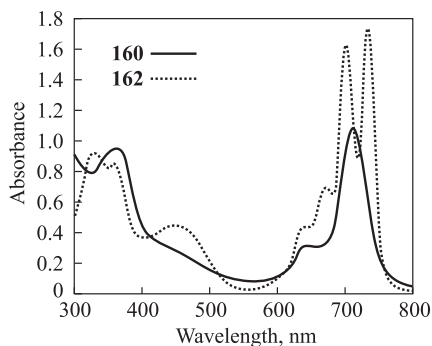


Рис. 18. ЭСП соединений **160** и **162** в  $\text{CHCl}_3$  [258]

металлокомплексов неуставленного состава. Таким образом, можно заключить, что публикуемые результаты [254–258] требуют более полного обоснования и нуждаются в доработке.

Авторами [259] осуществлен синтез серии порфиринов-замещенных двухпалубных комплексов **163–165** (схема 32, с. 74–76) с выходом продуктов 31–40 %, а в работе [260] авторами представлены результаты по получению диады дифталоцианин-фуллерен( $\text{C}_{60}$ ) **166** (схема 33, с. 77). Исследования этих комплексов наряду с фундаментальным значением имеют высокий прикладной потенциал благодаря характерным фотофизическим свойствам, обусловленным активацией процессов внутримолекулярного переноса заряда. При этом важно отметить, что в случае комплексов **163–165** введение порфириновых фрагментов проводилось на стадии получения фталонитрилов, а синтез диад **166** осуществлялся путем функционализации периферийной части предварительно сформированных сэндвичевых фталоцианинов.

В работах [261–263] синтез гетеролептических дифталоцианинов **136** и **167** осуществлен реакцией соответствующих лигандов с ацетатом лютеция (схема 34, с. 78). Авторы [261] использовали для получения **136** условия 1, воздействуя на смесь реагентов СВЧ излучением в присутствии ДБУ, однако выход продукта ими не указан, а его электронный спектр соответствует монофталоцианину. Достоверно охарактеризованный комплекс **136** получен кипячением смеси литиевых солей лигандов и ацетата лютеция в 1-ХН в течение 1 ч с выходом 20 % (условия 2a) [262]. Замена 1-ХН на обладающий основностью хинолин (условия 2b), а также увеличение времени синтеза до 24 ч позволили впервые синтезировать обладающий мезогенными свойствами амфифильный дифталоцианин **167** с выходом 47 % [263].

Серия гетеролептических комплексов **168–170** получена авторами [264] прямым взаимодействием эквимольной смеси соответствующих фталоцианинов лития и ацетата лютеция (схема 34, условия 2a). При этом отмечено

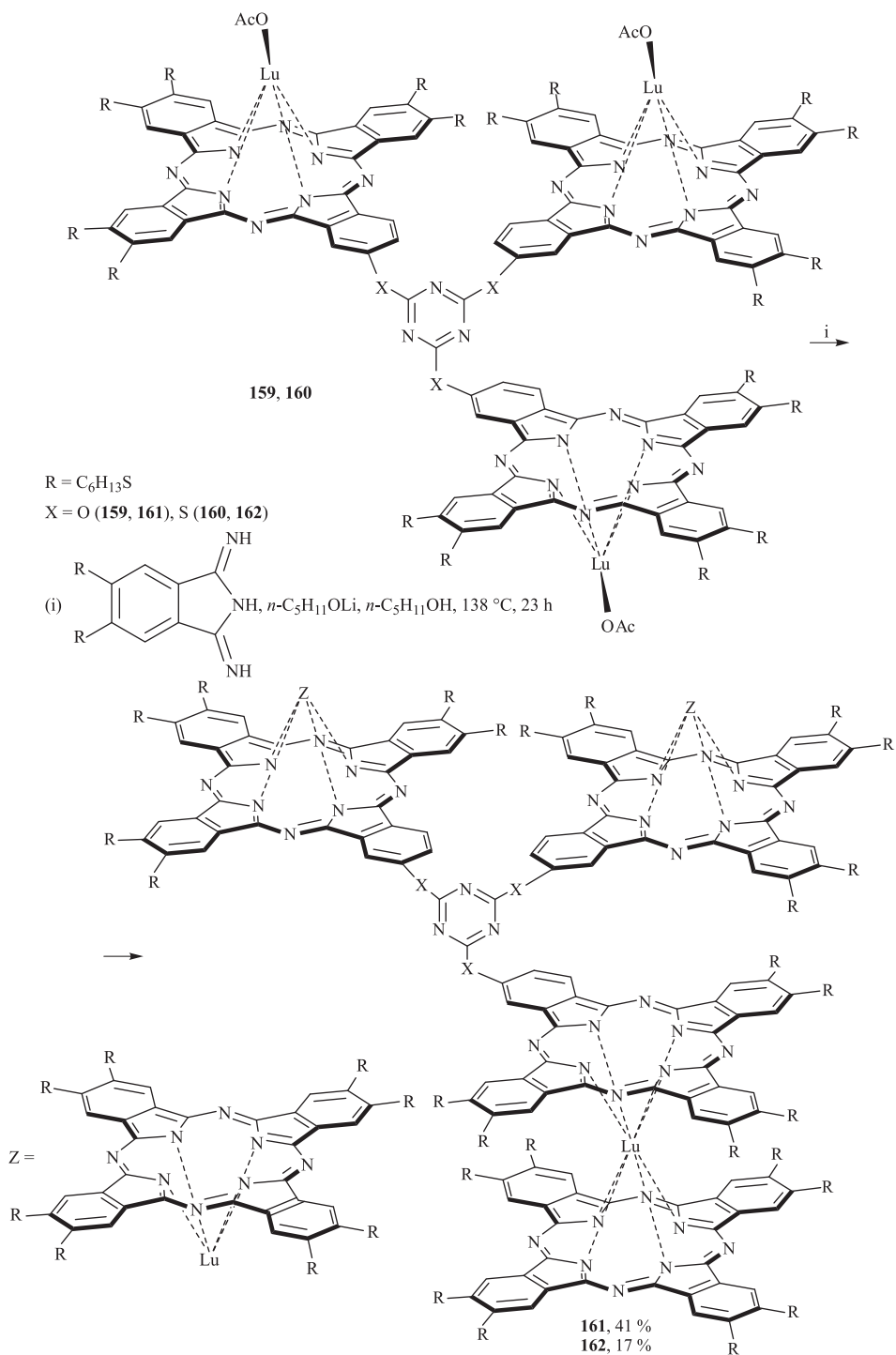


Схема 31

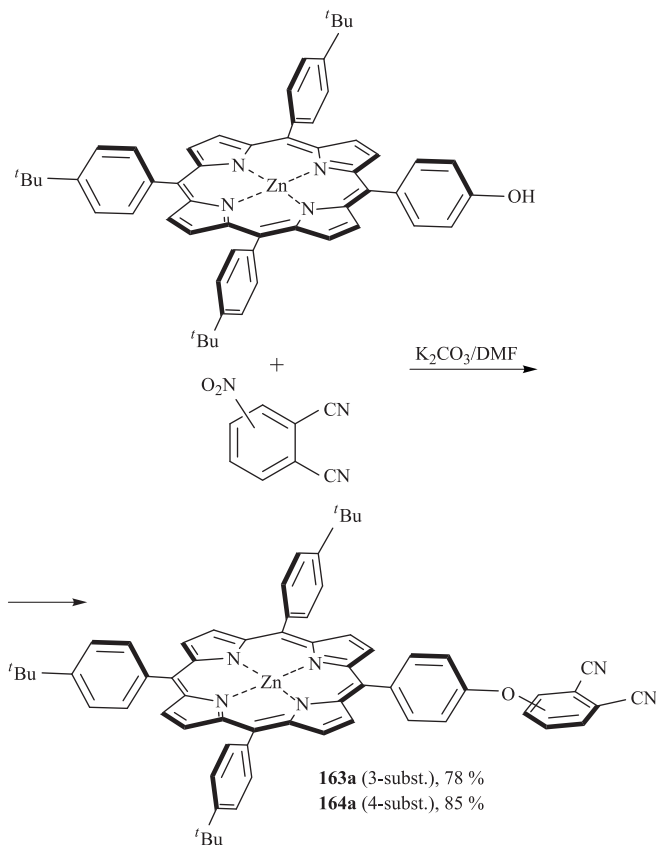


Схема 32 (начало)

образование значительных количеств соответствующих гомолептических продуктов, выход целевых комплексов находится в пределах 24–31 %.

Данный подход также использован в работе [62] для синтеза гетеролептического комплекса тербия **171**, содержащего в своем составе периферийную пиреновую группу, наличие которой позволило авторам осуществить формирование прочных  $\pi$ -стэкинговых конъюгатов **171** с одностенными углеродными нанотрубками и исследовать влияние такого связывания на магнитные свойства **171**. Довольно низкий суммарный выход предлагаемой исследователями схемы 35 (с. 79) связан с последовательным проведением двух статистических реакций: формирования исходного  $\text{A}_3\text{B}$ -лиганда **144a** **171a** и синтеза целевого двухпалубного продукта **171**.

Последний вариант синтеза гетеролептических дифталоцианинов заключается во взаимодействии однопалубных комплексов РЗЭ с соответствующими лигандами в среде протонного или апротонного растворителя (схема 36, условия 1a,b, с. 80). Эта реакция впервые использована в 1993 го-

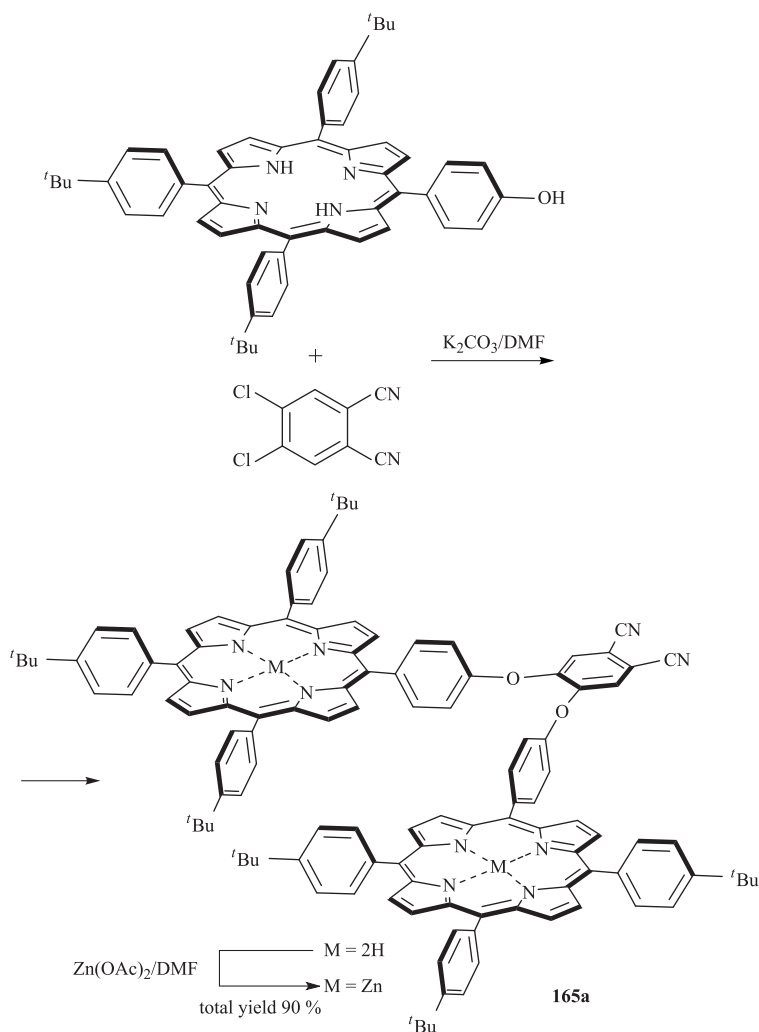


Схема 32 (продолжение)

ду японскими учеными [265] и получила название *raise-by-one-story* метод, так как процесс образования дифталоцианина в ходе синтеза одностадийен.

По схеме 36 получены комплексы **135** [245, 265, 266], **148** [252], **172** [267, 268] и **173** [184], однако предложенные авторами условия синтеза позволили выделить целевые соединения с выходом не более 32 %. Более того, как и во всех описанных выше случаях (схемы 24–35), наряду с гетеролептическими продуктами в реакции происходит образование сравнимых количеств соответствующих гомолептических дифталоцианинов, что и является причиной столь низкого значения выхода продуктов

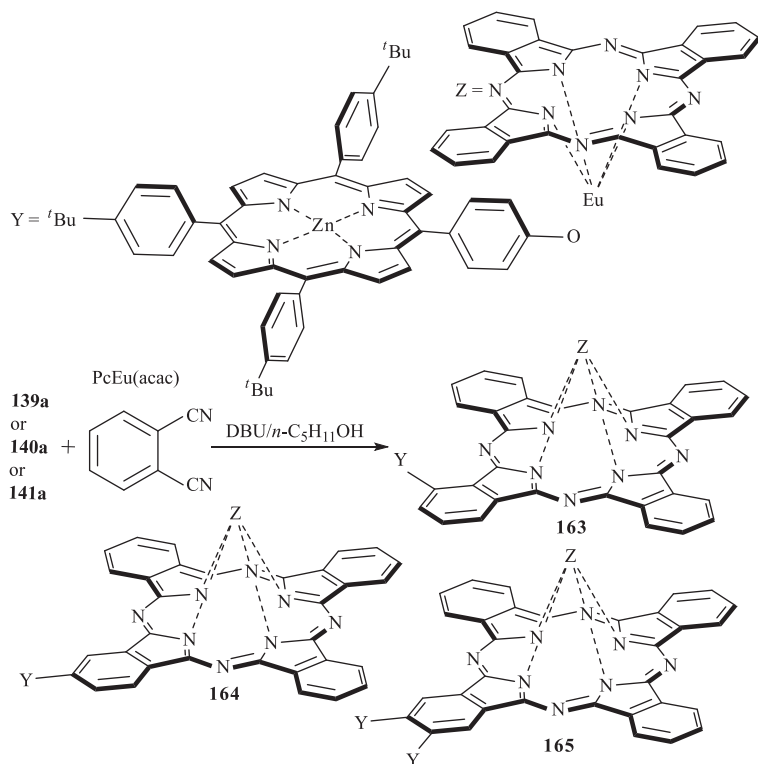


Схема 32 (окончание)

реакции. Избежать образования побочных продуктов путем модификации условий синтеза (схема 36, условия 1с,2) удалось авторам [269] на примере дифталоцианинов **174** и **175**, содержащих лиганды как с донорными (*n*-Bu), так и с акцепторными (CN) заместителями. Показано, что для формирования комплексов европия оптимальными являются условия 2, комплексы же лютеция селективно образуются в условиях 1с. Выход соединений **174** и **175** при этом находится в пределах 71–85 %.

Авторы [184] отмечают, что комплексы **173**, содержащие в периферийных положениях группы на основе (D)- и (L)-ментолов, и их гоомлептические аналоги **82**, согласно данным КД спектров, проявляют близкие закономерности в изменении оптических свойств по сравнению с (*R*)- и (*S*)-энантиомерами соединений **75** и **149** (см. рис. 12 на с. 64).

Среди полученных по схеме 36 соединений следует отдельно отметить комплексы **172**, имеющие буюкси-заместители в  $\alpha$ -положениях одного из фталоцианиновых лигандов. Данная особенность строения открыла возможность при взаимодействии **172** с гидроксидом натрия получить так называемые «псевдо-четырепалубные» комплексы **176** (рис. 19, с. 81) [267],

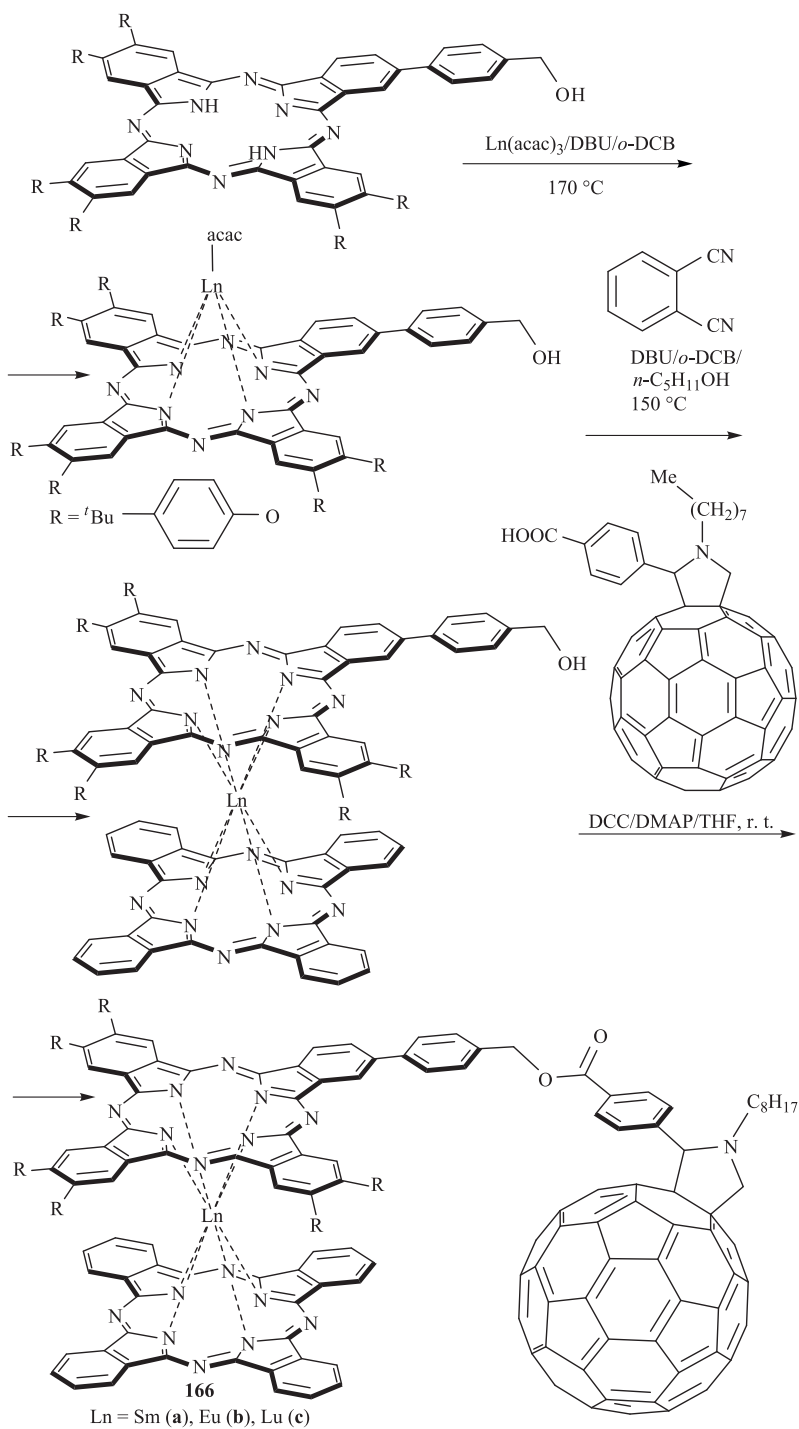
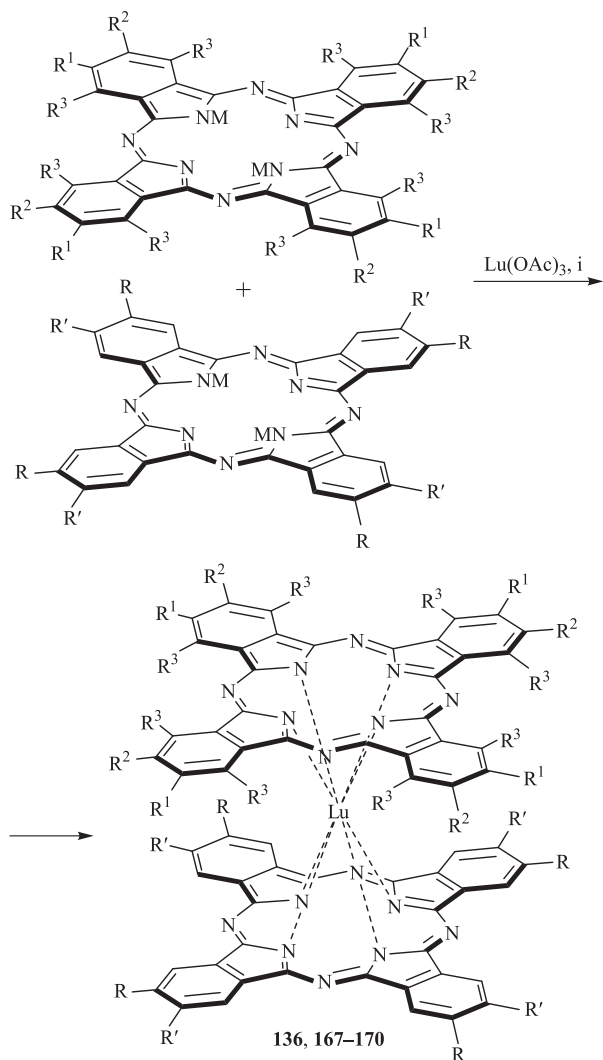


Схема 33



M = H, Li; R = R' = H, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = *tert*-Bu, R<sup>3</sup> = H (**136**)

R = H, R' = CH<sub>3</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>8</sub>O, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>O, R<sup>3</sup> = H (**167**)

R = H, R' = *tert*-Bu, R<sup>1</sup> = Cl, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H (**168**)

R = H, R' = *tert*-Bu, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Cl, R<sup>3</sup> = H (**169**)

R = H, R' = *tert*-Bu, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = Cl (**170**)

(i) 1: DBU, MW (240 W), 10 min; 2: 1-CIN (a), quinoline (b), 240–260 °C, 1–24 h

### Схема 34

представляющие собой ионные соединения, в которых в качестве аниона выступает одноэлектронно восстановленная форма дифталоцианина.

По аналогии со схемой 36 синтезирован [206] первый гетеролептический комплекс **177** на основе лигандов фталоцианина и тетрабензотриазпорфирина (схема 37, с. 81).

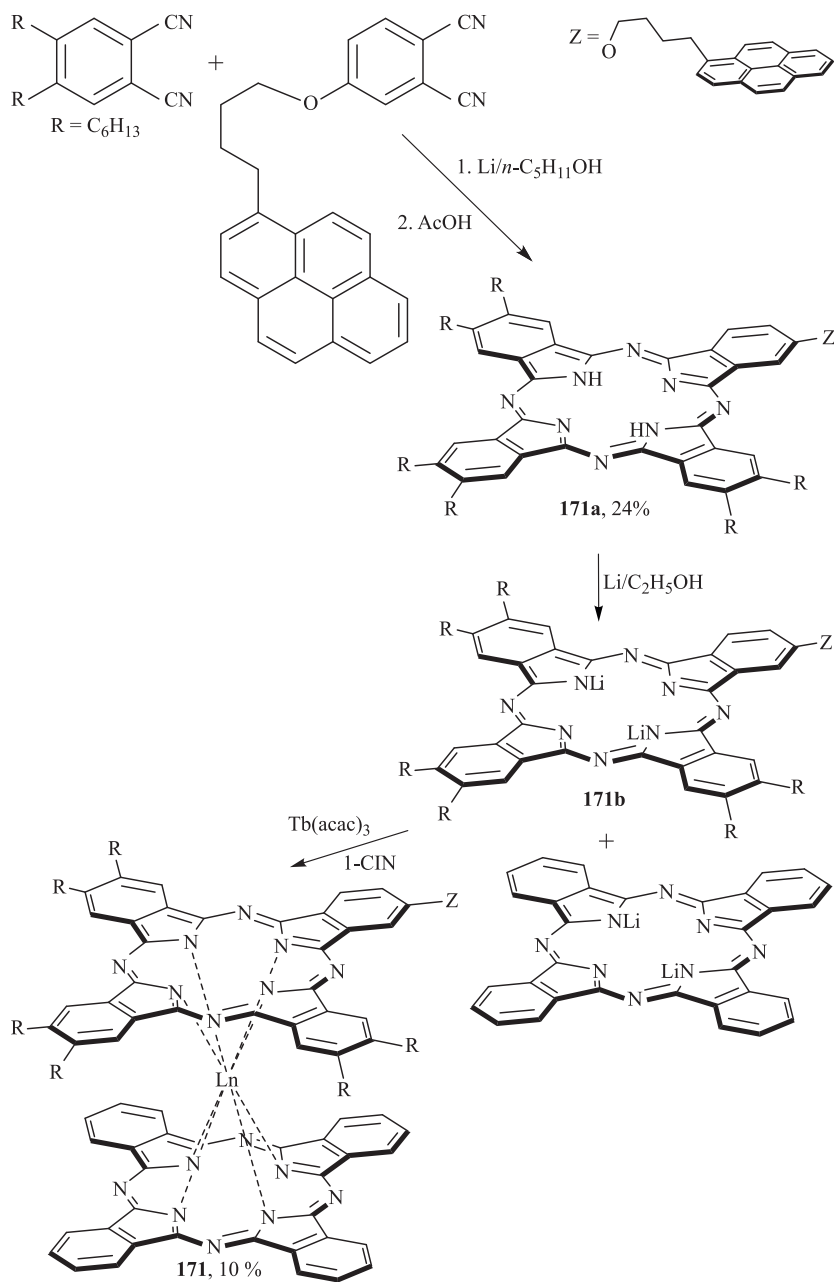
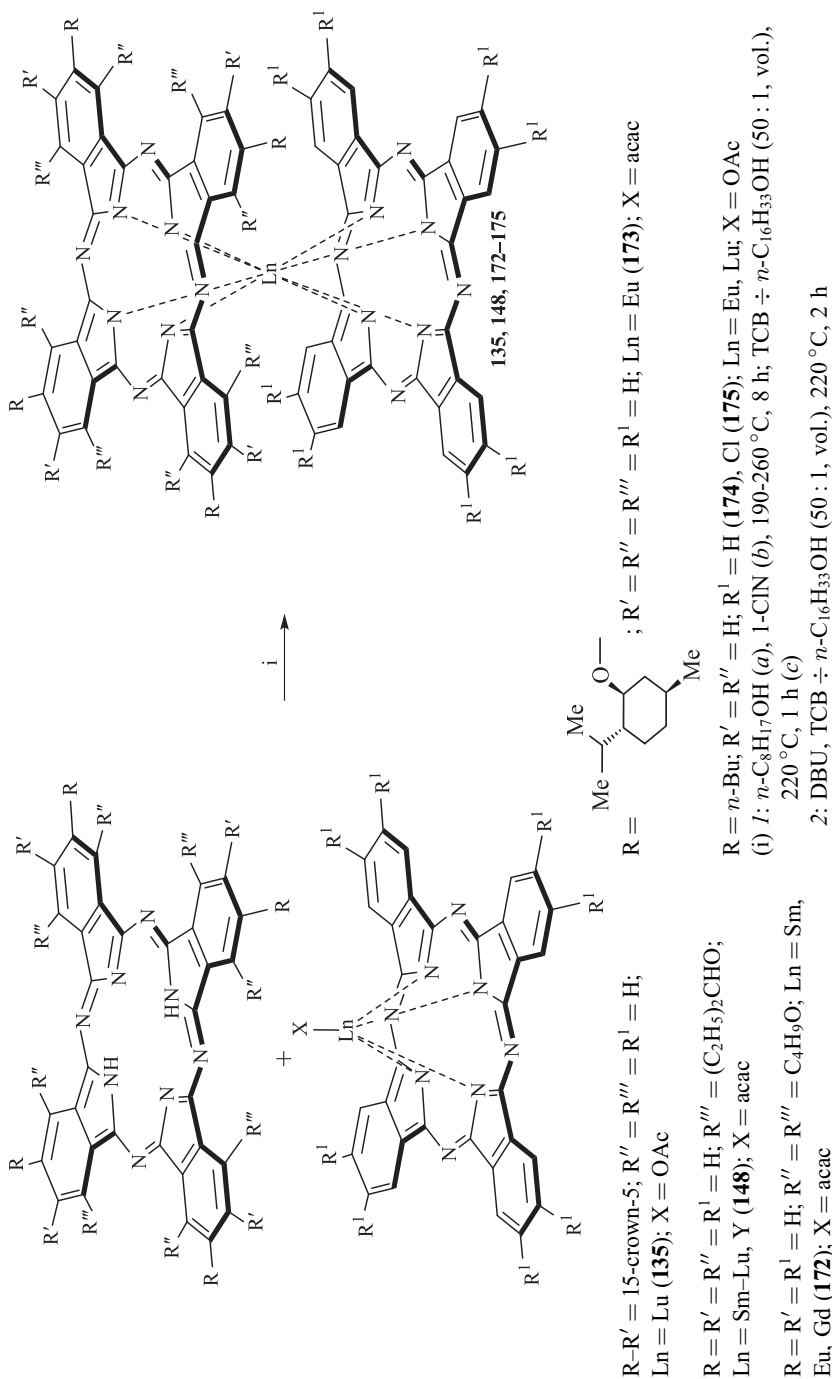
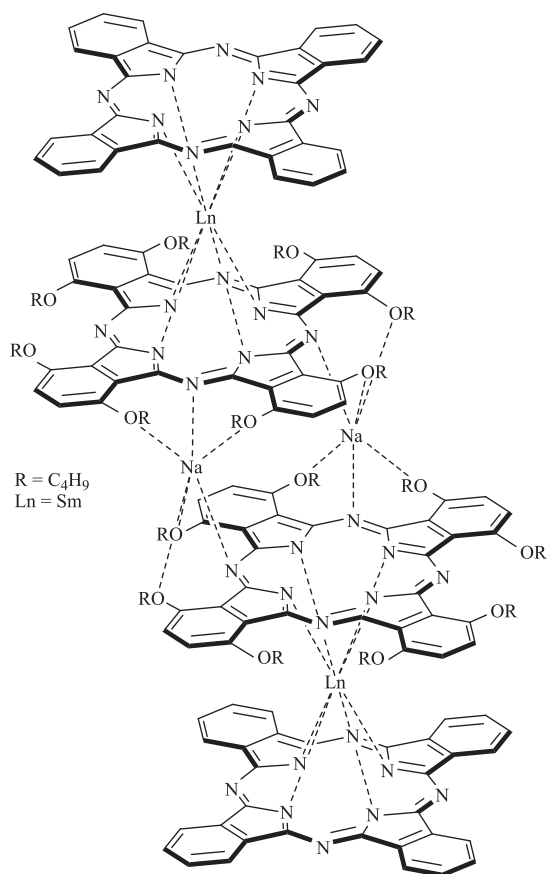


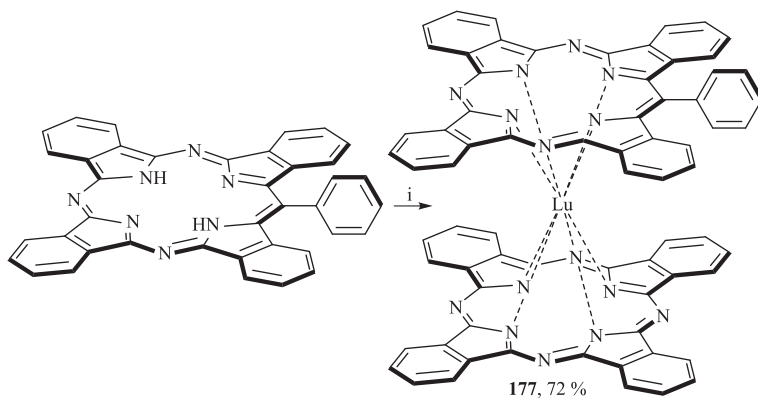
Схема 35







**Рис. 19.** Строение «псевдо-четырепалубного» комплекса **176** [267]



(i)  $PcLu(OAc)$ ,  $MeOLi$ ,  $n-C_{16}H_{33}OH \div TCB$ ,  $220\text{ }^{\circ}C$ , 30 min

**Схема 37**

### 1.5.2. Комплексы состава фталоцианин—металл—нафталоцианин

К настоящему моменту представителей данного класса соединений известно относительно немного, что во многом обусловлено недостаточным развитием синтетических методов. Так, при реакции между эквимольными количествами фталонитрила и 2,3-нафталонитрила в присутствии ацетата лютеция и ДБУ в кипящем *n*-гексаноле получен [270] следующий набор комплексов по соотношению изоиндольных и бензизоиндольных фрагментов (содержание, %): 8 : 0 (1), 7 : 1 (5.5), 6 : 2 смесь рандомеров (20), 5 : 3 смесь рандомеров (37), 4 : 4 смесь рандомеров (28), 3 : 5 смесь рандомеров (7), 2 : 6 смесь рандомеров (1.5). При этом процедура выделения целевого гетеролептического комплекса NcLuPc (**178**) из данной смеси авторами [270] не описана. Несколько позже данное соединение было получено прямым взаимодействием нафталоцианина щелочного металла с монофталоцианином лютеция [271] или с фталоцианином лития в присутствии ацетата лютеция [210] (схема 38, с. 82). При этом в первом случае авторами не приводится выход целевого соединения, а во втором случае отмечено образование значительных количеств соответствующих гомолептических продуктов с выходом целевого комплекса **178** 17 %.

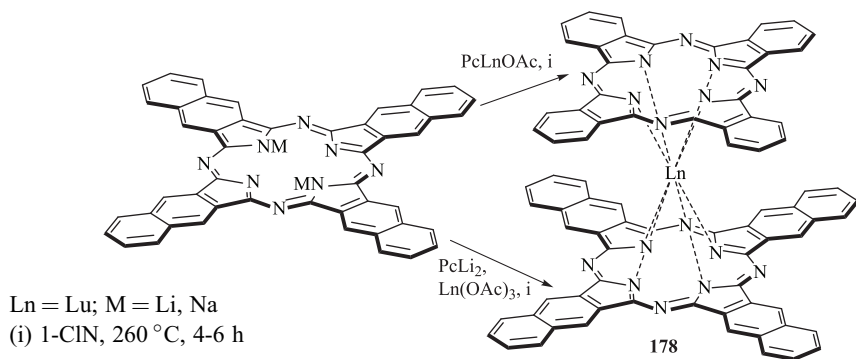


Схема 38

По аналогии с гетеролептическими дифталоцианинами (схема 28) замещенные комплексы **178–182** были получены темплатным методом, исходя из монофталоцианинов РЗЭ, в расплаве [249] или растворе нафталонитрилов в *n*-гексаноле [272] или *n*-октаноле [273] (схема 39, условия 1–3). Селективность такого подхода также невысока — выходы соединений **178**, **180–182** находятся в пределах 25–59 %, что обусловлено не только формированием побочных гомолептических продуктов, но и процессами олигомеризации и осмоления исходных нафталонитрилов. Следует отметить хиральность соединений **182**, которая по аналогии с некоторыми дифта-

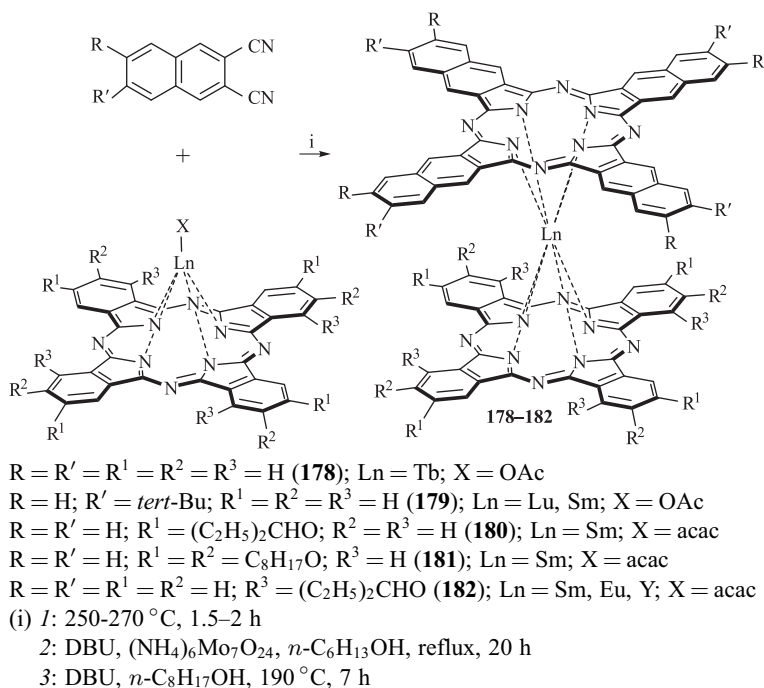


Схема 39

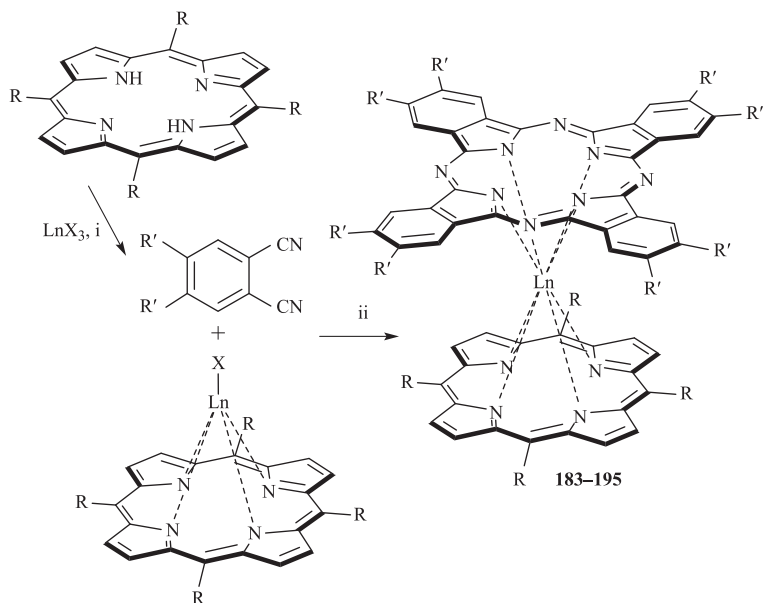
лоцианинами, например **148** (разд. 1.5.1), обуславливает их существование в виде смеси энантиомеров [273].

### 1.5.3. Комплексы состава фталоцианин—металл—порфирин

Главной особенностью синтеза порфириносодержащих, в том числе и смешаннолигандных, сэндвичевых комплексов РЗЭ, является введение порфиринового фрагмента исключительно в виде сформированного лиганда. Как и в случае гетеролептических дифталоцианинов, рассмотренных в разд. 1.5.1 данной главы, для получения фталоцианин—порфириновых комплексов также используется стратегия темплатного и прямого синтеза (схемы 40, 41).

Так, металлирование свободных порфиринов солями РЗЭ в среде ТХБ или *n*-октанола приводит к соответствующим однопалубным комплексам, которые далее в присутствии ДБУ реагируют с фталонитрилами в спиртовых средах [151, 274–278] с образованием соединений **183–195** (схема 40). Выход продуктов зависит как от природы лантанидов, так и от заместителей в лигандах, изменяясь в пределах 2–69%. Например, в случае комплексов **190** максимальный выход (до 36%) отмечен [276] для элементов середины ряда, ионные радиусы которых, по мнению авторов,

задают оптимальное расстояние между лигандами, обуславливая тем самым наиболее эффективное стабилизирующее перекрывание их  $\pi$ -орбиталей. В то же время введение объемных заместителей в периферические положения макроциклов приводит к закономерному снижению выхода целевых соединений [274].



X = acac

R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R' = H (**183**); Ln = Eu, Y

R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R' = C<sub>7</sub>H<sub>15</sub> (**184**); Ln = Eu, Y

R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R' = 15-crown-5 (**185**); Ln = Eu

R = 4-MeOPh; R' = 15-crown-5 (**186**);

Ln = La, Ce, Pr

R = 4-BrPh; R' = 15-crown-5 (**187**); Ln = Tb

R = 4-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N; R' = H (**188**); Ln = Eu, Y

R = 4-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N; R' = C<sub>7</sub>H<sub>15</sub> (**189**); Ln = Eu, Y

R = *p*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R' = H (**190**); Ln = La, Nd,

Pr, Sm-Lu, Y

R = *p*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R' = C<sub>7</sub>H<sub>15</sub> (**191**); Ln = Eu

R = *p*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R' = H (**192**); Ln = Eu

R = *p*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R' = C<sub>7</sub>H<sub>15</sub> (**193**); Ln = Eu

R = *p*-(*tert*-Bu)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R' = H (**194**); Ln = Eu

R = *p*-(*tert*-Bu)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R' = C<sub>7</sub>H<sub>15</sub> (**195**);

Ln = Eu

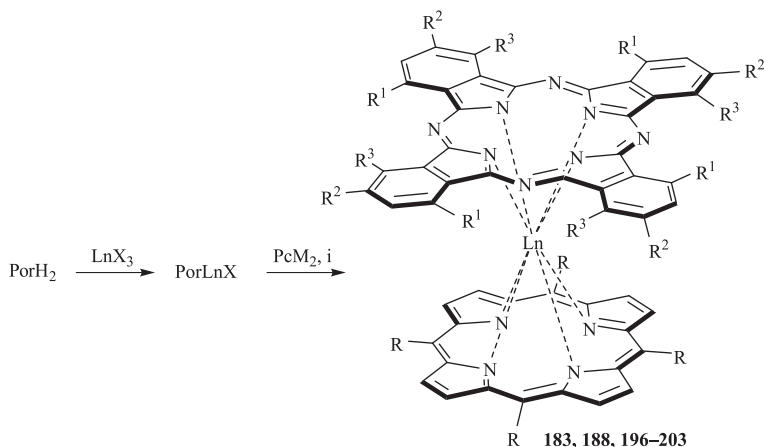
(i) TCB or *n*-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>OH, 190–220 °C, 4–6 h

(ii) DBU, YOH (Y = *n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> or *n*-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 130–190 °C, 12 h

Схема 40

Прямое взаимодействие однопалубных порфиринов РЗЭ со свободным фталоцианином или его литиевым производным протекает в целом более эффективно по сравнению с темплатным методом, приводя к смешанно-лигандным комплексам **183** [279], **188** [280], **196–203** [281–285] (схема 41) в широком интервале выхода продуктов. Так, соединения **183** и **188** синтезированы [279, 280] в среде ТХБ с выходом 60–85 %, а **196–199** — в кипящем *n*-октаноле [55, 281, 282] с выходом 24–61 % (схема 41, условия 1*a*,*b*).

Интересно отметить, что на примере комплекса европия **196** авторы [283] сообщают о получении первых нанотрубок, сформированных из сэндвичевых фталоцианинсодержащих комплексов РЗЭ с использованием нанопористой анодированной окиси алюминия в качестве темплата. Синтез комплекса **200** был осуществлен с применением энергии СВЧ (схема 41, условия 2), выход продукта составил 66 % [284]. Для получения соединений **201–203** галогениды европия и церия первоначально обрабатывались двумя эквивалентами  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  в диглиме с образованием солей состава  $\text{LnX}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Eu}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$ ), которые *in situ* реагировали



$\text{X} = \text{acac}, \text{OAc}, \text{Cl}, \text{I}$ ;  $\text{M} = \text{H}, \text{Li}$

$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$  (**183**);  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Lu}, \text{Y}$ ;

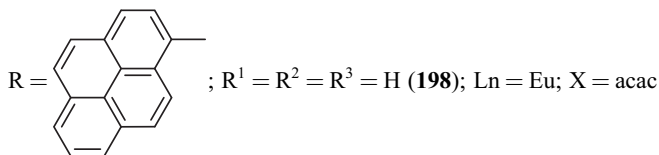
$\text{X} = \text{acac}$

$\text{R} = 4\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$ ;  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$  (**188**);  $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ;  $\text{X} = \text{acac}$

$\text{R} = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ;  $\text{R}^1 = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHO}$ ;  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$  (**196**);  $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Y}$ ;

$\text{X} = \text{acac}$

$\text{R} = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ;  $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ ;  $\text{R}^2 = \text{H}$  (**197**);  $\text{Ln} = \text{Y}$ ;  $\text{X} = \text{acac}$



$\text{R} = 4\text{-(n-C}_8\text{H}_{17}\text{NH)C}_6\text{H}_4$ ;  $\text{R}^1 = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHO}$ ;  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$  (**199**);  $\text{Ln} = \text{Ho}$ ,  $\text{Y}$ ;  $\text{X} = \text{acac}$

$\text{R} = 4\text{-(tert-Bu)C}_6\text{H}_4$ ;  $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}$ ;  $\text{R}^2 = \text{tert-Bu}$  (**200**);  $\text{Ln} = \text{Lu}$ ;  $\text{X} = \text{OAc}$

$\text{R} = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$ ;  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$  (**201**);  $\text{Ln} = \text{Eu}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}$

$\text{R} = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$ ;  $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}$ ;  $\text{R}^2 = \text{tert-Bu}$  (**202**);  $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Eu}$ ;  $\text{X} = \text{I}, \text{Cl}$

$\text{R} = \text{n-C}_5\text{H}_{11}$ ;  $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}$ ;  $\text{R}^2 = \text{tert-Bu}$  (**203**);  $\text{Ln} = \text{Ce}$ ;  $\text{X} = \text{I}$

(i) 1: TCB (a) or  $\text{n-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$  (b), 190–220 °C, 8–12 h

2: DBU, MW (440 W), 10 min

3:  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ , diglyme, 160 °C, 18 h

Схема 41

со свободными порфиринами, давая соответствующие однопалубные комплексы [285]. Дальнейшее взаимодействие монопорфиринов РЗЭ с незамещенным или тетра-*трет*-бутилзамещенным фталоцианинами лития в кипящем диглиме позволило выделить смешаннолигандные продукты **201–203** со значениями выхода от умеренных до высоких — 38–94 % (схема 41, условия 3).

Альтернативный вариант прямого синтеза (схема 42) предполагает обратную последовательность стадий комплексообразования. Реакция фталоцианина лития с ацетилацетонатами лантанидов приводит к соответствующим однопалубным комплексам, которые *in situ* взаимодействуют со свободными порфиринами, образуя смешаннолигандные производные. Таким способом были получены соединения **183** [279, 286] и **188** [158] для элементов первой половины ряда РЗЭ ( $\text{Ln} = \text{La–Nd, Eu, Gd}$ ), выход которых составил 36–69 %.

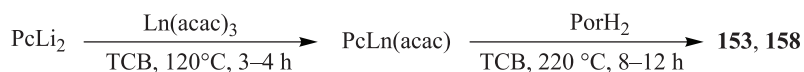
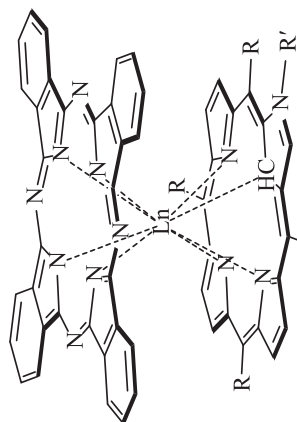


Схема 42

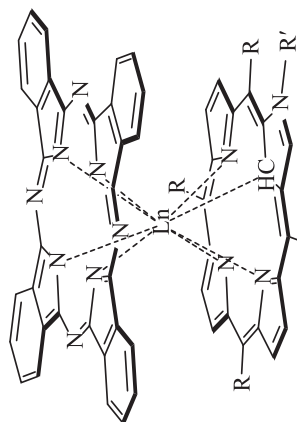
Описанная методология (схема 41) также легла в основу синтеза ряда низкосимметричных комплексов **204–208** (рис. 20, схема 43) [56, 287–289], в том числе **205**, содержащих *N*-обращенные порфириновые лиганды [288], **206**, оптически активных [289], и **208**, обладающего интересными фотофизическими свойствами [56] благодаря наличию перилендиимидного фрагмента.

Следует особо отметить тот факт, что в результате прямого синтеза сэндвичевые комплексы трехвалентных металлов образуются в виде анионных форм, которые под действием окислителей, например  $\text{O}_2$ , постепенно переходят в нейтральные парамагнитные формы. При этом стабильность анионных форм в ряду однотипных комплексов РЗЭ понижается с уменьшением ионных радиусов этих элементов [279]. Четырехвалентные металлы, напротив, образуют с фталоцианинами и их аналогами исключительно нейтральные диамагнитные двухпалубные соединения. Так, прямым взаимодействием монопорфиринов состава  $\text{PorMCl}_2$  ( $\text{M} = \text{U, Th, Zr, Hf}$ ) с фталоцианином натрия в кипящем 1-ХН получены [208, 290] комплексы типа **183**, **201** и **209** с четырехвалентными металлами (рис. 21).

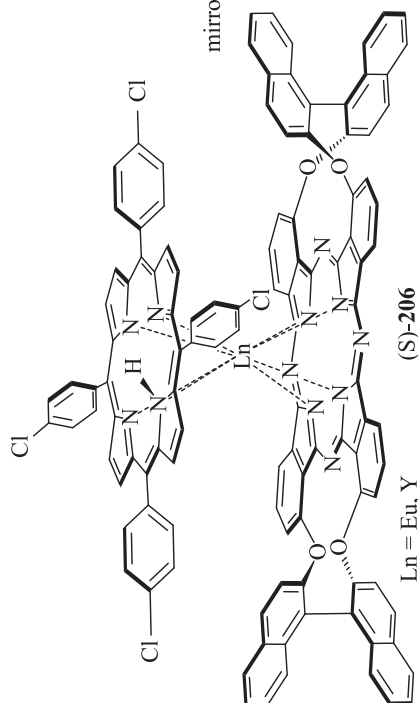
В случае урана и тория синтез проводят в течение 40 ч, выделяя смешаннолигандные продукты с выходом 20–45 % [208], в то время как цирконий и гафний дают целевые соединения уже через 3 ч после начала реакции с выходом 25–69 % [290].



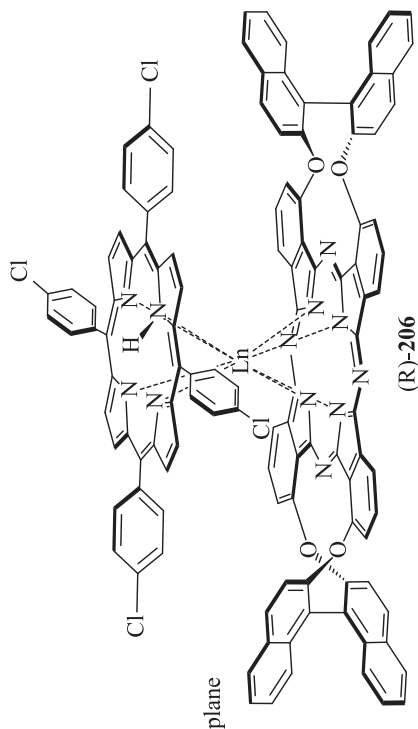
204

 $R = C_6H_5$ ;  $R' = 4-(n-C_8H_{17}NH)C_6H_4$ ;  $Ln = Eu, Lu$ 


205

 $R = 4-(tert-Bu)C_6H_4$ ;  $R' = H, CH_3$ ;  $Ln = La, Eu, Lu, Y$ 


(S)-206

 $Ln = Eu, Y$ 


(R)-206

Рис. 20. Смешаннолигандные фталоцианины—порфириновые комплексы **204–206** [287–289]



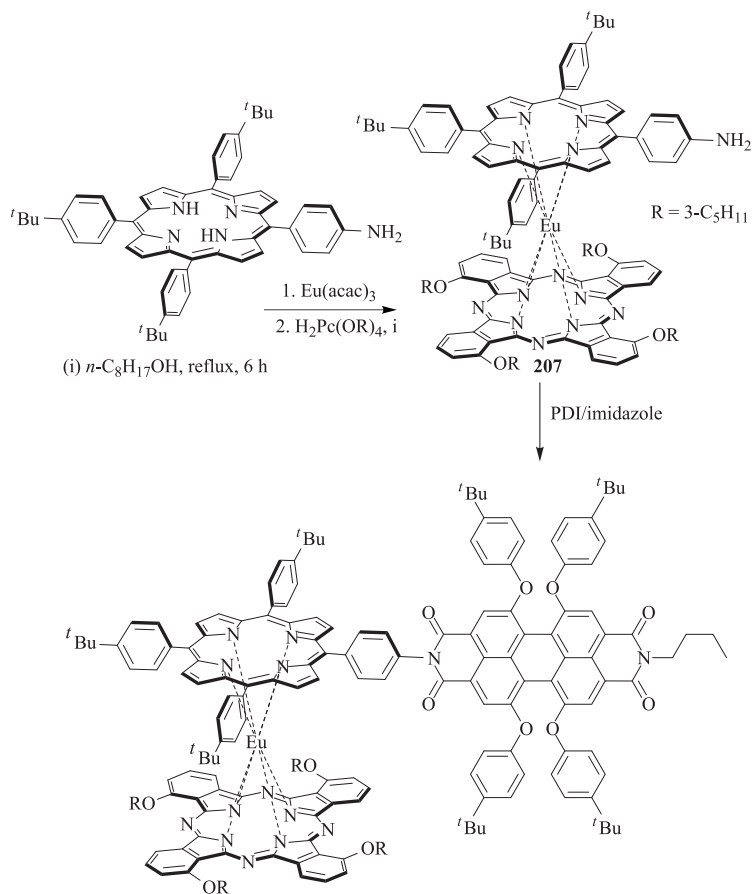
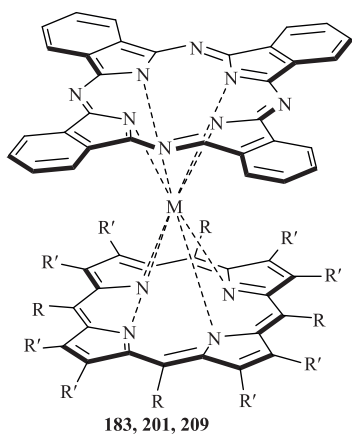


Схема 43



$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R}' = \text{H}$  (**183**);

$\text{M} = \text{U}, \text{Th}, \text{Zr}, \text{Hf}$

$\text{R} = p\text{-MeC}_6\text{H}_4$ ;  $\text{R}' = \text{H}$  (**201**);  $\text{M} = \text{U}, \text{Th}$

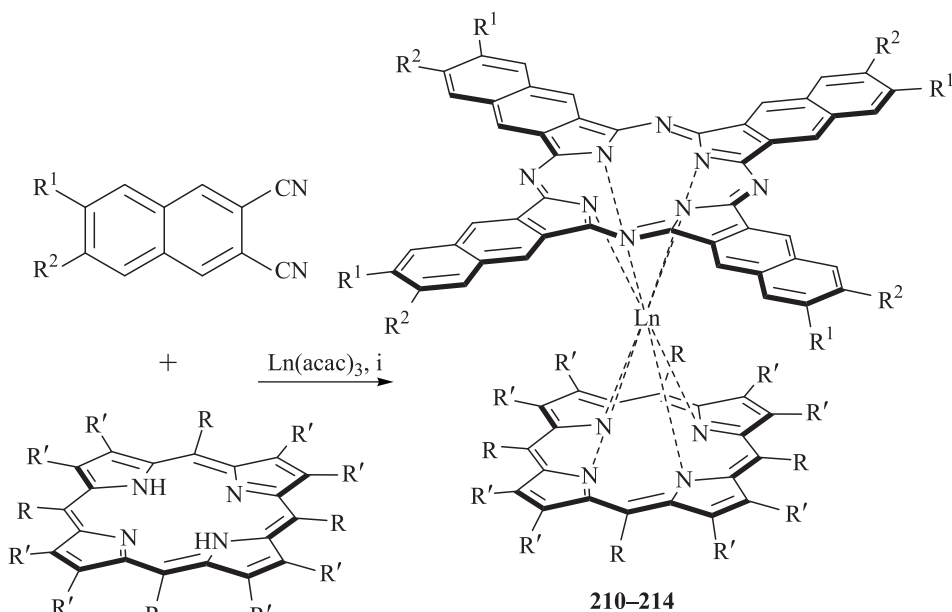
$\text{R} = \text{H}$ ;  $\text{R}' = \text{Et}$  (**209**);  $\text{M} = \text{U}, \text{Th}, \text{Zr}, \text{Hf}$

**Рис. 21.** Смешаннолигандные комплексы состава фталоцианин—порфирин с четырехвалентными металлами [208, 290]

### 1.5.4. Комплексы состава нафталоцианин—металл—порфирин

Первые двухпалубные комплексы данного типа — соединения **210** и **211** — получены Джиангом и сотрудниками в 1999 году [291] путем темплатной тетрамеризации незамещенного и 6,7-дидодецилтиозамещенного нафталонитрилов в присутствии монопорфиринов европия (схема 44) с выходом 52 и 69 % соответственно.

В работе [291] монопорфириновые комплексы получали металлизированием лиганда ацетилацетонатом европия в кипящем ТХБ, который затем упаривали, осуществляя дальнейшее взаимодействие с нафталонитрилами в условиях схемы 44. Позднее этими исследователями было показано [158, 292–294], что прямая реакция между свободным порфирином, нафталонитрилом и солью РЗЭ (схема 44) приводит к смешаннолигандным комплексам **212–214** со сравнимыми значениями выхода (при  $\text{Ln} = \text{Eu}$ ). В ряду лантанидов для соединений **212** [292] и **214** [294] авторы отмечают тенденцию к снижению выхода продуктов от 73 до 29 % и от 45 до 21 % соответственно



$\text{R} = 4\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$ ;  $\text{R}' = \text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$  (**210**);  $\text{Ln} = \text{Eu}$

$\text{R} = 4\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$ ;  $\text{R}' = \text{H}$ ;  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S}$  (**211**);  $\text{Ln} = \text{Eu}$

$\text{R} = 4\text{-(tert-Bu)C}_6\text{H}_4$ ;  $\text{R}' = \text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$  (**212**);  $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm–Tm, Y}$

$\text{R} = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ;  $\text{R}' = \text{R}^1 = \text{H}$ ;  $\text{R}^2 = \text{tert-Bu}$  (**213**);  $\text{Ln} = \text{Eu}$

$\text{R} = \text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ ;  $\text{R}' = \text{Et}$  (**214**);  $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm–Lu, Y}$

(i) DBU,  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ ,  $190\text{ }^\circ\text{C}$ , 18 h

Схема 44

с уменьшением ионных радиусов металлов, объясняя этот факт усилением влияния стерических эффектов.

Примечательно, что все исследования нафталоцианин—порфириновых димеров до настоящего времени принадлежат одной группе исследователей. Это, возможно, и объясняет использование для получения комплексов данного типа лишь одного синтетического подхода.

### 1.5.5. Комплексы состава порфирин—металл—порфирин

Синтез гетеролептических дипорфиринов РЗЭ основан на прямом взаимодействии однопалубных металлокомплексов с дианионами соответствующих лигандов (схема 45).

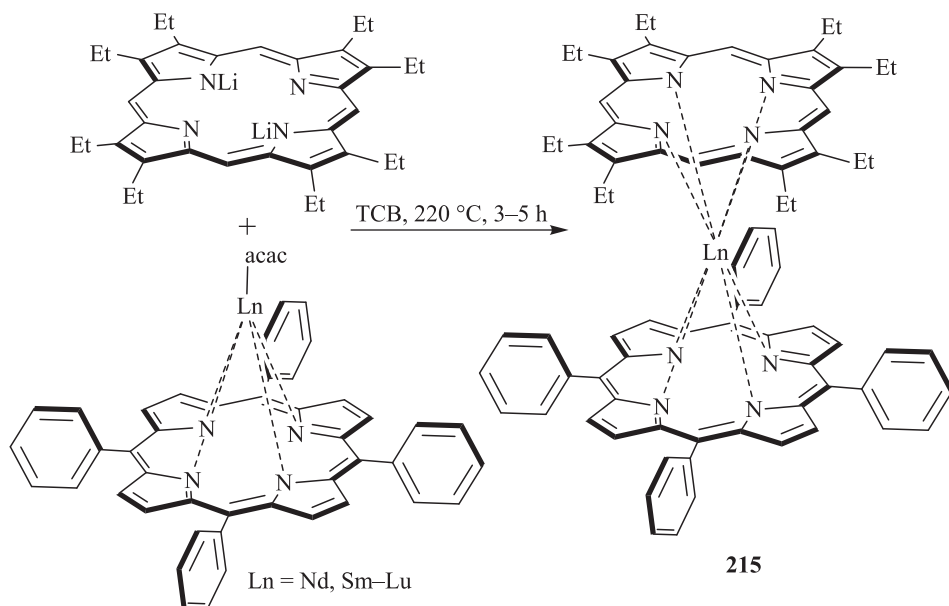


Схема 45

Взаимодействие монопорфирина (TPP)Ln(асас) с октаэтилпорфирином дилития, полученным *in situ* действием бутиллития на (OEP)<sub>2</sub>H<sub>2</sub> [295], происходит с выходом 5–35 % к соединениям **215** [295, 296] и гомолептическим производным состава (TPP)<sub>2</sub>Ln, (OEP)<sub>2</sub>Ln и (OEP)<sub>2</sub>Ln<sub>3</sub>. Разделение данной смеси, содержащей и остатки исходных соединений, осуществлялось путем четырехстадийной хроматографии на основной окиси алюминия с использованием нескольких типов элюентов. В аналогичных условиях получены комплексы четырехвалентных металлов состава (OEP)(TPP)M (M = U, Th) [208], при этом синтез ведется в течение 40 ч, а выход дипорфиринов

урана и тория после хроматографической очистки составляет 30 и 16 % соответственно.

Более сложная цепочка превращений (схема 46) позволила синтезировать низкосимметричные гетероядерные комплексы **216** [297], содержащие ферроценовый фрагмент, и исследовать особенности их молекулярного вращения на поверхности HOPG методом STM.

Авторами [216] показано, что комплексообразование с участием порфиринов более эффективно протекает в присутствии трифлата серебра.

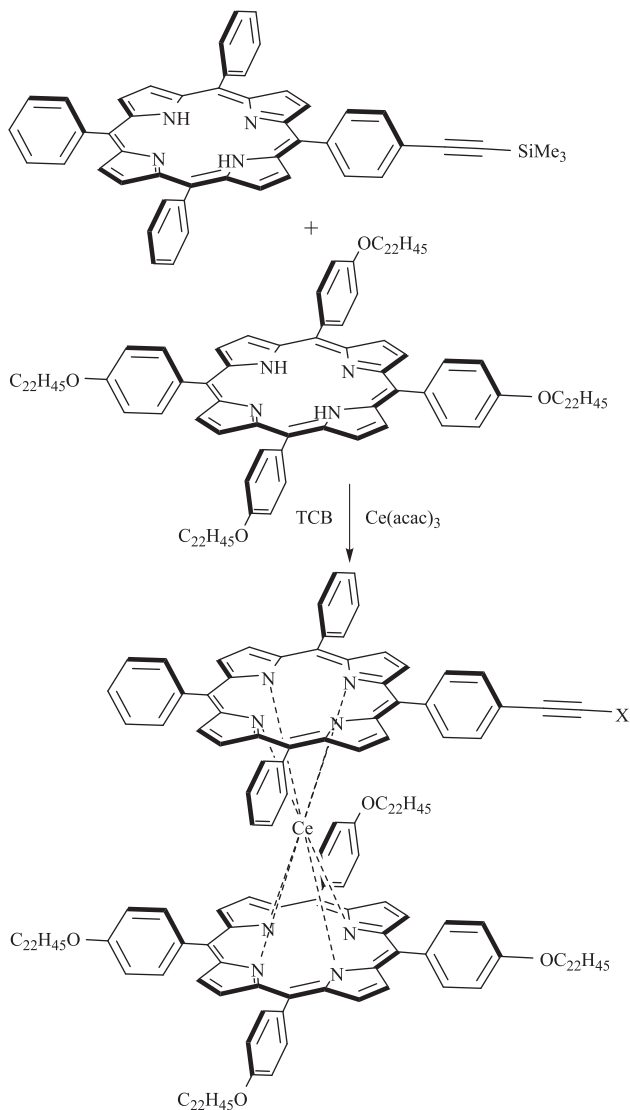


Схема 46 (начало)

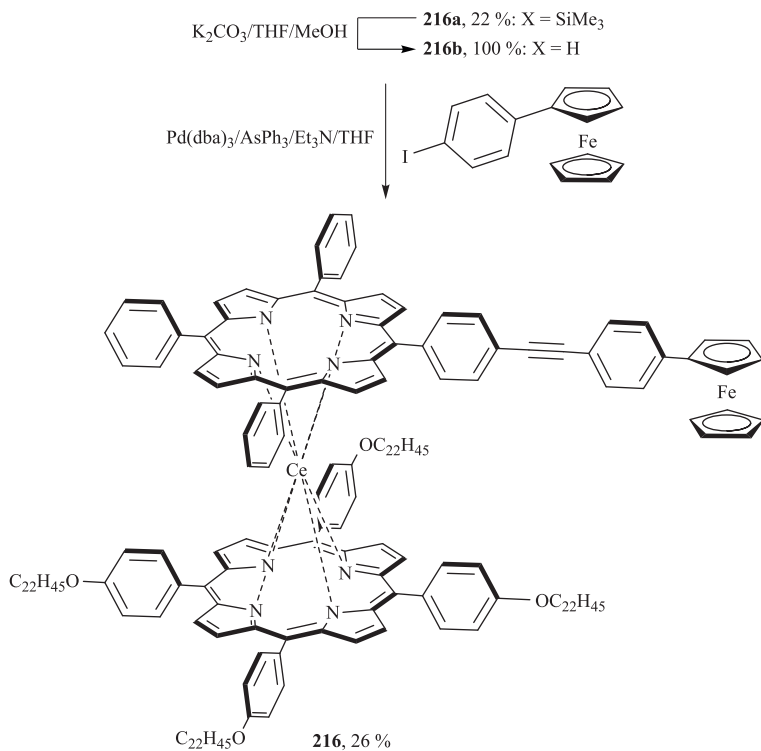


Схема 46 (окончание)

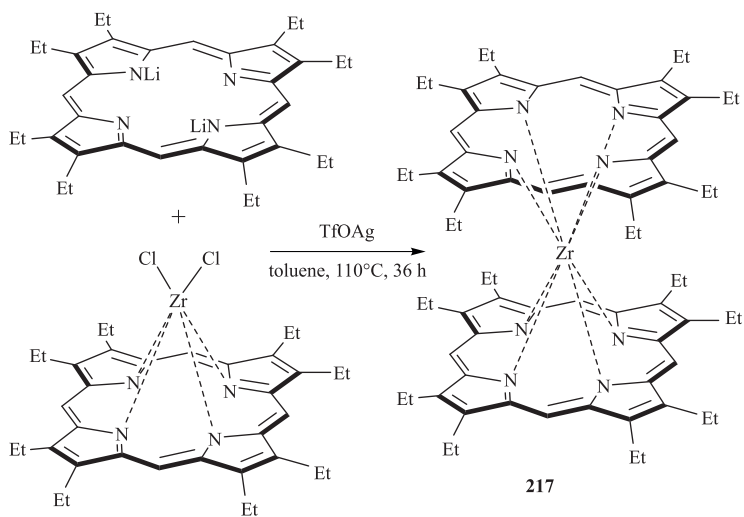


Схема 47

Реакцией обмена с (OEP)ZrCl<sub>2</sub> ими получен монопорфирин циркония (OEP)Zr(OTf)<sub>2</sub>, который в мягких условиях (схема 47) реагирует с октаэтилтетразапорфирином лития, образуя комплекс **217** с выходом 74 %.

## 1.6. Синтетические подходы к гетеролептическим и смешаннолигандным трехпалубным комплексам

Трехпалубные комплексы РЗЭ, содержащие разные лиганды тетрапиррольного типа, известны около двадцати лет. При этом резкий рост числа работ по данной тематике наблюдался в период с 2000 по 2007 год. Исследования, проведенные в эти годы, показали, что синтез гетеролигандных и гетероядерных производных позволяет эффективно управлять  $\pi$ – $\pi$  взаимодействиями между лигандами и  $f$ – $f$  взаимодействиями ионов металлов в трехпалубных комплексах. Благодаря этому они приобретают ярко выраженные магнитные [298] и нелинейнооптические [4, 52] свойства, а также открывается возможность их использования в устройствах хранения больших объемов информации [285, 299].

Известные к настоящему моменту комплексы данного типа можно разделить на три группы в зависимости от природы входящих в их состав лигандов: 1) *гетеролептические фталоцианины*; 2) *смешаннолигандные комплексы фталоцианинов с порфиринами*; 3) *смешаннолигандные комплексы нафталоцианинов с порфиринами*.

Синтетические подходы за редким исключением представляют собой различные модификации метода прямого комплексообразования и зачастую характеризуются низкой селективностью.

По аналогии с разделом 1.5 данная часть обзора также классифицирована по типам целевых соединений.

### 1.6.1. Гетеролептические фталоцианиновые комплексы

Первым примером трехпалубного комплекса РЗЭ, содержащего разные лиганды, стал гетеролептический фталоцианин лютеция **218** (схема 48), полученный японским исследователем Ишикавой и соавторами. в 1994 году [300].

Реакцию проводили, используя трехкратный мольный избыток монофталоцианина лютеция относительно тетра-краунзамещенного лиганда, в то время как соответствующий дифталоцианин **135** (схема 36) был получен из эквимольной смеси этих реагентов [265]. Комплекс **218** был выделен в индивидуальном состоянии в результате нескольких хроматографических очисток и охарактеризован данными элементного анализа,

масс- (метод FAB) и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрами. К сожалению, показатели выхода данного соединения авторами [300] не указаны.

Первая серия гетеролептических трифталоцианинов практически для всего ряда РЗЭ (кроме La, Pm, Lu) была получена группой китайских ученых под руководством Джианга в 2000 году [301]. Проведенная ими реакция между ацетилацетонатами РЗЭ, фталоцианином лития

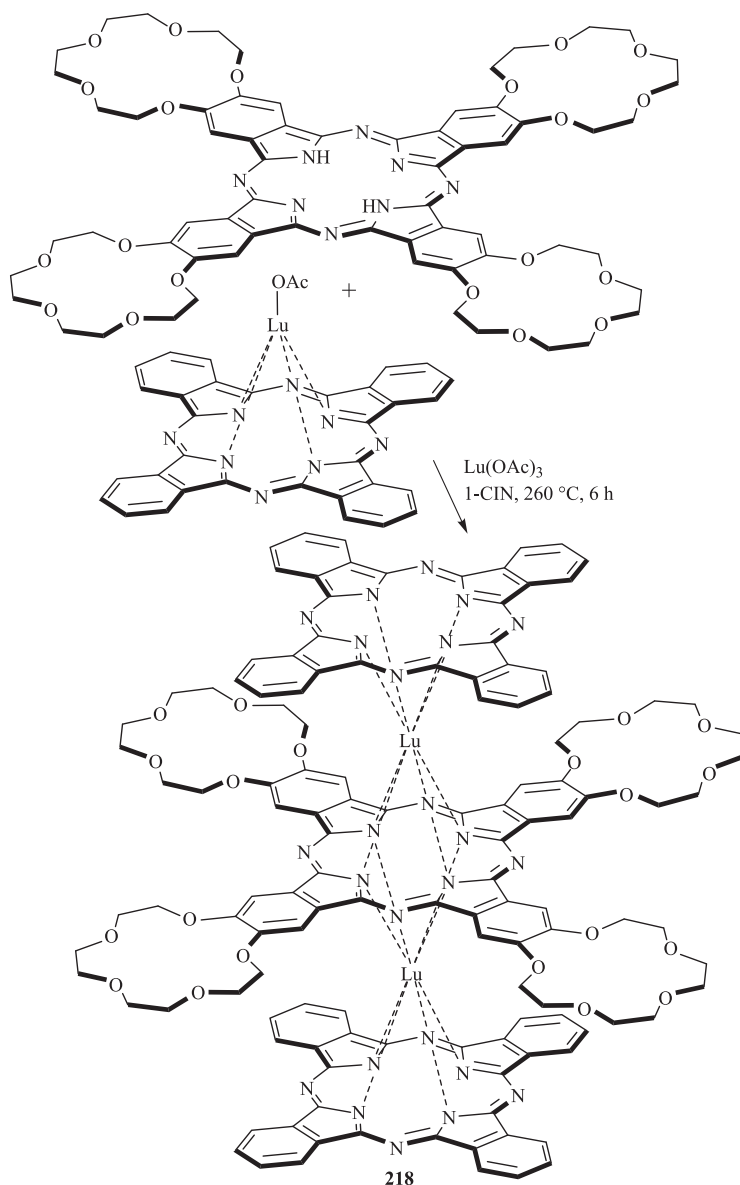
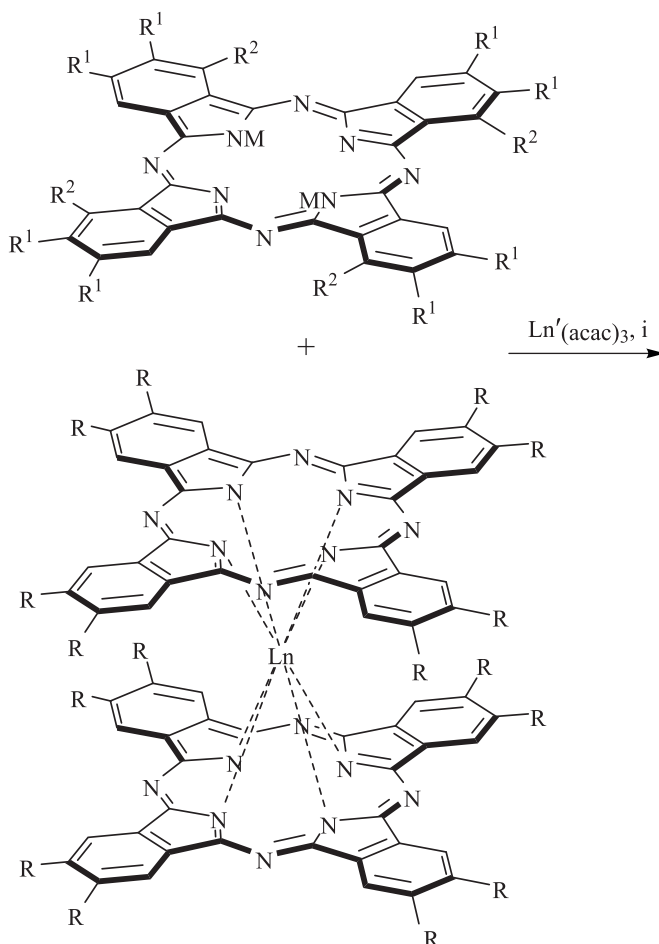


Схема 48



$M = H, Li$

$R = n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O}$ ;  $R^1 = R^2 = H$  (**219**, **220**);  $Ln = Ln' = Pr, Nd, Sm\text{--}Tm$ ;  $M = Li$

$R = R^2 = H$ ;  $R^1 = n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$  (**221**–**223**);  $M = H$

$Ln = Ln' = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$  (**221**)

$Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$ ;  $Ln' = Y$  (**222**)

$Ln = Y$ ;  $Ln' = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$  (**223**)

$R = \text{MeO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2$ ;  $R^1 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}$  ( $n = 6, 8, 10, 12$ );  $R^2 = H$ ;  $Ln = Ln' = Eu$ ;  $M = H$  (**224**)

$R = 15\text{-crown-5}$ ;  $R^1 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}$  ( $n = 4, 6, 8, 10, 12$ );  $R^2 = H$ ;  $Ln = Ln' = Eu, Ho, Lu$ ;  $M = H$  (**225**)

$R = 12\text{-crown-4}$ ;  $R^1 = \text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}$ ;  $R^2 = H$ ;  $Ln = Ln' = Eu$ ;  $M = H$  (**226**)

$R = 18\text{-crown-6}$ ;  $R^1 = \text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}$ ;  $R^2 = H$ ;  $Ln = Ln' = Eu$ ;  $M = H$  (**227**)

$R = H$ ;  $R^1 = 15\text{-crown-5}$ ;  $R^2 = H$ ;  $Ln = Ln' = Sm, Dy, Tm, Y$ ;  $M = H$  (**228**)

$R = R^1 = H$ ;  $R^2 = (\text{C}_2\text{H}_5)\text{CHO}$  (**229**);  $Ln = Ln' = Sm, Gd, Lu$ ;  $M = H$

(i) TCB or  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ , 190–220 °C, 3–12 h

**Схема 49 (начало)**



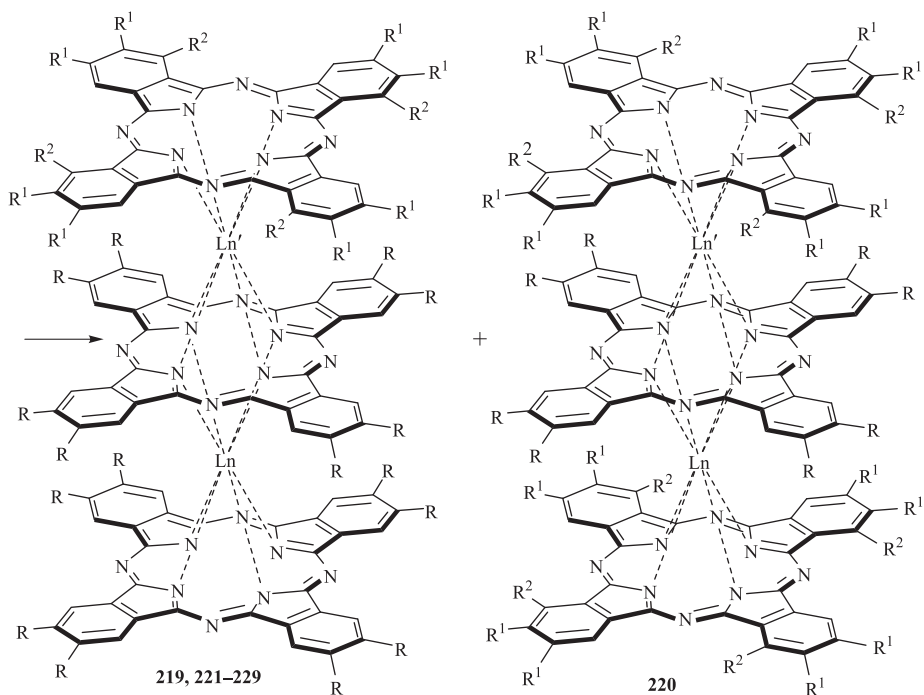
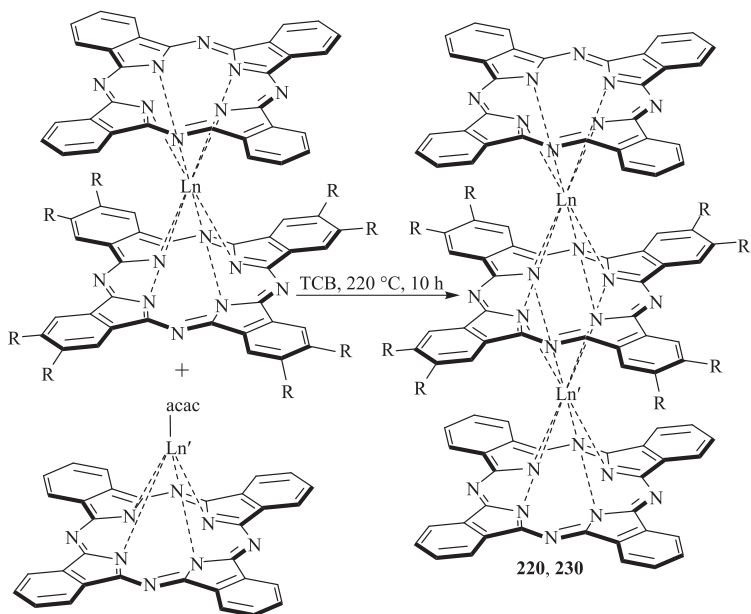


Схема 49 (окончание)



$R = n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O}$ ;  $\text{Ln}' = \text{Lu}$ ;  $\text{Ln} = \text{Gd-Yb}$  (230)

Схема 50

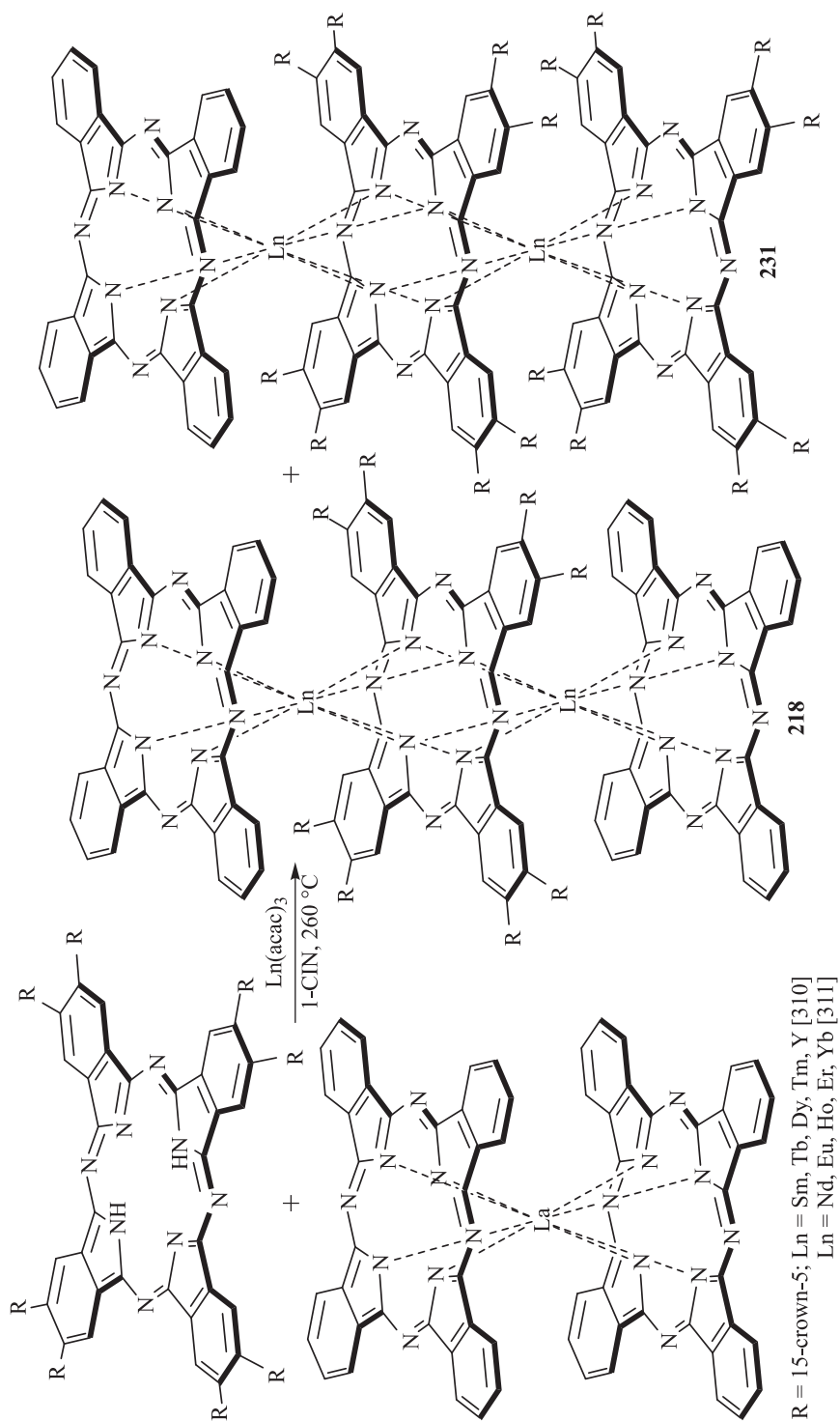


Схема 51

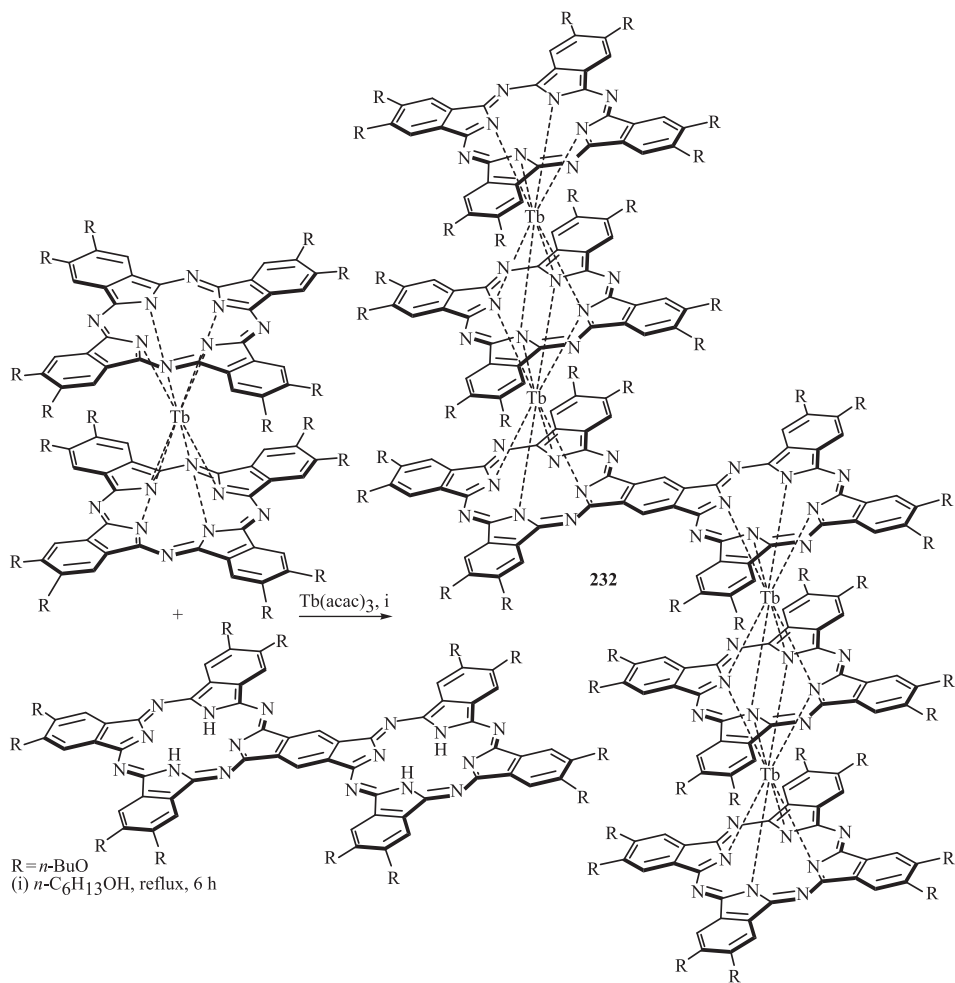


Схема 52

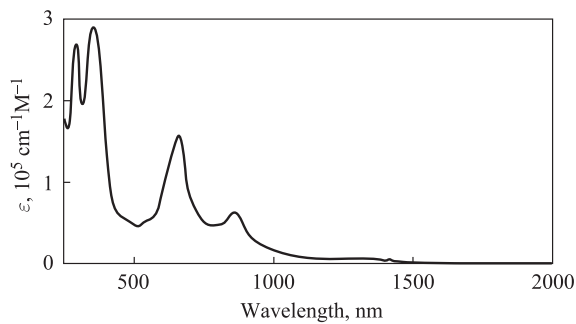
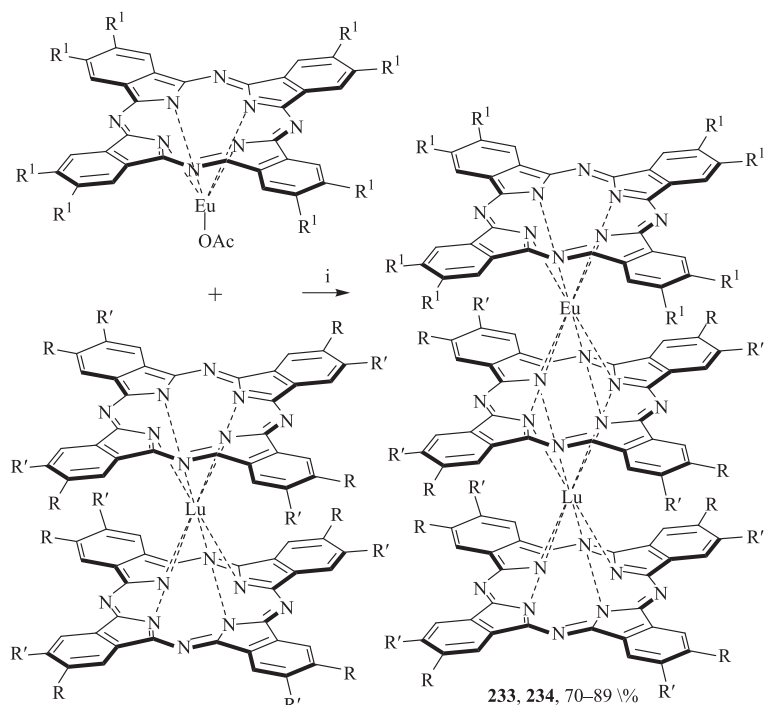


Рис. 22. ЭСП соединения **232**  
 в  $\text{CHCl}_3$  ( $8,2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ,  
 298 K) [312]



$R = R' = n\text{-Bu}$  (**233**);  $R = \text{H}$ ;  $R' = \text{tert-Bu}$  (**234**)

$R^1 = n\text{-Bu}$  (**a**),  $\text{Cl}$  (**b**),  $\text{H}$  (**c**)

(i)  $\text{TCB} \div n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$  (50 : 1), 220 °C, 30 min

**Схема 53**

и соответствующими дифталоцианинами в кипящем ТХБ в течение более 12 ч привела к получению соединений **219** (схема 49, с. 95–96) с выходом 26–79 %. Наряду с основными продуктами авторам [301] удалось выделить и охарактеризовать комплексы **220** (кроме  $\text{Ln} = \text{Pr}$ ) с выходом 3–17 %.

Исследователи объясняют данный факт тем, что исходный дифталоцианин и продукты **219** в ходе синтеза могут подвергаться термолузу с образованием монофталоцианинов  $^R\text{PcLn}(\text{асас})$  и гетеролептических комплексов  $^R\text{PcLnPc}$  ( $R = \text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}$ ) соответственно, которые далее реагируют с избытком  $\text{PcLn}(\text{асас})$ , образуя соединения **220**. Такое предположение подтверждается тем, что содержание **220** в продуктах реакции увеличивается пропорционально ее продолжительности. Кроме того, контрольный эксперимент, заключающийся во взаимодействии  $\text{PcLn}(\text{асас})$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}$ ) и  $^R\text{PcH}_2$  ( $R = \text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}$ ) в среде кипящего ТХБ, привел к образованию комплекса **220** с выходом 51 %. Соответствующий трифталоцианин **219** был получен при этом с выходом 37 %. Используя вместо фталоцианина лития соответствующий лиганд, Ишикава с соавторами в аналогичных

условиях осуществили синтез гетеролептических гомо- и гетероядерных комплексов **221–223** (схема 49) с выходом порядка 60 % [298, 302]. При этом образования побочных продуктов, аналогичных **220** авторами не отмечено. Соединения **221–223** охарактеризованы данными элементного анализа и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии [303]. По аналогии с методом Ишикавы с выходом 20–48 % получены [162, 304–306] амфифильные комплексы **224–227**, а также трифталоцианины **228** [307], содержащие два незамещенных и один внешний 15-краун-5-замещенный фталоцианиновый лиганды, выход которых составил 39–70 %.

Формирование гетеролептических трифталоцианов возможно также в среде протонных растворителей. Так, реакцией в кипящем *n*-октаноле в течение 3 ч получен набор изомерных комплексов **229** для самария, гадолиния и лютеция (схема 49) с выходом 40, 42 и 24 % соответственно [308]. Низкое значение выхода продукта в случае лютеция авторы объясняют стерическими затруднениями при комплексообразовании, обусловленными меньшим ионным радиусом этого лантанида по сравнению с самарием и европием.

Синтез трифталоцианинов **220** и их гетероядерных аналогов **230** был также осуществлен Джиангом и сотрудниками по схеме 50 (с. 96) кипячением соответствующих монофталоцианинов и гетеролептических двухпалубных комплексов в ТХБ в течение 10 ч [309].

Целевые соединения **220** и **230** выделены с выходом 8–15 %, при этом не было зафиксировано формирование даже следовых количеств альтернативных продуктов комплексообразования, что весьма странно, особенно, в свете более ранних исследований этих авторов [301]. Ими лишь высказано сомнительное предположение, что подобная селективность процесса может быть вызвана донорными свойствами заместителей в окта-октилоксифталоцианиновом лиганде, приводящими к повышению электронной плотности на изоиндольных атомах азота и, как следствие, к облегчению образования координационных связей с ионами РЗЭ.

Оригинальный подход к синтезу трифталоцианинов **218**, а также комплексов **231** предложен авторами работ [310, 311] (схема 51, с. 97). В качестве донора незамещенного лиганда ими был использован малоустойчивый дифталоцианин лантана, реакция которого с ацетилацетонатами РЗЭ в присутствии 15-краун-5-фталоцианина приводит к соединениям **218** с выходом 10–31 %. Фталоцианины **231** оказываются при этом основными продуктами — их выход составляет 31–53 %.

Одним из наиболее красивых примеров синтезированных к настоящему моменту гетеролептических фталоцианинов является пятипалубный тетраядерный комплекс **232**, который относится к типу *sandwich-planar*. Синтез проведен авторами по схеме 52 (с. 98) и описан в работе [312].

Комплекс проявляет схожий с классическими трехпалубными фталоцианинами характер спектра поглощения (рис. 22), при этом стоит отметить существенное bathochromное смещение полосы  $Q_2$  в область 800–900 нм, которое очевидно связано с наличием в составе молекулы **232** лиганда типа *planar*. К сожалению, выбранный авторами метод синтеза позволил получить целевой продукт с выходом лишь 2,3 %.

В работе [269] найдены условия селективного получения гетероядерных комплексов европия—лютеция **233** и **234**, исходя из соответствующих моно- и дифталоцианинов, с выходом 70–89 % (схема 53, с. 99).

Следует отметить, что соединения **233b** и **234b** представляют первый пример трехпалубных фталоцианинов, в молекулах которых содержатся лиганды как с донорными, так и с акцепторными заместителями.

### 1.6.2. Смешаннолигандные комплексы фталоцианинов и порфиринов

Данный тип трехпалубных комплексов насчитывает намного большее число представителей по сравнению с гетеролептическими фталоцианинами. Главной причиной этому служит более глубокое развитие химии порфиринов в целом, что, безусловно, расширяет возможности для получения продуктов с заданными свойствами. Тем не менее, существующие подходы к синтезу порфиринсодержащих гетеролигандных комплексов в большинстве случаев характеризуются низкой селективностью и часто приводят к смеси соединений.

К настоящему моменту известно три типа фталоцианин—порфириновых тримеров, отличающихся составом и взаимным расположением лигандов, а используемые для их получения синтетические методы также можно разделить на три основные группы в зависимости от природы реагирующих субстратов (схема 54). В табл. 6 (с. 104–108) представлены данные по методам синтеза и показателем выхода трехпалубных комплексов **235–265**, для которых символы **a**, **b** и **c** означают тип продукта согласно схеме 54.

Первый способ (схема 54, условия 1) заключается в последовательной реакции соли РЗЭ с порфириновым и фталоцианиновым лигандами. На начальном этапе ацетилацетонат лантанида взаимодействует со свободным порфирином в среде ТХБ, давая однопалубный комплекс. Дальнейшее комплексобразование с избытком фталоцианина дилития в течение 2–6 ч приводит к смеси, содержащей сэндвичевые продукты как трехпалубного, так и двухпалубного строения. Синтезированные этим методом тримеры представлены в табл. 6, при этом следует отметить, что показатели выхода целевых комплексов, как правило, последовательно уменьшаются при переходе от соединений типа **a** к типу **c**. Образование последних отмечено лишь

в одной работе [299] с максимальным выходом 18 % (**258c**), что является свидетельством их сравнительно низкой устойчивости.

Варьирование соотношения исходных реагентов позволяет смещать равновесие в сторону того или иного продукта, однако существенного увеличения селективности при синтезе по условиям 1 добиться не удается [299]. Комплексообразование в обратном порядке (схема 54, условия 2) также практически не сказывается на значениях выхода целевых соединений (**235a**, табл. 6) [286, 313].

Второй способ (схема 54) подразумевает взаимодействие полученного *in situ* монопорфирина РЗЭ с двухпалубными комплексами состава  $(R^1R^2)PcLnPor$  (условия 3) или  $(R^1R^2)Pc_2Ln$  (условия 4), которое приводит соответственно к продуктам типов **a** и **b** с хорошими значениями выхода (табл. 6). Условия 3 также использованы для синтеза гетероядерных тримеров с разными порфириновыми лигандами состава  $(TPP)CePcGd(OEP)$  (**266**) и  $(PnP)Ce(mpep-Bu_4Pc)Eu(TTP)$  (**267**) [285]. Тем не менее, селективность этого подхода, как и в случае использования условий 1, сильно зависит от условий проведения реакции. Так, соединения **249** типа **a** были получены в качестве основных продуктов синтеза по условиям 4 при кипячении реагентов в среде ТХБ в течение 18 ч, в то время как ожидаемые тримеры типа **b** были выделены лишь в следовых количествах [315].

Третий способ в отличие от первых двух является темплатным и заключается в реакции монопорфирина РЗЭ с фталодинитрилами в присутствии ДБУ (схема 54, условия 5). Данный подход был опробован для получения комплексов **248a**, **b** и **250a**, **b** авторами [316], которые отмечают его невысокую селективность, сравнимую с прямым синтезом в условиях 1 (см. табл. 6). Более подробно синтез в условиях 5 исследован в работах [277, 278, 321] на примере краун-замещенных комплексов **262** и **263**, что позволило оптимизировать условия и улучшить контроль селективности.

Согласно схеме 54 (условия 1) также осуществлен синтез ряда тримеров, содержащих несимметрично замещенные порфириновые лиганды. Так, с выходом 33 и 17 % соответственно получены комплексы **268** и **269** [324], в состав которых входят два порфириновых лиганда типа  $A_3B$ , сочлененных между собой бутадиновым мостиком (рис. 23). Аналогичным образом синтезирована серия соединений **270–272** [44], содержащих триаллильные фрагменты (рис. 24).

Введение данных функциональных групп позволило получать упорядоченные монослои тримеров путем их адсорбции на электродах Si(100). Эффективное связывание с поверхностью электродов позволяет достигать большой концентрации редокс-активных частиц (фталоцианин—порфириновых комплексов) на их поверхности, что приводит к увеличению плотности генерируемого заряда. Достижение максимальных плотностей зарядов

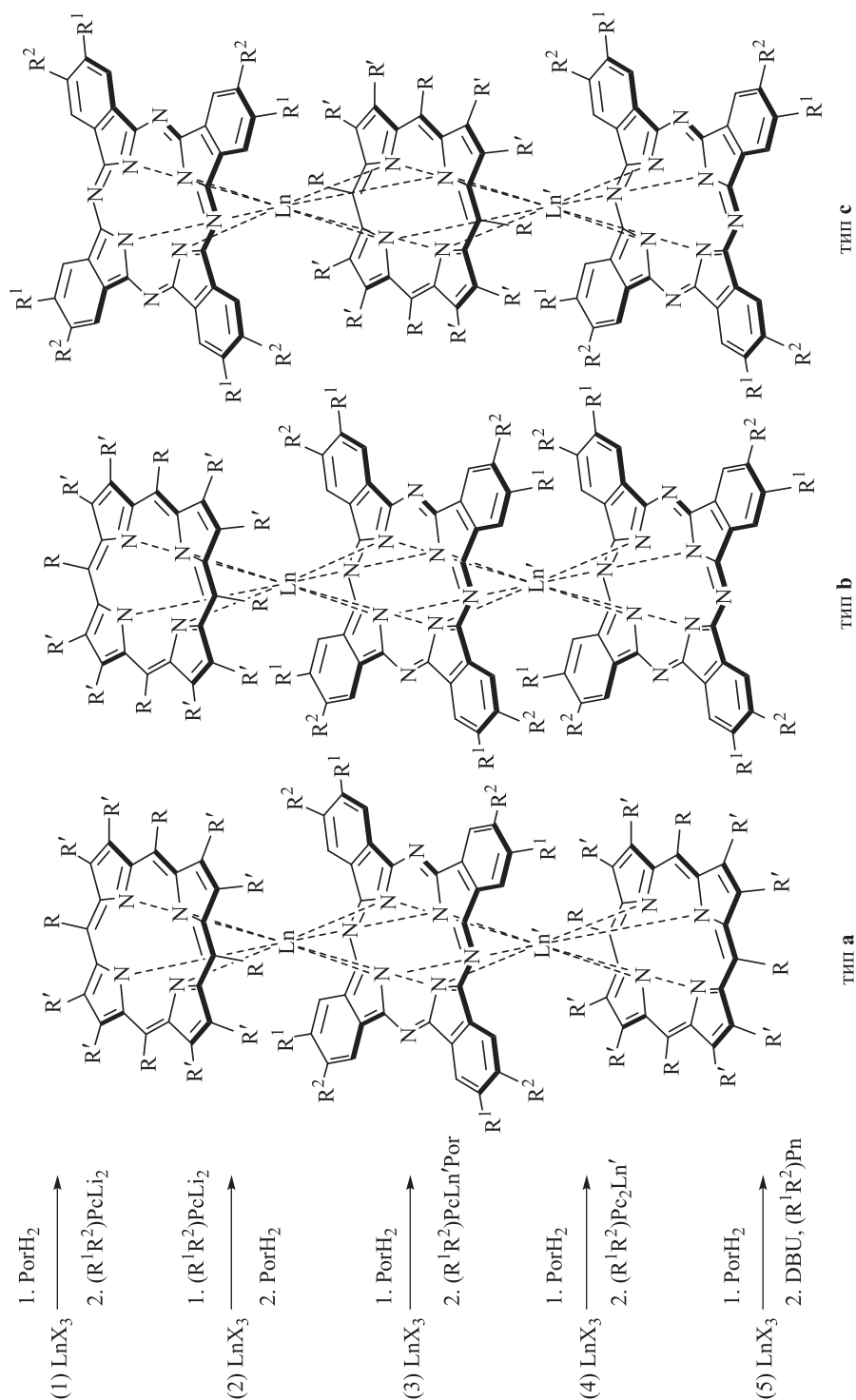


Схема 54



Таблица 6

Выход трехнапубных комплексов РЗЭ при синтезе по схеме 54

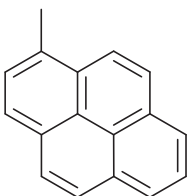
Соединение	R	R'	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ln	Ln'	X	Условия	Выход, %	Ссылка
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
235a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	Sm, Eu, Gd*		асас	1, 2	62–78	[286, 313]
235b								1	15–17	[313]
236a					Gd, Lu, Y	Ce		3	64–79	[314]
237a					Y	La		3	69	
238a			Me	Me	Eu		асас	1	14	[299]
238b								1	8,9	
239a		15-краун-5			Eu		асас	3	50	[275]
239b								4	42	
240a	<i>n</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	H	Eu		асас	1	23	[317]
240b								1	10	
240c								1	3	
241a			C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O	Eu		асас	1	42	[299]
241b								1	11	
242b					Ce	Eu	I	4	39	[285]

<b>243a</b>			H	<i>трет</i> -Bu	Eu	I	I	13	[299]
<b>243b</b>							I	17	
<b>243c</b>							I	2,7	
<b>244a</b>					Ce	I	I	13	[285]
<b>245b</b>					Ce	I	4	53	[285]
<b>246a</b>					Eu	асас	I	49	[318]
<b>246b</b>							I	21	
							I	—	
<b>247a</b>					Eu	асас	I	63	[318]
								36	[299]
<b>247b</b>							I	30	[318]
								11	[299]
<b>247c</b>							I	0,7	[299]

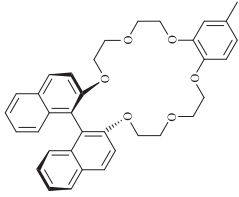
\* Здесь и далее объединение столбцов соответствует  $\text{Ln} = \text{Ln}'$ .

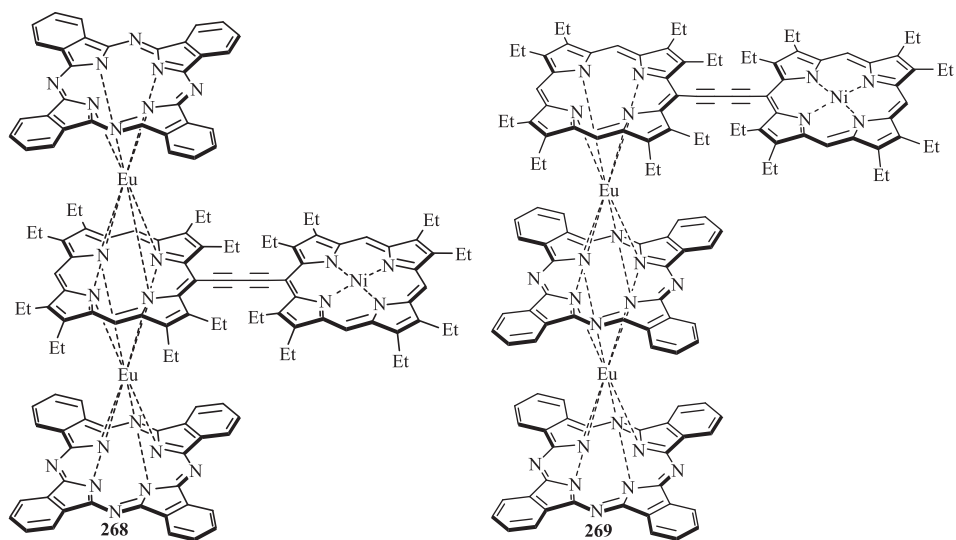
Продолжение табл. 6

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
248a	$n\text{-ClC}_6\text{H}_4$	H	H	H	Eu	Tb	acac	1	45	[318]
								5	35	[316]
								5	3	
248b		H	H	H	Eu	La, Pr, Nd, Sm-Er, Y	acac	1	5-48	[320]
								1	20	[318]
								5	31	[316]
								5	28	
249a	$4\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$	H	H	H	La	La, Pr, Nd, Sm-Er, Y	acac	1	4-40	[320]
								4	47	[315]
								4	51	
249b					La, Eu				—	
250a	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OC}_6\text{H}_4$	H	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}$	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}$	Eu	Tb	acac	5	35	[316]
									4	
									32	
250b		H	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}$	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}$	Eu	Tb	acac	4	21	
									58	
251b					Eu	Tb				

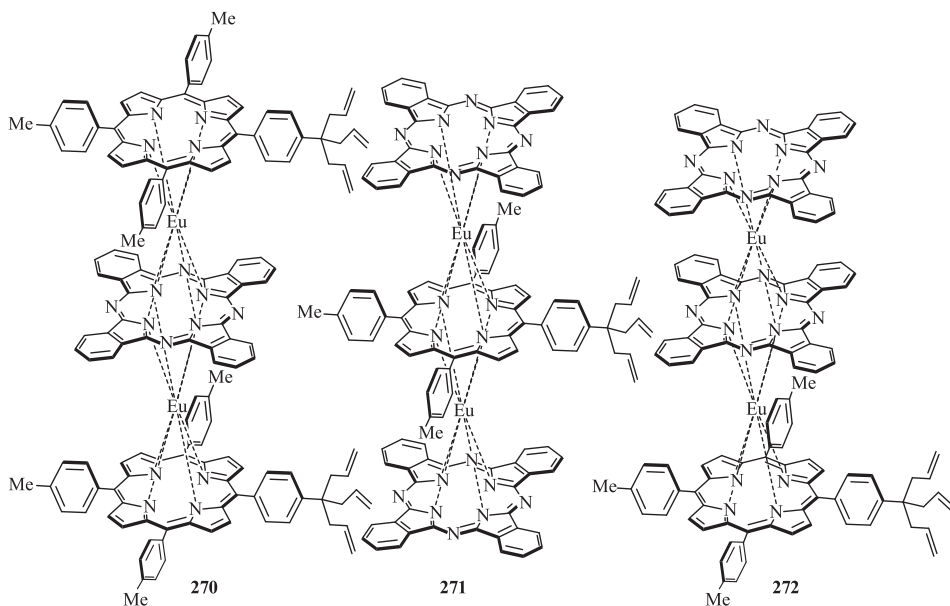
252b	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>				H		H	Eu	acac	I	I	44	[299]					
253a												H		Me	39			
253b					30													
254a					H	Me						8						
254b												2						
255a												39						
255b												11						
256a					mpem-Bu													
H				Et		H	Eu	acac	I	I	13	[285]						
											Me	Me	20	[299]				
												C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>		18			
				259b	H						mpem-Bu	Eu	Eu	acac	4	76	[285]	
				260b												Ce		Eu
261b					H	H	H	Eu		acac	4	18	[55]					

Окончание табл. 6

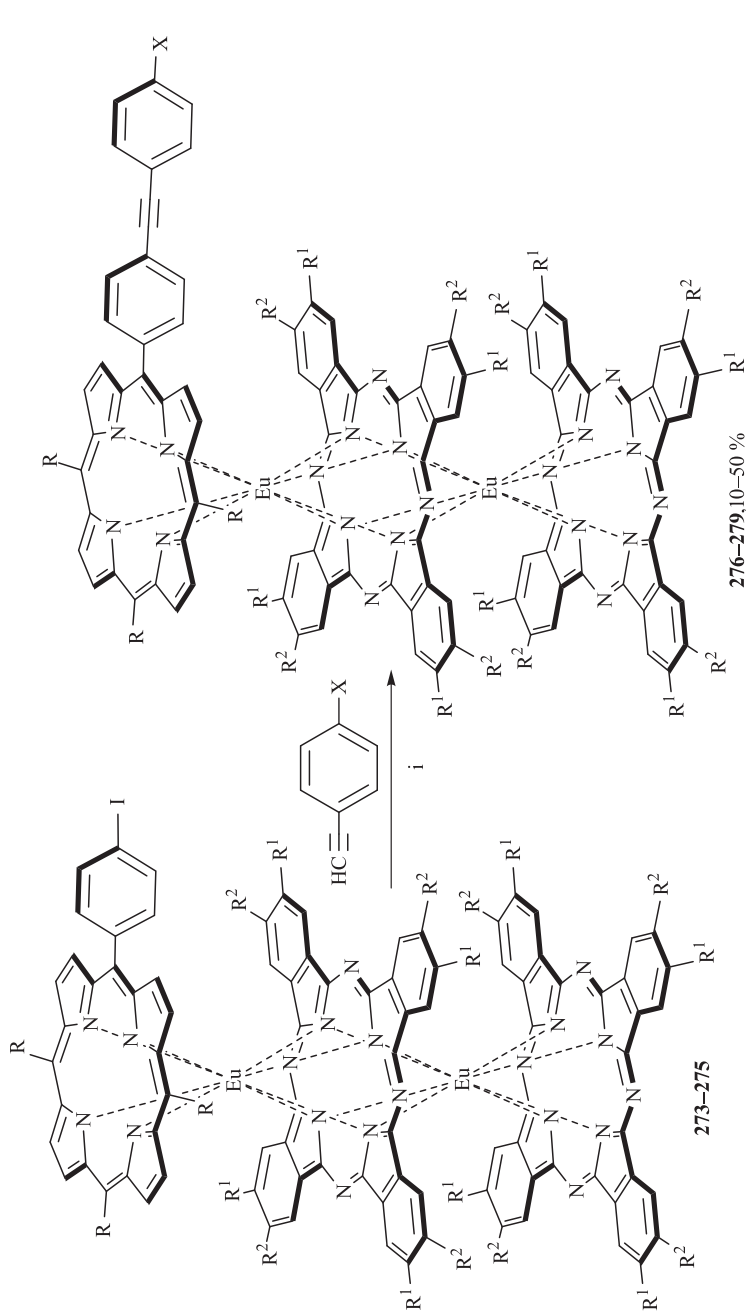
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
262a	<i>n</i> -MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	15-краун-5		La, Ce, Pr		асас	5	20-32	[277]
263a	<i>n</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	15-краун-5		La, Pr, Nd, Eu		асас	5	42-63	[321]
263b					Tb				48	[278]
					Nd				4	[321]
					Tb				57	[278]
264b	<i>n</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	PhO	PhO	Dy		асас	4	50	[322]
					Y	Dy			43	
					Dy	Y			75	
					Y				58	
265b	 ( <i>R</i> )-/( <i>S</i> )-	H	H	H	Eu		асас	4	38	[333]
					Y				36	



**Рис. 23.** Смешаннолигандные трехпалубные комплексы с ковалентно связанными порфириновыми лигандами [324]



**Рис. 24.** Смешаннолигандные комплексы с терминальными аллильными группами [44]



R = *p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H (273); X = AcS (276), [*p*-(AcSCH<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>3</sub>C (277)

R = *n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>; R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me (274); X = AcS (278)

R = *n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>; R<sup>1</sup> = H; R<sup>2</sup> = *tert*-Bu (275); X = AcS (279)

(i) 1: Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CuI, (*i*-Pr)<sub>2</sub>EtN, THF, 30 °C, 20 h

2: Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>, P(*o*-tol)<sub>3</sub>, (*i*-Pr)<sub>2</sub>EtN, toluene, 35 °C, 44 h

Схема 55

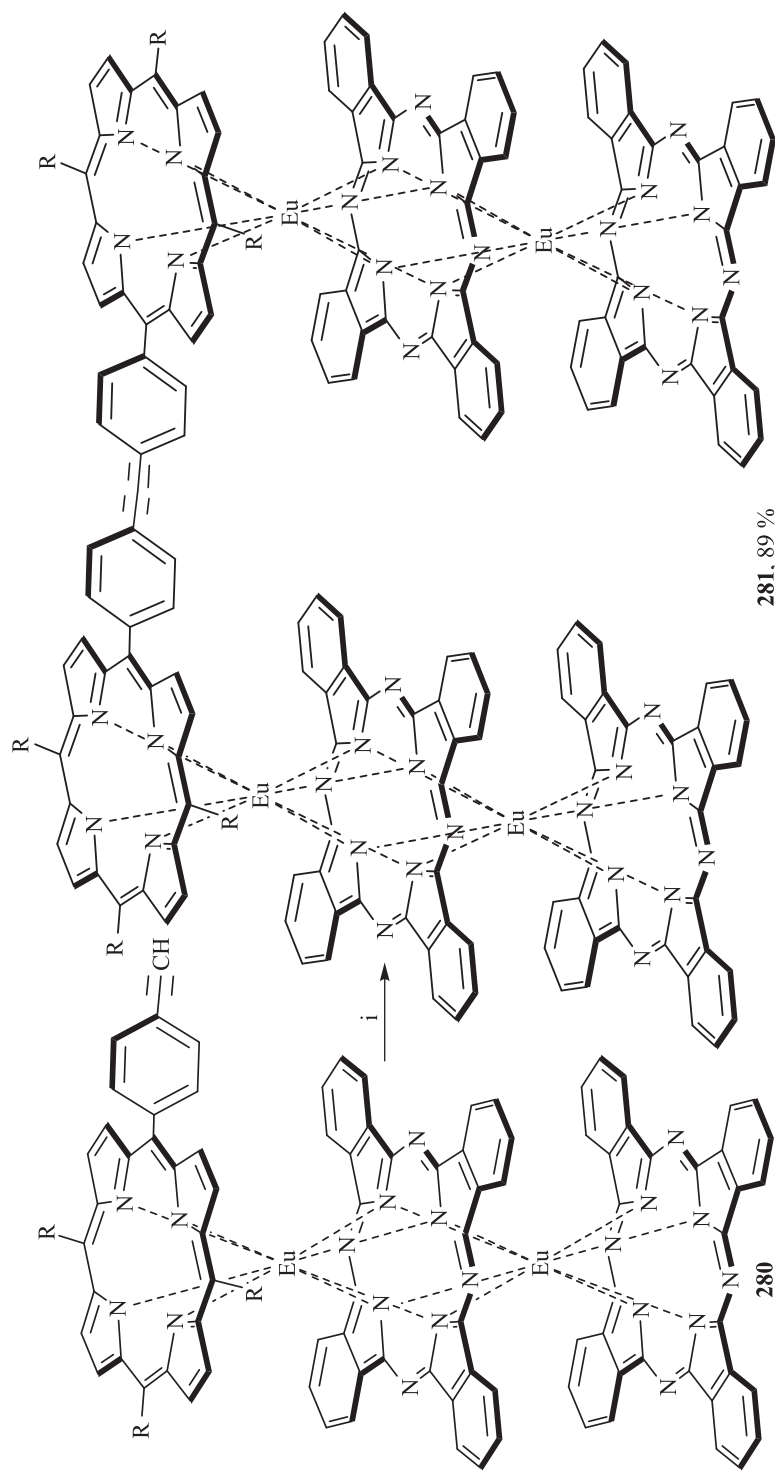
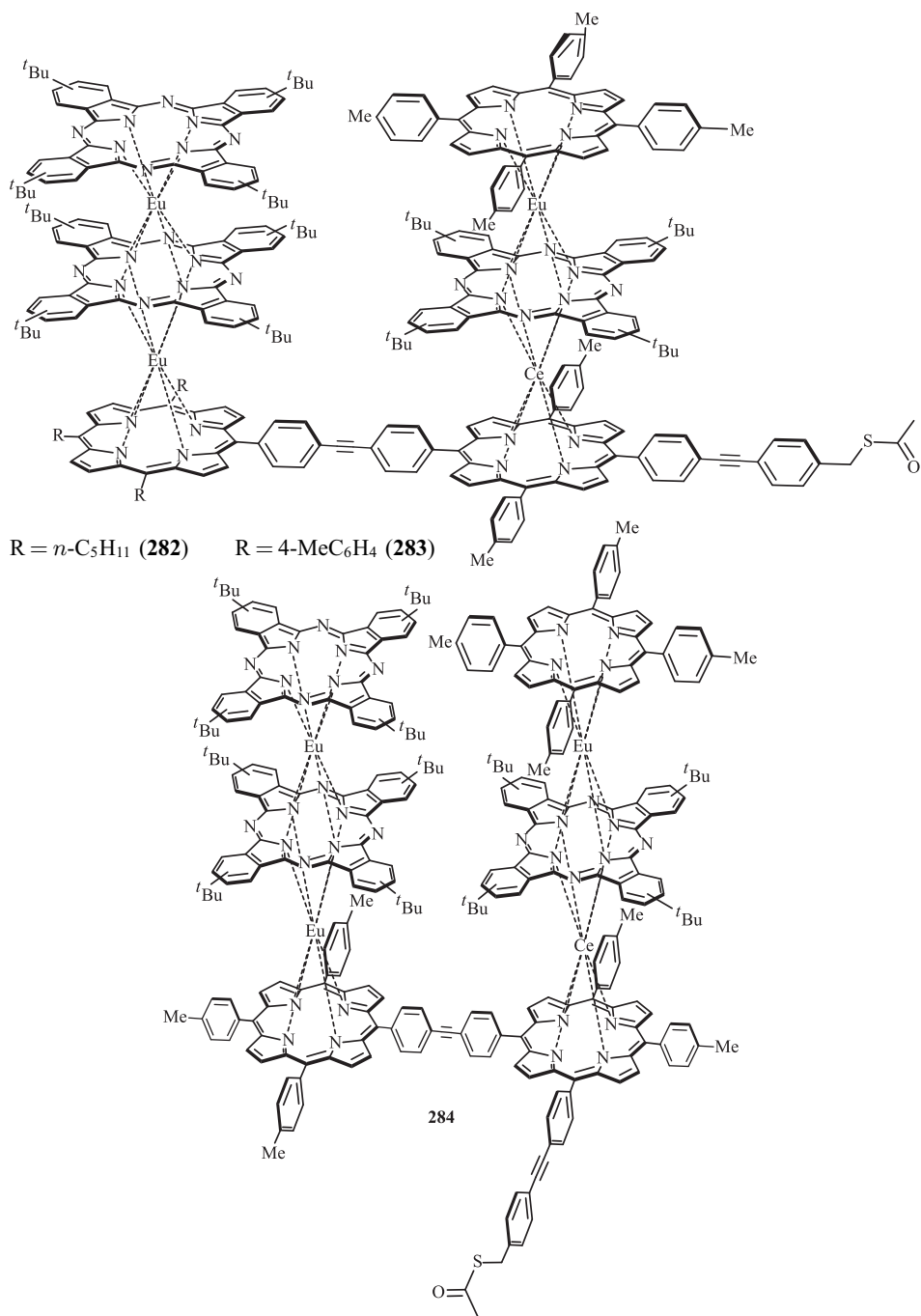
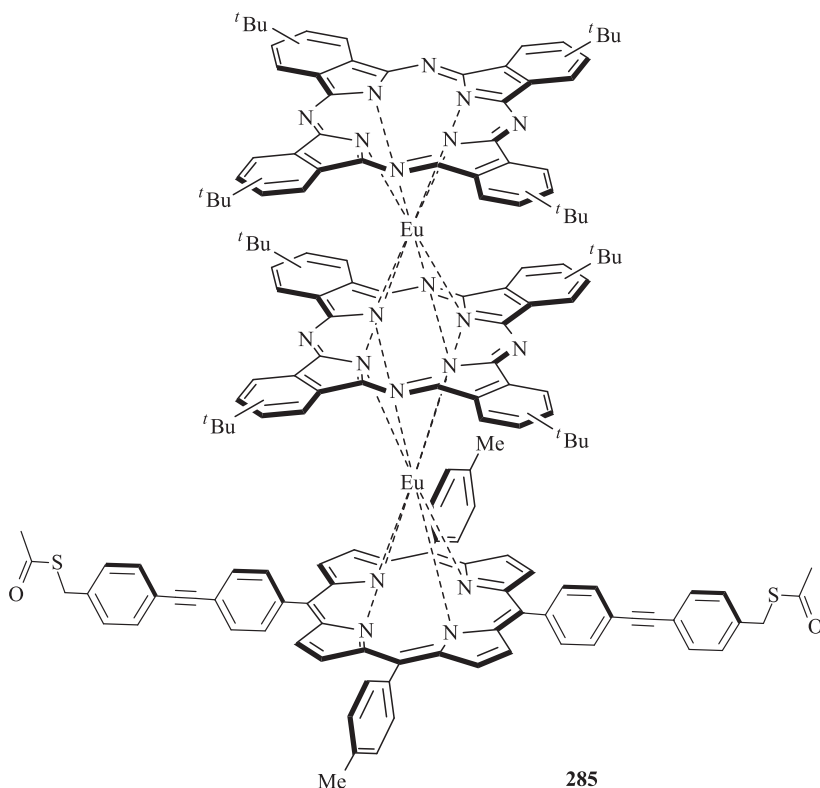


Схема 56





**Рис. 25.** Функционально замещенные порфири-фталочианиновые комплексы **282–284**, полученные по реакциям кросс-сочетания



**Рис. 26 (начало).** Фталоцианиновые комплексы **285–287**, содержащие несимметрично замещённые порфириновые лиганды

является ключевым моментом в разработке молекулярных материалов для носителей больших объемов информации [44].

Для синтеза функционально замещенных производных, а также ряда мостиковых структур, в работах [43, 299, 317, 325, 326] использованы реакции кросс-сочетания, катализируемые Pd(0). Примеры таких реакций рассмотрены на схемах 55 и 56 (с. 110–111).

Полученные по схеме 54 (условия 4) комплексы **273–275** далее вводились в реакцию кросс-сочетания по Соногашире с терминальными алкинами (схема 55, условия 1), давая тиацетильные производные **276–279** с выходом 10–50 % [43, 299, 317]. Однако использование данных условий приводило к образованию больших количеств побочных соединений, в основном продуктов гомо-сочетания исходных алкинов, что существенно осложняло выделение целевых комплексов. Для решения этой проблемы авторами [299, 317] были найдены альтернативные условия (схема 55, условия 2), позволившие свести к минимуму нежелательные побочные

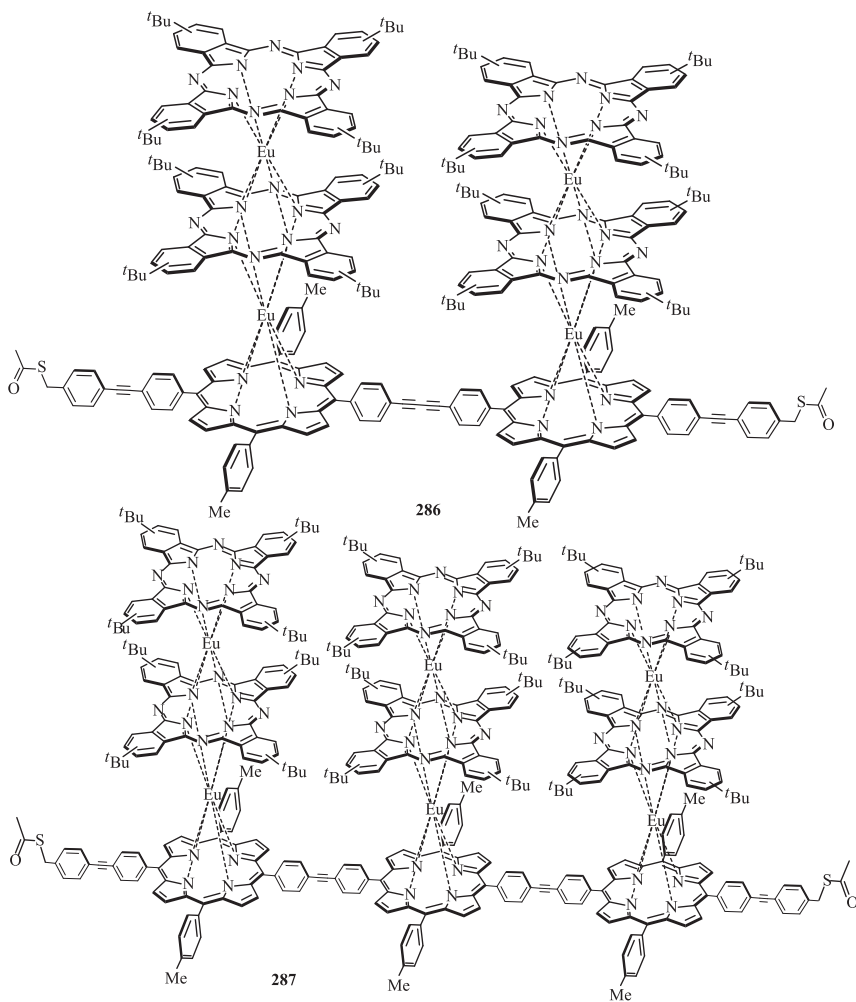


Рис. 26 (окончание)

процессы. Стоит, однако, отметить, что значения выходов продуктов **276–279** при этом увеличить не удалось.

Сочетанием терминальных этинильных групп по модифицированной реакции Эглинтона—Глазера авторам [317] удалось получить трехпалубные комплексы, сочлененные бутадиновым мостиком. В качестве примера на схеме 56 рассмотрено гомо-сочетание соединения **280** с образованием димерного продукта **281** с выходом 89 %.

С использованием комплекса описанных выше методов в работах [325, 326] осуществлен синтез более сложных функционально замещенных производных, примеры которых (**282–287**) приведены на рис. 25, 26 (с. 112–114).

### 1.6.3. Смешаннолигандные комплексы нафталоцианинов и порфиринов

Среди возможных комбинаций нафталоцианинов и порфиринов в трехпалубных комплексах к настоящему времени синтезированы представители лишь одного структурного типа (схема 57). Более того, эти соединения до сих пор являются единственным примером сэндвичевых тримеров, содержащих 2,3-нафталоцианиновый лиганд.

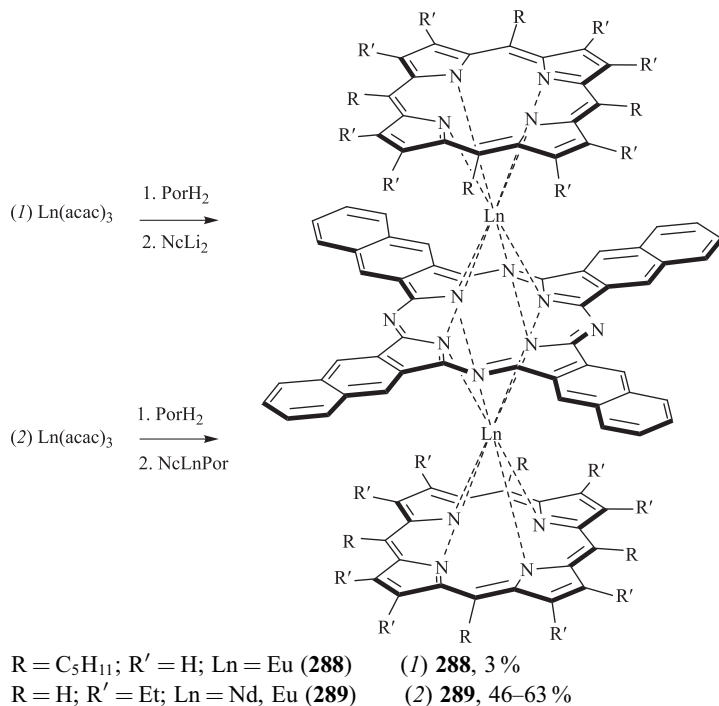


Схема 57

Синтез проводят исключительно прямым методом, металлируя сначала свободный порфирин ацетилацетонатом РЗЭ с образованием однопалубного комплекса, который затем вводят в реакцию с нафталоцианином лития (схема 57, условия 1) или смешаннолигандным димером состава нафталоцианин—металл—порфирин (схема 57, условия 2). Первым способом при кипячении смеси реагентов в ТХБ в течение 5 ч с выходом 3 % получен тример европия **288** [299]. Выход продуктов **289**, синтезированных по второму пути в ТХБ в течение 18 ч, составляет 46 % и 63 % для неодима и европия соответственно [294].

Таким образом, в настоящее время известны одно-, двух- и трехпалубные комплексы лантанидов с лигандами тетрапиррольного типа, а также получены некоторые их гетеролептические, смешаннолигандные и гетероядерные

производные. Среди гомолептических комплексов наиболее подробно изучены дифталоцианины, а среди гетеролептических и смешаннолигандных — комплексы состава порфирин–фталоцианин. Разрабатываемые в последние годы, в том числе, с участием авторов настоящего обзора, синтетические подходы, основанные на темплатном и прямом методах, характеризуются повышенными значениями выхода продуктов и селективностью. Это способствует развитию химии этих соединений и повышает их доступность для практического применения.

## Литература

1. *Кирип И. С., Москалев П. Н., Макашев Ю. А.* Образование необычных фталоцианинов редкоземельных элементов // Журн. неорганической химии, 1965. Т. 10, № 8. С. 1951–1953. [Russ. J. Inorg. Chem., 1965. V. 10, no. 8. P. 1065–1066]
2. *Кирип И. С., Москалев П. Н., Макашев Ю. А.* О новых комплексных соединениях фталоцианина с редкоземельными элементами // Журн. неорганической химии, 1967. Т. 12, № 3. С. 707–712. [Russ. J. Inorg. Chem., 1965. V. 10, no. 8. P. 369–372]
3. *Москалев П. Н.* Сэндвичевые координационные соединения металлов с фталоцианином и порфиринами // Координац. Химия, 1990. Т. 16, № 2. С. 147–158. [Sov. J. Coord. Chem., 1990. V. 16, no. 2. P. 77–89]
4. *Ng D. K. P., Jiang J.* Sandwich-type heteroleptic phthalocyaninato and porphyrinato metal complexes // Chem. Soc. Rev., 1997. V. 26, no. 6. P. 433–442.
5. *Харисов Б. И., Мендес-Рохас М. А., Ганич Е. А.* Традиционные и электрохимические методы синтеза фталоцианинов и металлокомплексов на их основе. Влияние растворителя // Координац. Химия, 2000. Т. 26, № 5. С. 323–333. [Russ. J. Coord. Chem., 2000, V. 26, no. 5. P. 301–310]
6. *Немыкин В. Н., Волков С. В.* Синтез, структура и спектральные свойства смешаннолигандных комплексов лантаноидов на основе фталоцианина и его аналогов // Координац. Химия, 2000. Т. 26, № 6. С. 465–480. [Russ. J. Coord. Chem., 2000. V. 26, no. 6. P. 436–450]
7. *Buchler J. W., Ng D. K. P.* Metal Tetrapyrrole Double- and Triple-Deckers with Special Emphasis on Porphyrin Systems // The Porphyrin Handbook, Eds. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Academic Press, San Diego, 2000. V. 3, no. 20. P. 245–294.
8. *Weiss R., Fischer J.* Lanthanide Phthalocyanine Complexes // The Porphyrin Handbook, Eds. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Academic Press, San Diego, 2003. V. 16, no. 105. P. 171–246.
9. *Kobayashi N.* Dimers, trimers and oligomers of phthalocyanines and related compounds // Coord. Chem. Rev., 2002. V. 227, no. 2. P. 129–152.
10. *Jiang J., Li W., Arnold D. P.* Sandwich complexes of naphthalocyanine with the rare earth metals // J. Porphyrins Phthalocyanines, 2003. V. 7, no. 7. P. 459–473.
11. *Jiang J., Kasuga K., Arnold D. P.* Sandwich-Type Phthalocyaninato and Porphyrinato Metal Complexes // Supramolecular Photosensitive and Electroactive Materials, Ed. H. S. Nalwa, Academic Press, New York, 2001, Ch. 2. P. 113–210.
12. *Пушкарев В. Е., Томилова Л. Г., Томилов Ю. В.* Методы синтеза комплексов редкоземельных элементов с лигандами тетрапиррольного типа // Успехи химии, 2008. Т. 77, № 10, С. 938–972. [Methods of synthesis of lanthanide complexes with tetrapyrrole type ligands // Russ. Chem. Rev., 2008. V. 77, no. 10. P. 875–907]
13. *Jiang J., Ng D. K. P.* A Decade Journey in the Chemistry of Sandwich-Type Tetrapyrrolo—Rare Earth Complexes // Acc. Chem. Res., 2009. V. 42, no. 1. P. 79–88.

14. *Bian Y., Zhang Y., Ou Z., Jiang J.* Chemistry of Sandwich Tetrapyrrole Rare Earth Complexes // Handbook of Porphyrin Science: With Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine, Eds. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, World Scientific, Singapore, 2011. V. 14, no. 64. P. 249–460.
15. *Fukuda T., Biyajima T., Kobayashi N.* A Discrete Quadruple-Decker Phthalocyanine // *J. Am. Chem. Soc.*, 2010. V. 132, no. 18. P. 6278–6279.
16. *Wang H., Wang K., Bian Y., Jiang J., Kobayashi N.* Mixed (phthalocyaninato)(porphyrinato) heterometal complexes with sandwich quadruple-decker molecular structure // *Chem. Commun.*, 2011. V. 47, no. 24. P. 6879–6881.
17. *Wang H., Qian K., Wang K., Bian Y., Jiang J., Gao S.* Sandwich-type tetrakis(phthalocyaninato) dysprosium–cadmium quadruple-decker SMM // *Chem. Commun.*, 2011. V. 47, no. 34. P. 9624–9626.
18. *Fukuda T., Kuroda W., Ishikawa N.* Observation of long-range  $f$ – $f$  interactions between two  $f$ -electronic systems in quadruple-decker phthalocyanines // *Chem. Commun.*, 2011. V. 47, no. 42. P. 11686–11688.
19. *Wang H., Kobayashi N., Jiang J.* New Sandwich-Type Phthalocyaninato–Metal Quintuple-Decker Complexes // *Chem. Eur. J.*, 2012. V. 18, no. 4. P. 1047–1049.
20. *Wang H., Liu T., Wang K., Duan C., Jiang J.* Tetrakis(phthalocyaninato) Rare-Earth–Cadmium–Rare-Earth Quadruple-Decker Sandwich SMMs: Suppression of QTM by Long-Distance  $f$ – $f$  Interactions // *Chem. Eur. J.*, 2012. V. 18, no. 25. P. 7691–7694.
21. *Fukuda T., Matsumura K., Ishikawa N.* Influence of Intramolecular  $f$ – $f$  Interactions on Nuclear Spin Driven Quantum Tunneling of Magnetizations in Quadruple-Decker Phthalocyanine Complexes Containing Two Terbium or Dysprosium Magnetic Centers // *J. Phys. Chem. A*, 2013. V. 117, no. 40. P. 10447–10454.
22. *Shang H., Wang H., Wang K., Kan J., Cao W., Jiang J.* Sandwich-type tetrakis(phthalocyaninato) rare earth (III)–cadmium (II) quadruple-deckers. The effect of  $f$ -electrons // *Dalton Trans.*, 2013. V. 42, no. 4. P. 1109–1115.
23. *Wang H., Qi D., Xie Z., Cao W., Wang K., Shang H., Jiang J.* A sandwich-type phthalocyaninato metal sextuple-decker complex: synthesis and NLO properties // *Chem. Commun.*, 2013. V. 49, no. 9. P. 889–891.
24. *Basova T., Jushina I., Gürek A. G., Ahsen V., Ray A. K.* Use of the electrochromic behaviour of lanthanide phthalocyanine films for nicotinamide adenine dinucleotide detection // *J. R. Soc. Interface*, 2008. V. 5, no. 24. P. 801–806.
25. *Gümürükçü G., Üstün Özgür M., Altındal A., Özkaya A. R., Salih B., Bekaroğlu Ö.* Synthesis and electrochemical, electrical and gas sensing properties of novel mononuclear metal-free, Zn (II), Ni (II), Co (II), Cu (II), Lu (III) and double-decker Lu (III) phthalocyanines substituted with 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenoxy // *Synth. Met.*, 2011. V. 161, no. 1–2. P. 112–123.
26. *Rodríguez-Méndez M. L., Souto J., de Saja-González J., de Saja J. A.* Crown-ether lutetium bisphthalocyanine Langmuir–Blodgett films as gas sensors // *Sens. Actuators B*, 1996. V. 31, no. 1–2. P. 51–55.
27. *Chen Y., Liu H.-G., Pan N., Jiang J.* Langmuir–Blodgett films of substituted bis(naphthalocyaninato) rare earth complexes: structure and interaction with nitrogen dioxide // *Thin Solid Films*, 2004. V. 460, no. 1–2. P. 279–285.
28. *Kilinç N., Atilla D., Gürek A. G., Öztürk Z. Z., Ahsen V.* Volatile organic compounds sensing properties of tetrakis(alkylthio)-substituted lutetium (III) bisphthalocyanines thin films // *Talanta*, 2009. V. 80, no. 1. P. 263–268.
29. *Açıkbaz Y., Evyapan M., Ceyhan T., Çapan R., Bekaroğlu Ö.* Characterization and organic vapor sensing properties of Langmuir–Blodgett film using a new three oxygen-linked phthalocyanine incorporating lutetium // *Sens. Actuators B*, 2009. V. 135, no. 2. P. 426–429.
30. *Chen Y., Bouvet M., Sizun T., Gao Y., Plassard C., Lesniewska E., Jiang J.* Facile approaches to build ordered amphiphilic tris(phthalocyaninato) europium triple-decker complex thin films and their comparative performances in ozone sensing // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010. V. 12, no. 39. P. 12851–12861.

31. *Chen Y., Bouvet M., Sizun T., Barochi G., Rossignol J., Lesniewska E.* Enhanced chemosensing of ammonia based on the novel molecular semiconductor-doped insulator (MSDI) heterojunctions // *Sens. Actuators B*, 2011. V. 155, no. 1. P. 165–173.
32. *Kandaz M., Bilgiçli A. T., Altındal A.* Metal ion sensing functional mono and double-decker lanthanide phthalocyanines: Synthesis, characterization and electrical properties // *Synth. Met.*, 2010. V. 160, no. 1–2. P. 52–60.
33. *Gutierrez N., Rodríguez-Méndez M. L., de Saja J. A.* Array of sensors based on lanthanide bisphthalocyanine Langmuir–Blodgett films for the detection of olive oil aroma // *Sens. Actuators B*, 2001. V. 77, no. 1–2. P. 437–442.
34. *Arrieta A., Rodríguez-Méndez M. L., de Saja J. A.* Langmuir–Blodgett film and carbon paste electrodes based on phthalocyanines as sensing units for taste // *Sens. Actuators B*, 2003. V. 95, no. 1–3. P. 357–365.
35. *Parra V., Arrieta A. A., Fernández-Escudero J. A., García H., Apetrei C., Rodríguez-Méndez M. L., de Saja J. A.* E-tongue based on a hybrid array of voltammetric sensors based on phthalocyanines, perylene derivatives and conducting polymers: Discrimination capability towards red wines elaborated with different varieties of grapes // *Sens. Actuators B*, 2006. V. 115, no. 1. P. 54–61.
36. *Pal C., Cammidge A. N., Cook M. J., Sosa-Sanchez J. L., Sharma A. K., Ray A. K.* In situ chemichromic studies of interactions between a lutetium bis-octaalkyl-substituted phthalocyanine and selected biological cofactors // *J. R. Soc. Interface*, 2012. V. 9, no. 66. P. 183–189.
37. *Pal C., Sharma A. K., Cammidge A. N., Cook M. J., Ray A. K.* Octaoctyl Substituted Lutetium Bisphthalocyanine For NADH Biosensing // *J. Phys. Chem. B*, 2013. V. 117, no. 48. P. 15033–15040.
38. *Katoh K., Komeda T., Yamashita M.* Surface morphologies, electronic structures, and Kondo effect of lanthanide (III)-phthalocyanine molecules on Au(111) by using STM, STS and FET properties for next generation devices // *Dalton Trans.*, 2010. V. 39, no. 20. P. 4708–4723.
39. *Urdampilleta M., Nguyen N.-V., Cleuziou J.-P., Klyatskaya S., Ruben M., Wernsdorfer W.* Molecular Quantum Spintronics: Supramolecular Spin Valves Based on Single-Molecule Magnets and Carbon Nanotubes // *Int. J. Mol. Sci.*, 2011. V. 12, no. 10. P. 6656–6667.
40. *Gonidec M., Biagi R., Corradini V., Moro F., de Renzi V., del Pennino U., Summa D., Muccioli L., Zannoni C., Amabilino D. B., Veciana J.* Surface Supramolecular Organization of a Terbium (III) Double-Decker Complex on Graphite and its Single Molecule Magnet Behavior // *J. Am. Chem. Soc.*, 2011. V. 133, no. 17. P. 6603–6612.
41. *Fu Y.-S., Schwöbel J., Hla S.-W., Dilullo A., Hoffmann G., Klyatskaya S., Ruben M., Wiesendanger R.* Reversible Chiral Switching of Bis(phthalocyaninato) Terbium (III) on a Metal Surface // *Nano Lett.*, 2012. V. 12, no. 8. P. 3931–3935.
42. *Liu Z., Yasserli A. A., Lindsey J. S., Bocian D. F.* Molecular Memories That Survive Silicon Device Processing and Real-World Operation // *Science*, 2003. V. 302, no. 5650. P. 1543–1545.
43. *Wei L., Padmaja K., Youngblood W. J., Lysenko A. B., Lindsey J. S., Bocian D. F.* Diverse Redox-Active Molecules Bearing Identical Thiol-Terminated Tripodal Tethers for Studies of Molecular Information Storage // *J. Org. Chem.*, 2004. V. 69, no. 5. P. 1461–1469.
44. *Padmaja K., Youngblood W. J., Wei L., Bocian D. F., Lindsey J. S.* Triple-Decker Sandwich Compounds Bearing Compact Triallyl Tripods for Molecular Information Storage Applications // *Inorg. Chem.*, 2006. V. 45, no. 14. P. 5479–5492.
45. *Selektor S. L., Shokurov A. V., Arslanov V. V., Gorbunova Yu. G., Birin K. P., Raitman O. A., Moro F. te, Cohen-Bouhacina T., Grauby-Heywang C., Tsivadze A. Yu.* Orientation-Induced Redox Isomerism in Planar Supramolecular Systems // *J. Phys. Chem. C*, 2014. V. 118, no. 8. P. 4250–4258.
46. *Simic-Glavaski B.* Phthalocyanine-Based Molecular Electronic Devices // *Phthalocyanines — Properties and Applications*, Eds. C. C. Leznoff, A. B. P. Lever, VCH, New York, 1993. V. 3, Ch. 3. P. 119–165.

47. Basova T., Gürek A. G., Ahsen V., Ray A. K. Electrical properties of dysprosium phthalocyanine films // *Org. Electronics*, 2007. V. 8, no. 6. P. 784–790.
48. Chaure N. B., Sosa-Sanchez J. L., Cammidge A. N., Cook M. J., Ray A. K. Solution processable lutetium phthalocyanine organic field-effect transistors // *Org. Electronics*, 2010. V. 11, no. 3. P. 434–438.
49. Nalwa H. S., Shirk J. S. Nonlinear Optical properties of Metallophthalocyanines // *Phthalocyanines — Properties and Applications*, Eds. C. C. Leznoff, A. B. P. Lever, VCH, New York, 1996. V. 4, Ch. 3. P. 79–181.
50. Yağlıoğlu H. G., Arslan M., Abdurrahmanoğlu Ş., Ünver H., Elmali A., Bekaroğlu Ö. The nonlinear refraction and nonlinear absorption in 4-(4,6-diaminopyrimidin-2-ylthio) substituted double-decker Lu(III) phthalocyanine // *J. Phys. Chem. Solids*, 2008. V. 69, no. 1. P. 161–167.
51. Ceyhan T., Özdağ M. A., Salih B., Erbil M. K., Elmali A., Özkaya A. R., Bekaroğlu Ö. Synthesis, Characterization, Nonlinear Absorption and Electrochromic Properties of Double-Decker Octakis(mercaptopropylisobutyl-POSS)phthalocyaninatanthanide (III) Complexes // *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, № 31. P. 4943–4950.
52. Huang W., Xiang H., Gong Q., Hu Yang, Huang C., Jiang J. Large and ultrafast third-order optical nonlinearity of heteroleptic triple-decker (phthalocyaninato) (porphyrinato) Sm(III) complexes // *Chem. Phys. Lett.*, 2003. V. 374, no. 5–6. P. 639–644.
53. Casilli S., de Luca M., Apetrei C., Parra V., Arrieta A. A., Valli L., Jiang J., Rodríguez-Méndez M. L., de Saja J. A. Langmuir–Blodgett and Langmuir–Schaefer films of homoleptic and heteroleptic phthalocyanine complexes as voltammetric sensors: Applications to the study of antioxidants // *Appl. Surf. Sci.*, 2005. V. 246, no. 4. P. 304–312.
54. Apetrei C., Casilli S., de Luca M., Valli L., Jiang J., Rodríguez-Méndez M. L., de Saja J. A. Spectroelectrochemical characterisation of Langmuir–Schaefer films of heteroleptic phthalocyanine complexes. Potential applications // *Coll. Surf. A*, 2006. V. 284–285. P. 574–582.
55. Sheng N., Zhu P., Ma C., Jiang J. The synthesis, spectroscopy, electrochemistry and photophysical properties of novel, sandwich europium(III) complexes with a porphyrin ligand bearing four pyrenyl groups in meso-positions // *Dyes Pigm.*, 2009. V. 81, no. 2. P. 91–96.
56. Dong S., Zhang X., Zhou Y., Jiang J., Bian Y. Perylene diimide-appended mixed (phthalocyaninato)(porphyrinato) europium(III) double-decker complex: Synthesis, spectroscopy and electrochemical properties // *Dyes Pigm.*, 2011. V. 91, no. 2. P. 99–104.
57. Li Y., Bian Y., Yan M., Thapaliya P. S., Johns D., Yan X., Galipeau D., Jiang J. Mixed (porphyrinato)(phthalocyaninato) rare-earth(III) double-decker complexes for broadband light harvesting organic solar cells // *J. Mater. Chem.*, 2011. V. 21. P. 11131–11141.
58. Fukuda T., Hata K., Ishikawa N. Observation of Exceptionally Low-Lying  $\pi$ – $\pi^*$  Excited States in Oxidized Forms of Quadruple-Decker Phthalocyanine Complexes // *J. Am. Chem. Soc.*, 2012. V. 134, no. 36. P. 14698–14701.
59. Chen L., Hu R., Xu J., Wang S., Li X., Li S., Yang G. Third-order nonlinear optical properties of a series of porphyrin-appended europium(III) bis(phthalocyaninato) complexes // *Spectrochim. Acta A*, 2013. V. 105. P. 577–581.
60. Lu J., Ma P., Zhang X., Jiang J. Sandwich-type (phthalocyaninato)(porphyrinato) europium triple-decker nanotubes. Effects of the phthalocyanine peripheral substituents on the molecular packing // *Dalton Trans.*, 2011. V. 40, no. 48. P. 12895–12900.
61. Zhang X., Wang Q., Wu L., Lv W., Lu J., Bian Y., Jiang J. Organic Nanostructures with Controllable Morphology Fabricated from Mixed (Phthalocyaninato) (porphyrinato) Europium Double-Decker Complexes // *J. Phys. Chem. B*, 2010. V. 114, no. 3. P. 1233–1240.
62. Klyatskaya S., Mascarós J. R. G., Bogani L., Hennrich F., Kappes M., Wernsdorfer W., Ruben M. Anchoring of Rare-Earth-Based Single-Molecule Magnets on Single-Walled Carbon Nanotubes // *J. Am. Chem. Soc.*, 2009. V. 131, no. 42. P. 15143–15151.
63. Kasuga K., Takahashi S., Tsukahara K., Ohno T. Photoreduction of Methylviologen Catalyzed by Phthalocyanine Complexes of Yttrium(III) and Lanthanoid(III) Metals // *Inorg. Chem.*, 1990. V. 29, no. 2. P. 354–356.



64. Kasuga K., Ando M., Morimoto H. The Radical Formation of Diphtalocyanine Complexes of Lanthanum (III), Neodymium (III) and Yttrium (III) with *p*-Benzoquinone // *Inorg. Chim. Acta*, 1986. V. 112, no. 1. P. 99–101.
65. MacKay A. G., Boas J. F., Troup G. J. Preparation and properties of some rare earth phthalocyanines // *Aust. J. Chem.*, 1974. V. 27, no. 5. P. 955–964.
66. Толкачева Е. О., Цивадзе А. Ю., Битиев Ш. Г., Горбунова Ю. Г., Жиров В. И., Минин В. В. Темплатный синтез тетракраунзамещенных фталоцианинов лютеция в расплаве и их спектроскопическое исследование // *Журн. неорганической химии*, 1995. Т. 40, № 6. С. 984–989.
67. Колесникова Е. Е., Шапошников Г. П., Кулинич В. П., Смирнов Р. П. Синтез и спектральные характеристики комплексов некоторых лантаноидов с замещенными фталоцианинами // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 1990. Т. 33, № 6. С. 22–26.
68. Кулинич В. П., Шапошников Г. П., Майзлий В. Е., Смирнов Р. П. Замещенные моно- и дифталоцианиновые комплексы иттрия и эрбия. Синтез, спектры и термическая устойчивость // *Коорд. Химия*, 1994. Т. 20, № 11. С. 866–869.
69. Коллин С. Д., Постников А. В., Королева С. В., Лебедева Е. Н., Милаева Е. Р. Синтез монофталоцианинов редкоземельных элементов, содержащих фрагменты пространственно-затрудненных фенолов // *Изв. АН, Сер. хим.*, 1994, № 12. С. 2249–2250.
70. Милаева Е. Р., Коллин С. Д., Петросян В. С. Смешанные дифталоцианины редкоземельных элементов, содержащие пространственно-затрудненные заместители, и их окислительно-восстановительные свойства // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2, Химия*, 1997. Т. 38, № 5. С. 350–353.
71. de Cian A., Moussavi M., Fischer J., Weiss R. Synthesis, Structure, and Spectroscopic and Magnetic Properties of Lutetium (III) Phthalocyanine Derivatives:  $\text{LuPc}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  and  $[\text{LuPc}(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  // *Inorg. Chem.*, 1985. V. 24, no. 20. P. 3162–3167.
72. Tomilova L. G., Ivanov A. V., Kostyuchenko I. V., Shulishov E. V., Nefedov O. M. Synthesis of metal phthalocyanines with cyclopropyl substituents // *Mendeleev Commun.*, 2002. V. 12, no. 4. P. 149–151.
73. Иванов А. В., Свиная П. А., Жуков И. В., Томилова Л. Г., Зефилов Н. С. Новые фталоцианиновые комплексы на основе 4,5-изопропилидендиокси-фталоцитрила // *Изв. АН, Сер. хим.*, 2006, № 2. С. 274–279.
74. Jiazan N., Feng S., Zhenxiang L., Shaoming Y. Synthesis and characterization of rare-earth monophthalocyanine complexes // *Inorg. Chim. Acta*, 1987. V. 139, no. 1–2. P. 165–168.
75. Li Y., Shigehara K., Yamada A. Preparation of Bis(phthalocyaninato)lutetium with Various Substituents and Their Electrochemical Properties // *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1992. V. 65, no. 1. P. 250–257.
76. Немыкин В. Н., Субботин Н. Б., Костромина Н. А., Волков С. В. Синтез и свойства некоторых 1,2-нафталоцианинов РЗЭ // *Укр. Хим. Журн.*, 1995. Т. 61, № 5. С. 3–7.
77. Кулинич В. П., Васильев С. И., Шапошников Г. П., Майзлий В. Е., Дорошина О. А., Смирнов Р. П. Синтез и исследование экстракомплексов октафенилтетраазапорфирина // *Коорд. Химия*, 1997. Т. 23, № 10. С. 785–788.
78. Субботин Н. Б., Томилова Л. Г., Костромина Н. А., Лукьянец Е. А. Синтез и спектрально-электрохимическое исследование монофталоцианинов редкоземельных элементов // *Журн. общ. химии*, 1986. Т. 56, № 2. С. 397–400.
79. Томилова Л. Г. Замещенные моно- и дифталоцианины *d*- и *f*-элементов: получение, спектрально-электрохимические свойства и перспективы практического применения // *Дис. докт. хим. наук*, 1995, Москва, НИОПХ, 350 С.
80. Немыкин В. Н., Цивадзе А. Ю., Субботин Н. Б., Костромина Н. А., Волков С. В. Синтез и спектры смешаннолигандных монофталоцианиновых комплексов редкоземельных элементов с бидентатными кислородсодержащими лигандами // *Коорд. Химия*, 1996. Т. 22, № 4. С. 315–320.

81. Лапкина Л. А., Ларченко В. Е., Толкачева Е. О., Попов К. И., Константинов Н. Ю., Носова В. М., Цивадзе А. Ю. Тетракраунзамещенные монофталоцианинаты лютеция (III) // Журн. неорган. химии, 1998. Т. 43, № 6. С. 987–995.
82. Martynov A. G., Gorbunova Yu. G. Heteroleptic phthalocyaninato-[tetra(15-crown-5) phthalocyaninato] lanthanides (III) double-deckers: Synthesis and cation-induced supramolecular dimerization // Inorg. Chim. Acta, 2007. V. 360, no. 1. P. 122–130.
83. Пушкарёв В. Е., Бреусова М. О., Шулишов Е. В., Томилов Ю. В. Селективный синтез и спектральные свойства алкилзамещенных моно-, ди- и трифталоцианинов лантанидов(III) // Изв. АН. Сер. Хим., 2005, № 9, С. 2024–2030. [Selective synthesis and spectroscopic properties of alkyl-substituted lanthanide(III) mono-, di-, and triphthalocyanines // Russ. Chem. Bull., Int. Ed., 2005. V. 54, no. 9. P. 2087–2093]
84. Dubinina T. V., Paramonova K. V., Trashin S. A., Borisova N. E., Tomilova L. G., Zefirov N. S. Novel near-IR absorbing phenyl-substituted phthalocyanine complexes of lanthanide (III): synthesis, spectral and electrochemical properties // Dalton Trans., 2014. V. 43, no. 7. P. 2799–2809.
85. Nemykin V. N., Chernii V. Y., Volkov S. V. Synthesis and characterization of new mixed-ligand lanthanide-phthalocyanine cation radical complexes // J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1998, № 18. P. 2995–2999.
86. Bo S., Tang D., Li X. u., Zhen Z. Synthesis, spectroscopic properties and electrochemistry of (2,9,16,23-tetrasubstituted phthalocyaninato) erbium complexes // Dyes Pigm., 2008. V. 76, no. 1. P. 35–40.
87. Sugimoto H., Higashi T., Mori M. Preparation of new phthalocyanine complexes of some rare earth elements // Chem. Lett., 1982. V. 11, no. 6. P. 801–804.
88. Sugimoto H., Higashi T., Maeda A., Hirai Y., Teraoka J., Mori M., Masuda H., Taga T. Mixed-ligand rare earth complexes of phthalocyanine and  $\beta$ -diketones // J. Less Common Met., 1985. V. 112, no. 1–2. P. 387–392.
89. Iwase A., Tanaka K. Synthesis and electrochemistry of acetylacetonato-lanthanide(III) phthalocyanines // Electrochim. Acta, 1990. V. 35, no. 11–12. P. 1707–1712.
90. Sugimoto H., Higashi T., Mori M. Preparation and characterization of some rare earth complexes of phthalocyanine radical // Chem. Lett., 1983. V. 12, no. 8. P. 1167–1170.
91. Немыкин В. Н., Миронюк Т. И., Зуб В. Я., Волков С. В. Хемioxромизм смешаннолигандных фталоцианиновых комплексов лантанидов, содержащих фталоцианиновый катион-радикал // Укр. Хим. Журн., 1998. Т. 64, № 10. С. 75–79.
92. Guillard R., Dormond A., Belkalem M., Anderson J. E., Li Yu H., Kadish K. M. First Example of 1:1 Actinide-Phthalocyanine Complexes: Synthesis, Electrochemical, and Spectral Characterization of Bis(diketonato)thorium (IV) and -uranium (IV) Phthalocyanines // Inorg. Chem., 1987. V. 26, no. 9. P. 1410–1414.
93. Sugimoto H., Higashi T., Mori M. Stable free radicals of phthalocyanine // J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1983, № 11. P. 622–623.
94. Sugimoto H., Higashi T., Maeda A., Mori M., Masuda H., Taga T. Preparation and X-ray crystal structure (for Ln = Sm) of  $(\mu\text{-phthalocyaninato})\text{bis}[\text{di}(2, 2, 6, 6\text{-tetramethylheptane-3,5-dionato})\text{Ln}^{\text{III}}]$  (Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Y) // J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1983, № 21. P. 1234–1235.
95. Kobayashi N., Rizhen J., Nakajima S., Osa T., Hino H. Spectroscopy and Electrochemistry of a Monomer and Sandwich Dimer of Lutetium Tetra-tert-Butylpyrazinoporphyrazine // Chem. Lett., 1993. V. 22, no. 1. P. 185–188.
96. Немыкин В. Н., Костромина Н. А., Волков С. В. Синтез и спектроскопические характеристики некоторых смешаннолигандных комплексов лютеция с октафенилтетразапорофином // Укр. Хим. Журн., 1997. Т. 63, № 7. С. 3–6.
97. Guyon F., Pondaven A., Kerbaol J.-M., L'Her M. From the Single- to the Triple-Decker Sandwich. Effect of Stacking on the Redox and UV-Visible Spectroscopic Properties of Lutetium(III) 1,2-Naphthalocyanine Complexes // Inorg. Chem., 1998. V. 37, № 3. P. 569–576.

98. *Negrimovskii V. M., Bouvet M., Luk'yanets E. A., Simon J.* Towards chiral 1,2-naphthalocyanines: synthesis of the pure geometrical isomers of the magnesium and lutetium complexes // *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2000. V. 4, no. 3. P. 248–255.
99. *Немыкин В. Н., Костромина Н. А., Субботин Н. Б., Волков С. В.* Синтез и физико-химические свойства высокорастворимых тетра-трет-бутил-2,3-нафталоцианиновых комплексов лантанидов // *Изв. АН, Сер. хим.*, 1996, № 1. С. 99–102.
100. *Дубинина Т. В., Писковой Р. А., Толбин А. Ю., Пушкарев В. Е., Вагин М. Ю., Томилова Л. Г., Зефиров Н. С.* 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. [Synthesis of new lanthanide naphthalocyanine complexes based on 6,7-bis(phenoxy)-2,3-naphthalodinitrile and their spectral and electrochemical investigation // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2008. V. 57, no. 9. P. 1912–1919]
101. *Немыкин В. Н., Субботин Н. Б., Костромина Н. А., Волков С. В., Лукьянец Е. А.* Синтез и свойства несимметричных динафтодобензопорфиразиновых комплексов с симметрией лиганда  $D_{2h}$  // *Журн. неорганич. химии*, 1995. Т. 40, № 7. С. 1183–1188.
102. *Wong W.-K., Zhang L., Wong W.-T., Xue F., Mak T. C. W.* Synthesis and crystal structures of cationic lanthanide (III) monoporphyrinate complexes // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, № 4. P. 615–622.
103. *Wong W.-K., Zhang L., Xue F., Mak T. C. W.* Synthesis, characterization and crystal structures of neutral mono- and di-nuclear lanthanide (III) porphyrinate complexes // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, no 17. P. 3053–3062.
104. *Jiang J., Wei L., Gao P., Gu Z., Machida K., Adachi G.* The preparation and characterization of monomeric lanthanide tetraphenylporphyrin crystals,  $[\text{Ln}(\text{tpp})\text{acac} \cdot 3\text{TCB} \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Sm}$ ) // *J. Alloys Compounds*, 1995. V. 225, no. 1–2. P. 363–366.
105. *Jiang J., Machida K., Yamamoto E., Adachi G.* Synthesis and Spectroscopic properties of Water-Soluble Cerium (III) or Praseodymium (III) Mono[tetra(4-pyridyl)-porphyrinate] and Cerium (IV) Bis[tetra(4-pyridyl)-porphyrinate] // *Chem. Lett.*, 1991. V. 20, no. 11. P. 2035–2038.
106. *Jiang J., Li W., Poon K.-W., Du D., Arnold D. P., Ng D. K. P.* Synthesis, Spectroscopic, and Electrochemical Properties of Rare Earth Double-Deckers with Tetra(tert-butyl)-2,3-naphthalocyaninato Ligands // *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2000, no. 1. P. 205–209.
107. *Wong W.-K., Hou A., Guo J., He H., Zhang L., Wong W.-Y., Li K.-F., Cheah K.-W., Xue F., Mak T. C. W.* Synthesis, structure and near-infrared luminescence of neutral 3d–4f bi-metallic monoporphyrinate complexes // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, no. 20. P. 3092–3098.
108. *Foley T. J., Harrison B. S., Knefely A. S., Abboud K. A., Reynolds J. R., Schanze K. S., Boncella J. M.* Facile Preparation and Photophysics of Near-Infrared Luminescent Lanthanide (III) Monoporphyrinate Complexes // *Inorg. Chem.*, 2003. V. 42, no. 16. P. 5023–5032.
109. *Jiang F.-L., Wong W.-K., Zhu X.-J., Zhou G.-J., Wong W.-Y., P.-Wu L., Tam H.-L., Cheah K.-W., Ye C., Li Yu.* Synthesis, Characterization, and Photophysical Properties of Some Heterodimetallic Bisorphyrins of Ytterbium and Transition Metals — Enhancement and Lifetime Extension of  $\text{Yb}^{3+}$  Emission by Transition-Metal Porphyrin Sensitization // *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, no. 21. P. 3365–3374.
110. *Zhu X.-J., Wang P., Leung H. W. C., Wong W.-K., Wong W.-Y., Kwong D. W. J.* Synthesis, Characterization, and DNA-Binding and -Photocleavage Properties of Water-Soluble Lanthanide Porphyrinate Complexes // *Chem. Eur. J.*, 2011. V. 17, no. 25. P. 7041–7052.
111. *Zhu X.-J., Jiang F.-L., Poon C.-T., Wong W.-K., Wong W.-Y.* Synthesis, Structure and Spectroscopic Properties of Lanthanide Complexes of N-Confused Porphyrins // *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, no. 20. P. 3151–3162.
112. *Ke H., Wong W.-K., Wong W.-Y., Tam H.-L., Poon C.-T., Jiang F.* Synthesis, Crystal Structure, and Photophysical Properties of Novel (Monophthalocyaninato)lanthanide Complexes Stabilized by an Organometallic Tripodal Ligand // *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, no. 9. P. 1243–1247.

113. Gao F., Yao M.-X., Li Y.-Y., Li Y.-Z., Song Y., Zuo J.-L. Syntheses, Structures, and Magnetic Properties of seven-coordinate Lanthanide Porphyrinate or Phthalocyaninate Complexes with Kläui's Tripodal Ligand // *Inorg. Chem.*, 2013. V. 52, no. 11. P. 6407–6416.
114. Wang H., Cao W., Liu T., Duan C., Jiang J. Synthesis, Structure, and Single-Molecule Magnetic Properties of Rare-Earth Sandwich Complexes with Mixed Phthalocyanine and Schiff Base Ligands // *Chem. Eur. J.*, 2013. V. 19, no. 7. P. 2266–2270.
115. Ma Q., Feng X., Cao W., Wang H., Jiang J. Mixed (phthalocyanine)(Schiff-base) terbium(III)–alkali metal(I)/zinc(II) complexes: synthesis, structures, and spectroscopic properties // *Cryst. Eng. Commun.*, 2013. V. 15, no. 47. P. 10383–10388.
116. Gao F., Li Y.-Y., Liu C.-M., Li Y.-Z., Zuo J.-L. A sandwich-type triple-decker lanthanide complex with mixed phthalocyanine and Schiff base ligands // *Dalton Trans.*, 2013. V. 42, no. 31. P. 11043–11046.
117. Wang H., Liu C., Liu T., Zeng S., Cao W., Ma Q., Duan C., Dou J., Jiang J. Mixed (phthalocyaninato)(Schiff-base) di-dysprosium sandwich complexes. Effect of magnetic coupling on the SMM behavior // *Dalton Trans.*, 2013. V. 42, no. 43. P. 15355–15360.
118. Voloshin Ya. Z., Varzatskii O. A., Tomilova L. G., Breusova M. O., Magdesieva T. V., Bubnov Yu. N., Krämer R. First hybrid oximehydrazonate phthalocyaninocathrochelates: The synthesis and properties of lutetium phthalocyanine-capped cage iron(II) complexes // *Polyhedron*, 2007. V. 26, no. 12. P. 2733–2740.
119. Voloshin Ya. Z., Varzatskii O. A., Korobko S. V., Chernii V. Y., Volkov S. V., Tomachynski L. A., Pehn'o V. I., Antipin M. Yu., Starikova Z. A. Ditopic Macrocyclic Complexes: Synthesis of Hybrid Phthalocyaninocathrochelates // *Inorg. Chem.*, 2005. V. 44, no. 4. P. 822–824.
120. Tomachynski L. A., Chernii V. Ya., Volkov S. V. Synthesis and spectral characterization of bis( $\beta$ -diketonato)zirconium(IV) and -hafnium(IV) phthalocyanines // *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2002. V. 6, no. 2. P. 114–121.
121. Schweiger K., Hückstädt H., Homborg H. Darstellung und Eigenschaften von Phthalocyaninato(2-)indaten(III) mit einzähnigen Acido-Liganden; Kristallstruktur von Tetra(*n*-butyl)ammonium-cis-difluoro-Phthalocyaninato(2-)indat(III)-Hydrat // *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1998, Bd. 624, H. 1, S. 44–50.
122. Hanack M., He H.ckmann. Soluble Chloro- and Aryl(phthalocyaninato)indium(III) Complexes: Synthesis and Characterization // *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1998, no. 3. P. 367–373.
123. Plater M., Jeremiah A., Bourhill G. Synthesis of soluble halogenated aryloxy substituted indium phthalocyanines // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2002, no. 1. P. 91–96.
124. Misumi S., Kasuga K. Synthesis and Properties of Phthalocyanines Lanthanide(III) Complexes // *Nippon Kagaku Zasshi*, 1971. V. 92, no. 4. P. 335–338.
125. Clarisse C., Riou M. T. Synthesis and Characterization of some Lanthanide Phthalocyanines // *Inorg. Chim. Acta*, 1987. V. 130, no. 1. P. 139–144.
126. Trojan K. L., Kendall J. L., Kepler K. D., Hatfield W. E. Strong exchange coupling between the lanthanide ions and the phthalocyaninato ligand radical in bis(phthalocyaninato) lanthanide sandwich compounds // *Inorg. Chim. Acta*, 1992. V. 198–200. P. 795–804.
127. Томилова Л. Г., Черных Е. В., Иоффе Н. Т., Лукьянец Е. А. Синтез и спектрально-электрохимическое исследование дифталоцианинов редкоземельных элементов // *Журн. общ. химии*, 1983. Т. 53, № 11. С. 2594–2601.
128. Battisti D., Tomilova L., Aroca R. Spectroscopic Characterization of Rare-Earth Octa-tert-butylbisphthalocyanine Complexes // *Chem. Mater.*, 1992. V. 4, no. 6. P. 1323–1328.
129. Томилова Л. Г., Черных Е. В., Гаврилов В. И., Шелепин И. В., Деркачева В. М., Лукьянец Е. А. Синтез, спектральные и электрохимические свойства замещенных дифталоцианинов лютеция // *Журн. общ. химии*, 1982. Т. 52, № 11. С. 2606–2611.
130. Томилова Л. Г., Черных Е. В., Николаева Т. Б., Зеленцов В. В., Лукьянец Е. А. Дифталоцианин четырехвалентного церия // *Журн. общ. химии*, 1984. Т. 54, № 7. С. 1678–1679.
131. Томилова Л. Г., Дюмаев К. М., Ткаченко О. П. Строение синих форм дифталоцианинов редкоземельных элементов // *Изв. АН, Сер. хим.*, 1995, № 3. С. 425–430.

132. *Ovseevich M. A., Tomilova L. G., Kogan E. G., Zefirov N. S.* The first synthesis of methyl- and methoxy-substituted metal (III) diphthalocyanines // *Mendeleev Commun.*, 1998. V. 8, no. 5. P. 186–187.
133. *Пушкарев В. Е., Иванов А. В., Жуков И. В., Шулишов Е. В., Томилов Ю. В.* Синтез и спектральное исследование гексадекаалкилзамещенных дифталоцианинов редкоземельных элементов // *Изв. АН. Сер. Хим.*, 2004, № 3, С. 528–533. [Synthesis and spectroscopic study of hexadecaalkyl-substituted rare-earth diphthalocyanines // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2004. V. 53, no. 3. P. 554–560].
134. *Ślota R., Dyrda G., Hofer M., Mele G., Bloise E., del Sole R.* Novel Lipophilic Lanthanide Bis-Phthalocyanines Functionalized by Pentadecylphenoxy Groups: Synthesis, Characterization and UV-Photostability // *Molecules*, 2012. V. 17, no. 9. P. 10738–10753.
135. *Лапкина Л. А., Нисканен Е., Ренккомьяки Х., Ларченко В. Е., Толкачева Е. О., Попов К. И., Цивадзе А. Ю.* Дифталоцианинаты редкоземельных элементов с ковалентно связанными лигандами // *Координац. химия*, 1998. Т. 24, № 8. С. 639–640.
136. *Ercolani C., Paoletti A. M., Pennesi G., Rossi G., Chiesi-Villa A., Rizzoli C.* Two phthalocyanine units ‘stapled’ by carbon–carbon  $\sigma$  bonds in a new sandwich-type molecule: {5,5';19,19'-bi[phthalocyaninato(2-)]} titanium (IV). Synthesis, X-ray crystal structure, and properties // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1990, no. 6. P. 1971–1977.
137. *Pia Donzello M., Ercolani C., Chiesi-Villa A., Rizzoli C.* One Step Forward to “Stapled” Bis(phthalocyanine) Metal Complexes: Synthesis, Characterization, and Redox Properties of Bis(phthalocyaninato)niobium (IV). X-ray Crystal Structure of the Monoelectronically Oxidized Species  $[\text{Pc}_2\text{Nb}](\text{I}_3)(\text{I}_2)_{0.5}(\text{ClNP})_{3.5} \cdot (\text{ClNP} = 1\text{-Chloronaphthalene})$  // *Inorg. Chem.*, 1998. V. 37, no. 6. P. 1347–1351.
138. *Томилова Л. Г., Черных Е. В., Лукьянец Е. А.* Синтез синих форм дифталоцианинов редкоземельных элементов // *Журн. общ. химии*, 1985. Т. 55, № 11. С. 2631.
139. *Томилова Л. Г., Черных Е. В., Лукьянец Е. А.* Фталоцианины и родственные соединения. XXXI. Спектрально-электрохимическое исследование синих форм дифталоцианинов редкоземельных элементов // *Журн. общ. химии*, 1987. Т. 57, № 10. С. 2368–2375.
140. *Konami H., Hatano M., Tajiri A.* An analysis of paramagnetic shifts in proton NMR spectra of non-radical lanthanide (III)-phthalocyanine sandwich complexes // *Chem. Phys. Lett.*, 1989. V. 160, no. 2. P. 163–167.
141. *Koike N., Uekusa H., Ohashi Y., Harnooode C., Kitamura F., Ohsaka T., Tokuda K.* Relationship between the Skew Angle and Interplanar Distance in Four Bis(phthalocyaninato)lanthanide (III) Tetrabutylammonium Salts  $[\text{NBu}^n_4][\text{Ln}^{\text{III}}\text{Pc}_2]$ ; Ln = Nd, Gd, Ho, Lu // *Inorg. Chem.*, 1996. V. 35, no. 20. P. 5798–5804.
142. *Haghighi Safarpour M., Homborg H.* Darstellung und Eigenschaften von Bis(phthalocyaninato)lanthanaten und -ceraten // *Z. Naturforsch.*, 1991, Bd. 46b, S. 1641–1649.
143. *Haghighi Safarpour M., Homborg H.* Spektroskopische Eigenschaften von Di(phthalocyaninato)metallaten (III) der Seltenen Erden. Teil 1: Elektronische Absorptionsspektren und Schwingungsspektren // *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1994, Bd. 620, H. 7, S. 1278–1284.
144. *Kasuga K., Morimoto H., Ando M.* Photoinduced Radical Formation of Bis(phthalocyaninato)lanthanoid (III) in a Solvent Mixture of Dichloromethane and Acetonitrile // *Inorg. Chem.*, 1986. V. 25, no. 14. P. 2478–2479.
145. *Janczak J., Kubiak R., Jezierski A.* Mixed-Valence, Disordered Structures and Characterization of Iodine-Doped Phthalocyanines  $[\text{YbPc}_2]\text{I}_2$  and  $[(\text{AsPc})(\text{Pc})]\text{I}_2$  // *Inorg. Chem.*, 1999. V. 38, no. 9. P. 2043–2049.
146. *Janczak J., Idemori Y. M.* Synthesis, characterization and structural investigations of iodine-doped indium (III) and zirconium (IV) diphthalocyanines:  $[\text{InPc}_2]\text{I}_2$  and  $[\text{ZrPc}_2]\text{I}_2$  // *Inorg. Chim. Acta*, 2001. V. 325, no. 1–2. P. 85–93.
147. *Томилова Л. Г., Овчинникова Н. А., Лукьянец Е. А.* Фталоцианины и родственные соединения. XXIX. Спектрально-электрохимическое исследование дифталоцианинов гафния и циркония // *Журн. общ. химии*, 1987. Т. 57, no. 9. С. 2100–2104.
148. *Овчинникова Н. А., Томилова Л. Г., Серегина Н. Б., Минин В. В., Ларин Г. М., Лукьянец Е. А.* Фталоцианины и родственные соединения. XXXIV. Синтез и свойства окта-

- трет-бутилдифталоцианинов циркония и гафния // Журн. общ. химии, 1992. Т. 62, № 7. С. 1631–1639.
149. Kogan E. G., Ivanov A. V., Tomilova L. G., Zefirov N. S. Synthesis of mono- and bisphthalocyanine complexes using microwave irradiation // *Mendeleev Commun.*, 2002. V. 12, no. 2. P. 54–55.
150. Jiang J., Liu R. C. W., Mak T. C. W., Chan T. W. D., Ng D. K. P. Synthesis, spectroscopic and electrochemical properties of substituted bis(phthalocyaninato)lanthanide (III) complexes // *Polyhedron*, 1997. V. 16, no. 3. P. 515–520.
151. Jiang J., Xie J., Choi M. T. M., Yan Y., Sun S., Ng D. K. P. Double-decker Yttrium (III) complexes with phthalocyaninato and porphyrinato ligands // *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 1999. V. 3, no. 4. P. 322–328.
152. Калашиникова И. П., Жуков И. В., Томилова Л. Г., Зефирова Н. С. Синтез и спектрально-электрохимические исследования гексадекапропилокси-замещенных дифталоцианиновых комплексов редкоземельных элементов // *Изв. АН, Сер. хим.*, 2003, № 8. С. 1621–1626.
153. Binnemans K., Slevin J., de Feyter S., de Schryver F. C., Donnio B., Guillon D. Structure and Mesomorphic Behavior of Alkoxy-Substituted Bis(phthalocyaninato)lanthanide (III) Complexes // *Chem. Mater.*, 2003. V. 15, no. 20. P. 3930–3938.
154. Li W. u., Jiang J., Du D., Arnold D. P. Synthesis and Spectroscopic Properties of Homoleptic Bis[octakis(octyloxy)phthalocyaninato] Rare Earth (III) Sandwich Complexes // *Aust. J. Chem.*, 2000. V. 53. P. 131–135.
155. Slevin J., Görlner-Walrand C., Binnemans K. Synthesis, spectral and mesomorphic properties of octa-alkoxy substituted phthalocyanine ligands and lanthanide complexes // *Mater. Sci. Eng. C*, 2001. V. 18, no. 1–2. P. 229–238.
156. Maeda F., Hatsusaka K., Ohta K., Kimura M. Discotic liquid crystals of transition metal complexes. Part 35. Establishment of a unique mesophase in bis(octaalkoxyphthalocyaninato)lutetium (III) complexes // *J. Mater. Chem.*, 2003. V. 13, no. 2. P. 243–251.
157. Belarbi Z., Sirlin C., Simon J., Andre J.-J. Electrical and Magnetic Properties of Liquid Crystalline Molecular Materials: Lithium and Lutetium Phthalocyanine Derivatives // *J. Phys. Chem.*, 1989. V. 93, no. 24. P. 8105–8110.
158. Bian Y., Jiang J., Tao Y., Choi M. T. M., Li R., Ng A. C. H., Zhu P., Pan N., Sun X., Arnold D. P., Z.-Zhou Y., Li H.-W., Mak T. C. W., Ng D. K. P. Tuning the Valence of the Cerium Center in (Na)phthalocyaninato and Porphyrinato Cerium Double-Decker by Changing the Nature of the Tetrapyrrole Ligands // *J. Am. Chem. Soc.*, 2003. V. 125, no. 40. P. 12257–12267.
159. Bekaroğlu Ö. Synthesis of phthalocyanines and related compounds // *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2000. V. 4, no. 5. P. 465–473.
160. Toupance T., Ahsen V., Simon J. Ionoelectronics. Cation-Induced Nonlinear Complexation: Crown Ether- and Poly(ethylene oxide)-Substituted Lutetium Bisphthalocyanines // *J. Am. Chem. Soc.*, 1994. V. 116, no. 12. P. 5352–5361.
161. Toupance T., Bassoul P., Mineau L., Simon J. Poly(oxyethylene)-Substituted Copper and Lutetium Phthalocyanines // *J. Phys. Chem.*, 1996. V. 100, no. 28. P. 11704–11710.
162. Li R., Ma P., Dong S., Zhang X., Chen Y., Li X., Jiang J. Synthesis, Characterization, and OFET Properties of Amphiphilic Heteroleptic Tris(phthalocyaninato) Europium (III) Complexes with Hydrophilic Poly(oxyethylene) Substituents // *Inorg. Chem.*, 2007. V. 46, no. 26. P. 11397–11404.
163. Hatsusaka K., Kimura M., Ohta K. Discotic liquid crystals of transition metal complexes 33: spontaneous uniform homeotropic alignment and unique mesophase transition behavior of bis[2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-octakis(3,4-dialkoxyphenoxy) phthalocyaninato]lutetium (III) complexes // *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2003. V. 76, no. 4. P. 781–787.
164. Калашиникова И. П., Жуков И. В., Томилова Л. Г., Зефирова Н. С. Синтез и спектрально-электрохимические характеристики гексадекабензилокси-фталоцианинов редкоземельных элементов // *Изв. АН, Сер. хим.*, 2005, № 9. С. 2031–2035.

165. Ban K., Nishizawa K., Ohta K., Van de Craats A. M., Warman J. M., Yamamoto I., Shirai H. Discotic liquid crystals of transition metal complexes 29: mesomorphism and charge transport properties of alkylthio-substituted phthalocyanine rare-earth metal sandwich complexes // *J. Mater. Chem.*, 2001. V. 11, no. 2. P. 321–331.
166. Gürek A. G., Basova T., Lineau D., Lebrun C., Kol'tsov E., Hassan A. K., Ahsen V. Synthesis, Structure, and Spectroscopic and Magnetic Properties of Mesomorphic Octakis(hexylthio)-Substituted Phthalocyanine Rare-Earth Metal Sandwich Complexes // *Inorg. Chem.*, 2006. V. 45, no. 4. P. 1667–1676.
167. Atilla D., Kiliç N., Yuksel F., Gürek A. G., Öztürk Z. Z., Ahsen V. Synthesis, characterization, mesomorphic and electrical properties of tetrakis(alkylthio)-substituted lutetium (III) bisphthalocyanines // *Synth. Met.*, 2009. V. 159, no. 1–2. P. 13–21.
168. Kadish K. M., Nakanishi T., Gürek A., Ahsen V., Yilmaz I. Electrochemistry of a Double-Decker Lutetium (III) Phthalocyanine in Aqueous Media. The first evidence for Five Reductions // *J. Phys. Chem. B*, 2001. V. 105, no. 40. P. 9817–9821.
169. Lu G., Bai M., Li R., Zhang X., Ma C., Lo P.-C., Ng D. K. P., Jiang J. Lanthanide (III) Double-Decker Complexes with Octaphenoxy- or Octathiophenoxyphthalocyaninato Ligands — Revealing the Electron-Withdrawing Nature of the Phenoxy and Thiophenoxy Groups in the Double-Decker Complexes // *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, no. 18. P. 3703–3709.
170. Калашиникова И. П., Жуков И. В., Магдесиева Т. В., Бутин К. П., Томилова Л. Г., Зефирова Н. С. Синтез, спектральные и электрохимические свойства гексадекаметилзамещенных дифталоцианинов редкоземельных элементов // *Изв. АН, Сер. хим.*, 2001, № 7. С. 1238–1241.
171. Yonekura T., Ohsaka T., Kitamura F., Tokuda K. Synthesis and electrochemical properties of bis(octacyanophthalocyaninato)neodymium (III) complex // *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2005. V. 9, no. 1. P. 54–58.
172. Yazici A., Ünüş N., Altındal A., Salih B., Bekaroğlu Ö. Phthalocyanine with a giant dielectric constant // *Dalton Trans.*, 2012. V. 41, no. 13. P. 3773–3779.
173. Zhou H., Wang K., Qi D., Jiang J. Chiral bis(phthalocyaninato) yttrium double-decker complexes. Synthesis, structure, spectroscopy, and electrochemistry // *Dalton Trans.*, 2014. V. 43, no. 4. P. 1699–1705.
174. Гальперн М. Г., Талисманова Т. Д., Томилова Л. Г., Лукьянец Е. А. Фталоцианины и родственные соединения. XXV. Тетра-5-бром-тетра-7-трет-бутил-2,3-нафталоцианины // *Журн. общ. химии*, 1985. Т. 55, № 5. С. 1099–1106.
175. Dubinina T. V., Pushkarev V. E., Trashin S. A., Paramonova K. V., Tomilova L. G. Sandwich-type lanthanide (III) dinaphthalocyanine complexes possessing an intensive absorption in the near IR region: synthesis and investigation of properties // *Macrocyclic Chem.*, 2012. V. 5, no. 4–5. P. 366–370.
176. Dubinina T. V., Tomilova L. G., Zefirov N. S. Synthesis of phthalocyanines with an extended system of  $\pi$ -electron conjugation // *Russ. Chem. Rev.*, 2013. V. 82, no. 9. P. 865–895.
177. Nyokong T., Furuya F., Kobayashi N., Du D., Li W. u., Jiang J. Comparative Spectroscopic and Electrochemical Properties of Bis(octakis(dodecylthio) naphthalocyaninato)europium (III) and Bis(tetra-tert-butyl-naphthalocyaninato) europium (III) Complexes // *Inorg. Chem.*, 2000. V. 39, no. 1. P. 128–135.
178. Ковшев Е. И., Лукьянец Е. А. Фталоцианины и родственные соединения. X. Синтез и электронные спектры поглощения тетра-6-трет-бутил-2,3-нафталоцианинов // *Журн. орган. химии*, 1971. Т. 7, № 6. С. 696–699.
179. Aroca R., Clavijo R. E., Jennings C. A., Kovacs G. J., Duff J. M., Loutfy R. O. Vibrational spectra of lutetium and ytterbium bis-phthalocyanine in thin solid films and SER(R)S on silver island films // *Spectrochim. Acta*, 1989. V. 45A, no. 9. P. 957–962.
180. Iwase A., Harnood C., Kameda Y. Synthesis and electrochemistry of double-decker lanthanoid (III) phthalocyanine complexes // *J. Alloys Compounds*, 1993. V. 192, no. 1–2. P. 280–283.
181. Takahashi K., Tomita Y., Hada Y., Tsubota K., Handa M., Kasuga K., Sogabe K., Tokii T. Preparation and Electrochemical Properties of the Green Ytterbium (III) and Lutetium (III)

- Sandwich Complexes of Octabutoxy-Substituted Phthalocyanine // *Chem. Lett.*, 1992. V. 21, no. 5. P. 759–762.
182. Wang R., Li R., Bian Y., Choi C.-F., Ng D. K. P., Dou J., Wang D., Zhu P., Ma C., Hartnell R. D., Arnold D. P., Jiang J. Studies of “Pinwheel-Like” Bis[1, 8, 15, 22-tetrakis(3-pentyloxy)phthalocyaninato] Rare Earth (III) Double-Decker Complexes // *Chem. Eur. J.*, 2005. V. 11, no. 24. P. 7351–7357.
  183. Gao Y., Li R., Dong S., Bian Y., Jiang J. Bis[1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25-octa(butyloxy)phthalocyaninato] rare earth double-decker complexes: synthesis, spectroscopy, and molecular structure // *Dalton Trans.*, 2010. V. 39, no. 5. P. 1321–1327.
  184. Lv W., Zhu P., Bian Y., Ma C., Zhang X., Jiang J. Optically Active Homoleptic Bis(phthalocyaninato) Rare Earth Double-Decker Complexes Bearing Peripheral Chiral Menthol Moieties: Effect of  $\pi$ – $\pi$  Interaction on the Chiral Information Transfer at the Molecular Level // *Inorg. Chem.*, 2010. V. 49, no. 14. P. 6628–6635.
  185. Gonidec M., Krivokapic I., Vidal-Gancedo J., Davies E. S., McMaster J., Gorun S. M., Veciana J. Highly Reduced Double-Decker Single-Molecule Magnets Exhibiting Slow Magnetic Relaxation // *Inorg. Chem.*, 2013. V. 52, no. 8. P. 4464–4471.
  186. L.-Liu C., Lee C.-C., Hu A. T. Synthesis of soluble metallophthalocyanines from a metal-free phthalocyanine by microwave irradiation // *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2001. V. 5, no. 11. P. 806–807.
  187. L.-Liu C., Hu A. T. Synthesis of soluble functional dye phthalocyanines and perylene tetracarboxylic derivatives by microwave irradiation and their photoelectric performances // *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2003. V. 7, no. 8. P. 565–571.
  188. Lapkina L. A., Niskanen E., Rönkkömäki H., Larchenko V. E., Popov K. I., Tsivadze A. Yu. Synthesis and characterization of sandwich-type gadolinium and ytterbium crown ether-substituted phthalocyanines // *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2000. V. 4, no. 6. P. 587–589.
  189. Gorbunova Yu. G., Lapkina L. A., Golubeva S. V., Larchenko V. E., Tsivadze A. Yu. Synthesis of crown ether substituted Yttrium (III) bisphthalocyanine // *Mendeleev Commun.*, 2001. V. 11, no. 6. P. 214–215.
  190. Лапкина Л. А., Горбунова Ю. Г., Нефедов С. Е., Цивадзе А. Ю. Первый пример структурно охарактеризованного сэндвичевого двухпалубного комплекса редкоземельного элемента с краунзамещенным фталоцианином. Синтез и строение бис[тетра(15-краун-5)фталоцианиinato]иттербия (III) // *Изв. АН, Сер. хим.*, 2003, № 7. С. 1548–1551.
  191. Горбунова Ю. Г., Лапкина Л. А., Мартынов А. Г., Бирюкова И. В., Цивадзе А. Ю. Синтез, строение и координационные особенности краунфталоцианинатов редкоземельных элементов // *Координац. химия*, 2004. Т. 30, № 4. С. 263–270.
  192. Мартынов А. Г., Горбунова Ю. Г., Храпова И. В., Сахаров С. Г., Цивадзе А. Ю. Синтез и спектроскопическое исследование сэндвичевых двухпалубных комплексов лантана с тетра-15-краун-5-фталоцианином // *Журн. неорганич. химии*, 2002. Т. 47, № 10. С. 1616–1622.
  193. Castaneda F., Piechocki C., Plichon V., Simon J., Vaxiviere J. Spectroscopic and redox properties of alkyl-substituted Lutetium diphthalocyanines in dichloromethane // *Electrochim. Acta.*, 1986. V. 31, no. 1. P. 131–133.
  194. Komatsu T., Ohta K., Fujimoto T., Yamamoto I. Chromic materials. Part 1. — Liquid-crystalline behavior and electrochromism in bis(octakis-*n*-alkylphthalocyaninato) lutetium (III) complexes // *J. Mater. Chem.*, 1994. V. 4, no. 4. P. 533–536.
  195. Komatsu T., Ohta K., Watanabe T., Ikemoto H., Fujimoto T., Yamamoto I. Discotic Liquid Crystals of Transition-metal Complexes. Part 18. — Discotic Liquid Crystalline Behavior in Phthalocyanine Compounds substituted by Steric Hinderance Groups at the Core // *J. Mater. Chem.*, 1994. V. 4, no. 4. P. 537–540.
  196. Piechocki C., Simon J., André J.-J., Guillon D., Petit P., Skoulios A., Weber P. Synthesis and physico-chemical studies of neutral and chemically oxydized forms of bis(octaalkoxyphthalocyaninato)Lutetium // *Chem. Phys. Lett.*, 1985. V. 122, no. 1–2. P. 124–128.



197. *Besbes S., Plichon V., Simon J., Vaxiviere J.* Electrochromism of octaalkoxymethyl-substituted Lutetium diphthalocyanine // *J. Electroanal. Chem.*, 1987. V. 237, no. 1. P. 61–68.
198. *Pushkarev V.E., Tolbin A. Yu., Borisova N.E., Trashin S.A., Tomilova L. G.* A<sub>3</sub>B-type phthalocyanine based homoleptic lanthanide (III) double-decker  $\pi$ -radical complexes bearing functional hydroxy groups: synthetic approach, spectral properties and electrochemical study // *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, no. 33. P. 5254–5262.
199. *Pushkarev V.E., Tolbin A. Yu., Ryabova A. V., Tomilova L. G.* Preparation of nanosized sandwich-type structures based on planar binuclear phthalocyanines // *Mendelev Commun.*, 2009. V. 19, no. 1. P. 24–26.
200. *Tolbin A. Yu., Pushkarev V.E., Nikitin G.F., Tomilova L. G.* Heteroligand and heteronuclear clamshell-type phthalocyanines: selective preparation, spectral properties, and synthetic application // *Tetrahedron Lett.*, 2009. V. 50, no. 34. P. 4848–4850.
201. *Pushkarev V.E., Tolbin A. Yu., Zhurkin F.E., Borisova N.E., Trashin S.A., Tomilova L. G., Zefirov N.S.* Sandwich double-decker lanthanide (III) “intracavity” complexes based on clamshell-type phthalocyanine ligands: synthesis, spectral, electrochemical and spectroelectrochemical investigations // *Chem. Eur. J.*, 2012. V. 18, no. 29, 9046–9055.
202. *Kalashnikov V.V., Pushkarev V.E., Tomilova L. G.* A novel synthetic approach to 27-aryltetrabenzotriazaporphyrins // *Mendelev Commun.*, 2011. V. 21, no. 2, 92–93.
203. *Kalashnikov V.V., Tomilova L. G.* New synthetic method for zinc complexes of 20-aryltetrabenzotriazaporphyrin // *Macrocyclic Chem.*, 2011. V. 4, no. 3. P. 209–210.
204. *Kalashnikov V.V., Pushkarev V.E., Starikova Z.A., Tomilova L. G.* First X-ray crystallographic study of a meso-substituted tetrabenzotriazaporphyrin: structural effect of a meso-aryl unit on 27-(2-methylphenyl)tetrabenzotriazaporphyrinato zinc example in comparison with zinc phthalocyaninate // *Dyes Pigm.*, 2014. V. 105. P. 216–222.
205. *Kalashnikov V.V., Pushkarev V.E., Tomilova L. G.* Tetrabenzotriazaporphyrins: synthesis properties and applications // *Russ. Chem. Rev.*, 2014. V. 83, no. 7. P. 657–675.
206. *Pushkarev V.E., Kalashnikov V.V., Trashin S.A., Borisova N.E., Tomilova L. G., Zefirov N.S.* Bis(tetrabenzotriazaporphyrinato) and (tetrabenzotriazaporphyrinato) (phthalocyaninato) lutetium(III) complexes — novel sandwich-type tetrapyrrolic ligand based NIR absorbing electrochromes // *Dalton Trans.*, 2013. V. 42, no. 34. P. 12083–12086.
207. *Tarakanova E.N., Tarakanov P.A., Pushkarev V.E., Tomilova L. G.* The first synthesis of sandwich-type complex based on tetradiazepinoporphyrazine ligand // *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2014. V. 18, no. 1–2. P. 149–154.
208. *Kadish K.M., Moninot G., Hu Y., Du D.Bois, Ibnlfassi A., Barbe J.-M., Guillard R.* Double-Decker Actinide Porphyrins and Phthalocyanines. Synthesis and Spectroscopic Characterization of Neutral, Oxidized, and Reduced Homo- and Heteroleptic Complexes // *J. Am. Chem. Soc.*, 1993. V. 115, no. 18. P. 8153–8166.
209. *Tomilova L. G., Dyumaev K. M.* The first synthesis of sandwich-type titanium bisphthalocyanine // *Mendelev Commun.*, 1995. V. 5, no. 3. P. 109–110.
210. *Guyon F., Pondaven A., Guenot P., L’Her M.* Bis(2,3-naphthalocyaninato) lutetium(III) and (2,3-Naphthalocyaninato)(phthalocyaninato)lutetium(III) Complexes: Synthesis, Spectroscopic Characterization, and Electrochemistry // *Inorg. Chem.*, 1994. V. 33, no. 21. P. 4787–4793.
211. *Ikeda M., Takeuchi M., Shinkai S., Tani F., Naruta Y.* Synthesis of New Diaryl-substituted Triple-Decker and Tetraaryl-substituted Double-Decker Lanthanum (III) Porphyrins and Their Porphyrin Ring Rotational Speed as Compared with that of Double-Decker Cerium (IV) Porphyrins // *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2001. V. 74, no. 4. P. 739–746.
212. *Buchler J.W., de Cian A., Fischer J., Kihn-Botulinski M., Paulus H., Weiss R.* Cerium(IV) Bis(octaethylporphyrinate) and Dicerium(III) Tris(octaethylporphyrinate): Parents of a New Family of Lanthanoid Double-Decker and Triple-Decker Molecules // *J. Am. Chem. Soc.*, 1986. V. 108, no. 13. P. 3652–3659.
213. *Buchler J.W., Scharbert B.* Metal Complexes with Tetrapyrrole Ligands. 50. Redox Potentials of Sandwichlike Metal Bis(octaethylporphyrinates) and Their Correlation with Ring–Ring Distances // *J. Am. Chem. Soc.*, 1988. V. 110, no. 13. P. 4272–4276.

214. Montalban A. G., Michel S. L. J., Baum S. M., Vesper B. J., White A. J. P., Williams D. J., Barrett A. G. M., Hoffman B. M. Lanthanide porphyrine sandwich complexes: synthetic, structural and spectroscopic investigations // J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2001, no. 22. P. 3269–3272.
215. Kim K., Lee W. S., Kim H.-J., Cho S.-H., Girolami G. S., Gorlin P. A., Suslick K. S. Synthesis and Structure of Transition-Metal Bis(porphyrinato) Complexes. Characterization of  $Zr(PPP)_2$  and  $Zr(OEP)_2$  // Inorg. Chem., 1991. V. 30, no. 12. P. 2652–2656.
216. Collman J. P., Kendall J. L., Chen J. L., Eberspacher T. A., Moylan C. R. Zirconium (IV) Sandwich Complexes of Porphyrins and Tetrazaporphyrins: Synthesis, Structure, and Non-linear Optical Properties // Inorg. Chem., 1997. V. 36, no. 24. P. 5603–5608.
217. Ohno O., Ishikawa N., Matsuzawa H., Kaizu Y., Kobayashi H. Exciton Coupling in Bis(phthalocyaninato)tin (IV) // J. Phys. Chem., 1989. V. 93, no. 5. P. 1713–1718.
218. Spyroulias G. A., de Montauzon D., Maisonnat A., Poilblanc R., Coutsolesos A. G. Synthesis, UV-visible and electrochemical studies of lipophilic and hydrophilic lanthanide (III) bis(porphyrinates) // Inorg. Chim. Acta, 1998. V. 275–276. P. 182–191.
219. Курин И. С., Москалев П. Н., Иванникова Н. В. Синтез и некоторые свойства фталоцианина неодима // Журн. неорг. химии, 1967, т. 12, № 4. С. 944–946. [Russ. J. Inorg. Chem., 1965. V. 12, no. 4. P. 497–498]
220. Kasuga K., Ando M., Morimoto H., Isa K. Preparation of New Phthalocyanine Complexes of Yttrium (III) and Some Lanthanoid (III) Ions // Chem. Lett., 1986. V. 15, no. 7. P. 1095–1098.
221. M'Sadak M., Roncali J., Garnier F. Lanthanides — Phthalocyanines Complexes: From a Diphtalocyanine  $Pc_2Ln$  to a Super Complex  $Pc_3Ln_2$  // J. Chim. Phys., 1986. V. 83, no. 3. P. 211–216.
222. Соколова Т. Н., Ломова Т. Н., Морозов В. В., Березин Б. Д. Комплексные соединения лантаноидов с фталоцианином — «двойные сэндвичи» // Коорд. Химия, 1994. Т. 20, № 8. С. 637–640.
223. Троянов С. И., Лапкина Л. А., Ларченко В. Е., Цивадзе А. Ю. Кристаллическая структура трис[тетра(15-краун-5)фталоцианинато]дилютетия (III) // Докл. Акад. Наук, 1999. Т. 367, № 5. С. 644–648.
224. Janczak J., Kubiak R. Crystal and molecular structure of diindium triphthalocyanine at 300 K // J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1993, no. 24. P. 3809–3812.
225. Janczak J., Kubiak R., Richter J., Fuess H. Bismuth triple-decker phthalocyanine: synthesis and structure // Polyhedron, 1999. V. 18, no. 21. P. 2775–2780.
226. Benihya K., Mossayan-Déneux M., Friedemann H., Boucharat N., Terzian G. Synthesis, Crystal Structure and Spectral Characterization of a New Phase of Tris(phthalocyaninato)dibismuth (III),  $Bi_2(Pc)_3$  // Eur. J. Inorg. Chem., 2000, no. 8. P. 1771–1779.
227. Неведова И. В., Горбунова Ю. Г., Сахаров С. Г., Цивадзе А. Ю. Синтез и спектроскопическое исследование комплексов тербия (III) и неодима (III) с тетра-15-краун-5-фталоцианином // Журн. неорг. химии, 2005. Т. 50, № 2. С. 204–212.
228. Martynov A. G., Nefedova I. V., Gorbunova Yu. G., Tsivadze A. Yu. Synthesis and chemical behaviour of triple-decker lanthanum tetra-15-crown-5-phthalocyaninate // Mendeleev Commun., 2007. V. 17, no. 2. P. 66–67.
229. Takahashi K., Itoh M., Tomita Y., Nojima K., Kasuga K., Isa K. Preparation, Characterization, and Electrochemical Properties of Tris(2,3,9,10,16,17,23,24-octabutoxyphthalocyaninato)diytterbium (III) and -didysprosium (III) // Chem. Lett., 1993. V. 22, no. 11. P. 1915–1918.
230. Takahashi K., Shimoda J., Itoh M., Fuchita Y., Ōkawa H. Synthesis and Characterization of Triple-decker Sandwich Dinuclear La(III) and Lu(III) Complexes of 2,3,9,10,16,17,23,24-octabutoxyphthalocyanine // Chem. Lett., 1998. V. 27, no. 2. P. 173–174.
231. Pushkarev V. E., Breusova M. O., Nefedov S. E., Tomilova L. G. Synthesis and structure of europium(III) double- and triple-decker complexes with 2,3,9,10,16,17,23,24-octabutyphthalocyanine // Mendeleev Commun., 2007. V. 17, no. 4. P. 220–221.

232. *Pushkarev V. E., Shulishov E. V., Tomilov Yu. V., Tomilova L. G.* The first example of a carbon label for interpreting the  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of phthalocyanine metal complexes // *Mendelev Comm.*, 2007. V. 17, no. 4. P. 218–219.
233. *Kan J., Chen Y., Qi D., Li Yu., Jiang J.* High-Performance Air-Stable Ambipolar Organic Field-Effect Transistor Based on Tris(phthalocyaninato) Europium (III) // *Adv. Mater.*, 2012. V. 24, no. 13. P. 1755–1758.
234. *Guyon F., Pondaven A., L'Her M.* Synthesis and Characterization of a Novel Lutetium (III) Triple-decker Sandwich Compound: a Tris(1,2-naphthalocyaninato) Complex // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, no. 9. P. 1125–1126.
235. *Pan N., Bian Y., Fukuda T., Yokoyama M., Li R., Neya S., Jiang J., Kobayashi N.* Homoleptic Lanthanide Triple-Deckers of 5,15-Diazaporphyrin with  $D_{2h}$  Symmetry // *Inorg. Chem.*, 2004. V. 43, no. 26. P. 8242–8244.
236. *Dubinin T. V., Dyumaeva D. V., Trashin S. A., Sedova M. V., Dudnik A. S., Borisova N. E., Tomilova L. G., Zefirov N. S.* Novel planar and sandwich-type complexes of substituted tetrathieno[2, 3-b] porphyrazine: Synthesis and investigation of properties // *Dyes Pigm.*, 2013. V. 96, no. 3. P. 699–704.
237. *Ishikawa N., Okubo T., Kaizu Y.* Spectroscopic and Quantum Chemical Studies of Excited States of One- and Two-Electron Oxidation Products of a Lutetium Triple-Decker Phthalocyanine Complex // *Inorg. Chem.*, 1999. V. 38, no. 13. P. 3173–3181.
238. *Chambrier I., Hughes D. L., Swarts J. C., Isare B., Cook M. J.* First example of a di-cadmium tris-phthalocyanine triple-decker sandwich complex // *Chem. Commun.*, 2006, no. 33. P. 3504–3506.
239. *Chambrier I., White G. F., Cook M. J.* Oligomeric Cadmium–Phthalocyanine Complexes: Novel Supramolecular Free Radical Structures // *Chem. Eur. J.*, 2007. V. 13, no. 27. P. 7608–7618.
240. *Cook M. J., Chambrier I., White G. F., Fourie E., Swarts J. C.* Electrochemical and EPR studies of two substituted bis-cadmium tris-phthalocyanine complexes: elucidation of unexpectedly different free-radical character // *Dalton Trans.*, 2009, no. 7. P. 1136–1144.
241. *Fourie E., Swarts J. C., Chambrier I., Cook M. J.* Electrochemical and spectroscopic detection of self-association of octa-alkyl phthalocyaninato cadmium compounds into dimeric species // *Dalton Trans.*, 2009, no. 7. P. 1145–1154.
242. *Li Yu., Shigehara K., Hara M., Yamada A.* Electrochemistry and Electrochromic Behavior of Langmuir–Blodgett Films of Octakis-Substituted Rare-Earth Metal Diphthalocyanines // *J. Am. Chem. Soc.*, 1991. V. 113, no. 2. P. 440–443.
243. *Tomilova L. G., Gorbunova Yu. G., Rodríguez-Méndez M. L., de Saja J. A.* Directed synthesis of polyphenyl-substituted lutetium bisphthalocyanines // *Mendelev Comm.*, 1994. V. 4, no. 4. P. 127–128.
244. *Ishikawa N., Kaizu Y.* A Supramolecule Composed of Two Phthalocyanine Dimer Radicals Linked by a Pivot Joint: Synthesis of Mono-15-Crown-5-Substituted Bis(phthalocyaninato)lutetium // *Chem. Lett.*, 1998. V. 27, no. 2. P. 183–184.
245. *Ishikawa N., Kaizu Y.* Cation- and Solvent-Induced Formation of Supramolecular Structures Composed of Crown-Ether Substituted Double-Decker Phthalocyanine Radicals // *J. Phys. Chem. A*, 2000. V. 104, no. 44. P. 10009–10016.
246. *Wang K., Qi D., Wang H., Cao W., Li W., Liu T., Duan C., Jiang J.* Binuclear Phthalocyanine-Based Sandwich-Type Rare Earth Complexes: Unprecedented Two  $\pi$ -Bridged Biradical-Metal Integrated SMMs // *Chem. Eur. J.*, 2013. V. 19, no. 34. P. 11162–11166.
247. *Sheng N., Li R., Choi C.-F., Su W., Ng D. K. P., Cui X., Yoshida K., Kobayashi N., Jiang J.* Heteroleptic Bis(Phthalocyaninato) Europium (III) Complexes Fused with Different Numbers of 15-Crown-5 Moieties. Synthesis, Spectroscopy, Electrochemistry, and Supramolecular Structure // *Inorg. Chem.*, 2006. V. 45, no. 9. P. 3794–3802.
248. *Горбунова Ю. Г., Толкачева Е. О., Цивадзе А. Ю.* Темплатный синтез несимметричного дифталоцианината лутетия, содержащего незамещенный и тетракраунзамещенный фталоцианиновые лиганды // *Координац. химия*, 1996. Т. 22, № 12. С. 944–946.

249. Субботин Н. Б., Томилова Л. Г., Черных Е. В., Костромина Н. А., Лукьянец Е. А. Синтез несимметричных дифталоцианинов редкоземельных элементов // Журн. общ. химии, 1986. Т. 56, № 1. С. 232–233.
250. Jiang J., Li W., Law W.-F., Li J., Ng D. K. P. A new synthetic route to unsymmetrical bis(phthalocyaninato)europium (III) complexes // Inorg. Chim. Acta, 1998. V. 268, no. 1. P. 141–144.
251. Bian Y., Wang R., Jiang J., Lee C.-H., Wang J., Ng D. K. P. Synthesis, spectroscopic characterization and structure of the first chiral heteroleptic (bis)phthalocyaninato rare earth complexes // Chem. Commun., 2003, no. 10. P. 1194–1195.
252. Bian Y., Wang R., Wang D., Zhu P., Li R., Dou J., Li W., Choi C.-F., Chan H.-S., Ma C., Ng D. K. P., Jiang J. Synthesis, Structure, and Spectroscopic and Electrochemical Properties of Heteroleptic Bis(phthalocyaninato) Rare Earth Complexes with a  $C_4$  Symmetry // Helv. Chim. Acta, 2004. V. 87, no. 10. P. 2581–2596.
253. Pernin D., Haberoth K., Simon J. Novel unsymmetrical monofunctionalized lutetium and dysprosium bisphthalocyanines with seven crown-ether units and one hexyl hexanoate side-group // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1997, no. 9. P. 1265–1266.
254. Abdurrahmanoglu S., Altindal A., Özkaya A. R., Bulut M., Bekaroğlu Ö. Synthesis, characterization, and electrical and electrochemical properties of sandwich dilutetium tetraphthalocyanine // Chem. Commun., 2004, no. 18. P. 2096–2097.
255. Abdurrahmanoglu S., Özkaya A. R., Bulut M., Bekaroğlu Ö. Synthesis, characterization, and electrochemical and electrochromic properties of sandwich dilutetium tetraphthalocyanine // J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2004, no. 23. P. 4022–4029.
256. Ceyhan T., Altindal A., Özkaya A. R., Erbil M. K., Bekaroğlu Ö. Synthesis, characterization, and electrochemical, electrical and gas sensing properties of a novel tert-butylcalix[4]arene bridged bis double-decker lutetium (III) phthalocyanine // Polyhedron, 2007. V. 26, no. 1. P. 73–84.
257. Ceyhan T., Korkmaz M., Erbil M. K., Bekaroğlu Ö. Synthesis, characterization and ESR spectroscopy of novel s-triazine bearing three oxygen-linked lutetium bisphthalocyanine sandwich complexes // J. Porphyrins Phthalocyanines, 2005. V. 9, no. 6. P. 423–429.
258. Şen P., Dumludağ F., Salih B., Özkaya A. R., Bekaroğlu Ö. Synthesis and electrochemical, electrochromic and electrical properties of novel s-triazine bridged trinuclear Zn (II), Cu (II) and Lu (III) and a tris double-decker Lu (III) phthalocyanines // Synth. Met., 2011. V. 161, no. 13–14. P. 1245–1254.
259. Bian Y., Chen X., Wang D., Choi C.-F., Zhou Y., Zhu P., Ng D. K. P., Jiang J., Weng Y., Li X. Porphyrin-Appended Europium (III) Bis(phthalocyaninato) Complexes: Synthesis, Characterization, and Photophysical Properties // Chem. Eur. J., 2007. V. 13, no. 15. P. 4169–4177.
260. Ballesteros B., de la Torre G., Shearer A., Hausmann A., M.Ángeles Herranz, Guldi D. M., Torres T. Lanthanide (III) Bis(phthalocyaninato)-[60]Fullerene Dyads: Synthesis, Characterization, and Photophysical Properties // Chem. Eur. J., 2010. V. 16, no. 1. P. 114–125.
261. L.-Liu C., Tai C.-H., Hu A. T., Wei T.-H. Nonlinear optical properties of lutetium bisphthalocyanine and its application for an optical switch // J. Porphyrins Phthalocyanines, 2004. V. 8, no. 7. P. 984–988.
262. Pondaven A., Cozien Y., L'Her M. Unsymmetrically tert-butylsubstituted lutetium diphthalocyanine // New J. Chem., 1991. V. 15, no. 7. P. 515–516.
263. Cadiou C., Pondaven A., L'Her M., Jéhan P., Guenot P. An Amphiphilic Lutetium Bisphthalocyanine  $\text{Lu}[(\text{PEO})_4\text{Pc}][(\text{DodO})_4\text{Pc}]$  // J. Org. Chem., 1999. V. 64, no. 25, P. 9046–9050.
264. Mentec A., Pondaven A., Kerbaol J.-M., L'Her M. Dimerization of a highly unsymmetrical lutetium bisphthalocyanine in solution // Inorg. Chem. Commun., 2006. V. 9, no. 8. P. 810–813.
265. Ishikawa N., Kaizu Y. Biradical state in phthalocyanine (2 + 2) tetramer composed of two bis(phthalocyaninato)lutetium radicals // Chem. Phys. Lett., 1993. V. 203, no. 5–6. P. 472–476.

266. *Ishikawa N., Kaizu Y.* Synthesis, spectroscopic and theoretical study of novel supramolecular structures composed of lanthanide phthalocyanine double-decker complexes // *Coord. Chem. Rev.*, 2002. V. 226, no. 1–2. P. 93–101.
267. *Zhang H., Wang R., Zhu P., Lai Z., Han J., Choi C.-F., Ng D. K. P., Cui X., Ma C., Jiang J.* The First Slipped Pseudo-Quadruple-Decker Complex of Phthalocyanines // *Inorg. Chem.*, 2004. V. 43, no. 15. P. 4740–4742.
268. *Zhang H., Lai Z., Cui X., Jiang J., Machida K.* Heteroleptic protonated bis(phthalocyaninato) rare earth compounds containing 1,4,8,11,15,18,22,25-octa(butyloxy)-phthalocyanine ligand // *J. Alloys Compounds*, 2006. V. 408–412. P. 1041–1045.
269. *Pushkarev V. E., Shulishov E. V., Tomilov Yu. V., Tomilova L. G.* The development of highly selective approaches to sandwich-type heteroleptic double- and triple-decker lutetium(III) and europium(III) phthalocyanine complexes // *Tetrahedron Lett.*, 2007. V. 48, no. 30. P. 5269–5273.
270. *Bouvet M., Simon J.* Electrical properties of rare earth bisphthalocyanine and bis-naphthalocyanine complexes // *Chem. Phys. Lett.*, 1990. V. 172, no. 3–4. P. 299–302.
271. *Ishikawa N., Ohno O., Kaizu Y.* Hole delocalization in naphthalocyaninato phthalocyaninato-lutetium // *Chem. Phys. Lett.*, 1991. V. 180, no. 1–2. P. 51–56.
272. *Komeda T., Isshiki H., Li J., Katoh K., Shirakata M., Breedlove B. K., Yamashita M.* Variation of Kondo peak observed in the assembly of heteroleptic 2,3-naphthalocyaninato phthalocyaninato Tb(III) double-decker complex on Au(111) // *ACS Nano*, 2013. V. 7, no. 2. P. 1092–1099.
273. *Wang R., Li Y., Li R., Cheng D. Y. Y., Zhu P., Ng D. K. P., Bao M., Cui X., Kobayashi N., Jiang J.* Heteroleptic Rare Earth Double-Decker Complexes with Naphthalocyaninato and Phthalocyaninato Ligands. General Synthesis, Spectroscopic, and Electrochemical characteristics // *Inorg. Chem.*, 2005. V. 44, no. 6. P. 2114–2120.
274. *Jiang J., Choi M. T. M., Law W.-F., Chen J., Ng D. K. P.* A new pathway to heteroleptic double-decker (phthalocyaninato)(porphyrinato)europium(III) complexes // *Polyhedron*, 1998. V. 17, no. 22. P. 3903–3908.
275. *Bai M., Bao M., Ma C., Arnold D. P., Choi M. T. M., Ng D. K. P., Jiang J.* New dimeric supramolecular structure of mixed (phthalocyaninato)(porphyrinato) europium(III) sandwiches: preparation and spectroscopic characteristics // *J. Mater. Chem.*, 2003. V. 13, no. 6. P. 1333–1339.
276. *Lu F., Sun X., Li R., Liang D., Zhu P., Choi C.-F., Ng D. K. P., Fukuda T., Kobayashi N., Bai M., Ma C., Jiang J.* Synthesis, spectroscopic properties, and electrochemistry of heteroleptic rare earth double-decker complexes with phthalocyaninato and meso-tetrakis(4-chlorophenyl)porphyrinato ligands // *New J. Chem.*, 2004. V. 28, no. 9. P. 1116–1122.
277. *Birin K. P., Gorbunova Yu. G., Tsivadze A. Yu.* Novel one-pot regioselective route towards heteroleptic lanthanide (phthalocyaninato)(porphyrinato) triple-decker complexes // *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2009. V. 13, no. 2. P. 283–290.
278. *Birin K. P., Gorbunova Yu. G., Tsivadze A. Yu.* Efficient scrambling-free synthesis of heteroleptic terbium triple-decker (porphyrinato)(crown-phthalocyaninates) // *Dalton Trans.*, 2012. V. 41, no. 32. P. 9672–9681.
279. *Chabach D., Tahiri M., de Cian A., Fischer J., Weiss R., El Malouli-Bibout M.* Tervalent-Metal Porphyrin-Phthalocyanine Heteroleptic Sandwich-Type Complexes. Synthesis, Structure, and Spectroscopic Characterization of Their Neutral, Singly-Oxidized, and Singly-Reduced States // *J. Am. Chem. Soc.*, 1995. V. 117, no. 33. P. 8548–8556.
280. *Jiang J., Mak T. C. W., Ng D. K. P.* Isolation and Spectroscopic Characterization of Heteroleptic, Anionic and Neutral (Phthalocyaninato)(tetra-4-pyridylporphyrinato) lanthanide(III) Double-Deckers // *Chem. Ber.*, 1996. V. 129, no. 8. P. 933–936.
281. *Wang R., Li R., Li Y., Zhang X., Zhu P., Lo P.-C., Ng D. K. P., Pan N., Ma C., Kobayashi N., Jiang J.* Controlling the Nature of Mixed (Phthalocyaninato) (porphyrinato) Rare-Earth(III) Double-Decker Complexes: The Effects of Nonperipheral Alkoxy Substitution of the Phthalocyanine Ligand // *Chem. Eur. J.*, 2006. V. 12, no. 5. P. 1475–1485.

282. Zhou Y., Zhang Y., Wang H., Jiang J., Bian Y., Muranaka A., Kobayashi N. Mixed (Phthalocyaninato)(Porphyrinato) Rare Earth Double-Decker Complexes with C<sub>4</sub> Chirality: Synthesis, Resolution, and Absolute Configuration Assignment // *Inorg. Chem.*, 2009. V. 48, no. 18. P. 8925–8933.
283. Liu Q., Li Y., Liu H., Chen Y., Wang X., Zhang Y., Li X., Jiang J. Nanotubes Fabricated from Sandwich-Type Mixed (Porphyrinato)(phthalocyaninato)europium Complex by Template Technique // *J. Phys. Chem. C*, 2007. V. 111, no. 20. P. 7298–7301.
284. Liu M. O., Hu A. T. Microwave-assisted synthesis of phthalocyanine–porphyrin complex and its photoelectric conversion properties // *J. Organomet. Chem.*, 2004. V. 689, no. 15. P. 2450–2455.
285. Gross T., Chevalier F., Lindsey J. S. Investigation of Rational Syntheses of Heteroleptic Porphyrinic Lanthanide (Europium, Cerium) Triple-Decker Sandwich Complexes // *Inorg. Chem.*, 2001. V. 40, no. 18. P. 4762–4774.
286. Tran-Thi T.-H., Mattioli T. A., Chabach D., de Cian A., Weiss R. Hole Localization or Delocalization? An Optical, Raman, and Redox Study of Lanthanide Porphyrin–Phthalocyanine Sandwich-Type Heterocomplexes // *J. Phys. Chem.*, 1994. V. 98, no. 34. P. 8279–8288.
287. Wu X., Lv W., Wang Q., Wang H., Zhang X., Jiang J. Sandwich-type mixed (phthalocyaninato)(porphyrinato) rare earth double-decker complexes with decreased molecular symmetry of Cs: Single crystal structure and self-assembled nano-structure // *Dalton Trans.*, 2011. V. 40, no. 1. P. 107–113.
288. Cao W., Wang H., Wang X., Lee H. K., Ng D. K. P., Jiang J. Constructing Sandwich-Type Rare Earth Double-Decker Complexes with N-Confused Porphyrinato and Phthalocyaninato Ligands // *Inorg. Chem.*, 2012. V. 51, no. 17. P. 9265–9272.
289. Zhang X., Muranaka A., Lv W., Zhang Y., Bian Y., Jiang J., Kobayashi N. Optically Active Mixed Phthalocyaninato–Porphyrinato Rare-Earth Double-Decker Complexes: Synthesis, Spectroscopy, and Solvent-Dependent Molecular Conformations // *Chem. Eur. J.*, 2008. V. 14, no. 15. P. 4667–4674.
290. Guillard R., Barbe J.-M., Ibnlfassi A., Zrineh A., Adamian V. A., Kadish K. M. Synthesis, Characterization, and Electrochemistry of Heteroleptic double-Decker Complexes of the Type Phthalocyaninato-Porphyrinato-Zirconium (IV) or -Hafnium (IV) // *Inorg. Chem.*, 1995. V. 34, no. 6. P. 1472–1481.
291. Jiang J., Du D., Choi M. T. M., Xie J., Ng D. K. P. Synthesis and Spectroscopic Characterization of Heteroleptic Europium (III) Double-deckers Containing 2,3-Naphthalocyaninato and Tetra(4-pyridyl)porphyrinato Ligands // *Chem. Lett.*, 1999. V. 28, no. 3. P. 261–262.
292. Jiang J., Li W., Cheng K.-L., Poon K.-W., Ng D. K. P. Heteroleptic Rare Earth Double-Decker Complexes with Porphyrinato and 2,3-Naphthalocyaninato Ligands — Preparation, Spectroscopic Characterization, and Electrochemical Studies // *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2001, no. 2. P. 413–417.
293. Furuya F., Kobayashi N., Bian Y., Jiang J. Synthesis, Structure, and Optical Characterization of Sandwich-type (2,3-Naphthalocyaninato) (octaethylporphyrinato) europium (III) // *Chem. Lett.*, 2001. V. 30, no. 9. P. 944–945.
294. Jiang J., Bian Y., Furuya F., Li W., Choi M. T. M., Kobayashi N., Li H.-W., Yang Q., Mak T. C. W., Ng D. K. P. Synthesis, Structure, Spectroscopic Properties, and Electrochemistry of Rare Earth Sandwich Compounds with Mixed 2,3-Naphthalocyaninato and Octaethylporphyrinato Ligands // *Chem. Eur. J.*, 2001. V. 7, no. 23. P. 5059–5069.
295. Spyroulias G. A., Coutsolesos A. G., Raptopoulou C. P., Terzis A. Synthesis, Characterization, and X-ray Study of a Heteroleptic Samarium(III) Porphyrin Double Decker Complex // *Inorg. Chem.*, 1995. V. 34, no. 9. P. 2476–2479.
296. Spyroulias G. A., Raptopoulou C. P., de Montauzon D., Mari A., Poilblanc R., Terzis A., Coutsolesos A. G. Synthesis and Physicochemical Characterization of Protonated and Deprotonated Forms in Heteroleptic Lanthanide (III) Porphyrinate Double-Deckers. X-ray Structure of Gd<sup>III</sup>H(oep)(tpp) at 298 and 21 K // *Inorg. Chem.*, 1999. V. 38, no. 8. P. 1683–1696.
297. Otsuki J., Komatsu Yu., Kobayashi D., Asakawa M., Miyake K. Rotational Libration of a Double-Decker Porphyrin Visualized // *J. Am. Chem. Soc.*, 2010. V. 132, no. 20. P. 6870–6871.

298. *Ishikawa N., Iino T., Kaizu Y.* Interaction between *f*-Electronic Systems in Dinuclear Lanthanide Complexes with Phthalocyanines // *J. Am. Chem. Soc.*, 2002. V. 124, no. 38. P. 11440–11447.-
299. *Gryko D., Li J., Diers J. R., Roth K. M., Bocian D. F., Kuhr W. G., Lindsey J. S.* Studies related to the design and synthesis of a molecular octal counter // *J. Mater. Chem.*, 2001. V. 11, no. 4. P. 1162–1180.
300. *Ishikawa N., Kaizu Y.* Exciton coupling and charge resonance in the lowest excited states of lutetium phthalocyanine dimer and trimer // *Chem. Phys. Lett.*, 1994. V. 228, no. 6. P. 625–632.
301. *Li W., Jiang J., Pan N., Arnold D. P.* Heteroleptic phthalocyaninato-[2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(octyloxy)phthalocyaninato] rare earth (III) triple-deckers: synthesis and spectroscopic characterization // *Inorg. Chim. Acta*, 2000. V. 310, no. 2. P. 140–146.
302. *Ishikawa N., Iino T., Kaizu Y.* Determination of Ligand-Field Parameters and *f*-Electronic Structures of Hetero-Dinuclear Phthalocyanine Complexes with a Diamagnetic Yttrium (III) and a Paramagnetic Trivalent Lanthanide Ion // *J. Phys. Chem. A*, 2002. V. 106, no. 41. P. 9543–9550.
303. *Ishikawa N., Iino T., Kaizu Y.* Study of  $^1\text{H}$  NMR Spectra of Dinuclear Complexes of Heavy Lanthanides with Phthalocyanines Based on Separation of the Effects of Two Paramagnetic Centers // *J. Phys. Chem. A*, 2003. V. 107, no. 39. P. 7879–7884.
304. *Chen Y., Su W., Bai M., Jiang J., Li X., Li Yu., Wang L., Wang S.* High Performance Organic Field-Effect Transistors Based on Amphiphilic Tris(phthalocyaninato) Rare Earth Triple-Decker Complexes // *J. Am. Chem. Soc.*, 2005. V. 127, no. 45. P. 15700–15701.
305. *Chen Y., Li R., Wang R., Ma P., Dong S., Gao Y., Li X., Jiang J.* Effect of Peripheral Hydrophobic Alkoxy Substitution on the Organic Field Effect Transistor Performance of Amphiphilic Tris(phthalocyaninato) Europium Triple-Decker Complexes // *Langmuir*, 2007. V. 23, no. 25. P. 12549–12554.
306. *Gao Y., Ma P., Chen Y., Zhang Y., Bian Y., Li X., Jiang J., Ma C.* Design, Synthesis, Characterization, and OFET Properties of Amphiphilic Heteroleptic Tris(phthalocyaninato) Europium (III) Complexes. The Effect of Crown Ether Hydrophilic Substituents // *Inorg. Chem.*, 2009. V. 48, no. 1. P. 45–54.
307. *Martynov A. G., Zubareva O. V., Gorbunova Yu. G., Sakharov S. G., Tsviadze A. Yu.* Synthesis, spectral properties and supramolecular dimerisation of heteroleptic triple-decker phthalocyaninato complexes with one outer crown-substituted ligand // *Inorg. Chim. Acta*, 2009. V. 362, no. 1. P. 11–18.
308. *Bian Y., Li L., Wang D., Choi C.-F., Cheng D. Y. Y., Zhu P., Li R., Dou J., Wang R., Pan N., Ng D. K. P., Kobayashi N., Jiang J.* Synthesis, Structural, Spectroscopic, and electrochemical Studies of Heteroleptic Tris(phthalocyaninato) Rare Earth Complexes // *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, no. 13. P. 2612–2618.
309. *Zhu P., Pan N., Li R., Dou J., Zhang Y., Cheng D. Y. Y., Wang D., Ng D. K. P., Jiang J.* Electron-Donating Alkoxy-Group-Driven Synthesis of Heteroleptic Tris(phthalocyaninato) Lanthanide (III) Triple-Deckers with Symmetrical Molecular Structure // *Chem. Eur. J.*, 2005. V. 11, no. 5. P. 1425–1432.
310. *Martynov A. G., Zubareva O. V., Gorbunova Yu. G., Sakharov S. G., Nefedov S. E., Dolgushin F. M., Tsviadze A. Yu.* Diphtalocyaninatolanthanum as a New Phthalocyaninato-Dianion Donor for the Synthesis of Heteroleptic Triple-Decker Rare Earth Element Crown-Phthalocyaninato Complexes // *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, no. 30. P. 4800–4807.
311. *Martynov A. G., Safonova E. A., Gorbunova Yu. G., Tsviadze A. Yu.* Synthesis and Structure of Heteroleptic Triple-Decker Neodymium, Europium, Holmium, Erbium, and Ytterbium Crown Phthalocyaninates // *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2010. V. 55, no. 3. P. 347–354. [Transl. from *Zh. Neorg. Khim.*, 2010. V. 55, no. 3, P. 359–367]
312. *Morita T., Katoh K., Breedlove B. K., Yamashita M.* Controlling the Dipole–Dipole Interactions between Terbium (III) Phthalocyaninato Triple-Decker Moieties through Spatial Control Using a Fused Phthalocyaninato Ligand // *Inorg. Chem.*, 2013. V. 52, no. 23. P. 13555–13561.

313. Jiang J., Lau R. L. C., Chan T. W. D., Mak T. C. W., Ng D. K. P. Synthesis and spectroscopic properties of heteroleptic sandwich-type (phthalocyaninato) (porphyrinato) lanthanide(III) complexes // *Inorg. Chim. Acta*, 1997. V. 255, no. 1. P. 59–64.
314. Chabach D., de Cian A., Fischer J., Weiss R., El Malouli-Bibout M. Mixed-Metal Triple-Decker Sandwich Complexes with the Porphyrin/Phthalocyanine/Porphyrin Ligand System // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1996. V. 35, no. 8. P. 898–899.
315. Sun X., Cui X., Arnold D. P., Choi M. T. M., Ng D. K. P., Jiang J. The electronic Absorption Characteristics of Mixed Phthalocyaninato Porphyrinato Rare Earth(III) Triple-Deckers  $M_2(TPyP)_2(Pc)$  // *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, no. 8. P. 1555–1561.
316. Pan N., Jiang J., Cui X., Arnold D. P. Templated tetramerization of dicyanobenzenes to form mixed porphyrinato and phthalocyaninato rare earth(III) triple-decker complexes // *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2002. V. 6, no. 5. P. 347–358.
317. Li J., Gryko D., Dabke R. B., Diers J. R., Bocian D. F., Kuhr W. G., Lindsey J. S. Synthesis of Thiol-Derivatized Europium Porphyrinic Triple-Decker Sandwich Complexes for Multibit Molecular Information Storage // *J. Org. Chem.*, 2000. V. 65, no. 22. P. 7379–7390.
318. Jiang J., Li W., Law W.-F., Ng D. K. P. Heteroleptic triple-decker (phthalocyaninato) — (porphyrinato) europium(III) complexes: synthesis and electrochemical study // *Inorg. Chim. Acta*, 1998. V. 268, no. 1. P. 49–53.
319. Moussavi M., de Cian A., Fischer J., Weiss R. (Porphyrinato)bis(phthalocyaninato) dilanthanide(III) Complexes Presenting a Sandwich Triple-Decker-like Structure // *Inorg. Chem.*, 1986. V. 25, no. 13. P. 2107–2108.
320. Sun X., Li R., Wang D., Dou J., Zhu P., Lu F., Ma C., Choi C.-F., Cheng D. Y. Y., Ng D. K. P., Kobayashi N., Jiang J. Synthesis and Characterization of Mixed Phthalocyaninato and meso-Tetrakis(4-chlorophenyl)porphyrinato Triple-Decker Complexes — Revealing the Origin of their Electronic Absorptions // *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, no. 19. P. 3806–3813.
321. Birin K. P., Gorbunova Yu. G., Tsivadze A. Yu. Selective one-step synthesis of triple-decker (porphyrinato)(phthalocyaninato) early lanthanides: the balance of concurrent processes // *Dalton Trans.*, 2011. V. 40, no. 43. P. 11539–11549.
322. Kan J., Wang H., Su W., Cao W., Tao J., Jiang J. Sandwich-Type Mixed Tetrapyrrole Rare-Earth Triple-Decker Compounds. Effect of the Coordination Geometry on the Single-Molecule-Magnet Nature // *Inorg. Chem.*, 2013. V. 52, no. 15. P. 8505–8510.
323. Lu J., Deng Y., Zhang X., Kobayashi N., Jiang J. Optically Active Mixed (Phthalocyaninato)(Porphyrinato) Rare Earth Triple-Decker Complexes. Synthesis, Spectroscopy, and Effective Chiral Information Transfer // *Inorg. Chem.*, 2011. V. 50, no. 6. P. 2562–2567.
324. Arnold D. P., Jiang J. Mixed Phthalocyaninato–Porphyrinato Europium(III) Triple-decker Sandwich Complexes Containing a Conjugated Dimeric Porphyrin Ligand // *Chem. Lett.*, 1999. V. 28, no. 6. P. 483–484.
325. Schweikart K.-H., Malinovskii V. L., Diers J. R., Yasseri A. A., Bocian D. F., Kuhr W. G., Lindsey J. S. Design, synthesis, and characterization of prototypical multistate counters in three distinct architectures // *J. Mater. Chem.*, 2002. V. 12, no. 4. P. 808–828.
326. Schweikart K.-H., Malinovskii V. L., Yasseri A. A., Li J., Lysenko A. B., Bocian D. F., Lindsey J. S. Synthesis and Characterization of Bis(S-acetylthio)-Derivatized Europium Triple-Decker Monomers and Oligomers // *Inorg. Chem.*, 2003. V. 42, no. 23. P. 7431–7446.



# Фталоцианины и их аналоги, поглощающие в ближнем ИК-диапазоне

## 2.1. Функционально замещенные фталоцианины

Наличие у фталоцианинов и их аналогов поглощения в ближнем ИК-диапазоне (0,78–3,00 мкм) [1] необходимо для создания на их основе фотогальванических элементов [2], фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии подкожных раковых опухолей [3], катализаторов фотоокислительных процессов [4, 5] и ИК-меток [6]. Поглощение в ближней ИК-области является важным фактором при создании оптических ограничителей. Например, генерация первой гармоники Nd:YAG лазера происходит на длине волны 1064 нм, а для Nd:YVO<sub>4</sub> — 914 нм, и, соответственно, наилучшего нелинейнооптического отклика можно достичь при наличии максимума поглощения в данных областях.

Фталоцианины и их аналоги, обладающие интенсивным поглощением в ближнем ИК-диапазоне, представляют собой соединения планарного строения или комплексы сэндвичевого типа. Не учитывая искажение фталоцианинового макрокольца, а также положение центрального иона-комплексобразователя, который для фталоцианиновых комплексов лантанидов находится над плоскостью лиганда [7], можно условно считать планарными соединения:

- содержащие одно фталоцианиновое макрокольцо;
- содержащие несколько фталоцианиновых макроколец, находящихся в одной плоскости.

К комплексам сэндвичевого строения относятся соединения, у которых одно или несколько фталоцианиновых макроколец расположены в разных плоскостях и соединены между собой через центральный ион металла [8, 9] и/или ковалентно связаны различными спейсерами [10].

В данном разделе рассмотрены соединения планарного строения.

В случае комплексов планарного строения наличие поглощения в ближней ИК-области может быть достигнуто несколькими способами. Первый путь — это введение заместителей, содержащих S или Se в периферических ( $\alpha$ -) положениях фталоцианинового макрокольца (табл. 1). За счет эффективного взаимодействия между  $\pi$ -орбиталями фталоцианина и  $3p$ -орбиталями S или Se достигается увеличение общей  $\pi$ -системы комплекса. Наибольшего смещения основного максимума поглощения в ближнюю

ИК-область удастся достичь за счет введения в данные соединения в качестве центрального иона-комплексобразователя P, V или Mn.

Н. Кобаяши (Nagao Kobayashi) с сотрудниками [11] описан стабильный фталоцианин фосфора (V), обладающий поглощением при длине волны  $> 1000$  нм (табл. 1). Сильный bathochromный сдвиг поглощения соединения **3c** в ближнюю ИК-область относительно других замещенных фталоцианинов объясняется следующими факторами:

— дестабилизация высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) за счет электронодонорных PhS групп в непериферических положениях фталоцианинового макрокольца;

— деформация фталоцианинового макрокольца относительно плоскости за счет стерического эффекта заместителей;

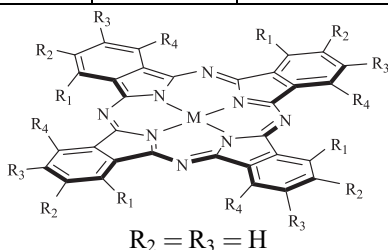
— стабилизация как низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО), так и ВЗМО за счет электроноакцепторного центрального атома фосфора в высокой степени окисления.

Наибольшего bathochromного смещения Q-полосы удалось достичь для комплекса **3d**, содержащего Se в непериферических положениях фталоцианинового макрокольца [11].

Таблица 1

Данные ЭСП фталоцианинов, содержащих S и Se

Соединение	R <sub>1</sub>	R <sub>4</sub>	M	Положение Q-полосы, нм	Растворитель	Ссылка
<b>1a</b>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> S	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> S	Mn(OAc)	893	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	[12]
<b>1b</b>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> S	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> S	TiO	808	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	[12]
<b>2a</b>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> S	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> S	VO	850	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	[13]
<b>3a</b>	PhS	PhS	2H	809	CHCl <sub>3</sub>	[11]
<b>3b</b>	PhSe	PhSe	2H	812	CHCl <sub>3</sub>	[11]
<b>3c</b>	PhS	PhS	P(OMe) <sub>2</sub> <sup>*</sup>	1018	CHCl <sub>3</sub>	[11]
<b>3d</b>	PhSe	PhSe	P(OMe) <sub>2</sub> <sup>*</sup>	1033	CHCl <sub>3</sub>	[11]



\* Комплекс несет положительный заряд, противоион — [PF<sub>6</sub>]<sup>−</sup>

## 2.2. Аналоги фталоцианинов с расширенной $\pi$ -системой

### 2.2.1. Планарные 2,3-нафталоцианины и родственные соединения

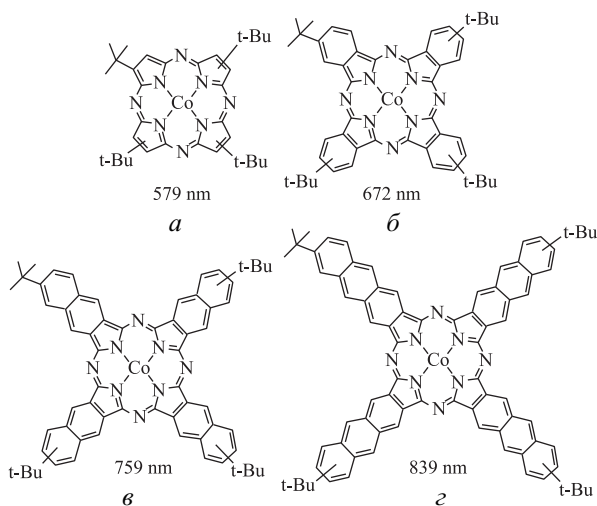
Второй путь к получению фталоцианинов и их аналогов, обладающих поглощением в ближнем ИК-диапазоне — расширение ароматической  $\pi$ -системы. В нашей научной группе синтезированы и изучены физико-химические свойства нескольких важных групп фталоцианинов с расширенной  $\pi$ -системой: 2,3-нафталоцианины, планарные би- и триядерные фталоцианины, сочлененные жесткими ароматическими спейсерами.

Ближайшими бензоаннелированными аналогами фталоцианинов являются 2,3-нафталоцианины. За счет расширения  $\pi$ -системы при переходе от фталоцианинового макрокольца к 2,3-нафталоцианиновому происходит сильная дестабилизация ВЗМО и незначительная дестабилизация НСМО. За счет этого уменьшается ширина энергетической щели между ВЗМО и НСМО, а в спектре поглощения наблюдается батохромное смещение максимума поглощения в ближнюю ИК-область почти на 100 нм. Данное явление называют правилом «100 нм» [14] и оно может быть сформулировано следующим образом: *при каждом линейном бензоаннелировании тетраазапорфиринового макрокольца Q-полоса смещается батохромно примерно на 100 нм*. Это правило работает при расширении  $\pi$ -системы при переходах: тетраазапорфирин  $\rightarrow$  фталоцианин  $\rightarrow$  2,3-нафталоцианин  $\rightarrow$  антракоцианин (рис. 1) [15].

Важно отметить, что при линейном бензоаннелировании за счет сильной дестабилизации ВЗМО происходит смещение первого потенциала окисления в катодную область и соответственно уменьшается устойчивость соответствующих соединений. Для антракоцианинов первый потенциал окисления практически равен нулю, поэтому наиболее стабильными и, следовательно, наиболее перспективными соединениями, поглощающими в ближней ИК-области, являются 2,3-нафталоцианины.

В нашей научной группе синтезированы окта-арил- и окта-арилоксизамещенные 2,3-нафталоцианиновые комплексы (схема 1). Арил- и арилоксифункциональные группы позволяют смещать максимум поглощения в ближнюю ИК-область. Кроме того, за счет ароматических заместителей возможно наличие дополнительных внутримолекулярных  $\pi$ – $\pi$  стэкинговых взаимодействий.

Функциональные группы могут быть введены на стадии получения 2,3-дицианонафталинов. Удобным прекурсором для дальнейших структурных модификаций оказался 6,7-дибром-2,3-дицианонафталин. Данное

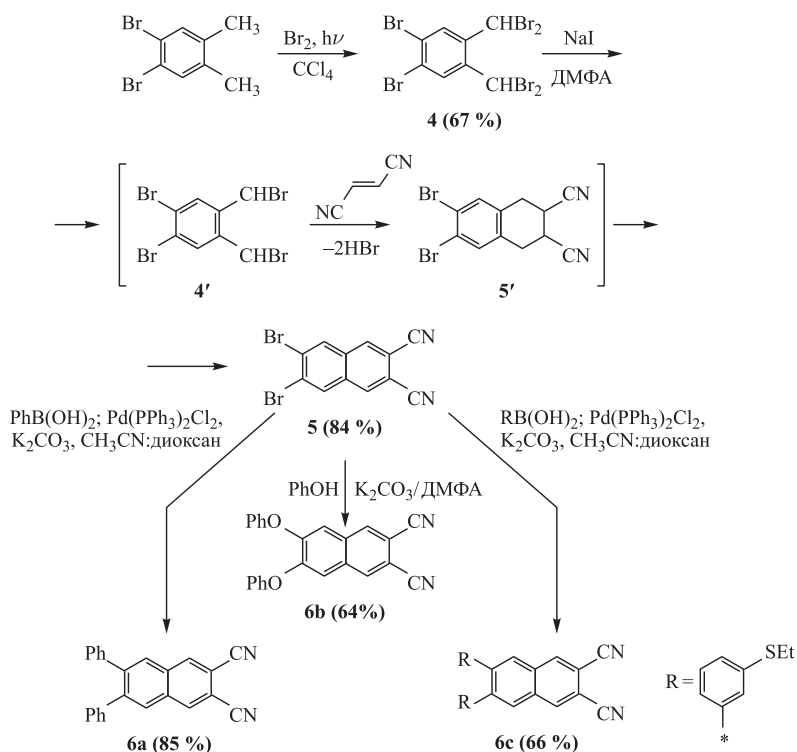


**Рис. 1.** Строение тетра-*трет*-бутилзамещенных тетраазпорфирина (*а*), фталоцианина (*б*), 2,3-нафтофталоцианина (*в*) и антракоцианината кобальта (*г*). Отмечены длины волн, отвечающие максимумам поглощения *Q*-полос для растворов соответствующих соединений в *о*-дихлорбензоле [15]

соединение может быть получено, исходя из 4,5-дибром-*о*-ксилола путем радикального бромирования и последующей реакции Дильса—Альдера (схема 1). В реакцию Дильса—Альдера с фумаронитрилом вступает высокореакционноспособный интермедиат **4'**, при этом в качестве аддукта образуется тетралин **5'**, который ароматизуется до целевого соединения 6,7-дибром-2,3-дицианонафталина **5**. Движущей силой данного процесса является образование устойчивой ароматической нафталиновой  $\pi$ -системы. Введение арил- и арилокси-заместителей осуществлялось по реакции Сузуки [16, 17] и реакции нуклеофильного замещения [18] соответственно.

На основе данных нитрилов **6** по реакции темплатного синтеза получены соответствующие 2,3-нафтофталоцианины цинка и магния **7** (схема 2) [17–19].

Использование магния или цинка в качестве центральных ионов комплексообразователей обусловлено возможностью последующего деметаллирования данных соединений. В частности, магниевые комплексы легко и практически с количественным выходом деметаллируются концентрированной серной кислотой (схема 2), в то время как деметаллирование цинковых комплексов может быть реализовано в кипящем пиридине в присутствии гидрохлорида пиридиния [20–22]. На основе лигандов **8** получены нафтофталоцианиновые комплексы лантанидов **9**, содержащие ацетат в качестве аксиального лиганда [18, 19]. Важно отметить, что с целью подавления



образования побочных продуктов сэндвичевого строения соединения **9** получают в присутствии избытка соли и с использованием ДБУ в качестве основания. Как показали исследования, проведенные на примере краунзамещенных фталоцианиновых комплексов лантанидов, ДБУ способен входить в координационную сферу центрального лантанид-иона [23]. Это создает стерические препятствия к образованию комплексов сэндвичевого строения.

Сравнивая спектры поглощения полученных нашей научной группой 2,3-нафтолоцианов с их фталоцианиновыми аналогами, можно заключить, что для них соблюдается правило «100 нм» [14]. Так, при переходе от (3-этилтио)фенилзамещенного фталоцианина цинка [17] к соответствующему 2,3-нафтолоцианину за счет расширения  $\pi$ -системы наблюдается bathochromic сдвиг  $Q$ -полосы на 84 нм (рис. 2). Аналогичное смещение также наблюдается для окта-фенилзамещенных аналогов [19].

В табл. 2 приведены данные по положениям  $Q$ -полос для некоторых симметрично замещенных 2,3-нафтолоцианиновых комплексов. Как и в случае фталоцианиновых комплексов, природа центрального иона-комплексобразователя не влияет на положение  $Q$ -полосы (табл. 2, серии соединений **9a–c** и **9d–f**).

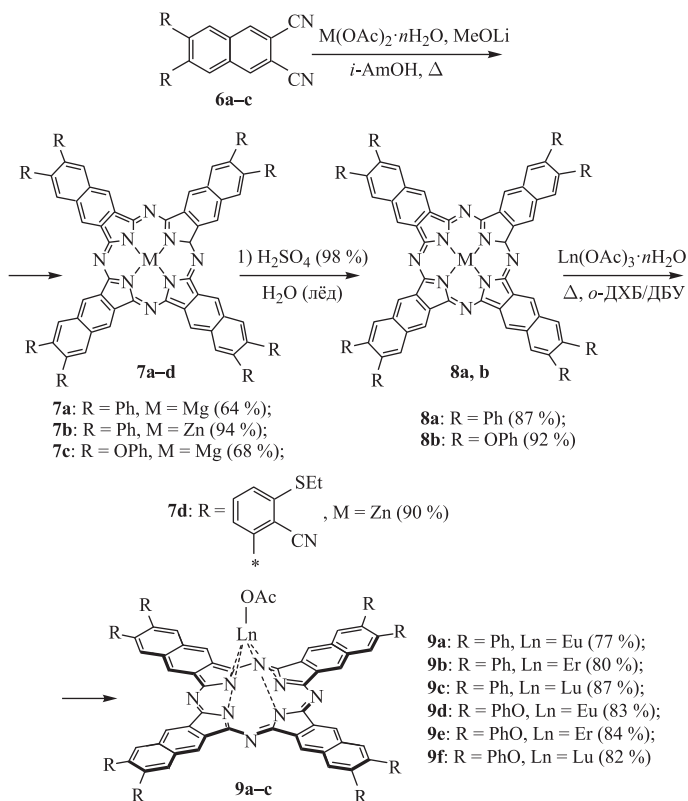


Схема 2


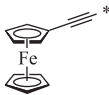
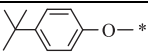
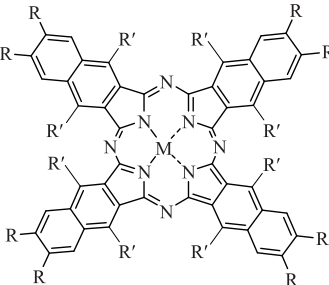
При переходе от арилокси к арилзамещенным 2,3-нафталоцианиновым комплексам наблюдается батохромный сдвиг  $Q$ -полосы примерно на 10 нм. Небольшой батохромный сдвиг также наблюдается при переходе от комплекса **7b** к **7d**, за счет введения в *мета*-положения фенильных заместителей этилтиогрупп (табл. 2). Наибольший батохромный сдвиг  $Q$ -полосы среди представленных октазамещенных 2,3-нафталоцианинов наблюдается у соединения **13**, содержащего 4-*трет*-бутилфенокси группы и индий в качестве центрального иона-комплексобразователя.

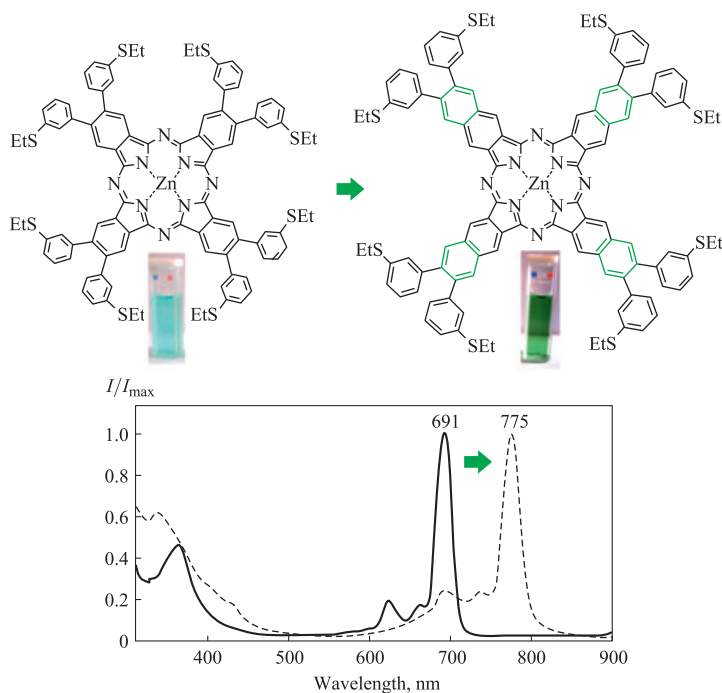
В случае комплекса **14** введение заместителей в  $\alpha$ -положения 2,3-нафталоцианинового макрокольца способствует тому, что  $Q$ -полоса наблюдается при длине волны  $> 800$  нм.

Для соединений с расширенной  $\pi$ -системой, у которых бензоаннелирование осуществляется нелинейно, наличие поглощения в ближней ИК-области нехарактерно. К данным соединениям относятся: 1,2-нафталоцианины [29], фенантреноцианины [29], гелиценоцианины [30]. Основным недостатком 1,2-нафталоцианинов и их аналогов является существование

Таблица 2

## Данные спектров поглощения для растворов замещенных 2,3-нафталоцианинов

Соединение	R	R'	M	Положение Q-полосы, нм	Растворитель	Ссылка
7a	Ph	H	Mg	772	ТГФ	[19]
7a	Ph	H	Mg	783	Пиридин	[16]
7b	Ph	H	Zn	772	ТГФ	—
7c	PhO	H	Mg	762	ТГФ	[18]
7d	(3-этилтио)фенил	H	Zn	775	ТГФ	[17]
9a	Ph	H	Eu	773	ТГФ	[19]
9b	Ph	H	Er	773	ТГФ	[19]
9c	Ph	H	Lu	772	ТГФ	[19]
9d	PhO	H	Eu	760	ТГФ	[18]
9e	PhO	H	Er	760	ТГФ	[18]
9f	PhO	H	Lu	762	ТГФ	[18]
10a	<i>m</i> -CF <sub>3</sub> Ph	H	Mg	770	ТГФ	[24]
10b	<i>m</i> -CF <sub>3</sub> PhO	H	Mg	757	ТГФ	[24]
11		H	Mg	772	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	[25]
12		H	Zn	763	ТГФ	[26]
13		H	InCl	802	ТГФ	[27]
14	H	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Co	831	CHCl <sub>3</sub>	[28]
						



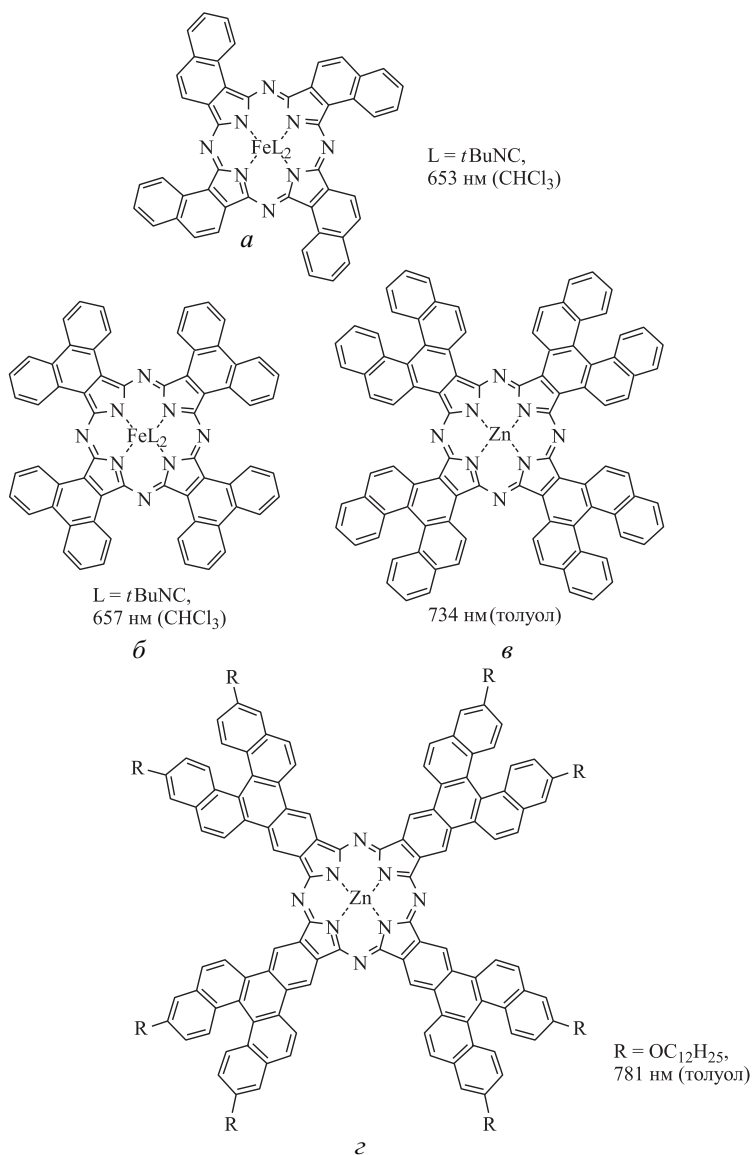
**Рис. 2.** Спектры поглощения растворов (3-этилтио)фенилзамещенных фталоцианина (сплошная линия) и 2,3-нафтофталочанина (пунктирная линия) цинка в ТГФ

в виде смеси изомеров. Как правило, наиболее стерически выгодным изомером является так называемый изомер «пропеллерного» типа. Поглощение в ближней ИК-области наблюдается только у линейно бензоаннелированно-го аналога гелиценоцианина — бензогелиценоцианина [31] (рис. 3).

Как видно на примере перехода от гелиценоцианина к бензогелиценоцианину в случае нелинейно бензоаннелированных аналогов фталоцианинов правило «100 нм» не соблюдается. В данном случае наблюдается смещение поглощения только на 47 нм. В качестве преимущества данных соединений по сравнению с 2,3-нафтофталочанинами и антракоцианинами можно назвать то, что их первый потенциал окисления по величине сопоставим с первым потенциалом окисления *трет*-бутилзамещенного фталоцианина [30].

Таким образом, можно сделать следующие выводы. При расширении  $\pi$ -системы монофталоцианинов за счет линейного бензоаннелирования одновременно со смещением максимума поглощения в ближнюю ИК-область происходит смещение первого потенциала окисления в катодную область. Это снижает стабильность целевых соединений по отношению к действию различных окислителей, в том числе — кислорода воздуха. В случае





**Рис. 3.** Строение 1,2-нафталоцианина (а), фенантреноцианина (б), гелициноцианина (в) и бензогелициноцианина (г). Под структурами отмечены длины волн, отвечающие максимумам поглощения  $Q$ -полос соответствующих соединений

нелинейно бензоаннелированных аналогов правило «100 нм» не выполняется и, следовательно, не наблюдается существенного смещения  $Q$ -полосы соответствующих соединений в ближнюю ИК-область.

### 2.2.2. Планарные би- и полиядерные фталоцианины с жесткими ароматическими спейсерами

Одним из путей решения проблемы снижения устойчивости к окислению при расширении  $\pi$ -системы фталоцианинов является синтез планарных би- и полиядерных фталоцианинов, сочлененных жесткими ароматическими мостиками. Названия этих соединений формируются в соответствии с количеством фталоцианиновых ядер, входящих в состав их структур. Расширение  $\pi$ -системы для данных структур может быть реализовано как за счет периферической  $\pi$ -системы, так и за счет ароматического мостика.

Наиболее широко изученными представителями данного класса соединений являются планарные биядерные фталоцианины. Описанные в литературе методы синтеза можно подразделить на две группы:

— одностадийный синтез, представляющий собой статистическую конденсацию, в процессе которой сборка биядерного макроцикла происходит в одну стадию;

— двухстадийный синтез, включающий в себя стадию образования несимметрично замещенного монофталоцианина типа  $A_3B$ , с последующим «наращиванием» второго макрокольца биядерного фталоцианина.

Первый представитель биядерных фталоцианинов с общим бензольным мостиком описан в 1987 году в работе [32]. Синтез осуществляли по реакции статистической конденсации, путем взаимодействия дииминоизоиндолиновых производных неопентоксизамещенного фталонитрила и тетрацианобензола. Однако авторами было обнаружено, что полученное соединение не обладает поглощением в ближней ИК-области. Причина данного явления была установлена только в 1993 году [33], когда было обнаружено, что синтезированное ранее соединение не имеет сопряжения между  $\pi$ -системами двух макроколец. Описанное в 1987 году [32] вещество представляло собой биядерный фталоцианин, сочлененный общим циклогексадиеновым мостиком, образовавшимся в процессе реакции. Таким образом, планарный биядерный фталоцианин, обладающий поглощением в ближней ИК-области ( $\sim 800$  нм) впервые был описан и охарактеризован в работе [33]. Подробное изучение физико-химических свойств биядерных комплексов методами магнитного кругового дихроизма и циклической вольтамперометрии, а также расчеты молекулярных орбиталей проведены в 1994 году [34].

В нашей научной группе работы по синтезу планарных биядерных фталоцианинов были начаты в 2003 году. С использованием метода статистической конденсации между двумя дииминоизоиндолиновыми производными (соединением **15** и ди(дииминоизоиндолином)) в кипящем  $N,N$ -диметиламиноэтаноле (ДМАЭ) получен биядерный фталоцианиновый

лиганд **16a** [35], который далее металлизировали с образованием соответствующего комплекса Ni. Достаточно низкий выход целевых биядерных комплексов характерен для реакции статистической конденсации и связан с образованием в качестве побочного продукта симметричнозамещенного монофталоцианина **17** (схема 3).

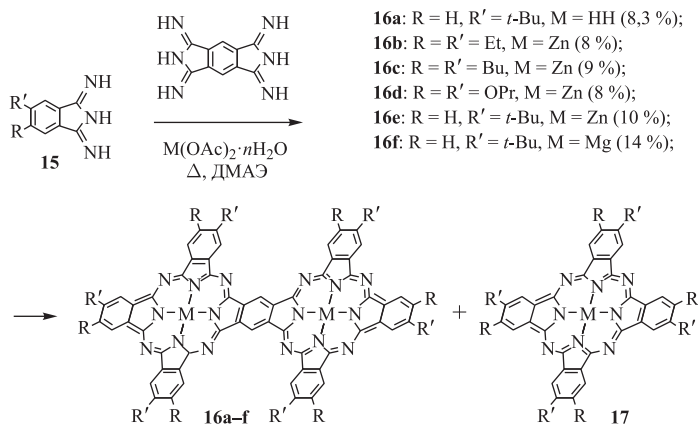


Схема 3

По аналогичной методике нами получена серия алкил- и алкоксизамещенных биядерных фталоцианинов, сочлененных общим бензольным мостиком [36] и обладающих интенсивным поглощением в ближней ИК-области (табл. 3).

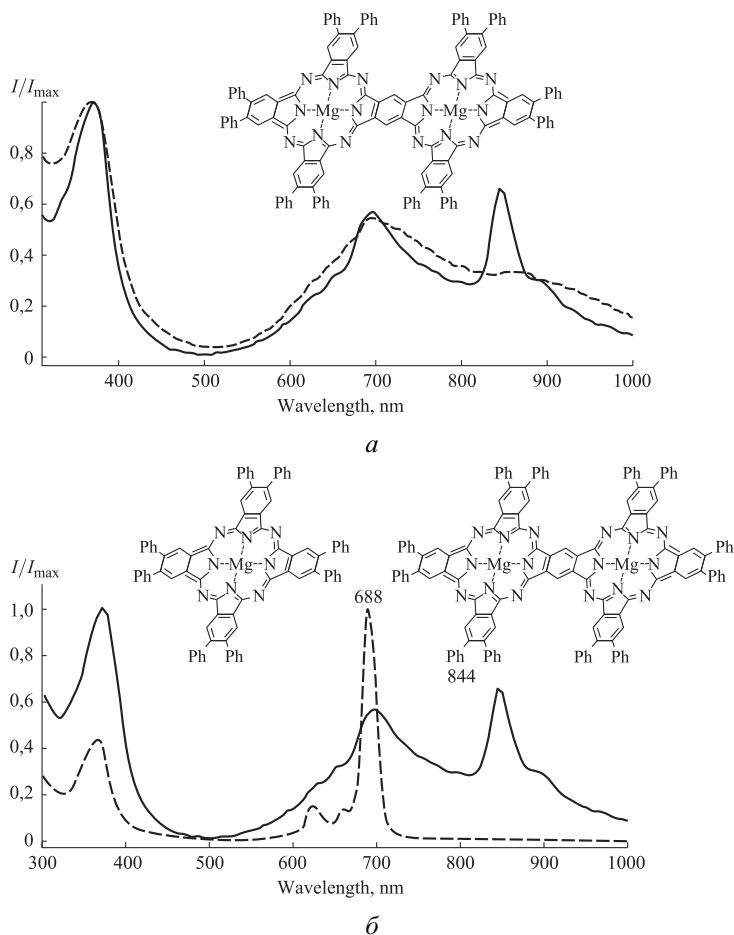
Таблица 3

Данные ЭСП биядерных фталоцианинов в ТГФ

Соединение	R	R'	M	Положение Q-полосы, нм
<b>16b</b>	Et	Et	Zn	847
<b>16c</b>	Bu	Bu	Zn	847
<b>16d</b>	OPr	OPr	Zn	842
<b>16e</b>	H	<i>t</i> -Bu	Zn	835
<b>16f</b>	H	<i>t</i> -Bu	Mg	848

Наличие протяженной  $\pi$ -системы у биядерных фталоцианинов приводит к агрегации за счет  $\pi$ - $\pi$  стэкинг-взаимодействия. Получить спектр поглощения дезагрегированной формы, для которой характерно наличие узкого максимума поглощения в ближней ИК-области, возможно путем регистрации спектров поглощения в полярных координирующих растворителях (ТГФ, пиридин, ДМФА). На рис. 4 представлены спектры поглощения

агрегированной и дезагрегированной форм биядерного фталоцианина, зарегистрированных в бензоле и ТГФ соответственно.



**Рис. 4.** ЭСП растворов: *a* — планарного биядерного фталоцианина в бензоле (пунктирная линия) и ТГФ (сплошная линия); *б* — октафенилзамещенного монофталоцианина магния (пунктирная линия) и соответствующего планарного биядерного фталоцианина, сочлененного бензольным мостиком (сплошная линия), зарегистрированные в ТГФ

Основные особенности спектров поглощения биядерных фталоцианинов, сочлененных бензольным мостиком, по сравнению с монофталоцианинами:

— наличие серии полос поглощения в области  $Q$ -полосы. Данное явление связано с увеличением количества молекулярных орбиталей при переходе от монофталоцианина к планарному биядерному фталоцианину [34].

— наличие максимума поглощения, смещенного более чем на 150 нм в ближнюю ИК-область по сравнению с соответствующими монофталоцианинами (рис. 4, б).

Поиск селективного и эффективного метода синтеза планарных биядерных фталоцианинов является важной задачей. С целью увеличения селективности образования биядерных фталоцианинов предложен метод, в котором мостиковая составляющая — это *бис*дииминоизоиндолин, а компонент, формирующий периферию макрокольца, — замещенный *о*-фталонитрил [37]. Данный подход первоначально был разработан для синтеза аминзамещенных биядерных порфиразинов с общим бензольным мостиком. Основное достоинство такого метода в том, что производные дииминоизоиндолина более активны в реакции макроциклизации, чем *о*-фталонитрилы. Это приводит к тому, что в процессе статистической конденсации повышается вероятность сборки биядерного комплекса относительно мооядерного.

С использованием данного подхода [38] нами получены планарные биядерные фталоцианины лантанидов (схема 4). Эти соединения являются перспективными *building blocks* в синтезе комплексов сэндвичевого строения [39]. Такая методика также оказалась эффективной для получения фенилзамещенного биядерного фталоцианина магния **18d** [16].

Альтернативный, двухстадийный, подход к синтезу биядерных фталоцианинов планарного строения, включающий в себя стадию синтеза несимметрично замещенного монофталоцианина **19** А<sub>3</sub>В-типа, с последующим наращиванием второго фрагмента биядерного фталоцианина, описан в работе [40]. Данный подход открывает возможность получения гетеролигандных и гетерометалльных биядерных фталоцианинов планарного строения **20a** и **20b** соответственно (схема 5).

Существенным недостатком этого метода является низкий суммарный выход целевых соединений. Кроме того, для биядерных комплексов **20a,b** авторы не наблюдали поглощения в ближнем ИК-диапазоне.

Расширение  $\pi$ -системы ароматического мостика в биядерных фталоцианинах впервые было осуществлено в 1993 году [6]. Синтез представлял собой реакцию статистической конденсации *бис*дииминоизоиндолинового производного 2,3,6,7-тетрацианоафталина и дииминоизоиндолинового производного 1,2-дициано-4,5-*бис*(додецилокси)бензола в ДМАЭ (схема 6). Низкий выход биядерного комплекса (6 %) возможно обусловлен отсутствием темплат-иона, обеспечивающего пространственное сближение интермедиатов, образующихся в процессе статистической конденсации, а также близкой реакционной способностью исходных соединений по отношению к реакции макроциклизации.

В работах [41, 42] описан синтез различных биядерных фталоцианинов, сочлененных общим нафталиновым мостиком. Используемая авторами



Реакция проводилась в *n*-октаноле в присутствии ДБУ в качестве основания. Выход биядерных фталоцианинов **22** представлен в табл. 4.

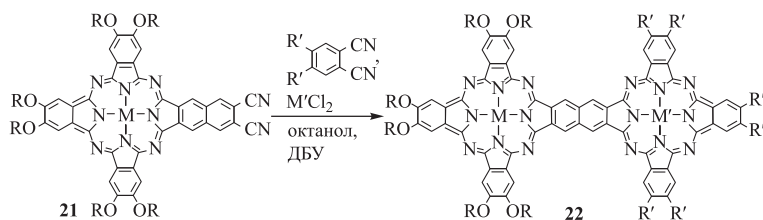


Схема 7

Таблица 4

Выход биядерных фталоцианинов, полученных по схеме 7

R	R'	M	M'	Выход, %	Ссылка
	H	Ni	Cu	20	[41]
	OR	Ni	Cu	18	[41]
	H	Ni	Ni	23	[41]
	OR	Ni	Ni	20	[41]
	H	Mg	Mg	35	[42]

Синтез несимметрично замещенного монофталоцианина осуществлялся в несколько стадий [42, 43], поэтому суммарный выход целевого соединения составил всего лишь 5%.

Важно отметить два отрицательных момента, характерных для приведенных выше методов синтеза биядерных комплексов с общим нафталиновым мостиком: выход целевых соединений очень низкий, и, кроме того, ни у одного из соединений не наблюдается поглощения в ближнем ИК-диапазоне.

В нашей научной группе впервые получены [16, 44] планарные биядерные фталоцианины, сочлененные общим нафталиновым мостиком, со значениями выхода продуктов достаточно высокими для реакции данного типа (схема 8). Синтез осуществлялся по реакции статистической конденсации. В качестве исходных соединений, с целью повышения селективности процесса образования биядерного комплекса, выбраны замещенные *о*-фтало-нитрилы и дииминоизоиндолиновое производное 2,3,6,7-тетрациано-нафталина **23**.

Оптимальной системой основание/растворитель оказались MeOLi/*i*-AmOH. В данных условиях выход целевых соединений наиболее высокий. При использовании в качестве растворителя и основания ДМАЭ образуется побочный продукт — несимметричнозамещенный фталоцианин типа А<sub>3</sub>В, содержащий один дииминоизоиндолиновый фрагмент. При увеличении мольного соотношения *трет*-бутилфталонитрил : соединение **23**

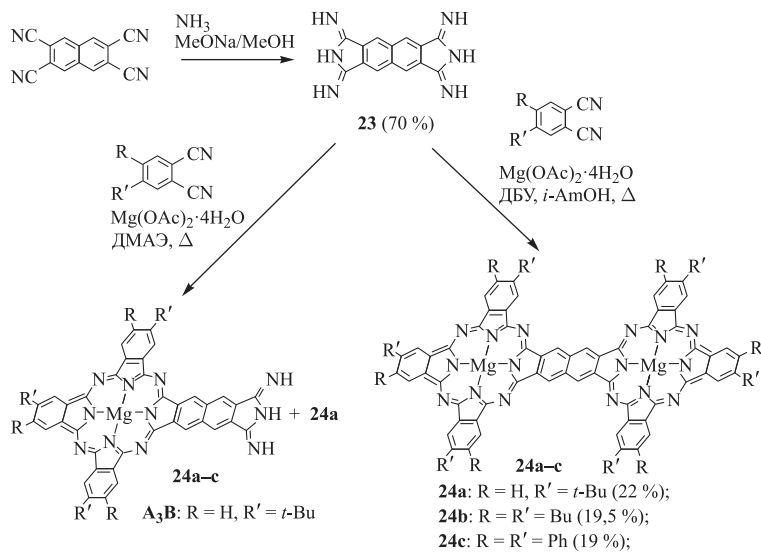


Схема 8

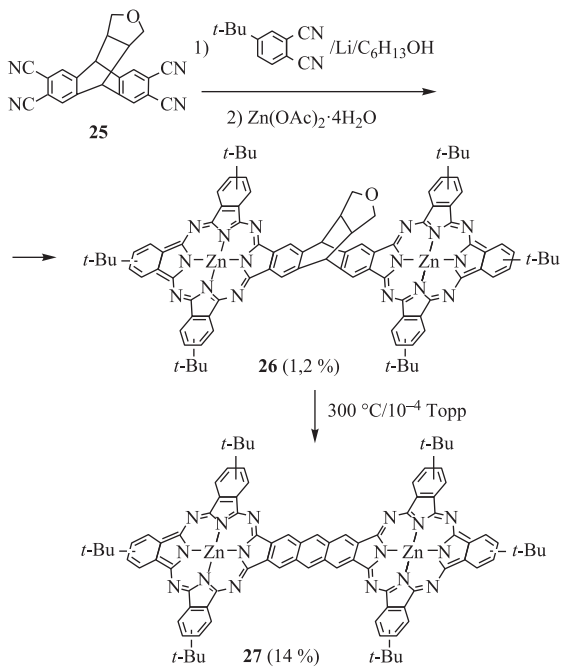


Схема 9



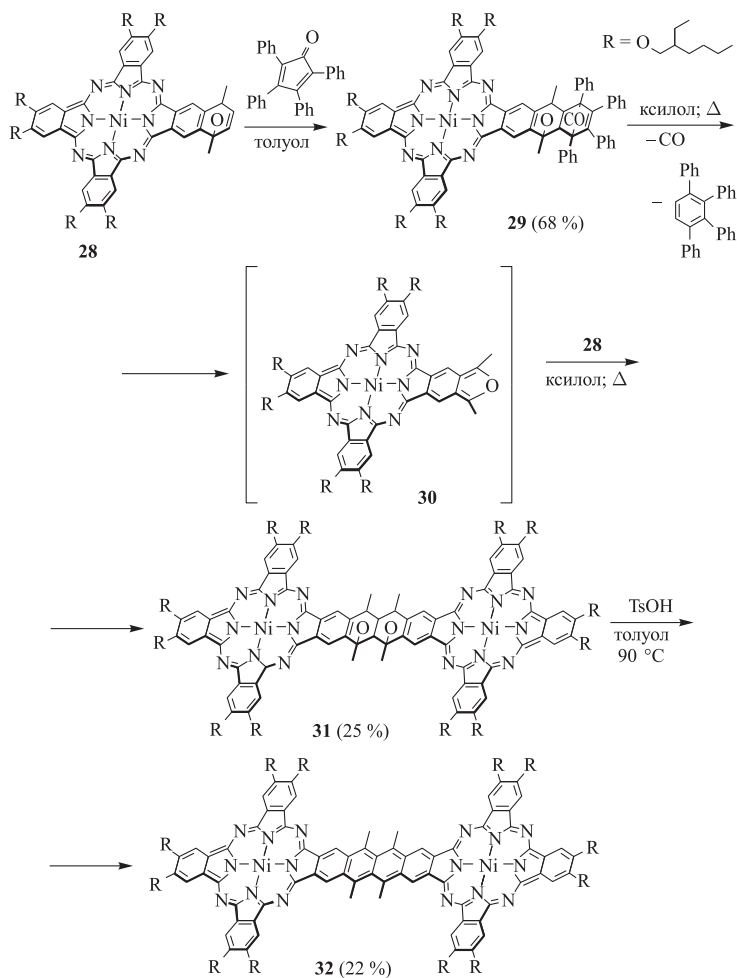


Схема 10

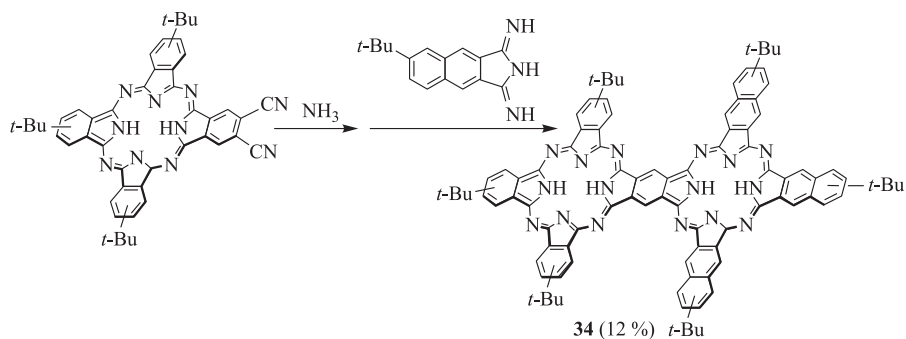


Схема 11

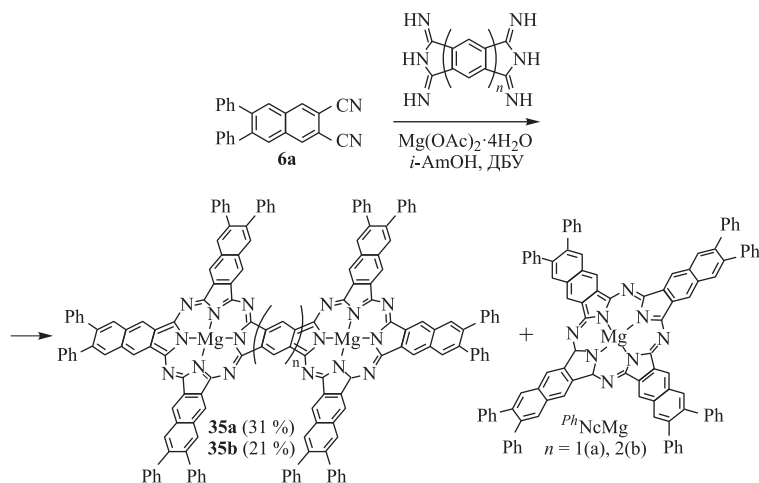


Схема 12

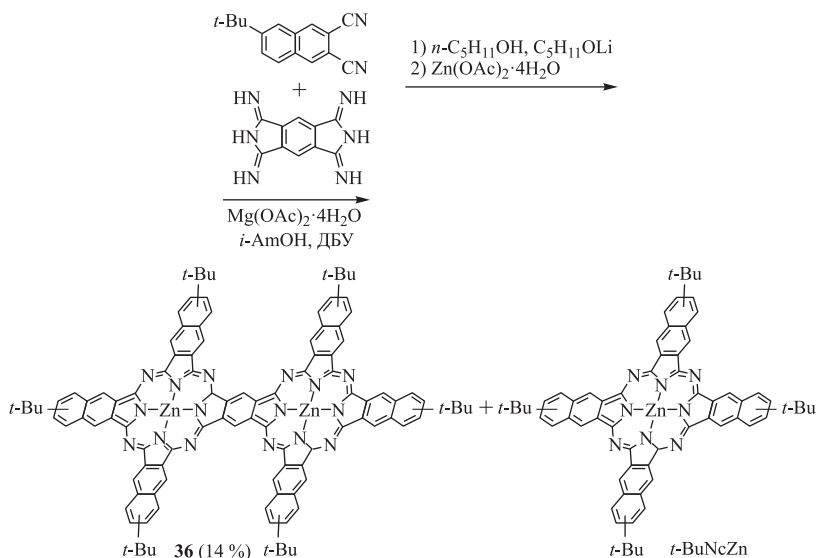


Схема 13

наблюдалось увеличение выхода биядерного комплекса от 2 до 6% [44] за счет более полного протекания реакции циклизации.

Интересный двухстадийный подход к синтезу биядерных фталоцианинов с общим антраценовым спейсером был разработан авторами [45]. В качестве исходного соединения для создания мостика они выбрали тетрациано-замещенный гексагидрофураноантрацен **25**. Выход продукта реакции **26** был довольно низким, что связано с одинаковой реакционной способностью исходных нитрилов в реакции циклизации (схема 9). Вторая стадия

заклучалась в термической ароматизации соединения **27** по механизму реакции *ретро*-Дильса—Альдера, сопровождающейся формированием ароматического антраценового мостика. Аналогичный метод был использован ранее для синтеза биядерных порфириновых комплексов [46].

Дальнейшее расширение ароматического спейсера было осуществлено [47] на примере биядерного фталоцианина сочлененного общим тетраценовым мостиком. Данное соединение было синтезировано на основе монофталоцианина **28**  $A_3V$ -типа, содержащего диенофильный фрагмент. Целевой комплекс **29** получен в результате нескольких последовательных реакций Дильса—Альдера, *ретро*-Дильса—Альдера и заключительной стадии дезоксигенирования (схема 10).

Расширение периферической системы  $\pi$ -электронного сопряжения биядерных фталоцианинов может быть реализовано двумя способами: 1) для одного из макроциклов; 2) для двух фталоцианиновых макроциклов одновременно, с образованием гетеро- и гомолигандных биядерных фталоцианинов соответственно.

Синтез планарных биядерных фтало-нафталоцианиновых комплексов осуществлялся через стадию образования фталоцианина **33** типа  $A_3V$ , содержащего цианогруппы [48, 49]. Для увеличения реакционной способности данное соединение переводили в дииминоизоиндолиновое производное, которое затем взаимодействовало с дииминоизоиндолиновым производным 6-*трет*-бутил-2,3-дицианонафталина с образованием целевого комплекса **34** (схема 11). Первые представители класса биядерных нафталоцианиновых комплексов симметричного строения **35** с расширенной  $\pi$ -системой как за счет периферии, так и за счет ароматического мостика были синтезированы нами [50, 51] по одностадийному методу статистической конденсации (схема 12). В качестве исходного соединения для синтеза данного типа комплексов был выбран 6,7-дифенил-2,3-дицианонафталин **6a**.

Значения выхода целевых биядерных нафталоцианиновых комплексов **35** превысили значения выхода биядерных фталоцианиновых комплексов. При этом в качестве побочного продукта был выделен только соответствующий мононафталоцианин  $^{Ph}NcMg$ , что, вероятно, обуславливается высокой реакционной способностью нафталоцианиновых интермедиатов типа  $A_3V$  и приводит к более полной циклизации, чем в случае биядерных фталоцианинов. Это, в свою очередь, может служить причиной увеличения значений выхода биядерных нафталоцианиновых комплексов **35** (схема 12) относительно соответствующих фталоцианиновых комплексов **24**.

С использованием данного подхода авторами [52] был синтезирован цинковый комплекс *трет*-бутилзамещенного биядерного фталоцианина, сочлененного общим бензольным мостиком (схема 13). В качестве побочно-

го продукта был выделен *трет*-бутилзамещенный монофталоцианин цинка (*t*-BuNcZn). По сравнению с депротонированной формой *трет*-бутилзамещенного биядерного фтало-нафталоцианина **34** максимум поглощения соединения **36** смещен на 145 нм (вплоть до 965 нм) в ближнюю ИК-область.

На примере фенилзамещенных биядерных комплексов нами рассмотрено влияние расширения  $\pi$ -системы на положение наиболее bathochrome смещенной из *Q*-полос биядерных комплексов [16, 50, 53] (рис. 5). На рисунке 5 приведены данные для двух координирующих растворителей, так как за счет сольватохромного эффекта при переходе от ТГФ к пиридину наблюдается небольшое bathochrome смещение максимума поглощения.

Как и в случае монофталоцианиновых комплексов при расширении периферической  $\pi$ -системы наблюдается bathochrome сдвиг *Q*-полосы примерно на 100 нм. Таким образом, работает правило «100 нм».

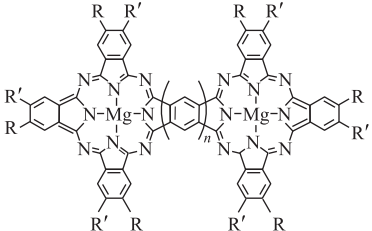
Однако при расширении  $\pi$ -системы ароматического мостика от бензольного до антраценового (табл. 5) наблюдается гипсохромный сдвиг *Q*-полосы. Это обусловлено уменьшением степени взаимодействия  $\pi$ -систем двух фталоцианиновых макроколец при увеличении длины и, соответственно, уменьшении ароматичности спейсера.

Важно отметить, что нами впервые обнаружено наличие поглощения в ближней ИК-области для биядерных фталоцианинов, сочлененных общим нафталиновым мостиком. Отсутствие поглощения в ближней ИК-области у соединений, описанных в работах [6, 54], может быть объяснено сильным

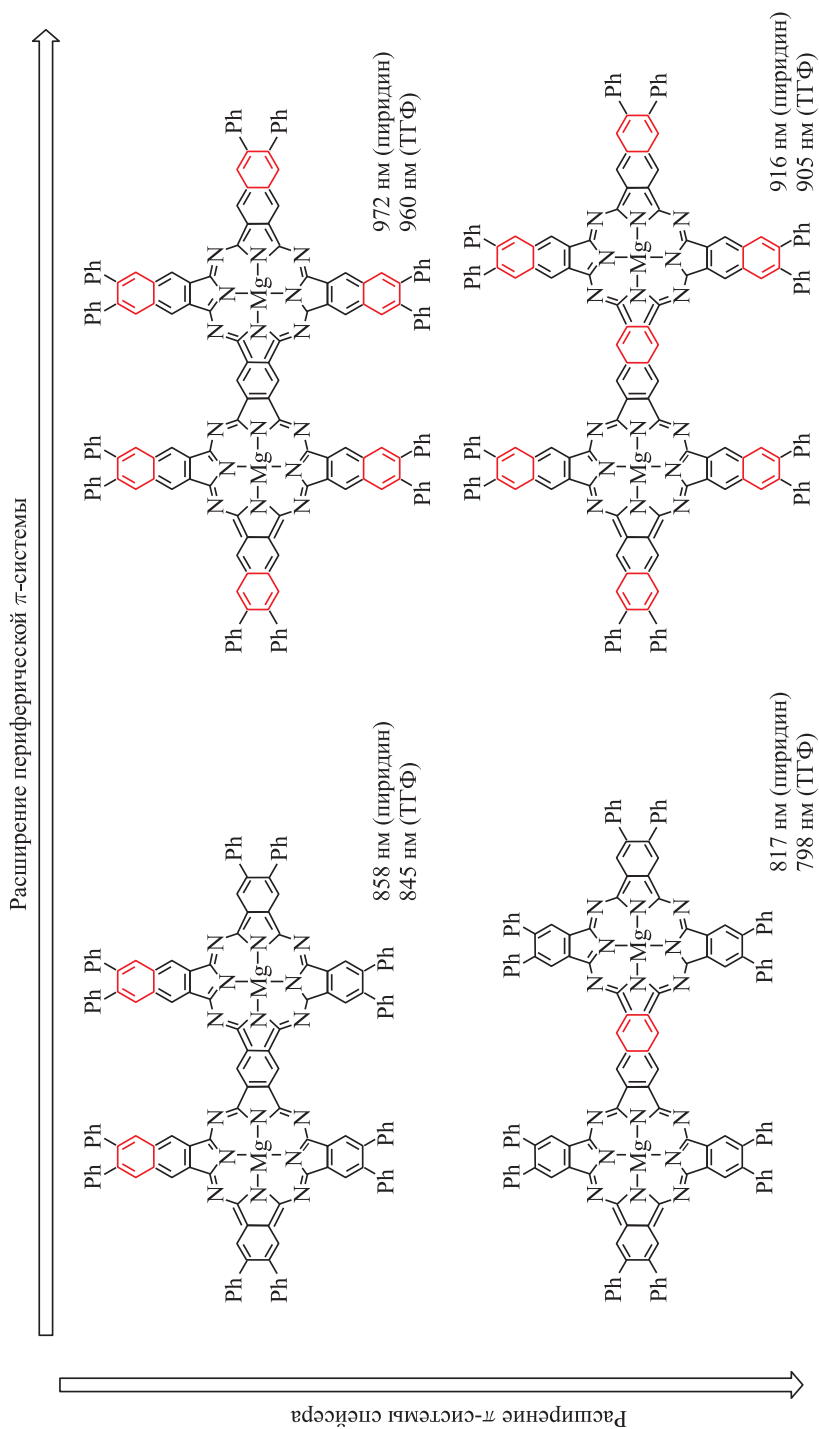
Таблица 5

Данные ЭСП для растворов биядерных фталоцианинов планарного строения с различными жесткими ароматическими мостиками

М	<i>n</i>	Положение <i>Q</i> -полосы, нм	Растворитель	Ссылка
Zn	1	835	ТГФ	[36]
Mg	2	789	ТГФ	[44]
Zn	3	784	пиридин	[45]



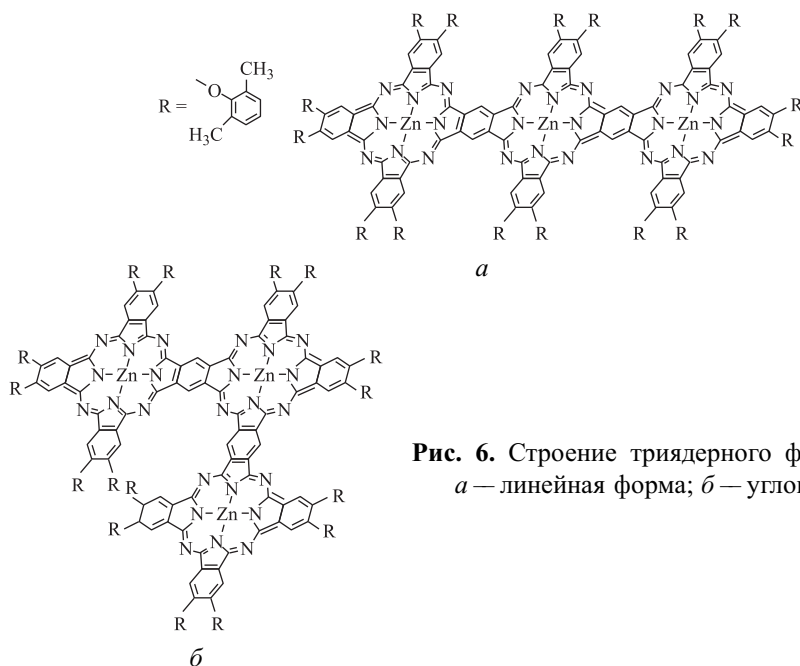
$R = H, R' = t\text{-Bu}$



**Рис. 5.** Структура и положение  $Q$ -полосы фенилзамещенных планарных биядерных фталоцианинов и нафталоцианинов

агрегационным эффектом, а также тем, что авторы регистрировали спектры поглощения в некоординирующих растворителях.

Другими интересными представителями планарных фталоцианинов, имеющих поглощение в ближней ИК-области, являются триядерные фталоцианины. Первые представители триядерных фталоцианинов, сочлененных общими бензольными мостиками, были выделены и описаны в 2006 г. [55]. Данные соединения были получены в качестве побочных продуктов реакции статистической конденсации и выделены с помощью гель-проникающей хроматографии. В отличие от биядерных комплексов, триядерные фталоцианины могут образовываться в виде линейного и углового изомеров (рис. 6). С использованием колоночной хроматографии эти изомеры были выделены в индивидуальном виде. Соотношение линейной и угловой форм составило 1 : 256. За счет снижения симметрии относительно линейного аналога для угловой формы триядерного комплекса в ЭСП в ближней ИК-области наблюдаются две  $Q$ -полосы практически равной интенсивности (табл. 6).

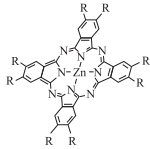
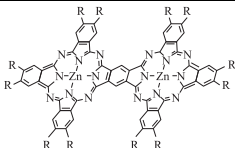


**Рис. 6.** Строение триядерного фталоцианина:  
а — линейная форма; б — угловая форма

Наибольшего смещения в ближнюю ИК-область удастся достичь в случае линейной формы триядерного комплекса. Важно отметить, что при переходе от моно- к биядерному комплексу наблюдается смещение  $Q$ -полосы на 166 нм, а при переходе от биядерного к линейной форме триядерного комплекса данная величина уменьшается до 102 нм.

Таблица 6

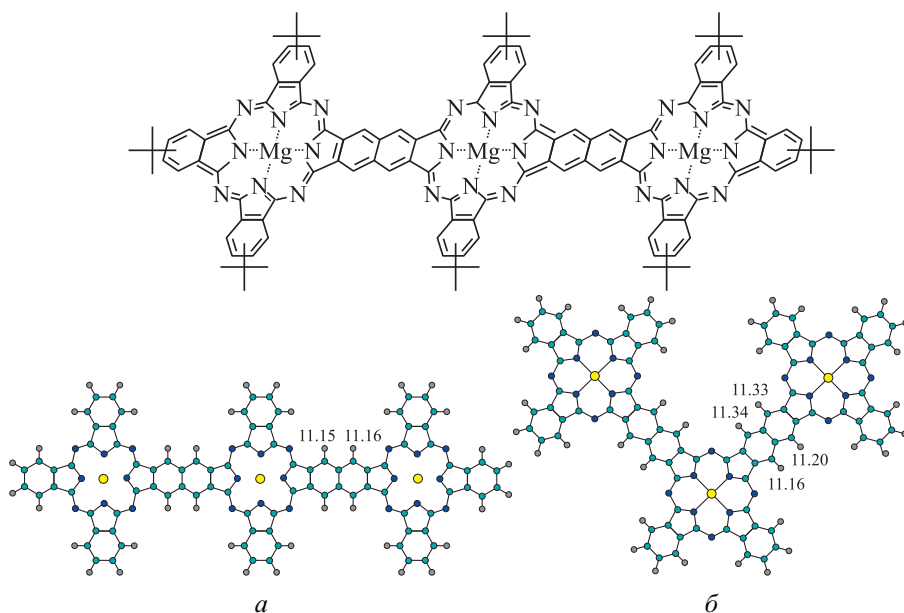
Данные ЭСП для растворов 2,6-диметилфенокси-замещенных моно-, би- и триядерных фталоцианинов цинка [56] в ТГФ

Соединение	Положение $Q$ -полосы, нм	$\lg \varepsilon$
	674	5,53
	840	5,67
Линейная форма триядерного комплекса	942	5,83
Угловая форма триядерного комплекса	849	5,38
	894	5,56

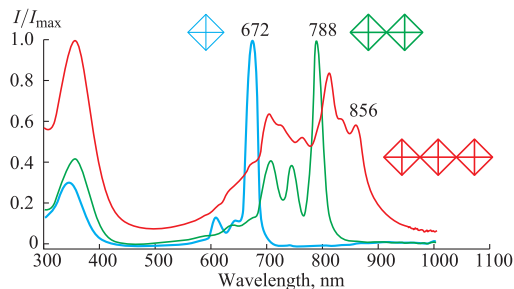
Нам удалось выделить и охарактеризовать триядерный фталоцианин магния **37** [44], сочлененный нафталиновыми мостиками (рис. 7). Как и в случае триядерного фталоцианина с общими бензольными мостиками, данное соединение получено в качестве побочного продукта в реакции статистической конденсации и выделено методом гель-проникающей хроматографии. Соединение **37** может образовываться в виде линейной или угловой формы, однако из-за высокой склонности к агрегации разделить данные изомеры не удалось.

Нами обнаружено, что при переходе от моно- к би- и далее к триядерному комплексу наблюдается bathochromное смещение максимума поглощения в ближнюю ИК-область вплоть до 856 нм (рис. 8). Одновременно за счет увеличения количества фталоцианиновых макроколец и, соответственно, увеличения количества молекулярных орбиталей, участвующих в электронных переходах, увеличивается количество полос поглощения в видимом и ближнем ИК-диапазонах.

Дальнейшее увеличение количества сопряженных фталоцианиновых макроколец не приводит к наличию поглощения в ближнем ИК-диапазоне у соответствующих соединений. Описанные в литературе тетра- [57] и полиядерные [58] фталоцианины, сочлененные бензольными кольцами, обладают плохой растворимостью в органических растворителях и не проявляют интенсивных полос поглощения в ближней ИК-области.



**Рис. 7.** Строение возможных изомеров триадерного фталоцианина магния **37**: *a* — линейная форма; *б* — угловая форма (DFT расчет, отмечены рассчитанные химические сдвиги сигналов соответствующих протонов)



**Рис. 8.** ЭСП растворов моно-, би- и триадерного комплексов в ТГФ

Таким образом можно сделать вывод, что к батохромному смещению максимума поглощения в ближнюю ИК-область приводит расширение только периферической  $\pi$ -системы биядерных фталоцианинов. Бензоаннелирование ароматического мостика приводит к гипсохромному смещению  $Q$ -полосы. К батохромному смещению  $Q$ -полосы приводит расширение  $\pi$ -системы при переходе от биядерных комплексов к триадерным. Попытки получения более протяженных полиядерных аналогов с поглощением в ближней ИК-области не увенчались успехом. Стоит также отметить, что наибольшего смещения (вплоть до 972 нм) полосы поглощения в ближнюю



ИК-область нам удалось достичь в случае фенилзамещенного биядерного нафталоцианина, сочлененного общим бензольным мостиком (см. рис. 5 на с. 156).

### 2.3. Фталоцианиновые комплексы лантанидов сэндвичевого строения и их аналоги с расширенной $\pi$ -системой

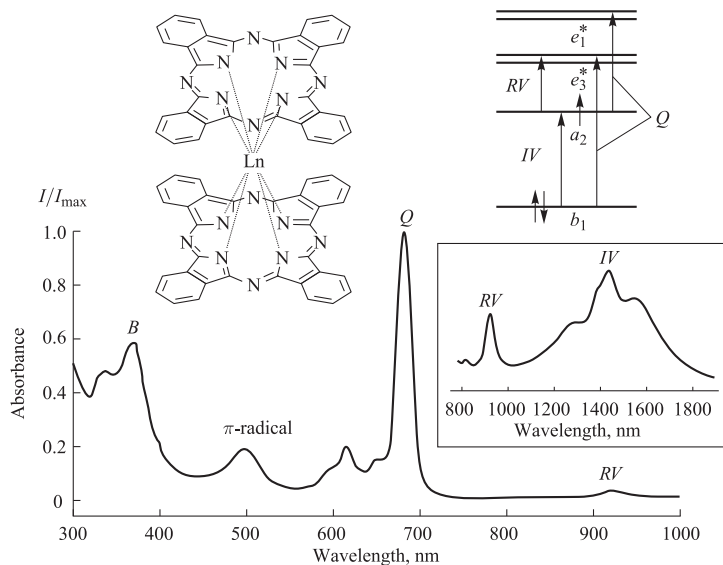
Дифталоцианиновые комплексы сэндвичевого строения, содержащие два фталоцианиновых макрокольца, связанных через центральный лантанид-ион как правило представляют собой стабильный органический  $\pi$ -радикал. За счет этого в ЭСП дифталоцианиновых комплексов лантанидов наблюдаются полосы поглощения в видимом и ближнем ИК-диапазонах, отвечающие за переходы электронов с(на) одноэлектронно занятую молекулярную орбиталь (ОЗМО).

В области 450–500 нм наблюдается широкая, средней интенсивности  $\pi$ -радикальная полоса. Кроме того, в ближней ИК-области наблюдаются два основных перехода — так называемые *intervalence* (*IV*) и *red valence* (*RV*), относящиеся к переходам  $b_1 \rightarrow a_2$  и  $a_2 \rightarrow e_3$  соответственно [59] (рис. 9). Таким образом, полоса поглощения *IV* может быть отнесена к внутримолекулярному переносу заряда между  $\text{Pc}^{2-}$  и  $\text{Pc}^{-*}$ . Данная полоса поглощения отсутствует у восстановленной формы дифталоцианинов [60]. Комплексный характер *IV*-полосы поглощения связан с наличием равновесных процессов в молекуле дифталоцианина.

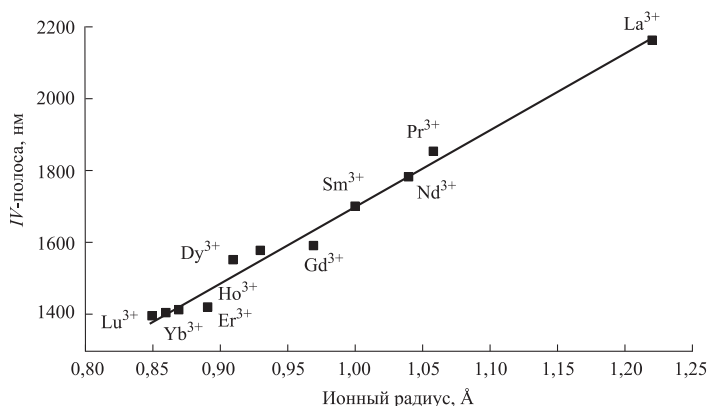
Для соединений сэндвичевого типа характерно аксиальное (вторичное орбитальное) взаимодействие  $\pi$ -систем фталоцианиновых макроколец. Степень аксиального перекрывания  $\pi$ -орбиталей лигандов определяется межплоскостным расстоянием, и, следовательно, задается ионным радиусом лантанида. Таким образом, возникает линейная корреляция между радиусом центрального иона лантанида и положением максимума поглощения.

Л. Г. Томиловой была выявлена корреляция между положением *IV*-полосы поглощения и радиусом центрального иона-комплексобразователя (рис. 10) для серии *трет*-бутилзамещенных дифталоцианиновых комплексов лантанидов [61].

Обнаружено наличие гипсохромного сдвига *IV*-полосы при переходе от комплексов элементов начала ряда лантанидов к элементам конца ряда лантанидов. Это связано с дестабилизацией ОЗМО за счет увеличения вторичного орбитального взаимодействия между фталоцианиновыми макрокольцами.



**Рис. 9.** ЭСП (на вставке — спектр в ближней ИК-области) и МО дифталоцианина лантанида (III)



**Рис. 10.** Зависимость положения полосы от ионного радиуса центрального иона  $\text{Ln}^{3+}$ . Величины радиусов лантанидов приведены в соответствии с данными Дж. Эмсли [62]

В нашей научной группе разработаны эффективные и селективные методы синтеза ди- и трифталоцианиновых комплексов лантанидов [8]. В частности, с использованием данных подходов, получена серия фенилзамещенных дифталоцианинов и динафталоцианинов лантанидов (III) на основе соответствующих свободных лигандов [19] (схема 14).

Выход дифталоцианинов **38** увеличивается при уменьшении радиуса центрального лантанид-иона, что связано с уменьшением количества

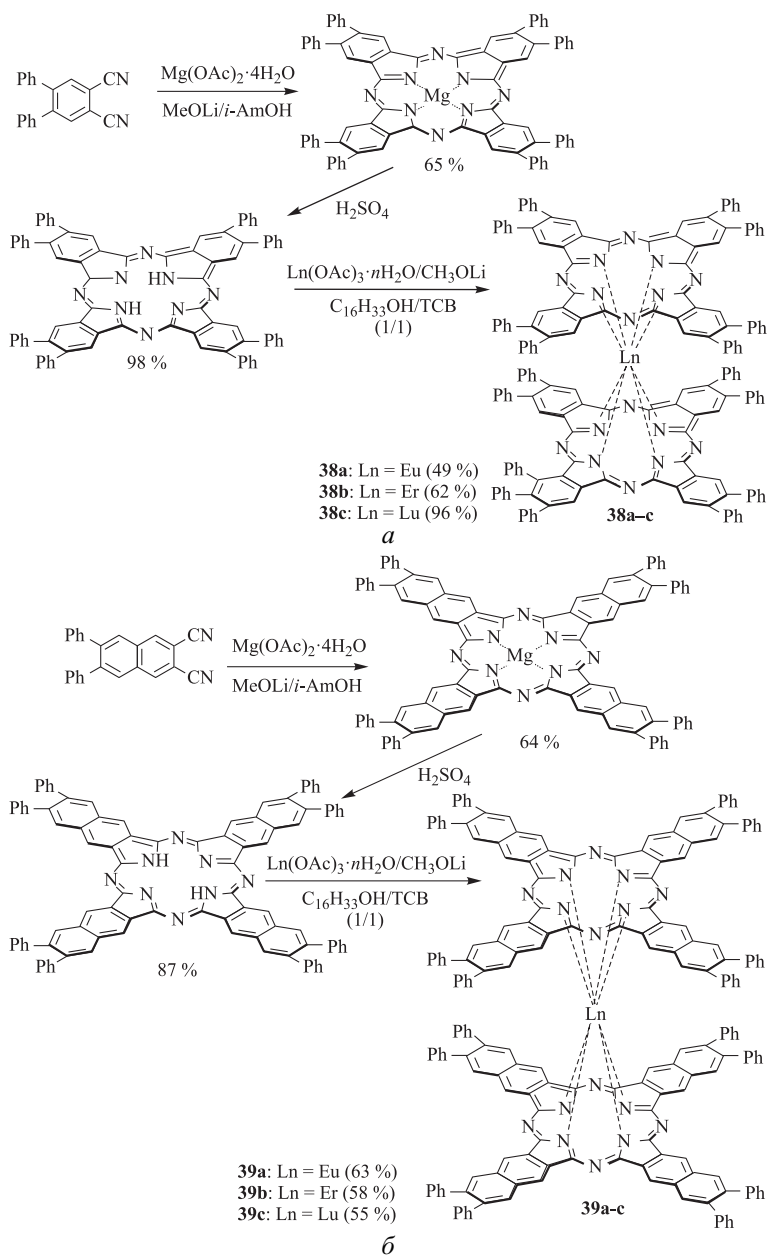
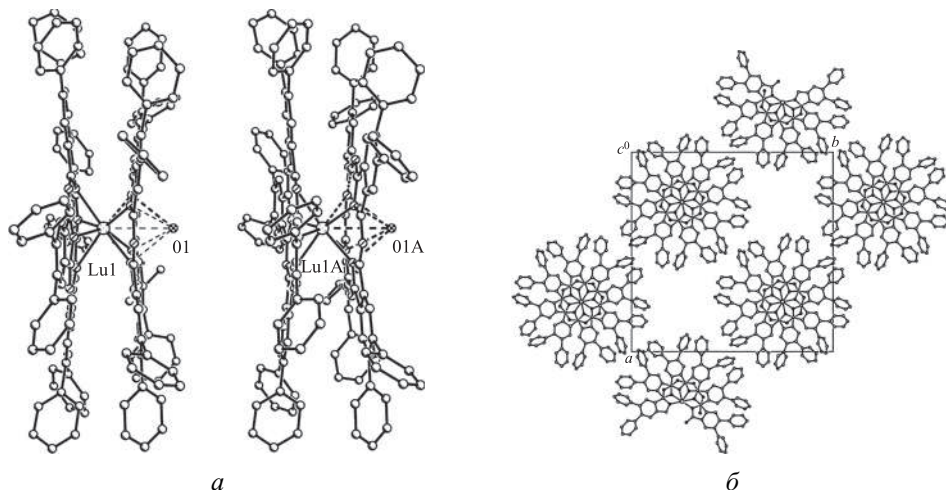


Схема 14

образующихся в качестве побочных продуктов *трис*фталоцианинов лантанидов. В случае динафталоцианинов лантанидов **39** закономерность носит противоположный характер, так как склонность к формированию единственного продукта сэндвичевого строения (*трис*(2,3-нафталоцианины))

лантанидов не образуются) растет с увеличением радиуса центрального иона.

На примере дифталоцианина лютеция **38с** впервые был получен [19] монокристалл арил-замещенного дифталоцианина лютеция (рис. 11). Благодаря этому нам удалось показать наличие внутримолекулярных  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий *T*-типа (*T-shaped*) между фенильными группами противоположных фталоцианиновых палуб.



**Рис. 11.** Данные рентгеноструктурного анализа для элементарной ячейки фенилзамещенного дифталоцианина лютеция: *a* — вид сбоку; *б* — вид сверху

Обнаружено, что расстояние между центроидами фенильных заместителей противоположных палуб соответствует расстоянию, характерному для  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий *T*-типа.

Кроме того, с использованием темплатного метода синтеза в расплаве соответствующего нитрила нами получены феноксистамещенные динафта-лоцианины лантанидов [18]. Показано, что данная реакция может быть успешно активирована как термически, так и при воздействии микроволнового излучения (схема 15).

Для синтеза динафта-лоцианиновых комплексов микроволновое излучение было использовано нами впервые. Это позволило сократить время протекания реакции от 2 ч до 5–7 мин.

На примере фенилзамещенных комплексов обнаружено, что при переходе от дифтало- к динафта-лоцианиновым комплексам наблюдается бато-хромный сдвиг *Q*-, *RV*-, *IV*- и  $\pi$ -радикальных полос (рис. 12, 13).

Для *Q*-полосы данный батохромный сдвиг составляет примерно 100 нм, то есть, как и в случае соединений планарного строения, для сэндвичевых

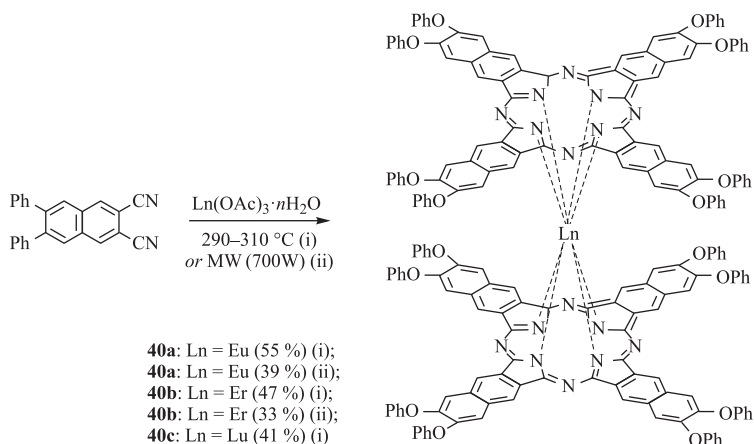
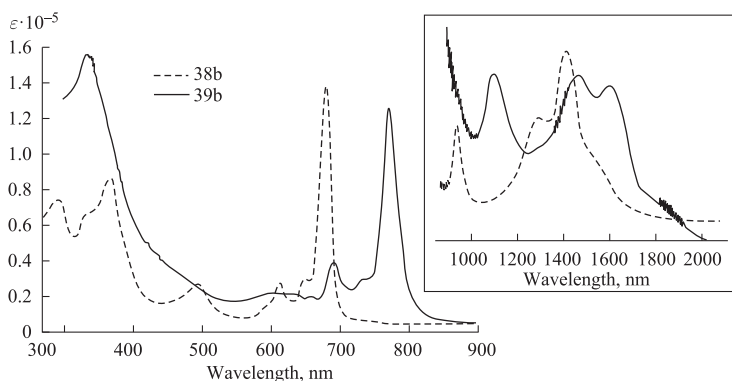


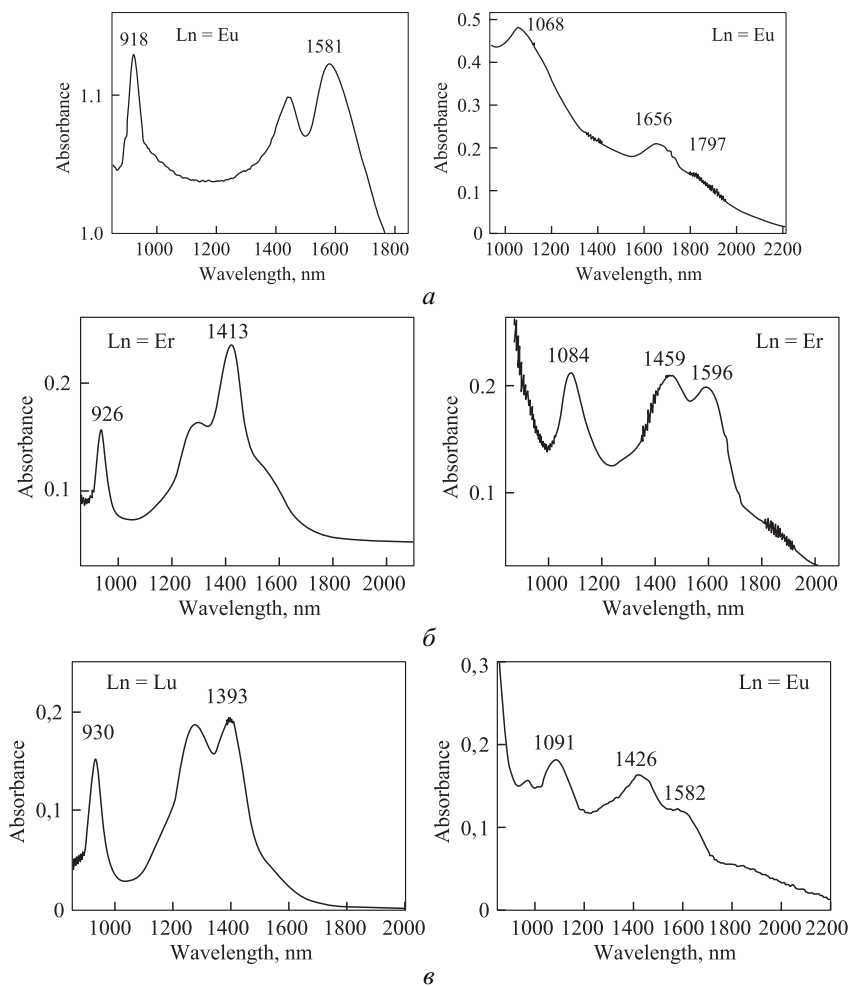
Схема 15



**Рис. 12.** ЭСП фенилзамещенных дифталоцианина эрбия **38b** и динафталоцианина эрбия **39b**, зарегистрированные в ТГФ. На вставке приведены спектры поглощения в ближней ИК-области, зарегистрированные в  $\text{CCl}_4$

комплексов выполняется правило «100 нм» [14]. Наибольшее батохромное смещение (216 нм) достигается в случае *IV*-полосы. Таким образом, наиболее батохромно смещен (до 1797 нм) максимум поглощения динафталоцианина европия.

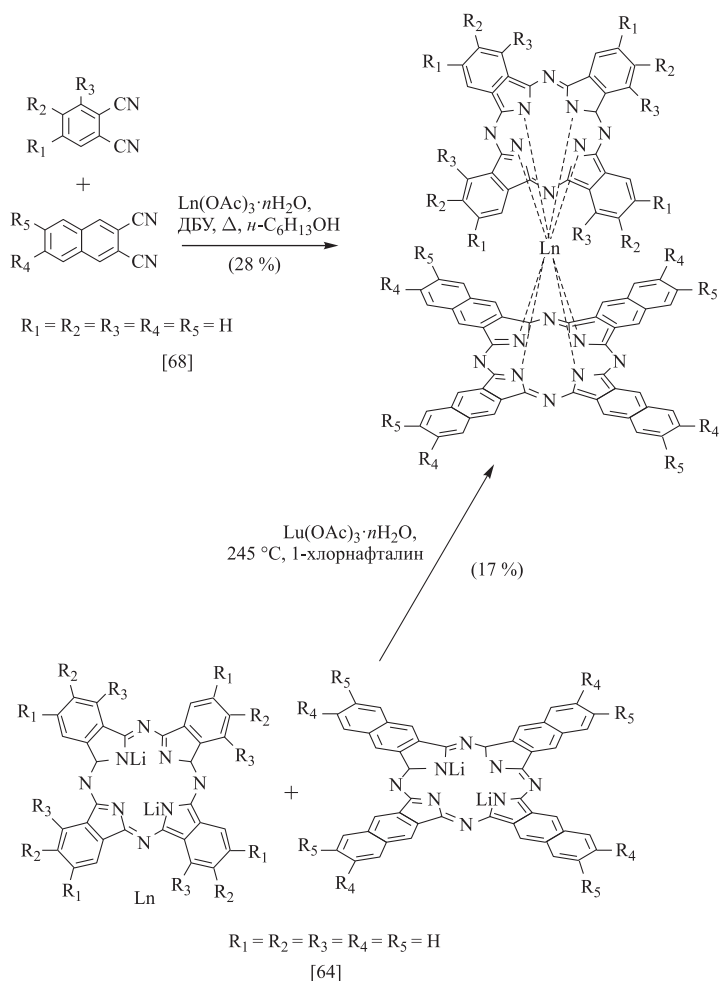
Стоит отметить, что характер *IV*-полосы дифталоцианинов зависит от природы центрального иона. Однако для динафталоцианиновых комплексов такой зависимости не наблюдается, что вероятно связано с более протяженной и жесткой ароматической  $\pi$ -системой динафталоцианинов по сравнению с дифталоцианинами. Аналогичная форма *IV*-полосы поглощения наблюдалась в спектрах поглощения дифталоцианинов, зарегистрированных при 11 К [63].



**Рис. 13.** Спектры поглощения в ближней ИК-области для сэндвичевых комплексов **38** (слева) и **39** (справа), зарегистрированные в  $\text{CCl}_4$

При переходе от комплексов элементов начала ряда лантанидов к элементам конца ряда лантанидов наблюдается увеличение внутримолекулярных взаимодействий. Это обусловлено сближением макроколец за счет лантаноидного сжатия. Интересен тот факт, что увеличение внутримолекулярных  $\pi$ – $\pi$  взаимодействий сопровождается гипсохромным сдвигом  $IV$ -полосы и батохромным сдвигом  $RV$ -полосы в спектре поглощения в ближней ИК-области.

Помимо гомолептических дифталоцианинов ( $\text{Pc}_2\text{Ln}$ ) и динафталоцианинов ( $\text{Nc}_2\text{Ln}$ ) лантанидов интерес представляют гетеролептические нафталоцианино-фталоцианиновые комплексы лантанидов ( $\text{PcLnNc}$ ). Данные



## Схема

соединения занимают по своим спектральным и электрохимическим свойствам промежуточное положение между соответствующими гомолептическими аналогами [64] (табл. 7).

Таким образом, по сравнению с дифталоцианинами гетеролептические комплексы обладают батохромно смещенными *Q*-, *RV*-, *IV*-полосами. Кроме того, в отличие от динафталоцианинов гетеролептические комплексы более устойчивы к окислению, в том числе кислородом воздуха.

Первое упоминание о синтезе гетеролептических нафталоцианино-фталоцианинов лантанидов (III) относится к 1986 г., когда была предпринята попытка синтеза нафталоцианино-фталоцианина лютеция, содержащего *трет*-бутилзамещенное нафталоцианиновое макрокольцо [65]. К сожалению, позднее было показано, что полученное соединение не является

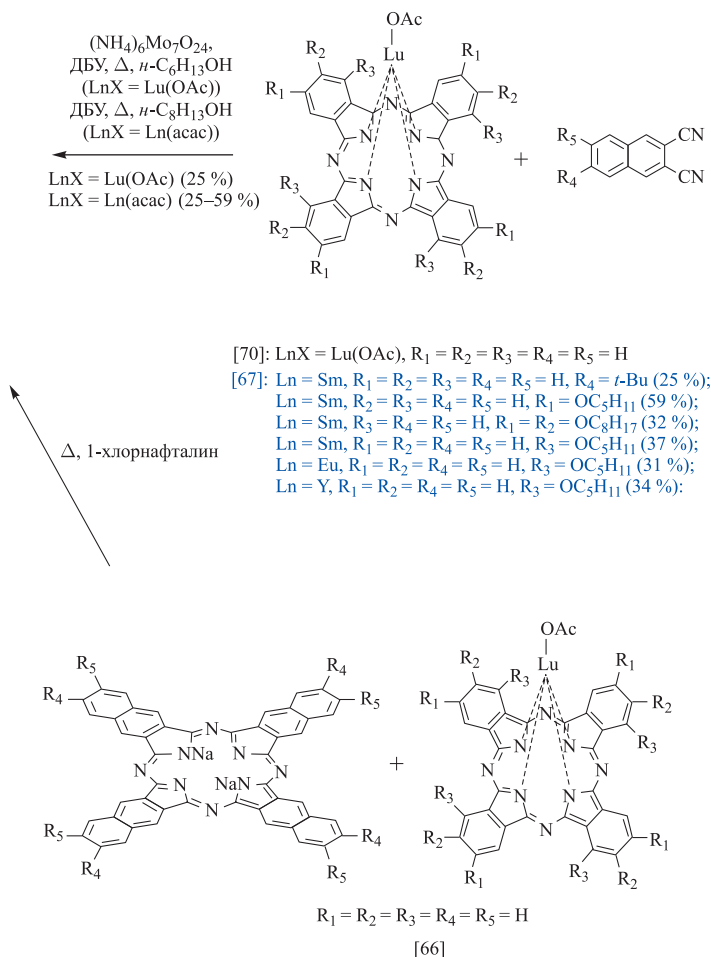


Таблица 7

Значения первых потенциалов окисления и положений  $Q$ -полос ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) для незамещенных по периферии макроколец гомо- и гетеролептических комплексов сэндвичевого строения

Соединение	$E_{\text{Ox}}^1/\text{В}$ (vs $E(\text{Fc}^+/\text{Fc})$ )	Положение $Q$ -полосы, нм
$\text{Lu}(\text{Pc})_2$	−0,02	658
$\text{Lu}(\text{NcPc})$	−0,24	706
$\text{Lu}(\text{Nc})_2$	−0,34	760



гетеролептическим комплексом [66, 67], так как его  $Q$ -полоса смещена bathохромно относительно соответствующего гомолептического динафта-лоцианина. Первый пример достоверно охарактеризованного (масс-спектрометрия, элементный анализ, ЭСП) незамещенного гетеролептического нафта-лоцианино-фталоцианина лютеция приведен в работе Н. Ишикавы (N. Ishikawa) [66].

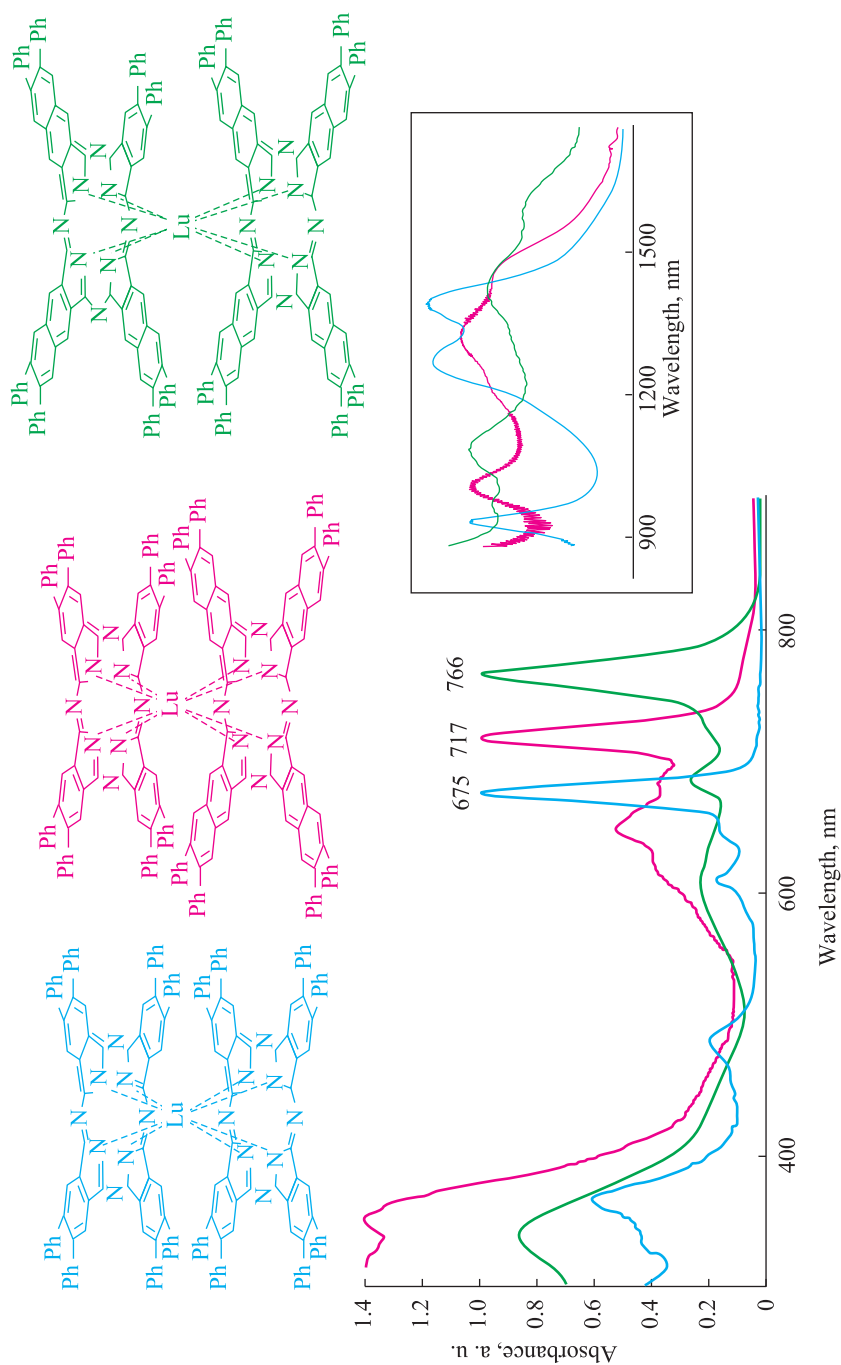
В литературе описано четыре основных подхода к синтезу гетеролептических нафта-лоцианино-фталоцианинов лантанидов, которые отражены в схеме 16: [64]; [68]; [67], [70]; [66].

Основным недостатком подходов, в которых в качестве одного или двух исходных веществ используются ароматические нитрилы, является образование в качестве побочных продуктов олигомеров или продуктов смешанной циклизации [68]. При использовании фталоцианина и 2,3-нафта-лоцианина дилития за счет равной реакционной способности исходных соединений образуется большое количество гомолептических комплексов.

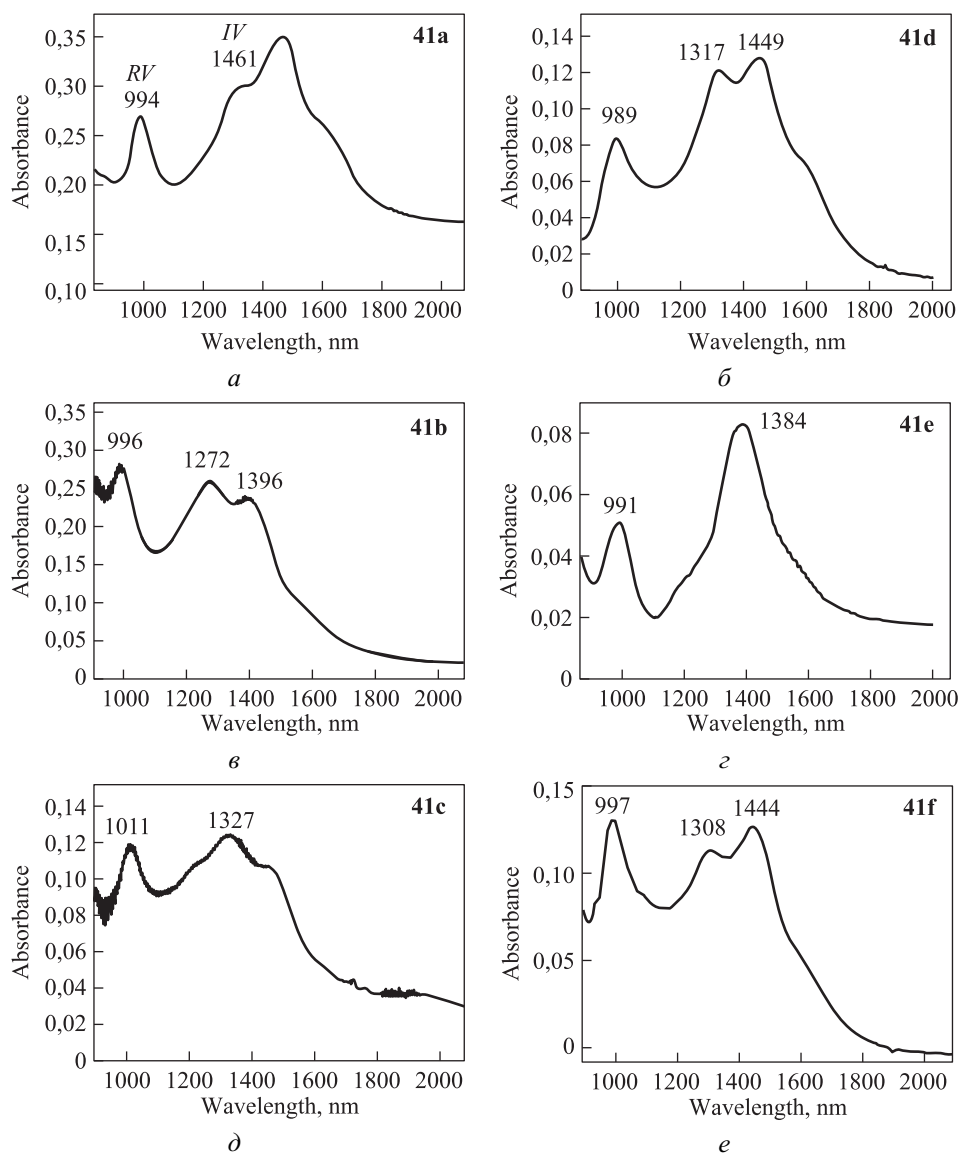
С использованием метода [66] нами разработан эффективный подход к синтезу гетеролептических нафта-лоцианино-фталоцианинов лютеция **41a–f** на основе готовых синтетических блоков: фталоцианинов лантанидов и нафта-лоцианинового лиганда [69]. Основным отличием нашей методики является то, что в качестве нафта-лоцианиновой составляющей используется не предварительно полученный динатриевый комплекс, а соответствующий 2,3-нафта-лоцианин. Это позволяет избежать проведения дополнительной стадии и, соответственно, повысить суммарный выход целевых соединений. Использование данного подхода также позволяет уменьшить долю образующихся гомолептических комплексов. Для того чтобы повысить растворимость целевых соединений, использовали октафенил- и октафеноксизамещенные нафта-лоцианиновые лиганды (схема 17).

Разработанная методика синтеза на основе двух готовых блоков позволила получить серию неописанных ранее комплексов лютеция, содержащих во фталоцианиновом макрокольце как донорные (фенил-, фенокси-), так и акцепторные (хлор-) заместители с достаточно высокими выходами.

Для ЭСП комплексов **41a–f** характерен ряд особенностей. Как это наблюдалось ранее для незамещенных аналогов, вклад фталоцианинового и 2,3-нафта-лоцианинового макрокольца в МО комплекса одинаков [64, 66, 71]. Это подтверждает тот факт, что  $Q$ - и  $RV$ -полосы поглощения гетеролептических комплексов расположены между полосами поглощения соответствующих гомолептических комплексов (рис. 14). Дестабилизация ОЗМО за счет увеличения вторичных орбитальных взаимодействий приводит к гипсохромному сдвигу  $IV$ -полосы, наиболее выраженному для фенилзамещенного комплекса **41c** (рис. 15). По сравнению



**Рис. 14.** ЭСП гомо- и гетеролептических комплексов в видимом диапазоне (растворы в ТГФ) и (на вставке) ближнем ИК-диапазоне (растворы в  $\text{CCl}_4$ )



**Рис. 15.** Спектры поглощения растворов комплексов **41a–f** в  $\text{CCl}_4$  в ближней ИК-области

с феноксизамещенным аналогом **41f** наблюдается гипсохромный сдвиг на 117 нм наиболее интенсивной составляющей *IV*-полосы комплекса **41c**.

Таким образом, показано, что введение фенильных групп в комплексы сэндвичевого строения способствует усилению внутримолекулярных взаимодействий, что отражается на их спектральных свойствах, а также приводит к улучшению проводимости данных соединений [69]. По сравнению

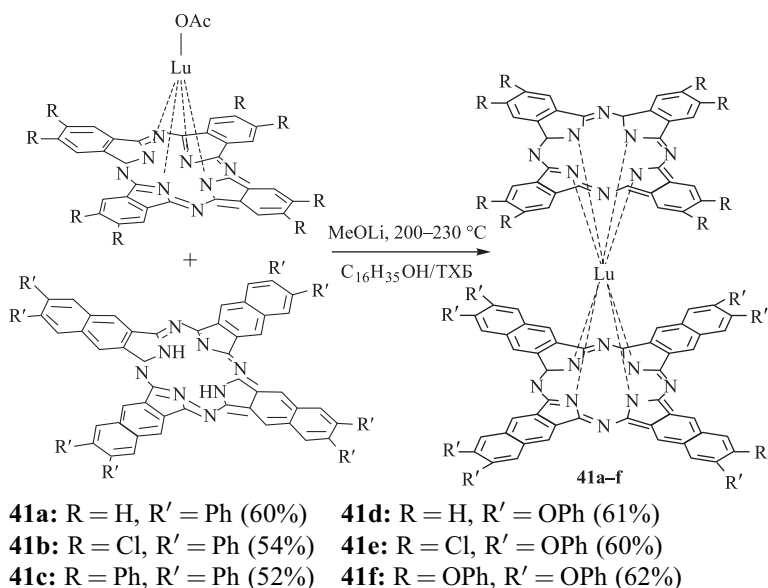


Схема 17

с фенокси-группами введение фенильных групп приводит к батохромному сдвигу *Q*-полосы и гипсохромному сдвигу *IV*-полосы в спектрах поглощения. В отличие от комплексов планарного строения, в комплексах сэндвичевого строения природа центрального лантанид-иона влияет на характер и положение максимума поглощения в ближней ИК-области. За счет расширения  $\pi$ -систем макрокольца (макроколец), составляющих сэндвичевый комплекс, можно также достигнуть батохромного смещения полос поглощения (*Q*-, *RV*-, *IV*-). Наибольший батохромный сдвиг наблюдается для *IV*-полосы поглощения. При переходе от комплексов элементов начала ряда лантанидов к элементам конца ряда лантанидов в ближней ИК-области наблюдается гипсохромный сдвиг *IV*-полосы и батохромный сдвиг *RV*-полосы в спектре поглощения.

## Литература

1. McNaught A. D., Wilkinson A. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"), Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.
2. Mayukh M., Macech M. R., Placencia D., Cao Y., Armstrong N. R., McGrath D. V. Solution Processed Titanyl Phthalocyanines as Donors in Solar Cells: Photoresponse to 1000 nm // ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, V. 7. P. 23912–23919.
3. Quartarolo A. D., D. Pérusse, Dumoulin F., Russo N., Sicilia E. Hydrophilic annulated dinuclear zinc (II) phthalocyanine as Type II photosensitizers for PDT: a combined experimental and (TD)-DFT investigation // Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 2013, V. 17. P. 980–988.
4. Yao Y., Chen W., Lu S., Zhao B. Binuclear metallophthalocyanine supported on treated silk fibres as a novel air-purifying material // Dyes and Pigments, 2007, V. 73. P. 217–223.

5. Ikeue T., Sonoda M., Kurahashi S., Tachibana H., Teraoka D., Sugimori T., Kasuga K., Handa M. Annulated dinuclear palladium (II) phthalocyanine complex as an effective photo-oxidation catalyst for near-infrared region light // *Inorganic Chemistry Communications*, 2010, V. 13. P. 1170–1172.
6. Yang J., Van De Mark M.R. Synthesis of binuclear phthalocyanines sharing a benzene or naphthalene ring // *Tetrahedron Letters*, 1993, V. 34. P. 5223–5226.
7. De Cian A., Moussavi M., Fischer J., Weiss R. Synthesis, structure, and spectroscopic and magnetic properties of lutetium (III) phthalocyanine derivatives:  $\text{LuPc}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  and  $[\text{LuPc}(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  // *Inorganic Chemistry*, 1985, V. 24. P. 3162–3167.
8. Pushkarev V.E., Breusova M.O., Shulishov E.V., Tomilov Y.V. Selective synthesis and spectroscopic properties of alkyl-substituted lanthanide (III) mono-, di-, and triphthalocyanines // *Russian Chemical Bulletin*, 2005. V. 54. P. 2087–2093.
9. Pushkarev V.E., Tomilova L.G., Nemykin V.N. Historic overview and new developments in synthetic methods for preparation of the rare-earth tetrapyrrolic complexes // *Coordination Chemistry Reviews*, 2016. V. 319. P. 110–179.
10. Pushkarev V.E., Tolbin A.Y., Zhurkin F.E., Borisova N.E., Trashin S.A., Tomilova L.G., Zefirov N.S. Sandwich Double-Decker Lanthanide (III) “Intracavity” Complexes Based on Clamshell-Type Phthalocyanine Ligands: Synthesis, Spectral, Electrochemical, and Spectroelectrochemical Investigations // *Chemistry—A European Journal*, 2012. V. 18. P. 9046–9055.
11. Kobayashi N., Furuyama T., Satoh K. Rationally Designed Phthalocyanines Having Their Main Absorption Band beyond 1000 nm // *J. Am. Chem. Soc.*, 2011. V. 133. P. 19642–19645.
12. Mbambisa G., Tau P., Antunes E., Nyokong T. Synthesis and electrochemical properties of purple manganese (III) and red titanium (IV) phthalocyanine complexes octa-substituted at non-peripheral positions with pentylthio groups // *Polyhedron*, 2007. V. 26. P. 5355–5364.
13. Mbambisa G., Nyokong T. Synthesis and electrochemical characterisation of a near infrared absorbing oxo vanadium (IV) octapentylthio-phthalocyanine // *Polyhedron*, 2008. V. 27. P. 2799–2804.
14. Lukyanets E.A., Nemykin V.N. The key role of peripheral substituents in the chemistry of phthalocyanines and their analogs // *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2010. V. 14. P. 1–40.
15. Kobayashi N., Nakajima S.-I., Ogata H., Fukuda T. Synthesis, Spectroscopy, and Electrochemistry of Tetra-tert-butylated Tetraazaporphyrins, Phthalocyanines, Naphthalocyanines, and Anthracocyanines, together with Molecular Orbital Calculations // *Chemistry—A European Journal*, 2004. V. 10. P. 6294–6312.
16. Dubinina T.V., Trashin S.A., Borisova N.E., Boginskaya I.A., Tomilova L.G., Zefirov N.S. Phenyl-substituted planar binuclear phthalo- and naphthalocyanines: synthesis and investigation of physicochemical properties // *Dyes and Pigments*, 2012. V. 93. P. 1471–1480.
17. Dubinina T.V., Tychinsky P.I., Borisova N.E., Maklakov S.S., Sedova M.V., Kosov A.D., Tomilova L.G., Zefirov N.S. Zinc complexes of 3-(ethylthio)phenyl-substituted phthalocyanines and naphthalocyanine: Synthesis and investigation of physicochemical properties // *Dyes and Pigments*, 2017. V. 144. P. 41–47.
18. Dubinina T.V., Piskovoi R.A., Tolbin A.Y., Pushkarev V.E., Vagin M.Y., Tomilova L.G., Zefirov N.S. Synthesis of new lanthanide naphthalocyanine complexes based on 6,7-bis(phenoxy)-2,3-naphthalodinitrile and their spectral and electrochemical investigation // *Russian Chemical Bulletin*, 2008. V. 57. P. 1912–1919.
19. Dubinina T.V., Paramonova K.V., Trashin S.A., Borisova N.E., Tomilova L.G., Zefirov N.S. Novel near-IR absorbing phenyl-substituted phthalo- and naphthalocyanine complexes of lanthanide (III): synthesis and spectral and electrochemical properties // *Dalton Transactions*, 2014. V. 43. P. 2799–2809.
20. Alzeer J., Roth P.J.C., Luedtke N.W. An efficient two-step synthesis of metal-free phthalocyanines using a Zn (II) template // *Chemical Communications*, 2009. P. 1970–1971.
21. Dubinina T.V., Dyumaeva D.V., Trashin S.A., Sedova M.V., Dudnik A.S., Borisova N.E., Tomilova L.G., Zefirov N.S. Novel planar and sandwich-type complexes of substituted

- tetrathieno[2,3-b] porphyrizine: Synthesis and investigation of properties // *Dyes and Pigments*, 2013. V. 96. P. 699–704.
22. *Pushkarev V. E., Kalashnikov V. V., Trashin S. A., Borisova N. E., Tomilova L. G., Zefirov N. S.* Bis(tetrabenzotriazaporphyrinato) and (tetrabenzotriazaporphyrinato)(phthalocyaninato) lutetium(III) complexes — novel sandwich-type tetrapyrrolic ligand based NIR absorbing electrochromes // *Dalton Transactions*, 2013. V. 42. P. 12083–12086.
23. *Gorbunova Y. G., Lapkina L. A., Martynov A. G., Biryukova I. V., Tsivadze A. Y.* Lanthanide Crownphthalocyaninates: Synthesis, Structure, and Peculiarities of Formation // *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2004. V. 30. P. 245–251.
24. *Vagin S., Hanack M.* Synthesis and Characterization of Soluble Octaaryl- and Octaaryloxy-Substituted Metal-Naphthalocyanines // *Eur. J. of Org. Chem.*, 2003. V. 2003. P. 2661–2669.
25. *Шацкая Т. А., Гальперн М. Г., Скварченко В. Р., Лукьянец Е. А.* Фталоцианины и родственные соединения. XXX. Тетра-6,7-дибензобаррелено-2,3-нафталоцианины // *Журнал общей химии*, 1987. V. 57. P. 2364–2368.
26. *Poon K.-W., Liu W., Chan P.-K., Yang Q., Chan T. W. D., Mak T. C. W., Ng D. K. P.* Tetrapyrrole Derivatives Substituted with Ferrocenylethynyl Moieties. Synthesis and Electrochemical Studies // *The Journal of Organic Chemistry*, 2001. V. 66. P. 1553–1559.
27. *Xu J., Chen J., Chen L., Hu R., Wang S., Li S., Ma J. S., Yang G.* Enhanced optical limiting performance of substituted metallo-naphthalocyanines with wide optical limiting window // *Dyes and Pigments*, 2014. V. 109. P. 144–150.
28. *Gao S., Zhao H., Huo L. H., Zhao J. G., Wu Y. Q., Xi S. Q.* Octabutoxy 2,3-naphthalocyanine cobalt(II) ultrathin film: preparation, characterization and gas-sensing properties // *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2004. V. 97. P. 319–323.
29. *Hanack M., Renz G.* 9,10-Phenanthrenocyaninatoeisen(II) (PhcFe) und axial koordinierte Iso-cyanid-Komplexe // *Chemische Berichte*, 1990. V. 123. P. 1105–1110.
30. *Mandal B. K., Sooksimuang T.* First synthesis of 5[helicene] fused phthalocyanines: exceptional solubilities and long Q-band absorptions // *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2002. V. 06. P. 66–72.
31. *Sooksimuang T., Mandal B. K.* [5]Helicene-Fused Phthalocyanine Derivatives. New Members of the Phthalocyanine Family // *The Journal of Organic Chemistry*, 2003. V. 68. P. 652–655.
32. *Leznoff C. C., Lam H., Marcuccio S. M., Nevin W. A., Janda P., Kobayashi N., Lever A. B. P.* A planar binuclear phthalocyanine and its dicobalt derivatives // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987. P. 699–701.
33. *Lelievre D., Damette O., Simon J.* Planar bisphthalocyanine: a reinvestigation // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993. P. 939–940.
34. *Kobayashi N., Lam H., Nevin W. A., Janda P., Leznoff C. C., Koyama T., Monden A., Shirai H.* Synthesis, spectroscopy, electrochemistry, spectroelectrochemistry, Langmuir-Blodgett film formation, and molecular orbital calculations of planar binuclear phthalocyanines // *Journal of the American Chemical Society*, 1994. V. 116. P. 879–890.
35. *Maksimov A. Y., Ivanov A. V., Blikova Y. N., Tomilova L. G., Zefirov N. S.* Synthesis and spectroscopic characterization of planar binuclear nickel(II) hexa(tert-butyl)phthalocyaninate // *Mendelev Communications*, 2003. V. 13. P. 70–71.
36. *Tolbin A. Y., Pushkarev V. E., Tomilova L. G., Zefirov N. S.* Synthesis and spectral properties of new planar binuclear phthalocyanines sharing the benzene ring // *Russian Chemical Bulletin*, 2006. V. 55. P. 1155–1158.
37. *Montalban A. G., Jarrell W., Riguet E., McCubbin Q. J., Anderson M. E., White A. J. P., Williams D. J., Barrett A. G. M., Hoffman B. M.* Bis(dimethylamino)porphyrizines: Synthetic, Structural, and Spectroscopic Investigations // *The Journal of Organic Chemistry*, 2000. V. 65. P. 2472–2478.
38. *Tolbin A. Y., Pushkarev V. E., Tomilova L. G.* New phthalocyanine complexes with rare-earth elements // *Mendelev Commun.*, 2008. V. 18. P. 94–95.

39. *Pushkarev V. E., Tolbin A. Y., Ryabova A. V., Tomilova L. G.* Preparation of nanosized sandwich-type structures based on planar binuclear phthalocyanines // *Mendelev Comm.*, 2009. V. 19. P. 24–26.
40. *de la Torre G., Martínez-Díaz M. V., Torres T.* Synthesis of fused polynuclear systems based on phthalocyanine and triazolehemiporphyrine units // *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 1999. V. 3. P. 560–568.
41. *Calvete M., Hanack M.* A Binuclear Phthalocyanine Containing Two Different Metals // *Eur. J. Org. Chem.*, 2003. V. 2003. P. 2080–2083.
42. *Calvete M. J. F., Dini D., Flom S. R., Hanack M., Pong R. G. S., Shirk J. S.* Synthesis of a Bisphthalocyanine and Its Nonlinear Optical Properties // *Eur. J. Org. Chem.*, 2005. V. 2005. P. 3499–3509.
43. *Jung R., Hanack M.* Synthesis of Unsymmetrically Benzo-Annulated Phthalocyanines // *Synthesis* 2001, DOI: 10.1055/s-2001-15230. P. 1386–1394.
44. *Dubinina T. V., Ivanov A. V., Borisova N. E., Trashin S. A., Gurskiy S. I., Tomilova L. G., Zefirov N. S.* Synthesis and investigation of spectral and electrochemical properties of alkyl-substituted planar binuclear phthalocyanine complexes sharing a common naphthalene ring // *Inorganica Chimica Acta*, 2010. V. 363. P. 1869–1878.
45. *Asano Y., Sato J., Furuyama T., Kobayashi N.* A zinc gable phthalocyanine and a derived planar bis-phthalocyanine containing a shared anthracene unit // *Chem. Commun.*, 2012. V. 48. P. 4365–4367.
46. *Ito S., Nakamoto K.-I., Uno H., Murashima T., Ono N.* Synthesis of a gable bis-porphyrin linked with a bicyclo[2.2.2]octadiene ring and its conversion into a conjugated planar bis-porphyrin // *Chem. Commun.*, 2001. P. 2696–2697.
47. *Youssef T. E., Hanack M.* Synthesis and characterization of unsymmetrically substituted dienophilic nickel phthalocyanines for Diels-Alder reactions // *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2002. V. 6. P. 571–577.
48. *Kobayashi N., Higashi Y., Osa T.* A Planar Phthalocyaninyl-naphthalocyanine as a Broad Near-Infrared Absorber // *Chem. Lett.*, 1994. P. 1813–1816.
49. *Kobayashi N., Ogata H.* Some Properties and Molecular Orbitals of Planar Heterodinuclear Phthalocyanines // *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004. V. 2004. P. 906–914.
50. *Dubinina T. V., Borisova N. E., Paramonova K. V., Tomilova L. G.* Synthesis and spectral properties of dodecaphenyl-substituted planar binuclear naphthalocyanine magnesium complex sharing a common benzene ring // *Mendelev Communications*, 2011. V. 21. P. 165–167.
51. *Dubinina T. V., Trashin S. A., Borisova N. E., Boginskaya I. A., Tomilova L. G., Zefirov N. S.* Phenyl-substituted planar binuclear phthalocyanines: synthesis and investigation of physicochemical properties // *Dyes Pigm.*, 2012. V. 93. P. 1471–1480.
52. *Makarov S. G., Suvorova O. N., Schnurpfeil G., Wöhrle D.* Synthesis of a Dinuclear Naphthalocyanine Analogue with Absorption in the NIR // *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010. V. 2010. P. 4617–4621.
53. *Trashin S. A., Dubinina T. V., Fionov A. V., Tomilova L. G.* Electrochemical and spectroelectrochemical behavior of planar binuclear naphthalocyanines // *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2011. V. 15. P. 1195–1201.
54. *Calvete M. J. F., Dini D., Hanack M., Sancho-García J. C., Chen W., Ji W.* Synthesis, DFT calculations, linear and nonlinear optical properties of binuclear phthalocyanine gallium chloride // *Journal of Molecular Modeling*, 2005. V. 12, 543.
55. *Makarov S., Litwinski C., Ermilov E. A., Suvorova O., Röder B., Wöhrle D.* Synthesis and Photophysical Properties of Annulated Dinuclear and Trinuclear Phthalocyanines // *Chemistry — A European Journal*, 2006. V. 12. P. 1468–1474.
56. *Makarov S. G., Suvorova O. N., Litwinski C., Ermilov E. A., Röder B., Tsaryova O., Dülcks T., Wöhrle D.* Linear and Rectangular Trinuclear Phthalocyanines // *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007. V. 2007. P. 546–552.

57. *Iliev V., Mihaylova A., Bilyarska L.* Photooxidation of phenols in aqueous solution, catalyzed by mononuclear and polynuclear metal phthalocyanine complexes // *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2002. V. 184. P. 121–130.
58. *Wöhrle D., Preußner E.* Polymeric phthalocyanines and their precursors, 7. Synthesis and analytical characterization of polymers from 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid derivatives // *Die Makromolekulare Chemie*, 1985. V. 186. P. 2189–2207.
59. *Weiss R., Fischer J.* // *The Porphyrin Handbook*, eds. K. M. Kadish, K. M. Smith and R. Guilard, Academic Press, Amsterdam, 2003, DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-092390-1.50010-2>, pp. 171–246.
60. *Markovitsi D., Tran-Thi T.-H., Even R., Simon J.* Near infrared absorption spectra of lanthanide bis-phthalocyanines // *Chemical Physics Letters*, 1987. V. 137. P. 107–112.
61. Томилова Л. Г., Черных Е. В., Овчинникова Н. А., Безлепо Э. В., Мизин В. М., Лукьянец Е. А. Спектры поглощения дифталоцианинов в ближней ИК-области // *Оптика и спектроскопия*, 1991. V. 70. P. 775–778.
62. Эмсли Дж. Элементы. М.: Мир, 1993.
63. *Dunford C. L., Williamson B. E., Krausz E.* Temperature-Dependent Magnetic Circular Dichroism of Lutetium Bisphthalocyanine // *J. Phys. Chem. A*, 2000. V. 104. P. 3537–3543.
64. *Guyon F., Pondaven A., Guenot P., L'Her M.* Bis(2,3-naphthalocyaninato)lutetium (III) and (2,3-Naphthalocyaninato)(phthalocyaninato)lutetium (III) Complexes: Synthesis, Spectroscopic Characterization, and Electrochemistry // *Inorganic Chemistry*, 1994. V. 33. P. 4787–4793.
65. Субботин Н. Б., Томилова Л. Г., Черных Е. В., Костромина Н. А., Лукьянец Е. А. Синтез несимметричных дифталоцианинов редкоземельных элементов // *Журнал общей химии*, 1986. V. 56. P. 232–233.
66. *Ishikawa N., Ohno O., Kaizu Y.* Hole delocalization in naphthalocyaninatophthalocyaninato-lutetium (III) // *Chemical Physics Letters*, 1991. V. 180. P. 51–56.
67. *Wang R., Li Y., Li R., Cheng D. Y. Y., Zhu P., Ng D. K. P., Bao M., Cui X., Kobayashi N., Jiang J.* Heteroleptic Rare Earth Double-Decker Complexes with Naphthalocyaninato and Phthalocyaninato Ligands. General Synthesis, Spectroscopic, and Electrochemical Characteristics // *Inorganic Chemistry*, 2005. V. 44. P. 2114–2120.
68. *Bouvet M., Simon J.* Electrical properties of rare earth bisphthalocyanine and bisnaphthalocyanine complexes // *Chemical Physics Letters*, 1990. V. 172. P. 299–302.
69. *Dubinina T. V., Kosov A. D., Petrusevich E. F., Maklakov S. S., Borisova N. E., Tomilova L. G., Zefirov N. S.* Heteroleptic naphthalo-phthalocyaninates of lutetium: synthesis and spectral and conductivity properties // *Dalton transactions (Cambridge, England: 2003)*, 2015. V. 44. P. 7973–7981.
70. *Bouvet M. (et al.)* // *J. Mol. Cryst.*, 1994. V. 252. P. 31–38.
71. *Ng D. K. P., Jiang J.* Sandwich-type heteroleptic phthalocyaninato and porphyrinato metal complexes // *Chem. Soc. Rev.*, 1997. V. 26. P. 433–442.



# Фталоцианиновые димеры *J*-типа как новые материалы для оптических ограничителей лазерного излучения

### 3.1. Агрегация органических красителей

Явление агрегации органических красителей в растворах известно очень давно и предшествует в 1907 г. открытию фталоцианина. Наблюдения по изменению цвета красителей как следствие влияния природы растворителя или температуры связывалось именно с агрегацией и было впервые упомянуто еще в 1888 г. [1]. Агрегация приводит к изменению спектральных свойств красителей и является одной из причин отклонения от закона Бера [2]. Детальное исследование агрегационных свойств органических красителей с 1938 г. показало, что агрегация является термодинамическим процессом и, в конечном счете, приводит к полимерам [3]. При этом стабильность агрегатов довольно высока и сравнима с энергией водородных связей — около 7 ккал/моль. Причины появления агрегационных свойств у органических красителей довольно разнообразны. В случае фталоцианинов агрегация обусловлена копланарной ассоциацией макроколец путем их нековалентных взаимодействий. Хорошо продуманные молекулярные сборки могут порождать новые свойства, которые не наблюдаются у соответствующих мономеров: эффективный перенос энергии, фотоиндуцированный перенос электронов и заряда, нелинейно-оптический отклик — все это представляет собой огромный интерес в настоящее время [4].

В большинстве случаев самоассоциация фталоцианинов происходит спонтанно в растворах и твердой фазе. Одним из частных примеров является электростатическое взаимодействие молекул фталоцианинов и порфиринов, имеющих на периферии противоположно заряженные фрагменты [5]. Однако наибольший интерес представляет упорядоченная кофациальная ассоциация, обусловленная конкуренцией сил электростатического притяжения и отталкивания макроциклов [6]. Это приводит к смещению макроциклов на определенный угол (именуемый углом *скольжения*), величина которого зависит, главным образом, от природы периферических заместителей, а на степень электростатического взаимодействия существенное влияние оказывает торсионный угол между отдельно взятыми субъединицами в димере или олигомере [4]. В зависимости от направления дипольных

моментов мономерных компонентов при самоассоциации могут получаться либо *H*-, либо *J*-агрегаты (или соответствующие димеры), которые существенно отличаются по своим спектральным характеристикам. Из теории молекулярных экситонов Каши [7] следует, что, если угол скольжения макроциклов больше  $54,7^\circ$ , такой агрегат (агрегат *H*-типа) демонстрирует наличие дополнительной полосы поглощения в ЭСП, смещенной гипсохромно относительно основной полосы поглощения (*Q*-полосы). Когда угол скольжения меньше  $54,7^\circ$ , в ЭСП агрегата (агрегат *J*-типа) появляется дополнительная полоса, смещенная батохромно по отношению к *Q*-полосе. Принципиальное различие в спектральных свойствах агрегатов обоих типов состоит в том, что *J*-агрегаты отлично флуоресцируют, в то время как *H*-агрегаты, как правило, — нет [8]. Агрегационными свойствами фталоцианинов можно эффективно управлять путем несложных химических реакций. Это позволяет избежать образования любой энергетической неоднородности и обеспечивает функциональность данным красителям на макроскопическом уровне при создании наноматериалов.

Для формирования упорядоченных нековалентно сочлененных ансамблей важным обстоятельством является наличие в макроциклах функциональных групп, в частности донорных атомов в составе периферических заместителей, и акцепторных центров, в качестве которых выступают ионы центральных металлов. Так, Хуангом и соавторами [9] при помощи ЭСП показан процесс перехода мономерных фталоцианиновых металлокомплексов, имеющих на периферии четыре арилоксильных заместителя, в агрегаты *J*-типа при добавлении пиридина к растворам монокомплексов в хлороформе. В том случае, когда на периферии мономерного комплекса имеется только один заместитель полярной природы (низкосимметричные фталоцианины), образуются не агрегаты, а димеры аналогичного строения [10–13]. Агрегаты и димеры *J*-типа представляют собой интересные объекты для исследования, однако до настоящего времени их не удавалось выделить из растворов в индивидуальном состоянии. Нами впервые осуществлен синтез химически и термически стабильных димерных фталоцианиновых комплексов *J*-типа [14–18]. Настоящая глава посвящена методам синтеза стабильных димерных фталоцианинов *J*-типа, изучению их спектральных и нелинейно-оптических свойств и включает в себя данные за последние 5 лет.

## 3.2. Синтез и особенности строения фталоцианиновых димеров *J*-типа

В 2013 году нами получен неожиданный результат, который впоследствии продемонстрировал свою актуальность. Хорошо известно, что при

металлировании лигандов фталоцианинов образуются соответствующие металлокомплексы, при этом строение молекул в большинстве случаев не изменяется [2]. В случае же 2-гидроксифталоцианинов (функционализированные монофталоцианины с пониженной симметрией) при их взаимодействии с ацетатами или ацетилацетонатами металлов в присутствии метилата лития наблюдается формирование стабильных димерных комплексов *J*-типа **1a–f** [15, 17, 18]. Схема 1 отражает синтез фталоцианиновых димеров *J*-типа (вертикальными пунктирными линиями показаны  $\pi$ – $\pi$ -взаимодействия макроциклов).

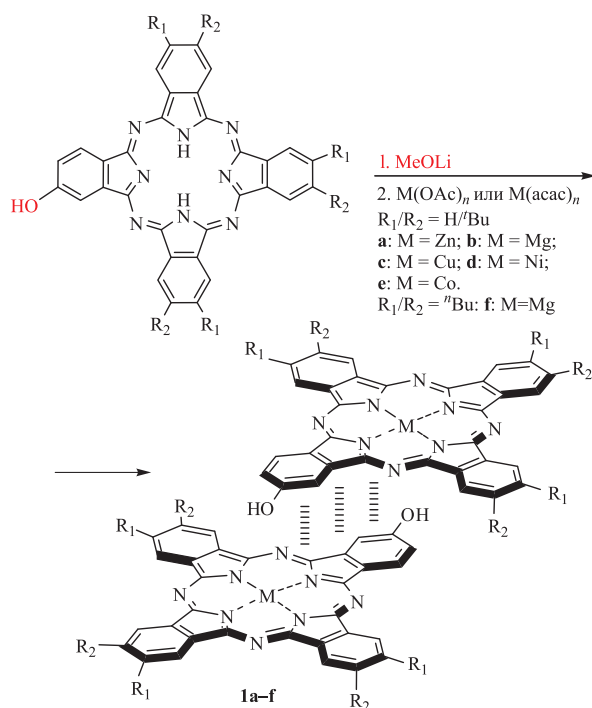
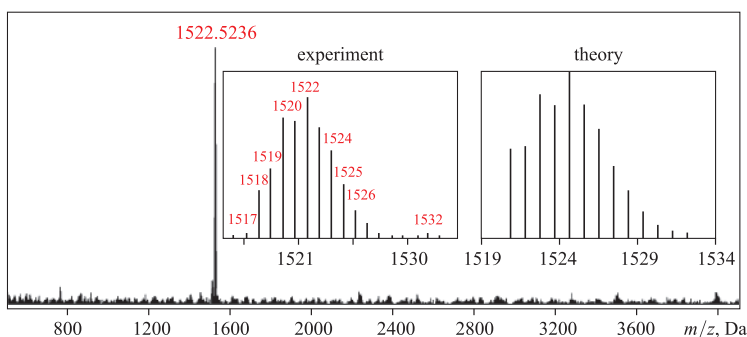


Схема 1

Реакция протекает в среде полярных протонных растворителей, преимущественно в спиртах — *изо*-амиловом и *n*-гексиловом при последовательном добавлении метилата лития и соли соответствующего металла. Наряду с целевыми димерными продуктами **1a–f** были обнаружены мономерные металлокомплексы, которые становились основными продуктами при одновременном участии данных компонентов. В синтезе в качестве побочных продуктов образуются олигомеры и полимеры, количество которых удастся снизить, если использовать ДХБ в качестве растворителя и ацетилацетонаты металлов вместо соответствующих ацетатов. Разделение смесей



**Рис. 1.** Масс-спектр MALDI-TOF (матрица 2,5-дигидроксiben-зойная кислота — DHB) димерного комплекса **1a**: экспериментальное и теоретическое изотопное расщепление

продуктов, состоящих из мономеров, димеров и олигомеров (полимеров) было проведено методом колоночной хроматографии (носитель — сшитый полимер BIORAD BioBeads SX-1, элюент — ТГФ). Такой способ гарантировал нам выделение всех продуктов с высокой степенью чистоты. На ис. 1 представлен масс-спектр MALDI-TOF первого представителя стабильных димерных фталоцианиновых комплексов — димерного комплекса цинка **1a**.

Таблица 1

**Масс-спектрометрия MALDI-TOF/TOF и выход димерных фталоцианиновых комплексов 1a–f**

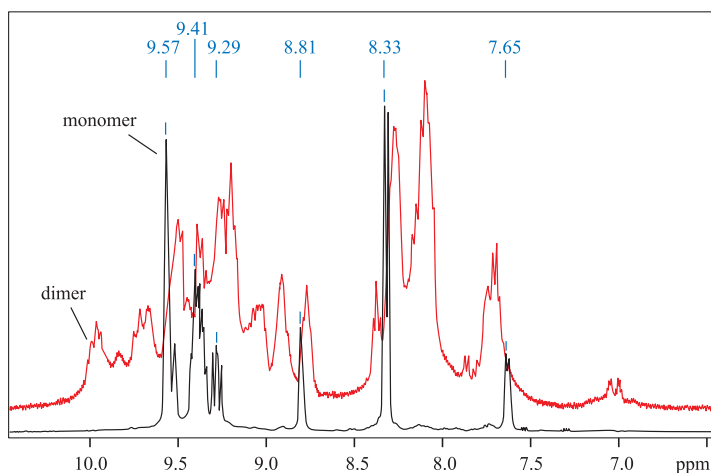
Соединение	Брутто формула	Точная молекулярная масса	Пики ионов, наблюдаемые в спектре	Выход, %
<b>1a</b>	$C_{88}H_{80}N_{16}O_2Zn_2$	1524,5233	1522,5236 $[M-2H]^+$	80
<b>1b</b>	$C_{88}H_{80}Mg_2N_{16}O_2$	1440,6351	1441,4422 $[M]^+$	62
<b>1c</b>	$C_{88}H_{80}Cu_2N_{16}O_2$	1518,5242	1521,2551 $[M+2H]^+$	81
<b>1d</b>	$C_{88}H_{80}N_{16}Ni_2O_2$	1508,5357	1509,4326 $[M]^+$	84
<b>1e</b>	$C_{88}H_{80}Co_2N_{16}O_2$	1510,5314	1510,3631 $[M]^+$	80
<b>1f</b>	$C_{112}H_{128}Mg_2N_{16}O_2$	1777,0107	1776,9122 $[M]^+$	65

В масс-спектрах MALDI-TOF/TOF обнаружены только пики молекулярных ионов димерных продуктов (табл. 1):  $[M]^+$ ,  $[M-2H]^+$ ,  $[M+2H]^+$ ,  $[M+H]^+$ , как при положительной, так и при отрицательной ионизации. Однако в присутствии кислых матриц для магниевого димера **1b** были

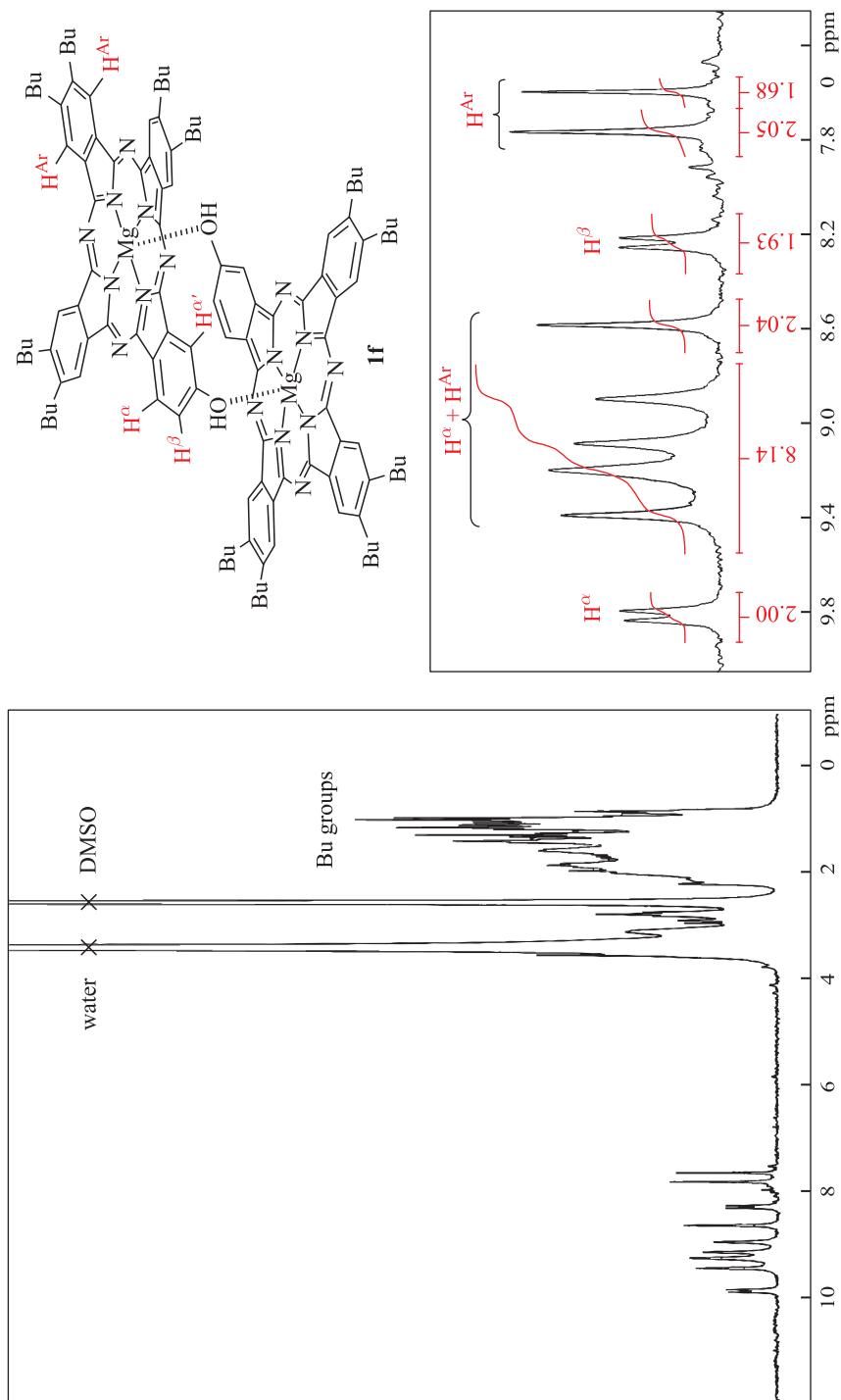
найлены пики вторичных ионов —  $2M^+$  и  $3M^+$ , что указывает на тенденцию к межмолекулярной ассоциации при протонировании и объясняет природу возникновения побочных полимерных продуктов в синтезе. В масс-спектрах MALDI-TOF/TOF полимерных продуктов в основном наблюдаются пики ионов с массой вдвое большей массы димеров на фоне других осколочных ионов, таких, например, как  $[2M + \text{металл}]$ , где  $M$  — масса димера. Это свидетельствует о большей устойчивости таких ионов, на основании чего в дальнейшем может быть разработан метод «деполимеризации» побочных полимерных продуктов.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  получены только для диамагнитных комплексов, при этом обнаружено существенное уширение сигналов ароматических протонов в большинстве растворителей, по сравнению с соответствующими мономерами, что является индикатором наличия внутримолекулярных  $\pi$ – $\pi$ -взаимодействий. На рис. 2, 3 показаны примеры спектров ЯМР  $^1\text{H}$  для димеров **1a** и **1f**.

Заметим, что наличие бутильных групп на периферии у димерного комплекса **1f** позволяет достичь более четкого разрешения сигналов всех протонов, по сравнению с *трет*-бутильным производным **1a**. Из-за асимметрии, вызываемой *трет*-бутильными группами, в случае димера **1a** наблюдается смесь региоизомеров и, как следствие, неоднородное строение агрегатов. Несмотря на то, что бутильные группы позволяют фталоцианинам агрегировать сильнее за счет их меньшего динамического объема, присутствие только одного или двух изомеров (см. ниже) делает картину ЯМР более четкой. Система  $\text{CCl}_4 + 5\% \text{DMSO-}d_6$  оптимальна для серии димерных комплексов и несимметрично замещенных монофталоцианинов

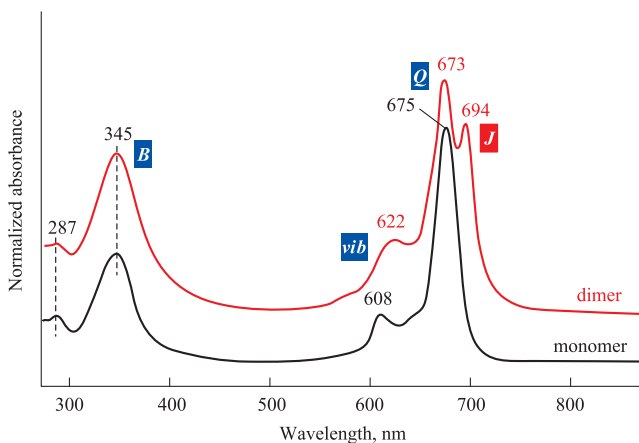


**Рис. 2.**  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр ( $\text{THF-}d_8$ , 500 MHz) димера **1a** в сравнении со спектром соответствующего мономера

Рис. 3.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр ( $\text{CCl}_4 + 5\% \text{DMSO-}d_6$ ; 333 К, 500 МГц) димера **1f**

с ОН-группой и позволяет достичь максимально четкого разрешения сигналов ароматических протонов, в отличие от чистого DMSO-d<sub>6</sub> или других полярных и неполярных растворителей — C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, CDCl<sub>3</sub>, THF-d<sub>6</sub>, DMF-d<sub>7</sub>, D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и т. п. Данному эффекту пока не найдено подходящего рационалистического объяснения. Сигналы ароматических протонов для всех димерных комплексов находятся в области 7–10 м. д. в зависимости от природы металла или периферических заместителей. Растворитель и температура влияют только на степень разрешения сигналов.

В определении характера агрегации и установлении типа димерной структуры серьезную помощь может оказать только ЭСП. В спектрах поглощения димерных комплексов **1a–f**, как в неполярных, так и в полярных координирующих растворителях, помимо традиционных *Q*- и *B*-полос, присутствует длинноволновая полоса в области 700 нм (рис. 4). Появление этой полосы связано с *J*-ассоциацией макроциклов, которые смещены в параллельных плоскостях относительно друг друга на угол, не превышающий 54,7° [8]. Эту полосу называют *J*-полосой и она является характерной для димеров и агрегатов *J*-типа [19–21]. В свою очередь, мономерный комплекс демонстрирует типичный для металлокомплексов характер спектра поглощения (рис. 4).



**Рис. 4.** ЭСП димерного комплекса **1a** и соответствующего мономера в ТГФ ( $C = 1,1 \cdot 10^{-5}$  М): полосы поглощения — *B*- (или *Core*), *Q*- и *J*- (для димера), *vib* — колебательный спутник

Данные ЭСП димеров **1a–f** представлены в табл. 2. Соотношение интенсивностей полос поглощения указывает на влияние как природы металла, так и периферического окружения макроциклов. Для кобальтового комплекса обнаружено существенное увеличение интенсивности полосы *Core*,

что может быть связано с наложением полос переноса заряда с металла на лиганд и обратно. *J*-полоса четко проявляется у всех димеров, за исключением кобальтового комплекса **1e**, что связано с большей шириной запрещенной зоны (1,47 эВ для **1e** против 1,37–1,39 для остальных димеров) [22].

Таблица 2

Электронная спектроскопия поглощения димеров **1a–g** (THF)

Соединение	Полоса Core (B-полоса), нм	Q-полоса	J-полоса	Соотношение интенсивностей полос поглощения — $B : Q : J^*$
<b>1a</b>	345	673	694	1 : 1,14 : 1,06
<b>1b</b>	347	674	695	1 : 1,27 : 1,13
<b>1c</b>	342	673	695	1 : 1,19 : 1,09
<b>1d</b>	331	669	691	1 : 1,55 : 1,33
<b>1e</b>	326	664	694	1,12 : 1,22 : 1
<b>1f</b>	350	678	702	1 : 1,75 : 1,29

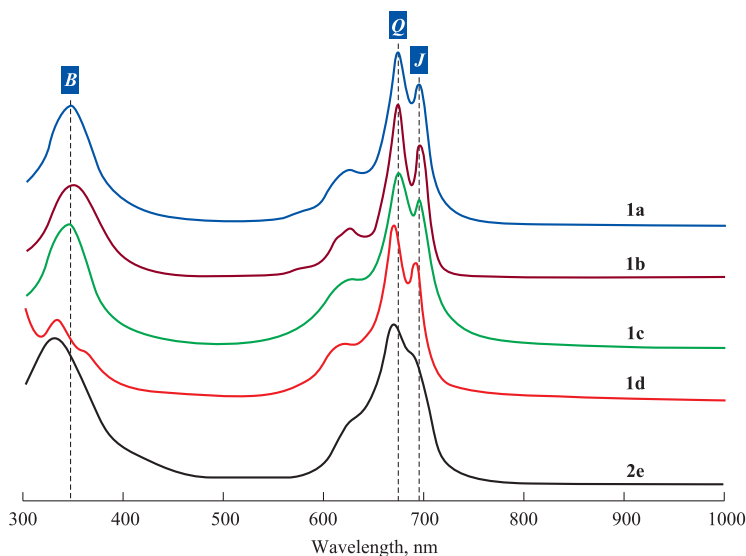
\* Приблизительно одинаковая концентрация димеров в ТГФ —  $0,8 \cdot 10^{-5}$  М.

Наложение электронных переходов приводит к визуальному исчезновению *J*-полосы в UV/Vis спектре **1e**, однако по факту данный димер остается димером *J*-типа (рис. 5). Отсюда следует, что *J*-полоса возникает, главным образом, вследствие длинноволнового перехода HOMO→LUMO, что подтверждается расчетами TDDFT. Чем меньше ширина запрещенной зоны, тем *J*-полоса должна быть выражена более четко. В свою очередь появление *Q*-полосы обусловлено переходами с более низких по энергии HOMO орбиталей на более высокие по энергии LUMO орбитали (HOMO – *n* → LUMO + *n*; *n* = 1 . . . 3).

На основании ряда работ [23–25] мы предположили супрамолекулярную *head-to-tail* структуру димерных комплексов **1a–f**, в которой противоположно ориентированные макроциклы связаны координационными взаимодействиями между ионами металлов одного макроцикла и атомами кислорода гидроксигруппы второго.

Предполагаемое строение должно обеспечивать данным соединениям высокую устойчивость и придать им новые свойства. Однако для медного (**1c**) и никелевого (**1d**) комплексов связь металл-кислород маловероятна вследствие низкого координационного числа ионов данных металлов, которые предпочитают планарность. Учитывая сходство спектральных свойств всех димерных металлокомплексов **1a–g**, можно предположить, что





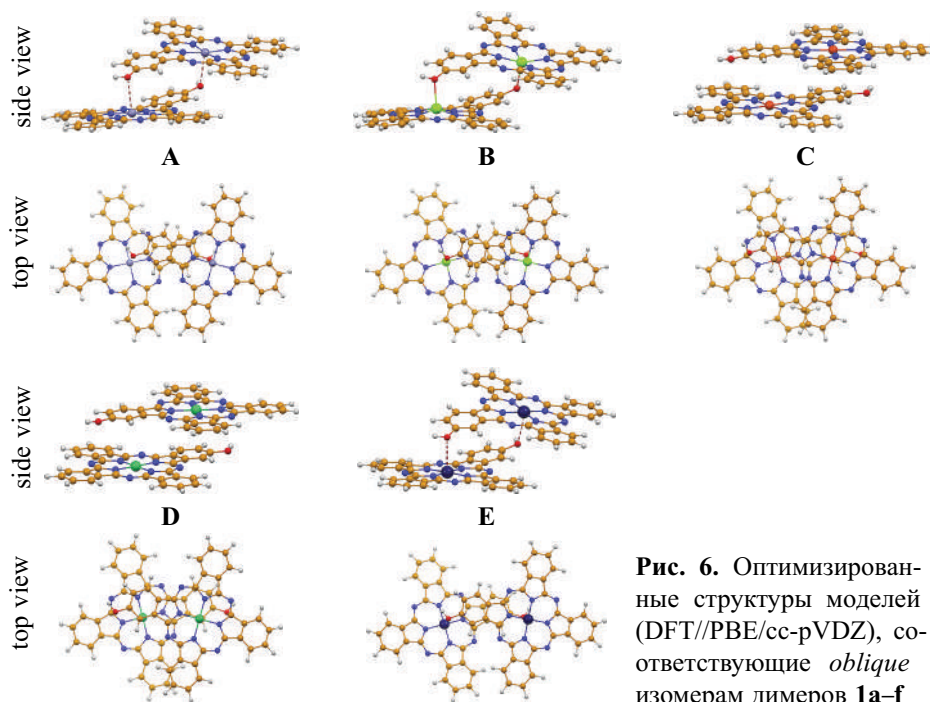
**Рис. 5.** ЭСП *трет*-бутилзамещенных димерных комплексов **1a–e** в ТГФ ( $C \approx 0,6 \cdot 10^{-5}$  М). По оси ординат — нормированное поглощение

основной вклад в их устойчивость вносят внутримолекулярные  $\pi$ – $\pi$ -взаимодействия.

При помощи метода DFT (PBE/сс-pVDZ) проведена оптимизация структур полученных димерных комплексов. На рис. 6 представлены структуры моделей димеров **1a–f**, в которых периферические заместители заменены атомами водорода. Рассматривался только один из двух возможных *head-to-tail* изомеров — *oblique* изомер, в котором векторы, проходящие через противоположные атомы азота во внутренней сфере каждого из макроциклов, направлены под углом, называемым *углом разворота макроциклов*. Медный и никелевый комплексы **1c,d** характеризуются наименьшим искажением структуры за счет возможности большего скольжения макроциклов по причине отсутствия координации металл–кислород.

Наличие дополнительных контактов макроциклов (соединения **1a,b,e,f**), помимо традиционных внутримолекулярных  $\pi$ – $\pi$ -взаимодействий, вызывает напряжение структуры вследствие нарушения четкой планарности макроциклов, что должно приводить к дезагрегации в растворах и твердой фазе.

Антипараллельная ориентация макроциклов является причиной их сильного внутримолекулярного контакта в условиях сближения, о чем свидетельствуют исследования, проведенные методом DFT. На примере модели **B**, отвечающей магниевым димерам *J*-типа (соединения **1b,f** — табл. 3), нами проведен анализ поверхностей потенциальной энергии (ППЭ)



**Рис. 6.** Оптимизированные структуры моделей (DFT//PBE/cc-pVDZ), соответствующие *oblique* изомерам димеров **1a–f**

Таблица 3

**Геометрические параметры структур моделей А–Е (см. рис. 6)**

Параметр	Модель*				
	A (1a)	B (1b,f)	C (1c)	D (1d)	E (1e)
Угол скольжения макроциклов, °	22,8	20,4	26,6	35,7	21,3
Угол наклона макроциклов, °	12,1	16,7	3,7	0,9	13,7
Угол разворота макроциклов, ° относительно друг друга, °	49,6	48,1	48,4	41,7	47,1
Расстояние между атомом кислорода одного из макроциклов и атомом металла другого, Å	2,67	2,25	3,46	4,45	2,58
Вытеснение атома металла из плоскости макроцикла, Å	0,130	0,420	0,006	0,008	0,045
Расстояние между макроциклами, Å	3,87	3,82	3,79	3,79	3,84

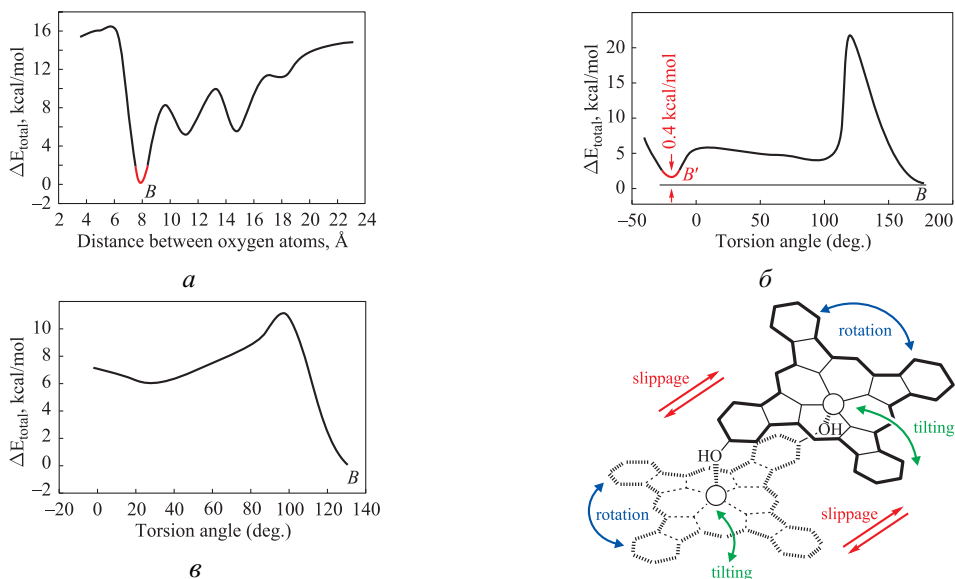
\* В скобках указаны соединения, которым соответствует каждая модель.

скольжения, наклона и разворота макроциклов. Двухзарядный катион магния имеет высокое сродство к кислороду, поэтому использование в качестве теоретической модели именно магниевого комплекса позволило нам

более четко обнаружить специфические контакты макроциклов в стабильных и переходных состояниях [26]. На рис. 7 показаны профили ППЭ смещения макроциклов. Модель **B**, в которой макроциклы дополнительно стабилизированы координационными связями металл-кислород, представляет собой глобальный минимум на рассматриваемых поверхностях.

Любые вариации с макроциклами являются энергетически невыгодными. В частности, скольжение макроциклов (*slippage*), хотя оно и позволило найти несколько локальных минимумов (рис. 7, *a*), нельзя рассматривать как способ получения новых димерных структур, так как все промежуточные состояния обладают сильной тенденцией перехода в исходное (модель **B**). При этом переходные состояния геометрически близки друг к другу, а именно, макроциклы имеют параллельную ориентацию, а координационные связи  $Mg \cdots O$  отсутствуют. Такой результат обусловлен притяжением  $\pi$ -систем макроциклов с образованием специфических межмолекулярных контактов, что является движущей силой начала формирования димеров *H*- и *J*-типа.

Наклон макроциклов (*tilting*) характеризуется высоким энергетическим барьером ( $\Delta E_{total}^{\ddagger} \approx 23$  ккал/моль) [27], что связано с преодолением сил внутримолекулярных  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий (рис. 7, *б*). Далее энергия резко понижается, и система последовательно проходит через несколько областей метастабильных состояний, в которых наблюдается исчезновение одной ко-

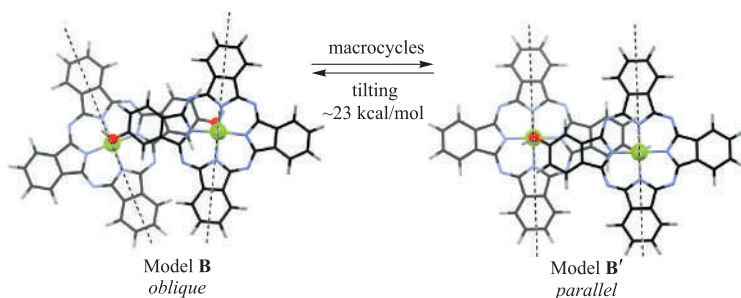


**Рис. 7.** Поиск стабильных димерных структур путем сканирования ППЭ скольжения (*a* — *slippage*), наклона (*б* — *tilting*) и вращения (*в* — *rotation*) макроциклов. Исходная структура — модель **B** (см. рис. 6)

ординационной связи между магнием и кислородом. При этом макроциклы имеют угловую ориентацию, близкую к димерам типа *face-to-edge* [23], а в самих метастабильных состояниях происходит лишь незначительное изменение угла вращения макроциклов. При дальнейшем уменьшении торсионного угла вторая координационная связь  $\text{Mg}\cdots\text{O}$  вновь появляется, энергия системы уменьшается, а получающаяся димерная структура (модель **B'**) имеет геометрические параметры, схожие с моделью **B**, за исключением угла разворота макроциклов, который близок к нулю. Найденная структура отвечает четкому локальному минимуму на ППЭ наклона макроциклов.

Вращение макроциклов (*rotation*) также является энергетически невыгодным (рис. 7, в) процессом и приводит к метастабильному состоянию, в котором макроциклы развернуты почти на  $90^\circ$ . Такая димерная структура также относится к *J*-типу, но имеет большую область перекрытия макроциклов, чем в модели **B**. Однако анализ матрицы Гессе показал, что данная структура является седловой точкой на ППЭ. Сканирование по внутренней координате реакции (IRC — *internal reaction coordinate*) привело к развороту макроциклов на  $38^\circ$ , и в результате образовалась структура, идентичная по геометрическим параметрам и энергии модели **B**. Низкая устойчивость димеров с «развернутыми» макроциклами может приводить и к их разрушению, что является одной из причин появления побочных мономерных продуктов в синтезе.

Стоит обратить особое внимание на существование альтернативной димерной структуры (рис. 8, модель **B'**). В этой структуре оси, проходящие через центры макроциклов (показаны пунктиром на рис. 8), строго параллельны. Эти два изомера равновероятны при синтезе, но имеют разную группу симметрии. Так, изомер *oblique* (модель **B**) принадлежит к группе симметрии  $C_2$ , в то время как структура **B'** (*parallel*-изомер) — к группе  $C_i$ . В последнем случае структура обладает центром инверсии и, следовательно, нелинейно-оптические свойства второго порядка для нее не реализуемы.



**Рис. 8.** Модельное превращение двух возможных изомеров димеров *J*-типа на основе сканирования ППЭ наклона макроциклов

Пока не найдены пути влияния на селективность формирования каждого из изомеров. Впервые изомерия кофациальных димеров *J*-типа была обнаружена в группе японского ученого Кобуке на примере имидазолил замещенных фталоцианинов [28]. В нашем же теоретическом исследовании мы продемонстрировали способ взаимного превращения этих изомеров путем переворота (зеркального отражения) одного из макроциклов. Очевидно, что на практике такую процедуру осуществить нельзя, однако на состав изомерной смеси все же можно влиять, но только при помощи периферического окружения.

### 3.3. Особенности формирования димерных фталоцианинов

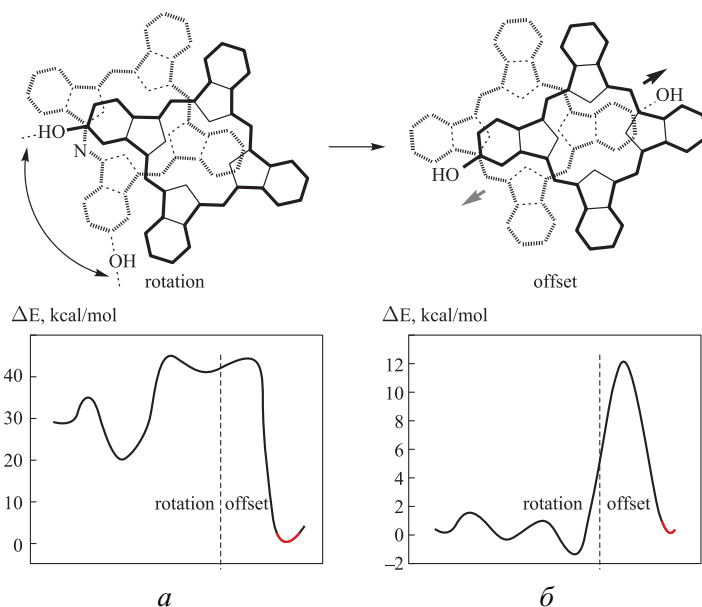
Димерные фталоцианиновые комплексы *J*-типа **1a–f** образуются из 2-гидроксифталоцианинов только в присутствии метилата лития в качестве основания (см. схему 1). Азотистые основания, такие как пиридин, триэтиламин, ДБУ, приводят к образованию мономерных металлокомплексов. Очевидно, что действие любого основания на лиганд фталоцианина приводит к удалению внутренних NH-протонов. Однако в случае метилата лития также имеет место депротонирование гидроксигруппы. Образующиеся промежуточные продукты с повышенной основностью, вероятно, подвергаются процессам пространственной перегруппировки и реструктуризации субъединиц из-за изменений в симметрии молекулярных орбиталей. Межмолекулярное отталкивание также должно способствовать этому процессу в определенной степени. Можно предположить, что в случае MeOLi асимметрия макроциклов при их полной ионизации (формальный заряд  $-3$ ) должна приводить не только к отталкиванию и вращению, но и к смещению в пространстве.

В свою очередь, сильные азотистые основания способны не только ионизировать макроциклы, но и координироваться по аксиальному положению сначала путем образования водородных связей, а затем по вошедшему иону металла. В то же время бóльший объем азотистых оснований, по сравнению с MeOLi, должен приводить к бóльшему отталкиванию макроциклов, препятствуя формированию димерной структуры. В результате образование мономерных продуктов гораздо более вероятно при использовании ДБУ и других азотистых оснований.

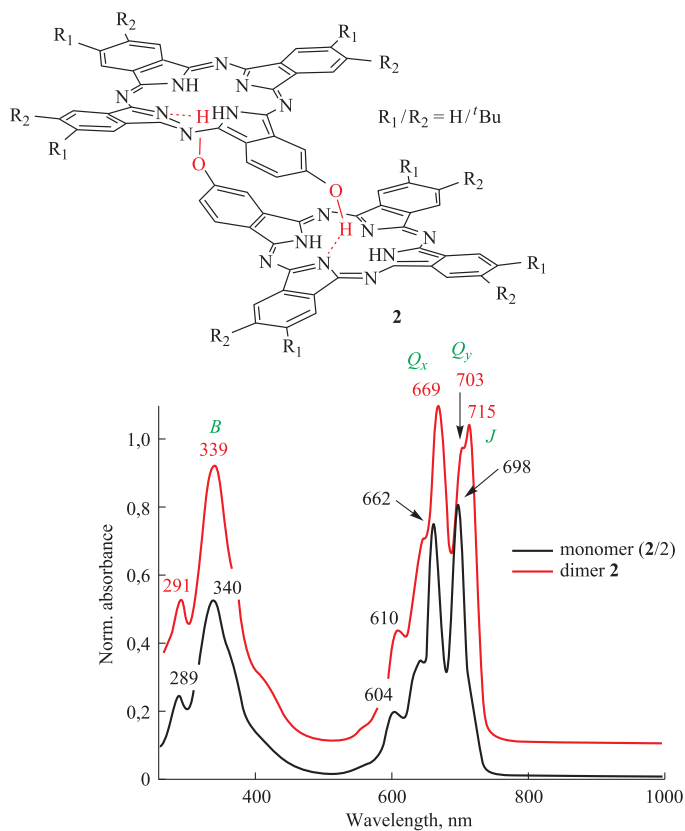
При помощи квантово-химического метода DFT (PBE/cc-pVDZ) были исследованы процессы вращения и смещения макроциклов в ходе формирования димеров *J*-типа [27].

Димеризация литиевых комплексов значительно выгоднее, по сравнению с аналогичными комплексами цинка. Энергия стабилизации в зависи-

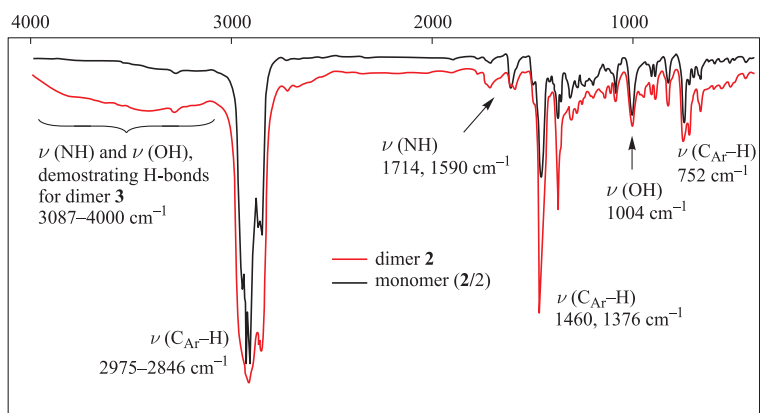
мости от типа промежуточно образующейся устойчивой димерной структуры варьируется от 175 до 215 ккал/моль, что в 40 раз выше, по сравнению с цинковыми комплексами. При этом наиболее стабильной формой является *J*-димер типа *head-to-tail* (рис. 9, положение на ППЭ отмечено красным цветом). В отсутствие ионов  $\text{Zn}^{2+}$ , когда в реакционной смеси присутствуют только ионизированные макроциклы (литиевые комплексы), барьер перехода димерной структуры с *син*-конфигурацией ОН-групп в структуру типа *head-to-tail* довольно высок, а кроме того, содержит седловую точку. Здесь процессы реорганизации макроциклов приостанавливаются. Однако, ввиду того, что глубина «седла» не превышает 5 ккал/моль, равновесие можно сместить вправо, например, нагреванием. Тем не менее, любое внешнее воздействие может привести и к обратному результату — смещению равновесия в сторону образования структуры *син*-типа с зеркальным расположением макроциклов. Добавление ацетата цинка существенно понижает энергию всех переходных состояний (рис. 9, б), однако на пути формирования структуры *J*-типа система должна преодолеть барьер в 12 ккал/моль. В конечном итоге получается димерный комплекс цинка, в котором макроциклы дополнительно стабилизированы координационными связями цинк—кислород, поэтому такой процесс является выгодным энергетически и наиболее вероятным с теоретической точки зрения. Однако, если система еще не находится в седловой точке, а соль цинка уже



**Рис. 9.** Вращение (*rotation*) и смещение (*offset*) макроциклов в ходе формирования димеров (DFT//PBE/cc-pVDZ): сечение ППЭ для Li (а) и Zn (б) комплексов



**Рис. 10.** Структурная формула и ЭСП (в ТГФ) безметалльного *J*-димера **2** в сравнении с соответствующим мономером



**Рис. 11.** ИК-спектры (таблетки КВг) *J*-димера **2** и соответствующего мономера. По оси абсцисс — волновое число ( $cm^{-1}$ ), по оси ординат — нормированное пропускание

добавлена, то с высокой вероятностью произойдет разрушение димерной структуры с образованием мономерных металлокомплексов. Этот вывод, к сожалению, находит подтверждение на практике — *не всегда* при металлизации 2-гидроксифталоцианинов в присутствии ионов  $\text{Li}^+$  димерные комплексы J-типа могут быть получены с высоким выходом. В качестве побочных продуктов *всегда* образуются мономерные металлокомплексы.

Реакция димеризации 2-гидроксифталоцианинов может протекать и в отсутствии солей металлов — только с участием основания метилата лития. В этом случае получаются безметалльные J-димеры [16] (рис. 10, первый пример). ЭСП безметалльного J-димера **2**, на первый взгляд, демонстрирует несущественное отличие от соответствующего мономерного лиганда. Однако при более тщательном анализе можно обратить внимание на уменьшение интенсивности полосы  $Q_y$ , по сравнению с мономером, и появление дополнительной полосы при 715 нм (рис. 10). При этом полосы  $Q_x$  и  $Q_y$  у димера смещены bathochromно на 5–7 нм, по сравнению с мономерным лигандом. Отсутствие в ЭСП фталоцианина **2** H-полосы, которая должна быть смещена гипсохромно по отношению к  $Q_x$  полосе и наблюдаться около 650 нм, по аналогии с димерными фталоцианинами *clamshell*-типа [29], позволяет отвергнуть структуру димера H-типа (с зеркальным расположением макроциклов и *син*-конфигурацией гидроксигрупп) и считать получившийся продукт димером именно J-типа.

Масс-спектр MALDI-TOF димерного лиганда **2** характеризуется наличием только пика молекулярного иона с  $m/z$  1395,82 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ). В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  сигналы ароматических протонов уширены и наблюдаются в области 7,4–9,5 м. д. Сигналы протонов OH-групп обнаружены в диапазоне 9,5–10,9 м. д. в виде уширенного синглета, что наводит на предположение о существовании в структуре димера **2** водородных связей, обеспечивающих ей дополнительную стабильность. Это предположение подтверждается ИК-спектром (рис. 11), в котором в области 4000–3000  $\text{см}^{-1}$  для J-димера **2** наблюдается широкое поглощение. Уширение сигналов в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  может быть также связано с относительным колебательным смещением макроциклов в области локального минимума на ППЭ скольжения макроциклов [26].

### 3.4. Модифицирование структуры димеров J-типа

Фталоцианиновые димеры J-типа имеют два сайта, по которым можно проводить модифицирование их структуры: внутренняя полость макроцикла (металлирование димерных лигандов или деметаллирование комплексов) и гидроксигруппы на периферии, которые могут вступать (причем, синхрон-

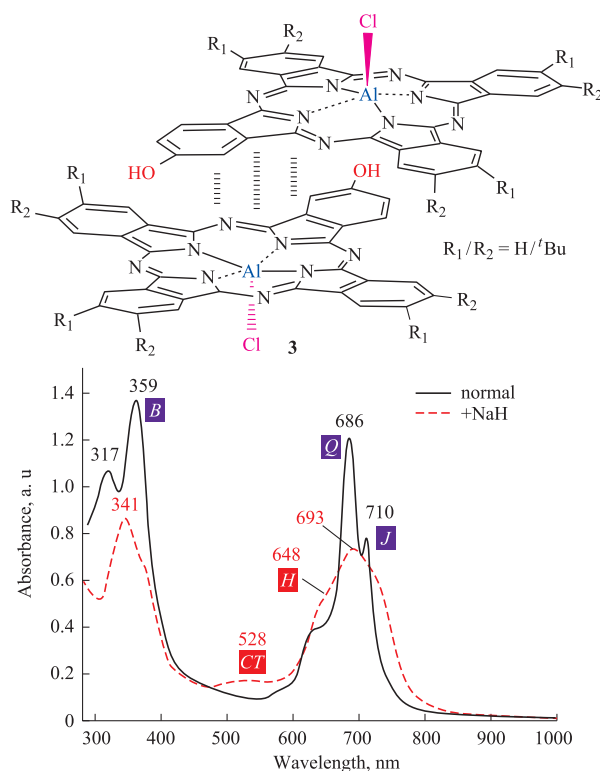


но) в нуклеофильные реакции. Любое из направлений модифицирования, прежде всего, приводит к изменению спектральных свойств *J*-димеров, что является важным индикатором при создании материалов с настраиваемыми нелинейно-оптическими характеристиками. При этом димерная структура сохраняется, что демонстрирует устойчивость фталоцианиновых димеров *J*-типа в самых разных процессах с участием реагентов с различной активностью и жесткостью. Какими бы ни были активными реагенты или среда, если они не приводят к деструкции обычного фталоцианина, то и на устойчивость димерной структуры они никак не повлияют. К настоящему времени не известно ни одного примера, когда бы димеры *J*-типа, структура которых построена из двух антипараллельно ориентированных кофациально расположенных моногидроксифталоцианиновых фрагментов, при каких-либо условиях диссоциировали на мономерные субъединицы.

### 3.4.1. Модифицирование по внутрициклическому сайту

Взаимодействие димерного лиганда **2** с ацетатами или ацетилацетонатами металлов приводит к соответствующим комплексам: **1a–e**. Выход целевых соединений **1a–e** при этом составляет более 95 % [14]. В качестве депротонирующих реагентов можно использовать алкоголяты щелочных металлов или аминоспирты, например *N*, *N*-диметиламиноэтанол (ДМАЭ), которые также служат и эффективной полярной средой для стабилизации анионов и темплатных переходных состояний. Варьирование соотношения лиганд : соль не может быть использовано для селективного внедрения только одного металла. Участие в реакции сразу нескольких ионов металлов приводит к низким значениям выхода конечных комплексов и трудно разделяемым смесям продуктов. Отдельный пример, который мы здесь рассмотрим, касается получения димерного фталоцианинового комплекса алюминия *J*-типа (рис. 12).

Особенность всех фталоцианиновых комплексов алюминия состоит в том, что у них в аксиальном положении находится заместитель — ион хлора [30], наподобие монопалубных комплексов редкоземельных элементов, имеющих в аксиальном положении ацетат или ацетилацетонат [31]. Эти аксиальные заместители очень подвижны, что ярко демонстрируют масс-спектрометрические исследования. Так, в масс-спектре MALDI-TOF *J*-димера **3**, полученного с матрицей  $\alpha$ -циано-4-гидроксикоричной кислоты ( $\alpha$ -cyano-4-hydroxycinnamic — HCCA), наблюдается молекулярный пик с  $m/z$  1633,72, который отвечает замещению одного из атомов хлора в молекуле на фрагмент матрицы —  $[M-H-2Cl+CCA]^+$ . Этот очень важный факт может в дальнейшем послужить развитию методов по направленно-



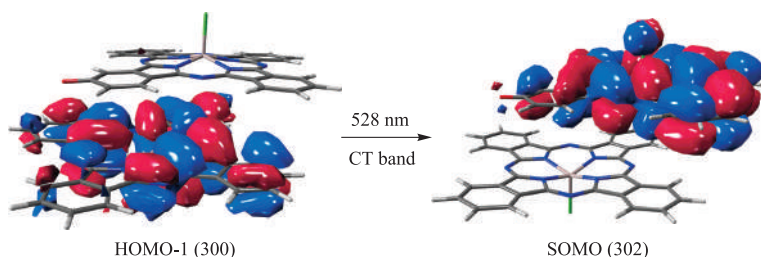
**Рис. 12.** Структура и ЭСП димерного фталоцианинового комплекса алюминия *J*-типа (ТГФ,  $C = 1,03 \cdot 10^{-5}$  М). Вертикальными пунктирными линиями показаны  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия макроциклов

му получению наноразмерных макроциклических комплексов на основе стабильных фталоцианиновых димеров *J*-типа.

С точки зрения спектроскопии поглощения димерный комплекс алюминия **3** ничем не отличается от своих аналогов **1a–f**, за тем лишь исключением, что все полосы поглощения смещены на 15–20 нм батохромно. Это происходит по причине того, что макроциклы в комплексе **3** имеют выпуклую форму из-за выхода иона алюминия из плоскости на 0,45 Å по данным DFT. Это примерно столько же, сколько и для магниевых комплексов **1b,f**, однако, в отличие от последних, у алюминиевого комплекса мы наблюдаем существенное увеличение угла скольжения макроциклов до 42° [16], что примерно на 10° больше, по сравнению даже с никелевым комплексом **1d** (35°). Причиной такого сильного смещения макроциклов является отсутствие координационных контактов Al–O или каких-либо еще, дополнительно влияющих на стабильность димерной структуры.

Интересный результат наблюдается при депротонировании димера **3**. На рис. 12 показано, как резко при этом изменяется ЭСП. Формально оба макроцикла приобретают отрицательный заряд и должны отталкиваться, приводя к деструкции димерной структуры. Однако на практике мы этого не наблюдаем. При возвращении протонов в молекулу (добавление 0,5 %-ного водного раствора  $\text{AcOH}$ ) исходные спектральные характеристики восстанавливаются. Расчеты DFT показывают, что димерная структура с ионизированными макроциклами стабильна только при условии сильного смещения макроциклов (существенного увеличения угла скольжения), в результате чего может происходить трансформация *J*-димера в димер *H*-типа. Однако этот процесс энергетически не выгоден. Высокая основность депротонированных димеров порождает их восстановительные свойства по отношению даже к катионам щелочных металлов.

На рис. 12 красной пунктирной линией показан ЭСП *J*-димера **3** после его обработки гидридом натрия в ТГФ. Появление слабо выраженной полосы при 528 нм (*CT*-полосы — *charge transfer*), отвечающей переносу заряда (между макроциклами и, возможно, между молекулами), а также уширение *Q*-полосы, включающей в себя соответствующие электронные переходы (рис. 13) и появление гипсохромного перехода около 650 нм, указывающей на процессы *H*-агрегации, либо *J*-  $\rightarrow$  *H*-трансформации ионизированных димерных молекул, явно подтверждают тот факт, что процессы депротонирования димеров *J*-типа могут осуществляться по анион-радикальному механизму.



**Рис. 13.** Внутримолекулярный перенос электронной плотности в ходе возбуждения молекулы димерного комплекса алюминия (модель на основе соединения **3**). Сила осцилляции  $f_{\text{osc}} = 0,002$  (HOMO-1  $\rightarrow$  SOMO, 36 %) по данным DFT//B3LYP/6-31G\*\*

После классического депротонирования один из электронов может временно мигрировать на *d*- орбиталь иона щелочного металла в случае использования соответствующих алколюлятов или гидридов в качестве оснований, либо сольватироваться средой, находясь в условно свободном

состоянии. Способность к обратимой ионизации димеров J-типа под действием сильных оснований будет рассмотрена далее в разделе 3.4.2.

Деметаллирование фталоцианиновых димеров J-типа также относится к модифицированию их структуры по внутрициклическому сайту. Это важное свойство данных макроциклических соединений, демонстрирующее способность сохранять строение в ходе столь существенных преобразований. Удаление металла-комплексобразователя приводит к смещению и изменению степени искажения макроциклов, а также к изменению характера внутрициклических контактов, но так или иначе *при деметаллировании димерных комплексов J-типа образуются димерные лиганды J-типа*. Этот результат следует из экспериментальных данных. Взаимодействие димерного комплекса магния **1b** с хлорной кислотой приводит к необратимым изменениям в спектральных свойствах. Масс-спектрометрия MALDI-TOF позволила установить, что при этом образуется димерный лиганд **2** в качестве основного продукта реакции. Поиск условий удаления металла позволил довести выход целевого соединения до 85 % [17]. Реакция протекает в относительно мягких условиях в течение непродолжительного времени — всего 15 мин. Механизм деметаллирования магния из структуры комплекса **1b** (по данным DFT) представлен на схеме 2.

Обнаружено, что реакция удаления магния из J-димера **1b** идет гладко только в полярной среде (метанол, ацетонитрил), при этом использование каталитических количеств  $\text{HClO}_4$  и минимальное время контакта реагента с веществом позволяет снизить количество побочных продуктов деструкции. Согласно DFT, первой стадией процесса является протонирование экзоциклического атома азота; сам же перхлорат анион, имея координационное сродство к магнию, атакует макроцикл аксиально и тут же дает ионную связь. При этом димерная структура остается стабильной: макроциклы слегка разворачиваются, и наблюдается формирование водородной связи между кислородом гидроксигруппы верхнего макроцикла и изоиндольным атомом азота нижнего макроцикла. Такая стабилизация, согласно расчетам NBO (*Natural Bond Orbitals*), оценивается в 11 ккал/моль, как и в конечной структуре димерного лиганда **2**. Исчезновение связи  $\text{Mg-N}$  порождает появление отрицательного заряда на изоиндольном атоме азота и перенос протона к нему. Последующая атака иона  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)^+$  второй молекулой  $\text{HClO}_4$  приводит к вытеснению атома металла из внутренней полости макроцикла. Процесс деметаллирования завершается после тотального гидролиза, приводящего к гидратированному неорганическому продукту  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ClO}_4)_2$ , который в полярной среде диссоциирует, и  $\text{ClO}_4^-$  анион участвует в последующих реакционных циклах. По этой причине для удаления магния достаточно каталитических количеств реагента, как было отмечено выше. Деметаллирование может происходить

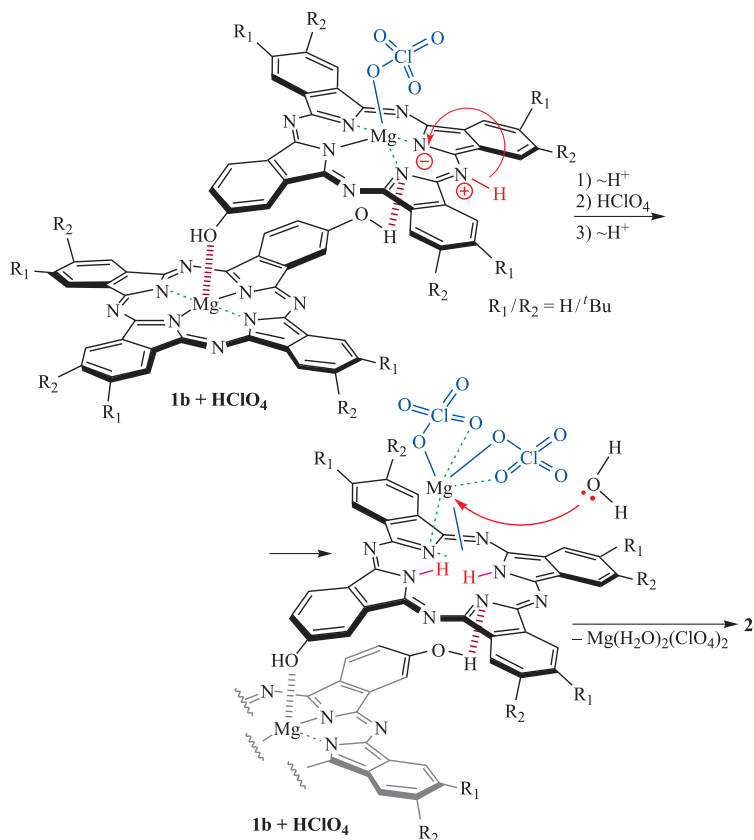


Схема 2

синхронно с участием обоих макроциклов одновременно. Экспериментально нам пока не удалось выделить продукт полупревращения.

Аналогичным образом металл может быть удален из цинкового *J*-димера **1a**. Для этого необходимо использовать гидрохлорид пиридина. Растворитель должен быть полярным, а реакцию следует проводить при нагревании. Изучение механизма данной реакции методом DFT показало, что на первой стадии происходит протонирование экзоциклического атома азота, при этом пиридин атакует макроциклы аксиально, приводя к вытеснению цинка из плоскости. Связи с внутрициклическими атомами азота ослабевают, а после атаки цинка хлорид анионом происходит перенос протона аналогично тому, как изображено на схеме 2.

Процесс демеаллирования завершается формированием цинковой соли, сольватированной двумя молекулами пиридина —  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{Py}$ . Очевидно, что при длительном кипячении реакционной смеси будет происходить обратный процесс металлизации, так как пиридин является основанием

и способен к депротонированию внутренней полости макроциклов. Когда температура кипения растворителя превышает 100 °С, пиридин удаляется из реакционной смеси, и обратный процесс металлизации уже становится невозможным. Обнаружено, что избыток пиридиниевой соли понижает выход димерного лиганда **2**, вызывая деструкцию фталоцианиновых соединений. Рассмотренные пути удаления металлов из димерных фталоцианиновых комплексов могут быть успешно реализованы и на мономерах, демонстрируя универсальность для широкого круга фталоцианиновых производных с различной периферией.

### 3.4.2. Периферическое модифицирование

Депротонирование *J*-димеров по периферическим гидроксигруппам, как отмечено выше, приводит к существенным изменениям их электронной структуры. Такие ионизированные формы можно считать относительно стабильными в твердом состоянии и в апротонной среде, что позволит в дальнейшем изучить их способность к межмолекулярному переносу заряда при возбуждении, в частности, в фотовольтаических экспериментах. Добавление в среду электрофильных соединений мгновенно восстанавливает электронное строение *J*-димеров и дает в результате продукты нуклеофильного замещения. На примере магниевого комплекса **1f** нами показана принципиальная возможность периферического функционализирования димеров *J*-типа (схема 3), а для исчерпывающего доказательства был использован фосфорсодержащий реагент — 2-(диэтоксифосфорил)-4-метилпента-2,3-диенил метансульфонат [32]. В ходе нуклеофильного замещения происходит аллен-диеновая перегруппировка с элиминированием частицы  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ .

Выход целевого соединения **4** составил 58 %, при этом разрушение димерной молекулы не наблюдалось, а побочные реакции были связаны, главным образом, с процессами полимеризации в сильноосновной среде с участием диеновых фрагментов на периферии [33].

Одной из особенностей структуры *J*-димера **4** является практически полная фрагментация молекулярного иона в отсутствие матриц (MALDI-TOF/TOF). Об этом свидетельствует наличие высокоинтенсивных пиков в масс-спектре с  $m/z$  1994,3155 ( $[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{P}]^+$ ) и 1761,0732 ( $[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{P}-\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{P}]^+$ ). Бутильные заместители при этом фрагментации не подвергаются. В условиях мягкой ионизации (матрица DHB) наблюдается единственный пик иона с  $m/z$  2212,3967 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ), соответствующий протонированному молекулярному иону (рис. 14). Данный результат подтверждает стабильность *J*-димера **4**, несмотря на наличие функциональных заместителей на периферии. Характеристической

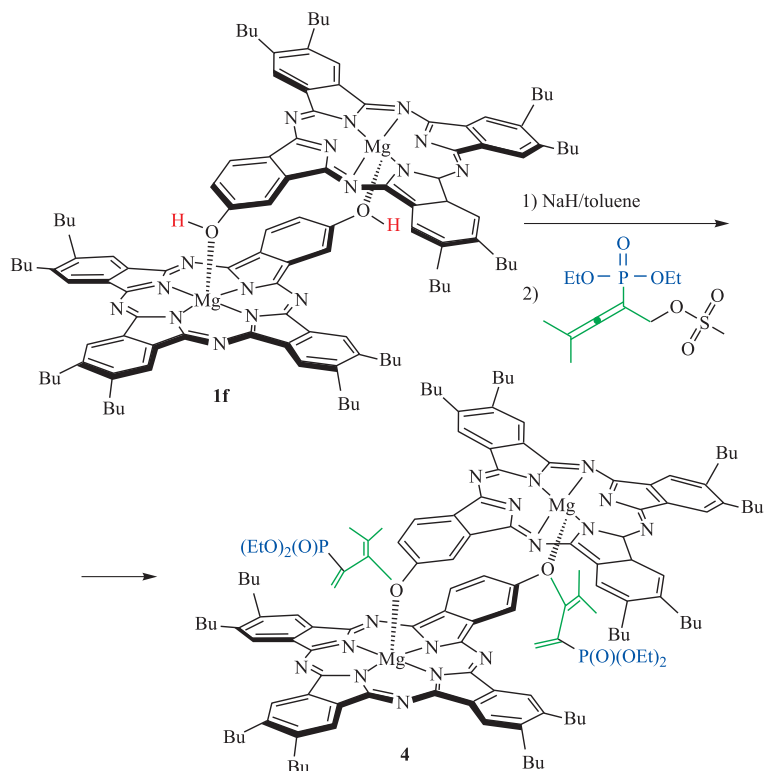


Схема 3

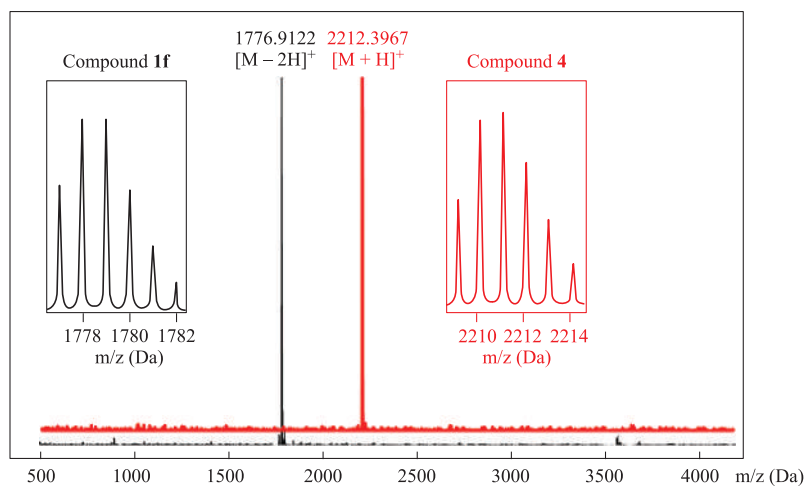
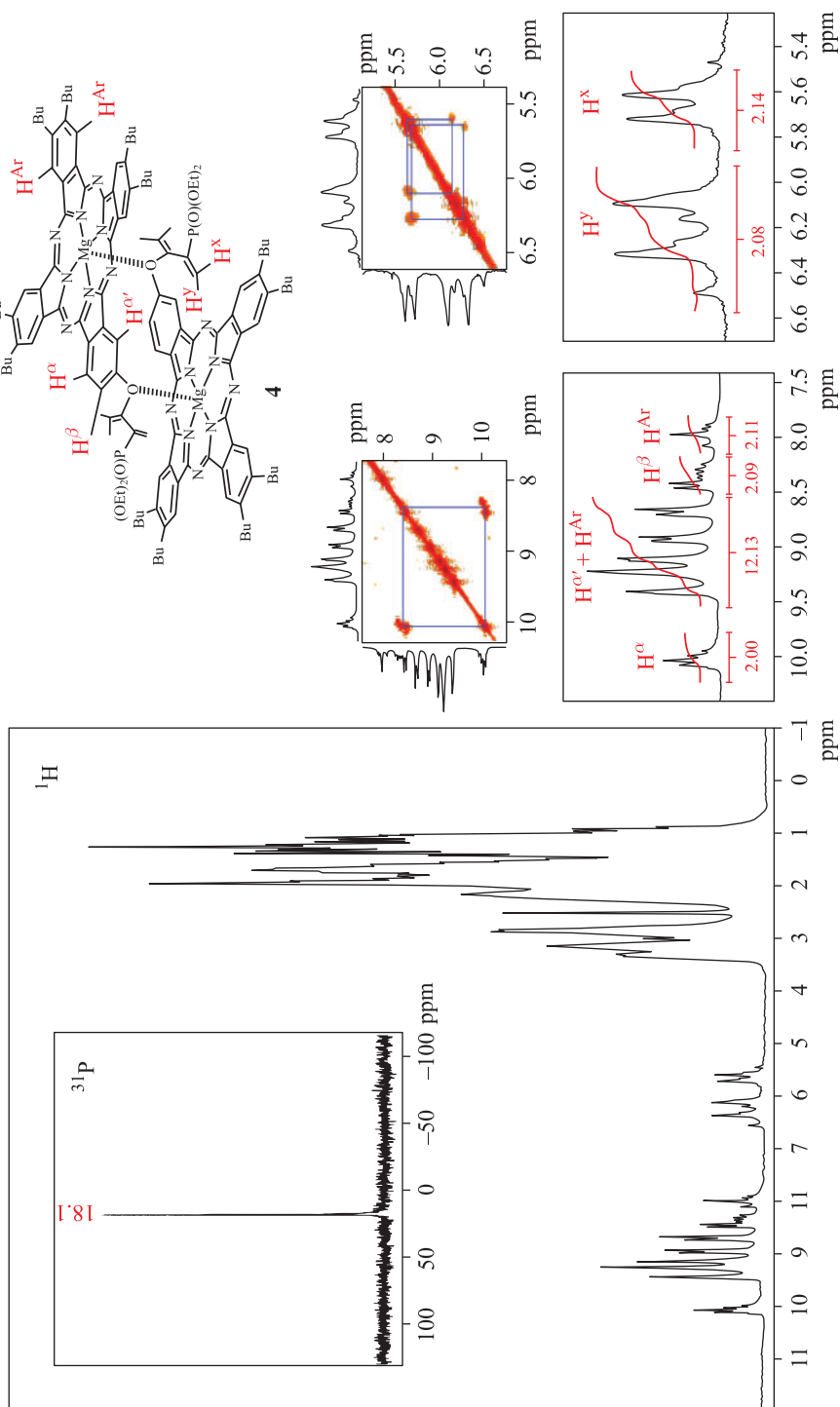


Рис. 14. Масс-спектры MALDI-TOF/TOF исходного *J*-димера **1f** и продукта **4** периферической функционализации

Рис. 15. Спектры ЯМР  $^1H$  и  $^{31}P$  J-димера **4** ( $CCl_4$  + 5 %  $DMSO-d_6$ )

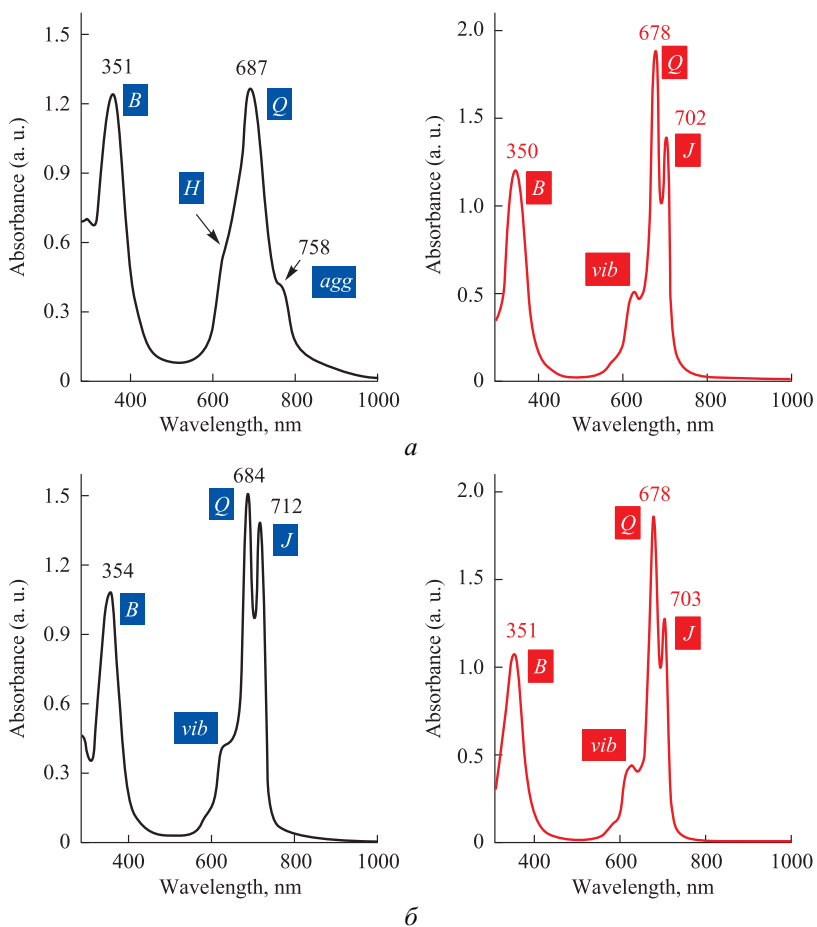


особенностью 1,3-алкадиен-2-фосфонатов является присутствие в  $^1\text{H}$  ЯМР-спектре группы сигналов, состоящей из двух дублетов в диапазоне 5–7 м. д. [34]. В нашем случае дублеты при 5,62 м. д. (*цис* $^3J_{\text{P-H}} = 21,4$  Гц) и 6,16 м. д. (*транс* $^3J_{\text{P-H}} = 44,8$  Гц) отвечают спин-спиновому взаимодействию ядер фосфора и протонов  $=\text{CH}_2$  фрагмента, что достоверно подтверждает присутствие в структуре комплекса **4** (диэтоксифосфорил)-алка-1,3-диенильных функциональных групп (рис. 15).

Известно, что для 1,3-алкадиен-2-фосфонатов характерна преимущественно трансoidная конфигурация [34] и это отлично согласуется с нашими результатами теоретического моделирования.

Исследование ППЭ кручения диенового фрагмента продемонстрировало наличие энергетического барьера 5,9 ккал/моль на пути взаимной трансформации *Z*- и *E*-изомеров в составе функциональных заместителей *J*-димера **4**. При этом наиболее вероятным оказывается формирование именно трансoidного изомера ( $\Delta E_{\text{total}} = -3,57$  ккал/моль). Следует также отметить наличие существенных стерических препятствий, создаваемых фталоцианиновыми макроциклами. Это делает невозможным свободное вращение вокруг C–C связи в диеновых фрагментах в виду жесткости димерной структуры. По этой причине в процессе нуклеофильной реакции нельзя исключать формирование заторможенных ротамеров, отличающихся друг от друга пространственной ориентацией функциональных заместителей и, возможно, некоторым относительным смещением фталоцианиновых макроциклов в *J*-димере **4**. Это подтверждается наличием в  $^1\text{H}$  ЯМР-спектре нескольких сигналов в области 9,7–10,3 и 8,2–8,5 м. д. (дублеты  $\text{H}^\alpha$  и  $\text{H}^\beta$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,9\text{--}8,2$  Гц), а также искажением формы сигналов  $=\text{CH}_2$  фрагмента. Данные изомеры нам не удалось разделить даже при помощи высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), однако их соотношение не должно вносить существенный вклад в изменение спектральных и оптических свойств целевого димерного комплекса **4**.

Периферическая функционализация *J*-димеров приводит к увеличению угла скольжения макроциклов. Так, в случае *J*-димера **4** угол скольжения составил  $30,1^\circ$  против  $20,4^\circ$  в исходном комплексе **1f** (табл. 3). Это неминуемо отражается на спектральных, агрегационных и нелинейно-оптических свойствах, которые будут рассмотрены далее. Остановимся лишь на особенностях характера ЭСП *J*-димеров **1f** и **4** в растворителях различной природы (рис. 16). Так, в толуоле исходный комплекс **1f** демонстрирует сильную агрегацию, что выражается в уширении *Q*-полосы и появлении агрегационного сателлита при 758 нм. Агрегация, по видимому, происходит по *H*-типу, а из-за уширения и батохромного смещения *Q*-полосы, *J*-полоса визуальнo исчезает. Напротив, для продукта замещения **4** характерен традиционный ЭСП, который мало отличается по положению полос поглощения



**Рис. 16.** ЭСП димерных комплексов **1f** (черный цвет) и **4** (красный цвет) в толуоле (а) и ТГФ (б).  $C \approx 5 \cdot 10^{-5}$  М: полосы поглощения — B- (или Core), Q-, H-, J-, vib — колебательный спутник, agg — агрегационный спутник

от исходного комплекса **1f**. Такой результат явно свидетельствует в пользу положительного влияния периферической функционализации J-димеров на спектральные свойства, так как неконтролируемая (хаотическая) агрегация ухудшает большинство важных в практическом отношении характеристик макроциклических красителей.

Наличие в структуре J-димеров двух сайтов, по которым можно осуществлять химическое модифицирование, может привести к широкому разнообразию полимакроциклических производных, включая функционализированные наноматериалы, с заданными оптическими и агрегационными характеристиками.

### 3.5. Физико-химические свойства фталоцианиновых димеров *J*-типа

Настоящий раздел посвящен исследованию физико-химических свойств фталоцианиновых *J*-димеров. Будут рассмотрены вопросы стабильности этих структур, управления их спектральными и агрегационными характеристиками. Фталоцианиновые димеры *J*-типа являются новыми объектами в химии макроциклических соединений и их всестороннее исследование поспособствует поиску перспективных областей применения.

#### 3.5.1. Термическая стабильность

Молекулы *J*-димеров **1–4** являются невероятно устойчивыми, в отличие от аналогов, которые были зафиксированы ранее лишь в растворах спектральными методами [10–13]. К настоящему времени нам не удалось найти какие-либо условия, приводящие к разрушению *J*-димеров **1–4** до мономеров. Моделирование гипотетического процесса удаления макроциклов на бесконечность методом DFT путем сканирования ППЭ вдоль увеличения расстояния между атомами цинка в структуре комплекса **1a** с шагом 0,1 Å показало довольно значительный энергетический барьер (> 100 ккал/моль), преодоление которого возможно только при полном искажении и разрушении макроциклов. Отсюда следует, что деструкция *J*-димеров до мономеров может происходить только путем смещения макроциклов относительно друг друга, так как при этом требуется затратить гораздо меньше энергии, как обсуждалось ранее (см. раздел 3.2). На основании наших первых данных по термоанализу для димерного комплекса цинка **1a** [15] мы можем предположить, что первоначально деструкции подвергается периферия — алкильные заместители и бензольные кольца внешнего контура (схема 4). Фрагменты, содержащие гидроксигруппу, при этом остаются нетронутыми, но после их удаления сама димерная структура перестает существовать как таковая. Сравнение результатов дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с соответствующими мономерами позволяет заключить, что на этом этапе «раздимеризованные» димеры ведут себя аналогично своим мономерным аналогам [15–17, 33].

Пределы устойчивости *J*-димеров **1–4** и стабильности макроциклической системы достигают 420 и 620 °С соответственно (рис. 17). Для *J*-димеров меди **1c**, никеля **1d** и алюминия **3** определены самые низкие показатели. Это связано с тем, что у этих комплексов отсутствует дополнительный фактор стабилизации структуры — координационные связи между атомами кислорода гидроксигрупп и ионами центральных металлов-комплексобразователей, в отличие от аналогичных комплексов с магнием, цинком и кобальтом.

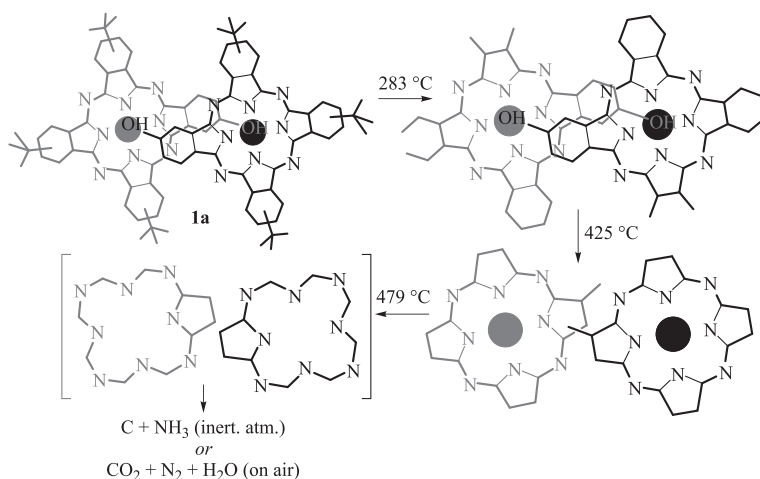
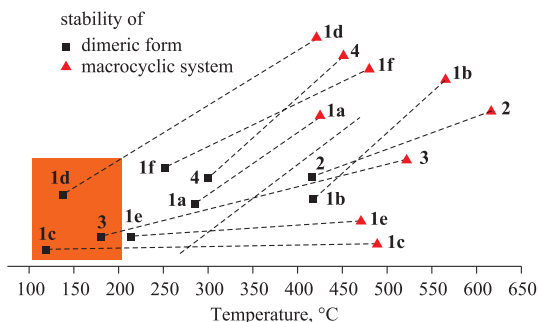


Схема 4

**Рис. 17.** Термическая стабильность димеров *J*-типа 1–4 по данным ДСК. Оранжевым квадратом отмечены наименее стабильные *J*-димеры



В противоположность металлокомплексам, безметалльный *J*-димер **2** демонстрирует некоторые отличия. Так, стадиям полной деструкции сначала предшествуют процессы реорганизации макроциклов, в ходе которых исчезают внутримолекулярные контакты. Затем происходит постепенное элиминирование периферических *трет*-бутильных заместителей и ароматического окружения, начиная с воздействия 200 °С, которое сопровождается интенсивным окислением.

Об этом свидетельствуют данные масс-спектрометрического анализа газообразных продуктов: выброс частиц с  $m/z$  15 ( $\text{CH}_3$  и  $\text{NH}$ ), 18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 28 ( $\text{N}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{CO}$ ) и 44 ( $\text{CO}_2$ ). При этом полное сгорание безметалльного димера **2** смещено в область высоких температур на 50 °С, по сравнению с димерным комплексом магния **1b** [17].

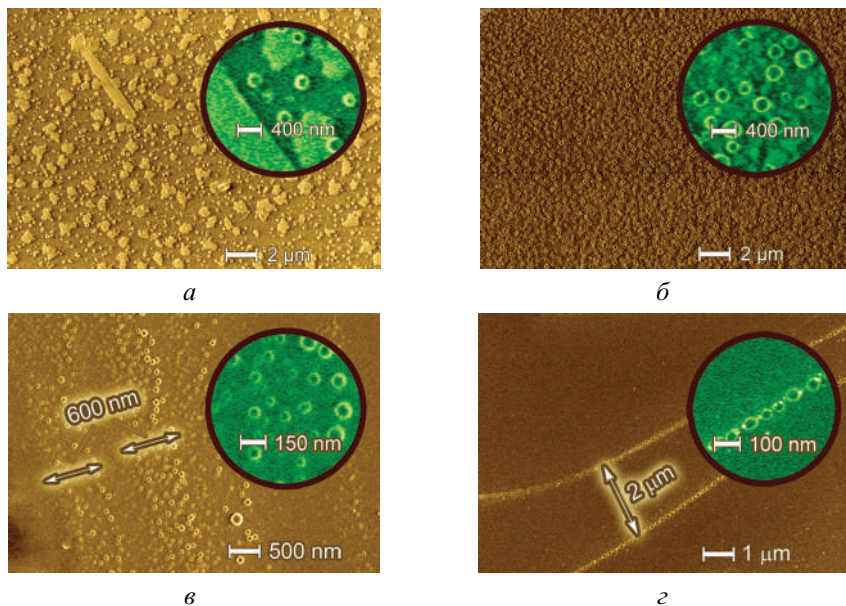
Детальный анализ кривых ионных токов и сравнение таковых для соответствующих мономеров позволили нам заключить, что: 1) у димерных металлокомплексов **1a,b,e,f** и **4** имеют место дополнительные контакты, скрепляющие макроциклы, и с высокой вероятностью этими контактами

могут оказаться координационные связи металл–кислород; 2) в безметалльном димере **2** присутствуют внутримолекулярные водородные связи, участвующие в стабилизации молекулы. Этот факт подтвержден ИК- спектром (см. рис. 11).

Высокая термическая стабильность органических красителей — важный факт, который является неотъемлемой частью при рассмотрении вопроса о выборе подходящих рабочих компонентов для оптических ограничителей (см. раздел 3.6).

### 3.5.2. Наноагрегация

Термин *наноагрегация* введен нами для органических макроциклических красителей, которые в твердой фазе способны образовывать агрегаты правильной формы, не превышающие 300 нм, — преимущественно кольца, имеющие плотную упаковку и узкое распределение по размерам. Эти объекты в пространстве могут располагаться как хаотически, так и формировать 3D ансамбли в виде четко различимых зон или цепочек (рис. 18).



**Рис. 18.** Микрофотографии FE-SEM *J*-димеров **1f** (а), **4** (б), **1b** (в) и **2** (г)

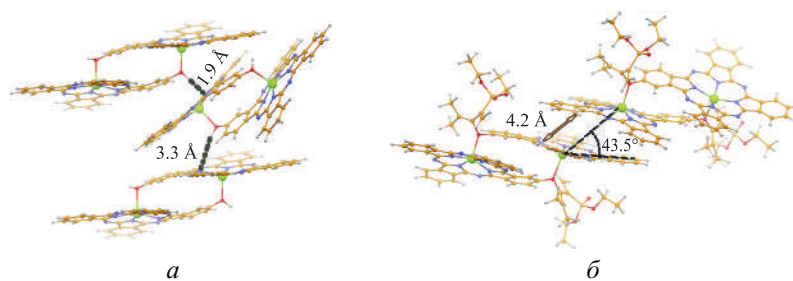
Этим наноагрегация отличается от традиционной агрегации макроциклов, когда имеет место спонтанная ассоциация, приводящая на макроскопическом уровне к крупным агрегатам неправильной формы с широким разбросом по размерам, достигающим в условном диаметре нескольких микрометров. Для изучения наноагрегации целесообразно применять ска-

нирующую электронную микроскопию с полевой эмиссией (*field emission scanning electron microscopy* — FE-SEM).

Агрегация фталоцианинов и их аналогов — явление давно известное, но до конца не изученное. Причиной его возникновения являются силы межмолекулярных контактов макроциклов, сравнимые по величине с вандер-ваальсовыми взаимодействиями, водородными связями и отчасти с координационными связями в органических комплексах. В большинстве случаев ассоциация макроциклов происходит хаотично, как в растворах, так и при формировании пленок, напылении на стекла и т. д. Следствием этого является ухудшение ожидаемых на практике оптических и электронно-транспортных характеристик. По этой причине упорядоченная агрегация является способом сохранения (и даже усиления) спектральных, оптических и электрических свойств органических красителей. Разными исследователями было приложено множество усилий к изучению термодинамики формирования упорядоченных монослоев, в том числе агрегатов *J*-типа [1].

Рассматриваемые нами стабильные димеры *J*-типа, как и мономерные аналоги, склонны к межмолекулярной агрегации в неполярных растворителях. На рис. 16, *a* представлен ЭСП димерного комплекса магния **1f** в толуоле. Его отличительной особенностью является появление *H*-полосы около 650 нм. В то же время в полярных координирующих растворителях (ТГФ, диоксан) наблюдаются узкие четко различимые полосы. Способность димеров *J*-типа самоассоциировать в неполярных растворителях (CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub>) по *H*-типу отмечена нами в работе [35] при изучении нелинейного поглощения, вызванного увеличением концентрации растворов. При помощи квантово-химических расчетов (DFT//PBE/cc-pVDZ) нами предложена схема ассоциации молекул *J*-димеров. В результате оптимизации тримера, состоящего из молекул димерного магниевого комплекса, обнаружены водородные связи, скрепляющие между собой димерные молекулы, расположенные в форме кирпичной кладки.

Эти водородные связи имеют различную длину (рис. 19, *a*), на основании чего можно заключить, что формирование тетрамера из двух *J*-димерных субъединиц является более выгодным процессом, чем присоединение к этому тетрамеру очередной димерной молекулы. Напомним, что в масс-спектрах MALDI-TOF в отсутствии матриц наблюдаются побочные пики таких тетрамеров. Тетрамеры также являются основными продуктами олигомерных смесей, получаемых побочно при синтезе *J*-димеров согласно схеме 1. Введение периферических функциональных заместителей (соединение **4**) вызывает дезагрегирующий эффект, что следует из ЭСП (рис. 16) и данных FE-SEM (рис. 18, *б*). При этом механизм агрегации по типу «кирпичной кладки» становится малореализуемым. Молекулы *J*-димера с высокой вероятностью должны выстраиваться в агрегаты *J*-типа (рис. 19, *б*).



**Рис. 19.** Оптимизированные структуры (DFT//PBE/сс-pVDZ) тримера (*a*) и димера (*б*), построенные из молекул *J*-димеров (модели на основе соединений **1b,f** и **4**), демонстрирующие процесс ассоциации: *a* — димерные молекулы скрепляются посредством межмолекулярных водородных связей с образованием «кирпичной кладки»; *б* — молекулы *J*-димеров выстраиваются в агрегаты *J*-типа

Геометрические искажения в виде отклонения от строгой планарности в димерных субъединицах при формировании ассоциатов высокого порядка на макроскопическом уровне будут приводить к спиральям, упакованным в концентрические окружности, как мы и наблюдаем на практике (рис. 18). В свою очередь зигзагообразные ансамбли по типу «кирпичной кладки» должны давать плотные наноагрегаты, имеющие геометрическую форму близкую к кубу или параллелепипеду. Для *J*-димеров со свободной гидроксигруппой и малым объемом периферических заместителей (бутильные группы в **1f**) возможны оба агрегационных механизма, что следует из рис. 18 *a*, в то время как для прочих *J*-димеров реализуется только второй механизм.

Агрегация макроциклических объектов является одной из причин отклонения от закона Бера, связывающего концентрацию красителя  $C$  с оптической плотностью  $D$  на аналитической длине волны через коэффициент экстинкции  $\varepsilon$ :

$$D = \varepsilon Cl, \quad (3.1)$$

где  $l$  — длина оптического пути.

Для разбавленных растворов, когда силы межмолекулярных взаимодействий меньше сил контакта с растворителем, соблюдается линейная взаимосвязь величин  $D$  и  $C$ . Графическим методом по тангенсу угла наклона определяют молярный коэффициент экстинкции  $\varepsilon$ , служащий спектральной характеристикой красителя для данного растворителя. По величине  $\varepsilon$  можно определять концентрацию неизвестного компонента в смесях благодаря закону аддитивности:

$$D^\lambda = l \sum_i^N \varepsilon_i^\lambda C_i, \quad (3.2)$$

где  $\lambda$  обозначает аналитическую длину волны, на которой проводятся измерения и для нее известны молярные коэффициенты экстинкции  $\varepsilon_i$  каждого из  $N$  компонентов смеси. Так как все длины волн, на которых наблюдается поглощение, связаны между собой непрерывной функцией (т. е. спектром поглощения), то на практике удобно использовать сразу несколько аналитических длин волн. Это упрощает задачу поиска неизвестных величин  $C_i$  с использованием системы уравнений, решаемых методом Крамера, как правило, численно. Молекулярную спектроскопию поглощения используют не только в аналитических целях, но и для изучения различных физико-химических процессов, включая механизмы реакций, комплексообразование и агрегацию [36–40]. При этом полагают, что  $\varepsilon$  — постоянная величина, зависящая только от свойств абсорбера и оптической среды [41]. Однако это справедливо для случая сильного разбавления аналита, когда изменение коэффициента преломления среды при прохождении светового луча ничтожно мало [42], отсутствуют межмолекулярные процессы, исключены сторонние химические реакции, а вклад приборной погрешности стремится к нулю [43, 44]. Нарушение линейного закона Бера может происходить в любом диапазоне концентраций абсорбера. В большинстве случаев определить предельную концентрацию  $C_{\nabla}$ , до которой можно применять закон Бера (уравнение (3.1)), визуально невозможно. Поэтому нами разработана точная математическая модель [35], в основу которой положена аппроксимация абсорбционной кривой  $k(C) = D/C$  кусочно-непрерывной линейно-параболической функцией, имеющей разрыв первого рода в точке  $C_{\nabla}$ :

$$k(C) = (\varepsilon - \xi \cdot (C - C_{\nabla}) \cdot \mathbf{H}[C - C_{\nabla}]) \cdot C. \quad (3.3)$$

Для аппроксимации экспериментальных данных необходимо знать положение этого разрыва, однако именно его нам и надо найти. Поэтому требуется еще две функции — первая и вторая производная  $k(C)$ :

$$k'(C) = \varepsilon - \xi \cdot \mathbf{H}[C - C_{\nabla}] \cdot (2C - C_{\nabla}) \quad (3.4)$$

$$k''(C) = -\xi(2\mathbf{H}[C - C_{\nabla}] + \mathbf{D}[C - C_{\nabla}] \cdot C). \quad (3.5)$$

Здесь  $\varepsilon$ ,  $\xi$  — линейный и нелинейный коэффициенты экстинкции соответственно;  $C_{\nabla}$  — пороговая концентрация, после которой нарушается закон Бера;  $\mathbf{H}$  — функция Хевисайда, которая отвечает за разрыв первого рода и принимает только два значения — ноль ( $C < C_{\nabla}$ ) и единица ( $C \geq C_{\nabla}$ );  $\mathbf{D}$  — функция Дирака, получившаяся при дифференцировании функции Хевисайда. Аппроксимация осуществляется методом подбора параметров, являющихся общими для функций (3.3)–(3.5). Бесконечный итерационный цикл прерывается, когда  $R^2$  фактор для каждой функции превышает значение 0,9. Система из трех уравнений (3.3)–(3.5) имеет множество решений, которое нужно ограничивать путем увеличения  $R^2$  фактора,



Таблица 4

Абсорбционные и агрегационные характеристики *J*-димеров **1a–e** и **2** в ТГФ

<i>J</i> -димер	Молярная экстинкция		Пороговая концентрация, $C_{\nabla}$ , М, $\times 10^{-5}$	Порядок агрегации, $n^*$	Размер агрегатов, нм**
	Линейная, $\varepsilon$ , М $^{-1}$ см $^{-1}$ , $\times 10^5$	Нелинейная, $\xi$ , М $^{-2}$ · см $^{-1}$ , $\times 10^8$			
<b>1a</b>	1,51	1,38	3,42	3,05	123,9
<b>1b</b>	1,54	1,28	3,67	2,97	104,9
<b>1c</b>	1,44	1,23	3,69	3,01	116,4
<b>1d</b>	1,49	1,35	3,34	3,09	131,3
<b>1e</b>	1,26	0,66	5,13	2,79	70,3
<b>2</b>	1,13	0,29	7,71	2,6	52,8

\* Вычислен с помощью модифицированного подхода Матаги [14, 46] в точке  $C_{\nabla}$ ;

\*\* На основе анализа микрофотографий AFM [14]

либо использованием дополнительных граничных условий — контроллеров относительной точности приближения текущих решений системы уравнений (3.3)–(3.5)  $C_i$  и  $\varepsilon_i$  к их истинным значениям (в математическом смысле) [45]. К настоящему моменту разработанный нами метод является единственным высокоточным подходом вычисления предельной концентрации  $C_{\nabla}$ , до которой можно применять закон Бера в его линейной форме. В табл. 4 представлены линейные и нелинейные спектральные и агрегационные характеристики *трет*-бутилзамещенных *J*-димеров **1a–e** и **3**, между которыми нам удалось установить функциональные взаимосвязи [14].

Так, отклонение от закона Бера связано именно с процессами агрегации в наших системах. С уменьшением агрегации  $C_{\nabla}$  устремляется к более концентрированным растворам. С одной стороны, это приводит к спрямлению кривой поглощения  $k(C)$  и более широкому диапазону подчинения закону Бера, а с другой стороны, из-за уменьшения наклона линейного участка функции поглощения  $k(C)$  экстинкция растворов монотонно ослабевает. Отсюда следует, что чем выше значения  $\varepsilon$  и  $\xi$ , тем уже область подчинения закону Бера.

Силы межмолекулярных взаимодействий во фталоцианинах в основном определяются особенностями их строения. Таким образом, в отличие от мономерных аналогов, фталоцианиновые *J*-димеры, как отмечено выше, образуют наноагрегаты кольцевой формы в твердом состоянии [33, 47], что объясняется искажением, смещением и наклоном макроциклов. Это предотвращает типичный  $\pi$ – $\pi$ -стекинг с образованием агрегатов неправильной формы. Корреляция пороговой концентрации  $C_{\nabla}$  со структурными параметрами *J*-димеров свидетельствует о ее вкладе в образование нано-

агрегатов. Установлено, что *увеличение угла скольжения и уменьшение угла наклона макроциклов в димерных молекулах приводит к подавлению агрегации*. Отклонение от закона Бера — это только начало агрегации, но агрегационные процессы не являются мгновенными и развиваются постепенно в определенном диапазоне концентраций. Поэтому важно также принимать во внимание параметр, указывающий на завершение процессов агрегации — порог агрегации, который для *J*-димеров **1a–e** и **2** можно наблюдать около  $4,5 \cdot 10^{-5}$  М. При этом, как следует из табл. 4, в основном образуются тримеры из димерных молекул. По всей видимости, более высокая степень самоассоциации будет нарушать свойства истинных растворов, вызывая рассеяние света на крупных сольватированных частицах (наноагрегация в растворах). В этом случае отклонение от закона Бера будет уже иметь комплексную природу и выражаться более сложными уравнениями.

Управление агрегацией фталоцианинов чрезвычайно важно с точки зрения сохранения их молекулярных свойств при разработке материалов с заданными линейными и нелинейными характеристиками. Это управление основано, главным образом, на понимании взаимосвязи между требуемыми характеристиками и структурными элементами макроциклических молекул.

### 3.5.3. Флуоресцентные характеристики

Флуоресценция — это разновидность люминесценции; разрешенный по спине излучательный переход между двумя состояниями одинаковой мультиплетности: с более высокого на основное. В настоящем разделе мы будем рассматривать только синглет-синглетную релаксацию, сопровождающуюся появлением отклика в спектрах эмиссии для *J*-димеров **1–4**.

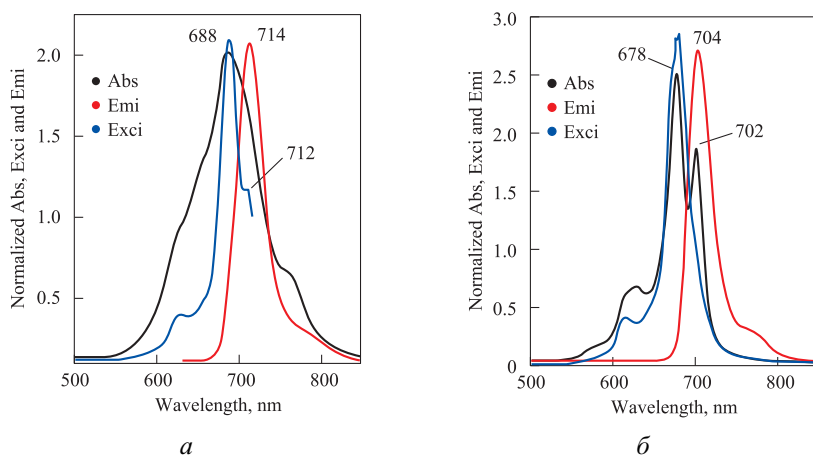
При поглощении излучения молекула переходит в возбужденное состояние. Облучение вещества малоинтенсивными источниками света (дейтериевая, водородная лампы), которые применяются в спектрофотометрах, не приводит к изменениям их электронной структуры, и после выключения источника света молекулы начинают испускать световые волны, регистрируемые фотодетектором.

Совсем иначе обстоит дело с мощными источниками света — ксеноновыми лампами и лазерами, которые способны насыщать молекулу энергией. После выключения такого источника, поглощенная энергия лишь частично испускается в виде излучения (люминесценция). Большая ее часть задерживается молекулой: перераспределяется внутри электронного контура, вызывая изменения в электронной структуре и даже затрагивая геометрию. После полной релаксации системы эта избыточная энергия превращается в тепло и рассеивается. Отсюда следует, что полоса испускания должна находиться в длинноволновой области по отношению к основной полосе поглощения, отвечающей переходу молекулы в первое возбужденное

состояние:  $S_0 \rightarrow S_1$ . Это смещение носит название *Стоксова* сдвига, а изменение световой энергии в ходе процессов возбуждения/релаксации характеризуется *квантовым выходом эмиссии* (для флуоресценции — квантовым выходом флуоресценции  $\Phi_F$ ). Упомянутые характеристики мы будем использовать при обсуждении флуоресцентных свойств димерных фталоцианинов *J*-типа **1–4**.

Флуоресцентная спектроскопия является мощным инструментом для изучения электронных процессов во фталоцианинах и родственных соединениях. На основе флуоресцентных исследований также могут быть изучены агрегационные процессы, которые определяются особенностями структуры макроциклических соединений и на которые оказывает влияние, в том числе, и природа растворителя [48]. На рис. 20 показано, что в случае сильной агрегации (толуол) спектры возбуждения и поглощения имеют существенные различия.

В большинстве случаев спектры возбуждения имеют визуальное сходство со спектрами поглощения; оба спектра являются зеркальными отражениями спектров флуоресценции [8]. Фактически, агрегация приводит к тушению флуоресценции, и на практике, в связи с этим, мы наблюдаем также и уменьшение  $\Phi_F$  в несколько раз (табл. 5). Введение в димерную структуру объемных заместителей (*J*-димер **4**) приводит к упорядочению димерных молекул при их ассоциации, что делает спектры возбуждения и поглощения почти эквивалентными [33]. Такое упорядочение, согласно результатам моделирования, может быть связано с образованием *J*-агрегатов из *J*-димерных молекул (рис. 20, б). В ТГФ, наоборот, наблюдается



**Рис. 20.** Спектры поглощения, возбуждения и эмиссии *J*-димера **1f** в толуоле (а) и THF (б). Обозначения для спектров: *Abs* — поглощение, *Emi* — эмиссия (длина волны возбуждения 600 нм), *Exci* — возбуждение (длина волны эмиссии 720 нм)

дезагрегация, которая может быть объяснена аксиальной координацией молекул растворителя по ионам комплексообразующего металла, характерной для большинства фталоцианиновых металлокомплексов. Однако сильная координация, например между пиридином и ионами  $Zn^{2+}$ , способна в корне изменить свойства *J*-димеров при возбуждении [15].

Таблица 5

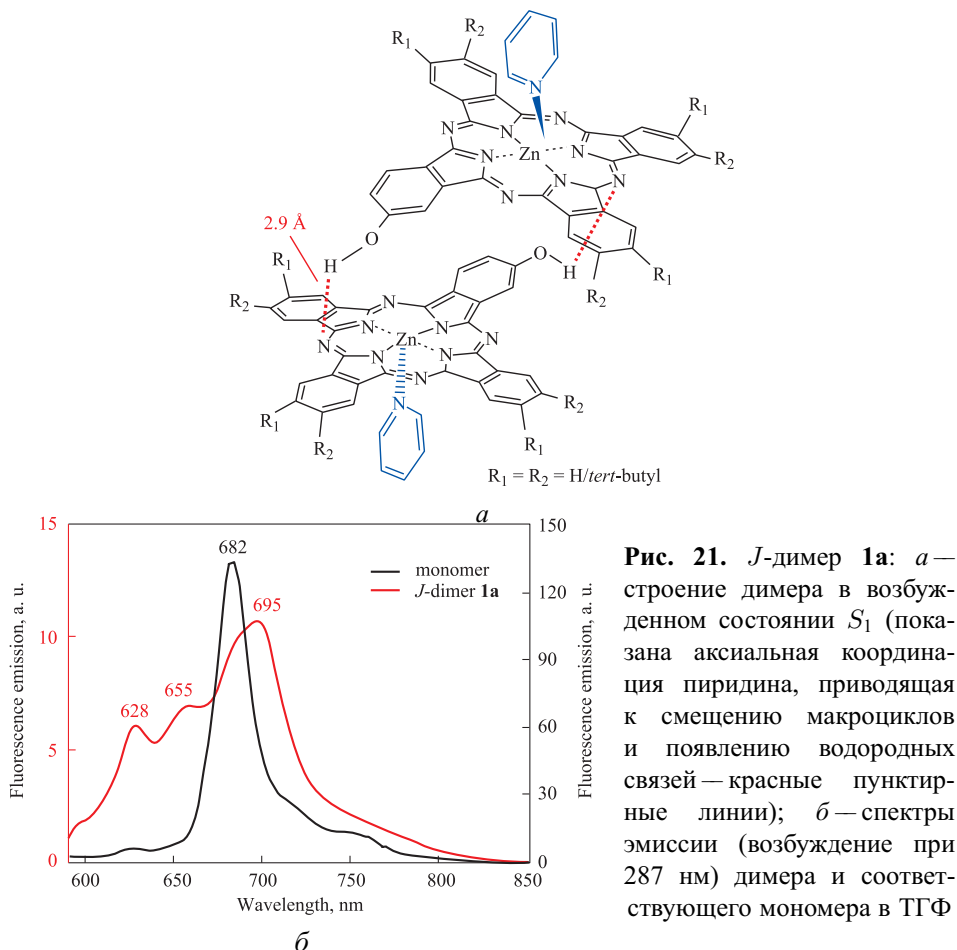
Флуоресцентные свойства *J*-димеров 1,2,4 в ТГФ

<i>J</i> -димер	Эмиссия, нм	Стоксов сдвиг, нм	Квантовый выход флуоресценции ( $\Phi_F$ ), %	Ширина запрещенной зоны, эВ*
<b>1a</b>	695	22	10	1,37
<b>1b</b>	690	10	1,4	1,38
<b>1c</b>	688	15	< 0,1	1,38
<b>1d</b>	703	12	0,3	1,39
<b>1e</b>	705	10	0,1	1,47
<b>1f</b>	704	24	0,06	1,38
<b>2</b>	705	5	< 0,1	1,32
<b>4</b>	715	29	0,06	1,42

\* По данным DFT.

Согласно результатам моделирования (RHF/CIS), при возбуждении происходит укорачивание  $\pi$ -связей макроциклических молекул, и структура сжимается. Кроме этого с мономерами больше ничего не происходит — углы между атомами в связях и плоскостные свойства структуры остаются прежними. Для монофталоцианинов Стоксовы сдвиги находятся в пределах 4–6 нм. Это указывает на то, что их структуры не испытывают значительных геометрических искажений в возбужденных состояниях. Именно поэтому мономерные фталоцианины демонстрируют высокие квантовые выходы флуоресценции и часто используются в качестве стандартов, например, незамещенный фталоцианин цинка ( $\Phi_F = 0,45$ ) [49]. В случае *J*-димеров происходит сильное сжатие всей структуры с уменьшением расстояния между кислородом гидроксигруппы и атомами металлов-комплексообразователей (для комплексов). При этом аксиальная координация молекул растворителя (сольватохромный эффект) может даже приводить к смещению макроциклов с изменением угла их скольжения [15]. В результате ППЭ контакта макроциклов, будучи очень сложной в основном состоянии, претерпевает существенные изменения при возбуждении [26]. Отсюда следует, что при релаксации могут доминировать безызлучательные процессы

в качестве основных процессов, особенно под влиянием сольватохромного эффекта, что должно приводить к увеличению Стоксова сдвига и уменьшению квантового выхода флуоресценции, по сравнению с мономерами. Квантовые выходы флуоресценции для большинства димерных комплексов менее 1 %, при этом у *J*-димеров магния (**1b**) и меди (**1c**) эмиссионная полоса смещена гипсохромно относительно *J*-полосы на 5–7 нм (табл. 5). Это свидетельствует о том, что *J*-полоса у этих комплексов не принимает участия в излучательных процессах, и сброс энергии осуществляется с более высоких по энергии уровней, чем  $S_1$ .



**Рис. 21.** *J*-димер **1a**: *a* — строение димера в возбужденном состоянии  $S_1$  (показана аксиальная координация пиридина, приводящая к смещению макроциклов и появлению водородных связей — красные пунктирные линии); *б* — спектры эмиссии (возбуждение при 287 нм) димера и соответствующего мономера в ТГФ

Влияние геометрии молекулы на ее флуоресцентные свойства может эффективно использоваться для включения/выключения отклика. В работе [50] мы отметили, что биядерные фталоцианины *clamshell*-типа, представляющие собой кофациальные димеры *H*-типа, в которых макроциклы соединены ковалентным спейсером, не флуоресцируют. Однако иониза-

ция безметалльных макроциклов приводит к нарушению кофациальности, и спейсерные димеры дают флуоресцентный отклик, схожий с соответствующими мономерными комплексами. В случае димеров *J*-типа также возможно управлять флуоресценцией. Мы обнаружили, что в пиридине  $\Phi_F$  *J*-димера **1a** увеличивается на 2 % по сравнению с ТГФ [15]. При этом  $\Phi_F$  соответствующего мономера падает более чем на 10 %, и оба флуорофора показывают наличие флуоресцентной полосы при одинаковой длине волны — 697 нм, в отличие от других растворителей, в которых эмиссия *J*-димера **1a** смещена батохромно. По данным RHF/CIS координация пиридина по цинку в структуре **1a** приводит не только к увеличению угла скольжения макроциклов, но и к появлению дополнительной стабилизации молекулы за счет образования внутримолекулярных водородных связей (рис. 21, *a*). Ионы цинка вытеснены из плоскости макроциклов, и это означает, что они не участвуют в стабилизации димерной структуры, даже в возбужденном состоянии. Заметим, что безметалльные *J*-димеры также существуют (соединение **2**) и они даже более стабильны, чем большинство металлокомплексов (рис. 17). Следовательно, устойчивость структуры *J*-димеров обусловлена внутримолекулярными  $\pi$ – $\pi$ -взаимодействиями макроциклов и, возможно, какими-либо еще контактами, которые к настоящему времени пока не известны. Тем не менее, флуоресцентные исследования явно демонстрируют факт перетекания электронной плотности с одного макроцикла на другой. При возбуждении *J*-димера **1a** в области *n*-полосы (287 нм) в ТГФ максимум флуоресцентной полосы не изменяет положения, но сама эта полоса уширена и имеет дополнительные составляющие, смещенные гипсохромно (рис. 21, *б*). Этот результат может быть связан с  $n$ – $\pi$ -взаимодействиями макроциклов (неподеленная пара атомов кислорода гидроксигрупп с сопряженной  $\pi$ -системой макроциклов), которые становятся заметными только при возбуждении за счет перераспределения суммарной молекулярной энергии (собственной и полученной от источника возбуждения).

В случае пиридина флуоресцентная полоса не изменяет своей формы в интервале длин волн 200–650 нм, однако при возбуждении флуоресценции в области *n*-полосы (287 нм) происходит уменьшение  $\Phi_F$  в несколько раз. Это связано с еще большим сдвигом макроциклов, следствием чего является трансформация *J*-димера в *H*-димер, который не флуоресцирует. Кроме того, сильное смещение макроциклов приводит к потере  $n$ – $\pi$ -взаимодействий, что характеризуется отсутствием дополнительных эмиссионных полос. Отсюда следует, что при наличии экстралигандов под действием высокой энергии возбуждения в итоге можно достичь разрушения димерной структуры.

Применение флуоресцентной спектроскопии может оказать неоценимую помощь в понимании природы стабилизации структур димеров *J*-типа, а возможность управления эмиссионным откликом станет полезным при

создании оптических материалов, в том числе и для светоизлучающих диодов. В твердом состоянии, например в ленгмюровских пленках, димеры *J*-типа могут демонстрировать также усиление эмиссионного отклика (эффект AIEE — *aggregation induced emission*) за счет уплотнения молекул, из-за чего колебательная релаксация будет существенно ниже, по сравнению с растворами.

### 3.6. Оптические ограничители нового поколения

В видимом диапазоне спектра работает огромное разнообразие мощных искусственных источников света (лазеры, сварки, электролюминесцентные лампы и т. п.). В связи с этим, термический ожог сетчатки и сосудистой оболочки глаз представляет собой реальную угрозу, ибо само интенсивное излучение лишь в незначительной степени ослабляется, проходя через оптическую среду органов зрения. Это приводит к необратимым последствиям, таким как помутнение роговицы и хрусталика, пигментация радужной оболочки, спазм мышц глаза, ожог сетчатки. Человеческий глаз высоко чувствителен в видимом диапазоне спектра, а время инерции человеческого зрения составляет всего лишь 0,1 с. К традиционным средствам пассивного ослабления оптического излучения относятся специализированные светопоглощающие очки, однако ввиду медленного включения ослабления излучения, энергетическое засвечивание остается высоким. И вот на помощь приходят нелинейно-оптические материалы, которые при малых энергиях света работают как простые светофильтры, но далее при увеличении интенсивности обрезают его до безопасного уровня. Отсюда следует, что материалы для оптических ограничителей (нелинейные абсорберы) должны быть устойчивы к световым потокам высокой мощности. В последнее время ученые стали уделять все большее внимание проблеме защиты от лазерного излучения ввиду опасности поражения дорогостоящей электронной аппаратуры, органов зрения судоводителей и пилотов летательных аппаратов, отвечающих за жизни сотен пассажиров.

В настоящем разделе мы рассмотрим нелинейно-оптические свойства *трет*-бутилзамещенных *J*-димеров **1a–e** и **2** и оценим их перспективы в качестве новых нелинейных абсорберов для ограничителей лазерного излучения. Кроме этого, мы покажем принципиальную возможность моделирования этих свойств с позиции теоретических методов квантовой химии и установления корреляций с реальным экспериментом.

#### 3.6.1. Нелинейно-оптический отклик

Создание нелинейной оптики как теоретического и практического разделов физики обусловлено появлением в середине XX в. мощных источ-

ников света — лазеров. Оказалось, что хорошо известные законы геометрической оптики, в частности прямолинейное распространение света и его преломление на границе раздела сред, а также некоторые макроскопические законы волновой и квантовой оптики, справедливы лишь для источников излучения малой интенсивности. Существенное увеличение интенсивности излучения от 1 Вт/см<sup>2</sup> (лампы накаливания) до 10<sup>1</sup> ... 10<sup>10</sup> ГВт/см<sup>2</sup> (современные сверхмощные лазеры) вызывает появление новых оптических эффектов и существенно изменяет характер уже известных явлений. К таким явлениям относится, в частности, многофотонное поглощение света (в отличие от однофотонного, характерного для малоинтенсивных источников), а также нелинейное изменение свойств материи, зависящих от интенсивности источника света. Кроме этого, происходит изменение пространственного распределения прошедшего через слой абсорбера излучения. По этой причине проблема создания эффективных и универсальных средств защиты от источников интенсивного излучения до настоящего времени пока не решена. Однако за последние два десятилетия у исследователей в данной области сформировались четкие убеждения относительно органических материалов на основе макрогетероциклических соединений по причине возможности влиять на характер нелинейного отклика при сравнительно несложных химических воздействиях на молекулы красителей.

У нелинейного оптического отклика есть порядок. Так, поляризация среды  $P$  в ответ на воздействие световой волны упрощенно описывается уравнением:

$$P = \mu_0 + \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots, \quad (3.6)$$

где  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  — коэффициенты перед вектором напряженности внешнего электрического поля  $E$ , которые ассоциируются с линейной поляризуемостью и гиперполяризуемостями второго и третьего порядка соответственно. Векторы напряженности имеют направление, поэтому суммарную поляризуемость системы вычисляют суммированием всех компонентов по всем направлениям. При отсутствии внешних полей нелинейные эффекты не проявляются, так как  $E = 0$ , и поляризация системы описывается собственным постоянным дипольным моментом  $\mu_0$ . Если  $E$  — величина бесконечно малая, то  $E^2$  и, тем более,  $E^3$  стремятся к нулю. В этом случае можно говорить только о статической линейной поляризуемости с оценкой вероятности проявления молекулой нелинейных свойств. В случаях, когда наблюдаемая на практике поляризация пропорциональна квадрату или кубу напряженности поля, говорят о нелинейно-оптических свойствах второго и третьего порядка соответственно. Нелинейности более высокого порядка практически невозможно зафиксировать в виду их бесконечно малых значений.



Высокая поляризуемость  $\pi$ -системы фталоцианинов в совокупности с асимметрией структуры, вызывающей перемещение электронной плотности под влиянием заместителей различной природы, приводят к появлению нелинейно-оптических свойств второго порядка. При этом важно, чтобы молекула не имела центра симметрии. Этому правилу отвечают в большей или меньшей степени все низкосимметричные фталоцианины, а также *oblique*-изомеры *J*-димеров (группа симметрии  $C_2$ ), структурными элементами которых являются именно такие молекулярные единицы. Наличие центра симметрии, как правило, исключает нелинейный отклик второго порядка и дает приоритет (или старт) нелинейно-оптическим свойствам третьего порядка. В качестве примера укажем несколько типов структур: *parallel*-изомеры *J*-димеров (группа симметрии  $C_i$ ), субфталоцианины (группа симметрии  $C_3$ ), сэндвичевые дифталоцианиновые комплексы редкоземельных элементов (группа симметрии  $D_{8h}$ ), а также обычные симметрично замещенные плоские металлофталоцианины (группа симметрии  $D_{4h}$ ). Далее представим классификацию нелинейно-оптических свойств. Ко *второму* порядку относятся:

- генерация второй гармоники (*second harmonic generation* — *SHG*);
- электрооптический эффект Поккельса (*electrooptic Pockels effect* — *EOPE*);

- оптическое выпрямление (*optical rectification* — *OR*).

К *третьему* порядку относятся:

- генерация третьей гармоники (*third harmonic generation* — *THG*);
- индуцированная электрическим полем генерация второй гармоники (*electric-field induced second harmonic generation* — *EFISH*);
- показатель преломления, зависящий от интенсивности (*intensity dependent refractive index* — *IDRI*);
- оптический эффект Керра (*optical Kerr effect* — *OKE*).

Перечисленные свойства имеют колоссальное значение для практики. Примечателен тот факт, что их можно заранее оценить до постановки соответствующих экспериментов. Для этого существует квантово-химический метод *Time-dependent Hartree–Fock for NLO properties* (TDHF), который позволяет рассчитывать поляризуемость и гиперполяризуемости в отсутствии и в присутствии внешнего однородного электростатического поля (*finite field*) заданной энергии, соответствующей, например, длине волны лазерного излучения. Поскольку большинство величин в квантово-химических программах задается в атомных единицах (a. u. = Hartree), полезно привести несколько соотношений для их перевода в привычные для нас макроскопические единицы:

$$F(\text{a. u.}) = \frac{45,6}{\lambda \text{ (нм)}} = \frac{\nu \text{ (см}^{-1}\text{)}}{219\,474,6}, \quad (3.7)$$

где  $F$  — частота поля,  $\lambda$  — длина волны,  $\nu$  — частота излучения (волновое число);

для поляризуемости  $\alpha$ : 1 a. u. = 0,14817 Å<sup>3</sup>;

для первой гиперполяризуемости  $\beta$ : 1 a. u. = 8, |639 · 10<sup>-33</sup> esu;

для второй гиперполяризуемости  $\gamma$ : 1 a. u. = 5,0367 · 10<sup>-40</sup> esu.

Анализ результатов, полученных методом TDHF, успешно реализован в Системе управления квантово-химическими задачами EasyQuanto [51]. На основе величин компонентов тензоров вычисляются дипольные моменты ( $\mu$ ), поляризуемость ( $\alpha$ ), анизотропия поляризуемости ( $\Delta\alpha$ ), гиперполяризуемости  $\beta$  и  $\gamma$ , а также угол  $\theta(\mu, \beta_{\max})$  между дипольным моментом  $\mu$  и основным направлением переноса заряда  $\beta_{\max}$  для всех нелинейных эффектов и внешних полей, заданных пользователем при старте расчета, по следующим формулам [33]:

$$\mu = \left( \sum_{i=x,y,z} \mu_{ii}^2 \right)^{1/2}; \quad (3.8)$$

$$\alpha = \frac{1}{3} \sum_{i=x,y,z} \alpha_{ii}; \quad (3.9)$$

$$\Delta\alpha = 2^{-1/2} [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2]^{1/2}; \quad (3.10)$$

$$\beta = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2}, \quad (3.11)$$

где  $\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz}$ ;  $\beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx}$ ;  $\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy}$ ;

$$\theta(\mu, \beta_{\max}) = \arccos \left( \frac{\left| \sum_i \mu_i \beta_i \right|}{\left( \sum_i \mu_i^2 \sum_i \beta_i^2 \right)^{1/2}} \right), \quad (3.12)$$

где  $i = x, y$ , или  $z$  — в зависимости от того, в направлении какой из осей наблюдается максимальная абсолютная величина проекции вектора первой гиперполяризуемости  $\beta$ .

Анизотропия поляризуемости  $\Delta\alpha$  и угол  $\theta(\mu, \beta_{\max})$  являются производными величинами. Так,  $\Delta\alpha$  характеризует компактность молекулы (чем выше  $\Delta\alpha$ , тем меньше компактность), а  $\theta(\mu, \beta_{\max})$  имеет отношение к ацентрической степени выравнивания для первой гиперполяризуемости  $\beta$ . Высокие значения  $\theta$  уменьшают вероятность антипараллельного расположения первых гиперполяризуемостей в твердых материалах (т. е. гашение отклика), что приводит к усилению нелинейно-оптических свойств на макроскопическом уровне [52]. Таким образом, мы можем даже оценить, насколько сильно та или иная молекула в виде материала будет проявлять прогнозируемый эффект (второго порядка) на практике.

При помощи метода TDHF мы провели сравнительную оценку нелинейно-оптических свойств двух изомеров *J*-димера **1b** и соответствующего мономерного комплекса (табл. 6). Представлены результаты для статического случая ( $F \rightarrow 0$ ), когда внешнее воздействие на молекулу отсутствует, и возникающие нелинейности обусловлены только собственным дипольным моментом, а также для частоты внешнего поля, которая соответствует длине волны лазера 1,064 мкм. В последнем случае методом TDHF возможно вычисление микроскопических нелинейных параметров с прицелом на конкретный нелинейный эффект. Так, наличие центра инверсии у *J*-димера *parallel*-типа практически полностью исключает нелинейности второго порядка, но при этом приводит к усилению эффекта генерации третьей гармоники, по сравнению с мономером.

Показатели  $\gamma_{\text{THG}}$  для обоих изомеров **1b** практически идентичны, но, так как у *oblique*-изомера отсутствует центр симметрии, возможны нелинейные эффекты второго порядка. Поскольку в реальной ситуации **1b** представляет собой смесь обоих изомеров, то на практике мы можем ожидать ухудшение эффекта генерации второй гармоники, по сравнению со случаем, когда бы имели дело с индивидуальным веществом. Что касается нелинейных свойств третьего порядка, то здесь для обоих изомеров они почти одинаковы. Отрицательные значения большинства микроскопических параметров  $\gamma$  свидетельствуют о явлении *самодефокусировки*, когда с увеличением энергии излучения нелинейный показатель преломления уменьшается, и это приводит к нелинейному «расплыванию» высокоинтенсивного светового пучка.

Явление самодефокусировки лежит в основе разработки оптических ограничителей. Преимущество материалов, обладающих этим свойством, дает возможность существенно расширять динамические диапазоны работы ограничителей и наблюдать очень низкие пороги ограничения, что важно для защиты органов зрения [53]. В свою очередь, недостатком оптических ограничителей на основе таких материалов является их сложная конструкция, похожая на телескопическую аппаратуру. На основании данных табл. 6 мы можем прогнозировать два направления практической реализации фталоцианиновых *J*-димеров: модуляция и ограничение лазерного излучения.

Результаты моделирования методом TDHF зависят только от базиса и поэтому могут давать существенные расхождения с практикой. Кроме этого, метод TDHF создан для молекул с закрытыми оболочками, т.е. находящихся в синглетном состоянии. Более точный и адекватный результат может быть получен с помощью метода *Finite-field DFT* (FF-DFT). Здесь уже нет ограничения по мультиплетности, а при помощи комбинации базис/функционал можно добиться корреляционного соответствия между

Таблица 6

**Оценка нелинейно-оптических свойств *J*-димера 1b  
в сравнении с соответствующим мономером, проведенная методом *TDHF*  
for *NLO properties* (GAMESS-US)**

Свойство	Мономер 1b/2	<i>J</i> -димер 1b <i>oblique</i>	<i>J</i> -димер 1b <i>parallel</i>
Группа симметрии	$C_s$	$C_2$	$C_i$
<i>Статические параметры</i> ( $F \rightarrow 0$ а. е. или $\lambda \rightarrow \infty$ нм)			
Поляризуемость ( $\alpha$ , Å <sup>3</sup> )	43,24	82,75	75,76
Анизотропия поляризуемости ( $\Delta\alpha$ , Å <sup>3</sup> )	83,88	154,08	95,30
Первая гиперпо- ляризуемость ( $\beta \cdot 10^{-30}$ esu)	14,09	7,59	1,09
Угол $\theta(\mu, \beta_{\max})$ , °	35,07	15,68	27,46
Вторая гиперпо- ляризуемость ( $\gamma \cdot 10^{-35}$ esu)	−13,72	−29,05	−27,81
<i>Расчеты для частоты <math>F = 0,043</math> а. е. (<math>\lambda = 1,064</math> мкм)</i>			
Поляризуемость ( $\alpha$ , Å <sup>3</sup> )	46,62	89,38	81,64
Анизотропия поляризуемости ( $\Delta\alpha$ , Å <sup>3</sup> )	90,89	167,83	103,60
Первая гиперпо- ляризуемость ( $\beta \cdot 10^{-30}$ esu)	55,25 (SHG) 20,16 (OR) 19,16 (EOPE)	363,69 (SHG) 23,65 (OR) 38,93 (EOPE)	5,17 (SHG) 1,61 (OR) 1,58 (EOPE)
Вторая гиперпо- ляризуемость ( $\gamma \cdot 10^{-35}$ esu)	77,39 (THG) −103,63 (EFISH) −36,10 (IDRI) −23,24 (OKE)	131,80 (THG) −235,96 (EFISH) −76,01 (IDRI) −49,41 (OKE)	130,15 (THG) −239,61 (EFISH) −73,98 (IDRI) −47,60 (OKE)

практическими значениями нелинейностей (они носят название *восприимчивостей* и обозначаются  $\chi^n$ , где  $n$  — порядок свойства) и их микроскопическими аналогами. Оба теоретических метода нашли огромное применение на практике, так как постановка любого физического эксперимента является трудозатратой и дорогостоящей процедурой. Важно заранее оценить целесообразность проведения конкретных экспериментов.

Таблица 7

**Нелинейно-оптические свойства *J*-димеров 1а-е и 2  
с точки зрения теории и практики**

Свойство	<i>J</i> -димеры 1а-е и 2					
	M = Zn (1a)	M = Mg (1b)	M = Cu (1c)	M = Ni (1d)	M = Co (1e)	M = NH (2)
<i>Эксперимент</i>						
Диаметр сфокусированного пучка ( $D_L$ , мкм)	128	134	136	96	88	128
Нелинейный коэффициент поглощения ( $k_{NLO}$ , см/ГВт)	360	340	228	57	21	315
Порог оптического ограничения ( $I_{\times}$ , Дж/см <sup>2</sup> )	0,03	0,05	0,03	0,65	0,6	0,03
Динамический диапазон ( $DR$ )	830	460	930	72	82	1000
Коэффициент ослабления ( $k_A$ , дБ)	7,8	7,0	6,4	3,2	1,7	9,0
<i>Расчет методом FF-DFT (PBE/TZ2P, <math>F = 0,001</math> a. u.)</i>						
Мультиплетность	S	S	T	S	T	S
Дипольный момент ( $\mu$ , D)	1,94	2,15	1,76	1,80	1,99	1,23
Поляризуемость ( $\alpha$ , Å <sup>3</sup> )	126,99	126,63	124,9	114,85	114,98	127,51
Анизотропия поляризуемости ( $\Delta\alpha$ , Å <sup>3</sup> )	200,79	198,05	183,49	167,01	168,51	201,5
Первая гиперполяризуемость ( $\beta \cdot 10^{-30}$ , esu)	4,91	9,11	9,11	6,69	9,22	4,73

В табл. 7 представлены результаты расчета (FF-DFT) некоторых микроскопических величин, характеризующих нелинейные оптические свойства *трет*-бутил замещенных *J*-димеров **1а-е** и **2**. Представлены статические значения для случая, когда величина внешнего электростатического поля бесконечно мала ( $F = 0,001$  a. u.).

Беглый анализ показывает, что между расчетными микроскопическими параметрами и экспериментальными нелинейно-оптическими характери-

Таблица 8

**Статистический анализ взаимосвязи микроскопических параметров (FF-DFT) с экспериментальными значениями для  $J$ -димеров 1а–е и 2 (см. табл. 7). Представлены коэффициенты Пирсона\***

Микроскопические параметры (теория)	Макроскопические параметры (экспериментальные данные)			
	Нелинейный коэффициент поглощения ( $k_{\text{NLO}}$ , см/ГВт)	Порог оптического ограничения ( $I_{\times}$ , Дж/см <sup>2</sup> )	Динамический диапазон (DR)	Коэффициент ослабления ( $k_A$ , дБ)
Дипольный момент ( $\mu$ , D)	0,07040	0,05954	−0,47358	−0,18726
Поляризуемость ( $\alpha$ , Å <sup>3</sup> )	0,96033	−0,98146	0,82636	0,98541
Анизотропия поляризуемости ( $\Delta\alpha$ , Å <sup>3</sup> )	0,97927	−0,86771	0,68833	0,96823
Первая гиперполяризуемость ( $\beta$ , esu)	−0,15892	−0,03905	−0,23897	−0,25535

\* Статистический анализ проводился при помощи пакета *Origin Pro 8*.

стиками существует взаимосвязь. Значения  $\Delta\alpha$  для магниевого и цинкового  $J$ -димеров почти одинаковые, что находится во взаимосвязи с геометрическими параметрами структур по части занимаемого молекулами объема. Для комплексов с  $d$ -элементами с уменьшением числа  $d$ -электронов наблюдается увеличение компактности структур, что на практике может означать более высокую степень влияния агрегационных характеристик на наблюдаемый нелинейный отклик. Детальный статистический анализ представлен в табл. 8.

Расчетные величины коэффициентов Пирсона свидетельствуют в пользу того, что на основе поляризуемости  $\alpha$  или анизотропии поляризуемости  $\Delta\alpha$  могут быть предсказаны основные свойства оптических ограничителей на основе фталоцианиновых  $J$ -димеров при наличии корреляционных уравнений:

$$k_{\text{NLO}} [\text{см/ГВт}] = (-2526 \pm 467) + (22,44 \pm 3,76) \times \alpha \quad (R^2 = 0,89632)$$

$$E_x [\text{Дж/см}^2] = (6,47 \pm 0,71) + (-0,051 \pm 0,006) \times \alpha; \quad (R^2 = 0,95102)$$

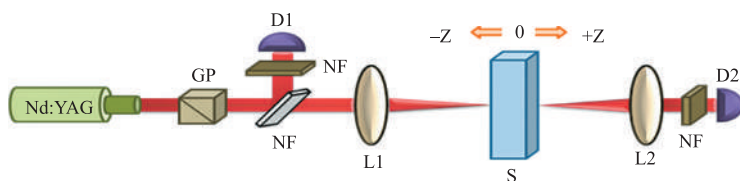
$$\ln(\text{DR}) = (-18 \pm 5) + (0,19 \pm 0,04) \times \alpha; \quad (R^2 = 0,84868)$$

$$k_A [\text{дБ}] = (-38,24 \pm 4,46) + (0,360 \pm 0,036) \times \alpha; \quad (R^2 = 0,96137)$$

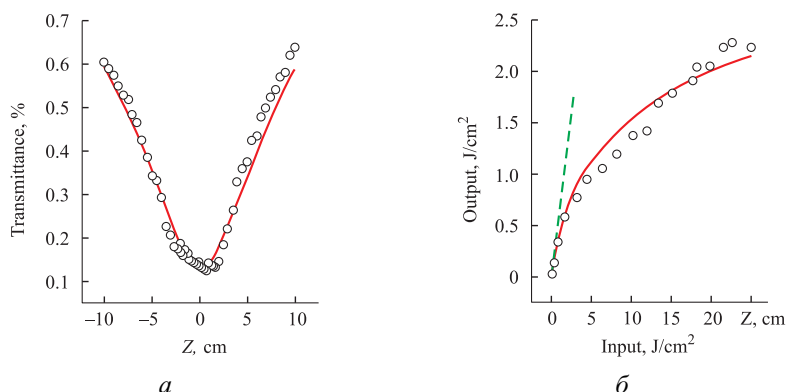
Взаимосвязь параметров линейная с коэффициентом детерминации  $R^2 > 0,85$ . Важно отметить, что для теоретического расчета нужно использовать полноэлектронные базисы, а значения полей должны находиться в диапазоне 0,001–0,01 а. е. Тем не менее, обнаруженный способ предсказания эффективности нелинейных абсорберов в оптических ограничителях представляет собой лишь начало пути теоретического моделирования характеристик этих устройств. Он не учитывает многих особенностей (в частности свойств излучения), не рассматривает механизмы взаимодействия излучения с веществом и природу возникновения отклика. Чтобы еще на шаг приблизиться к истине и получить достоверную информацию о возможности создания оптических ограничителей на основе конкретной молекулы, нами разработана специальная модель, о которой речь пойдет в разделе 3.6.3.

### 3.6.2. Постановка эксперимента

Методики изучения нелинейно-оптических свойств включают в себя лазерное оборудование (установку когерентного излучения), оптические элементы для управления лучом (или лучами), сам образец и фотодетектор. Пример установки для определения нелинейного коэффициента поглощения  $k_{\text{NLO}}$  и исследования свойств оптических ограничителей на основе *J*-димеров **1a–e** и **2** представлен на рис. 22. Эксперимент носит название «*Z*-сканирование». Образец движется вдоль лазерного луча, смещаясь от фокуса линзы L1 на некоторое расстояние ( $\pm Z$ ) вправо, а затем влево или наоборот. При этом мощность излучения постоянной величины должна быть такой, чтобы не вызвать появление вторичных нелинейных эффектов, обусловленных свойствами среды, которые искажают наблюдаемый сигнал. В результате экспериментатор имеет зависимость пропускания от фокусного расстояния (рис. 23, *a*), которую аппроксимирует подходящей функцией и рассчитывает нужные ему нелинейные параметры образца.



**Рис. 22.** Схема установки для *Z*-сканирования и исследования эффекта оптического ограничения: GP — призма Глана; NF — нейтральный светофильтр; D1 и D2 — детекторы; L1 и L2 — линзы (фокусное расстояние — 20 см); S — кювета с исследуемыми образцами



**Рис. 23.** Зависимость пропускания от смещения образца: *a* — эксперимент  $Z$ -сканирования с открытой диафрагмой для  $J$ -димера **1a** в ТГФ ( $C \sim 1,2 \cdot 10^{-4}$  М); *б* — эффект нелинейного ослабления лазерного излучения. Зеленой пунктирной линией показано линейное пропускание ( $T = 75\%$ ). Использован лазер Nd:YAG (длина волны — 532 нм, длительность импульсов — 16 нс)

Различают два варианта проведения эксперимента  $Z$ -сканирования — с открытой (*open-aperture Z-scan*) и закрытой (*closed-aperture Z-scan*) диафрагмой, находящейся возле фотодетектора D2.

Метод  $Z$ -сканирования используется для измерения нелинейного индекса преломления  $n_2$  (нелинейность Керра) и нелинейного коэффициента поглощения  $k_{\text{NLO}}$ . Метод с открытой диафрагмой обычно используется в сочетании с «закрытым» методом для коррекции вычисленного значения  $n_2$ . Так, для измерения действительной части  $n_2$  установка  $Z$ -сканирования используется с закрытой диафрагмой. Нелинейный материал проявляет свойства слабой линзы и вносит некоторые искажения в световой пучок, а фокусирующая сила этой линзы зависит от  $n_2$ . Однако интерпретация получаемых данных очень сильно зависит от используемой теории взаимодействия света с веществом. Поэтому приходится оперировать также мнимой частью  $n_2$ , для чего необходимо использовать технику с открытой диафрагмой. В этом случае до детектора доходит весь сигнал, а мелкие искажения пучка становятся незначительными, и изменение  $z$ -зависимого сигнала обусловлено полностью нелинейным поглощением (определение  $k_{\text{NLO}}$ ). Метод  $Z$ -сканирования является одним из простейших в лазерной физике и дает только начальные сведения о нелинейно-оптических свойствах материалов, так как не учитывает многие механизмы, в частности нелинейное рассеяние.

В наших экспериментах была поставлена цель вычисления нелинейного коэффициента поглощения  $k_{\text{NLO}}$ , поэтому использовали технику  $Z$ -сканирования с открытой диафрагмой [17]. Кроме того, нами была разработана



принципиально новая теоретическая модель — «пороговая модель», или *Threshold model*, — позволяющая вычислять пороговую мощность лазерного излучения, при которой начинают проявляться нелинейные эффекты. Для решения этой задачи образец устанавливался в фокус линзы  $L1$ , а мощность лазерного излучения изменялась при помощи призмы GP (см. рис. 22). В результате была получена нелинейная характеристика растворов  $J$ -димеров **1a–e** и **2** в ТГФ касательно способности ослаблять проходящее через образец излучение. Это, собственно, и есть само явление оптического ограничения (или лимитирования) лазерного излучения (см. рис. 23). Аппроксимация данных, получаемых в ходе лазерных экспериментов, представляет собой довольно сложный процесс, так как зависит от теории, положенной в основу какой-либо модели. В частности, для нашей «пороговой» модели зависимость пропускания от энергии лазерного излучения задается следующей функцией:

$$T(z, d) = \frac{U(z, d)}{U_0} \exp(k_0 d), \quad (3.13)$$

где  $T$  — пропускание;  $z$  — расстояние от фокуса линзы до текущего положения образца (движение от фокуса и к фокусу);  $k_0$  — линейный коэффициент поглощения,  $d$  — длина оптического пути (толщина кюветы с образцом),  $U$  — энергия излучения ( $U_0$  — начальная энергия):

$$U(z, d) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} I(\rho, \varphi, z, t, d) \rho d\rho d\varphi dt, \quad (3.14)$$

где  $(\rho, \varphi)$  — полярные координаты;  $t$  — время импульса;  $I$  — интенсивность излучения. Аналитический вид функции  $I(\rho, \varphi, z, t, d)$  довольно сложен и получается при решении интегрального уравнения:

$$\int_{I_0(\rho, \varphi, z, t, d)}^{I(\rho, \varphi, z, t, d)} (Ik(I))^{-1} dI = -d, \quad (3.15)$$

где  $k$  — суммарный коэффициент поглощения:

$$k(I) = k_0 + k_{\text{NLO}}(I - I_{\times}) \cdot \mathbf{H}(I - I_{\times}). \quad (3.16)$$

Присутствие в (3.16) функции Хевисайда  $\mathbf{H}$  позволяет численно обнаружить пороговый эффект. До порога ограничения  $I_{\times}$  общий коэффициент поглощения равен линейному  $k_0$ , так как  $\mathbf{H} = 0$ , а после преодоления порога ( $\mathbf{H} = 1$ ) уравнение (3.16) приобретает вид:

$$k(I) = k_0 + k_{\text{NLO}}(I - I_{\times}). \quad (3.17)$$

Таким образом, мы можем определить не только нелинейный коэффициент поглощения, но и пороговое значение энергии (мощности или интен-

сивности) излучения, когда нелинейные эффекты начинают проявляться. Как видно из уравнения (3.17), зависимость  $k(I)$  — линейная функция. Отклонение от линейности, которое на практике обязательно наблюдается, связано с вторичными нелинейными эффектами, например, с рассеянием на сольватных ассоциатах, локальным перегревом жидкости, изменением однородности образца и др. Определение точки отклонения от линейности в  $k(I)$  и разделение задачи на «до» и «после» нецелесообразно, поэтому функция Хевисайда  $H$  была представлена нами аналитически в виде экспоненты, и вся задача решалась численными методами с подбором параметров до достижения критерия аппроксимации:  $R^2 > 0,85$ .

На основании данных о нелинейном ослаблении лазерного излучения могут быть рассчитаны некоторые важные характеристики оптических ограничителей [17]:

— динамический диапазон

$$DR = \frac{I_D}{I_{\times}}; \quad (3.18)$$

— коэффициент ослабления (в децибелах):

$$k_A = 10 \cdot \lg\left(\frac{T_{\times}}{T_D}\right), \quad (3.19)$$

где  $I$  — интенсивность излучения;  $T$  — пропускание. Индексы «D» и « $\times$ » соответствуют значениям параметров для оптического пробоя (деструкции нелинейного абсорбера) и точки начала появления нелинейных эффектов (лимитирования), соответственно. Экспериментальные характеристики  $J$ -димеров **1a–e** и **2** представлены в табл. 7. Между собой экспериментальные данные хорошо коррелируют. Так, коэффициенты Пирсона для корреляции  $k_{\text{NLO}}$  с  $I_{\times}$ ,  $DR$  и  $k_A$  равны  $-0,90929$ ,  $0,67633$  и  $0,95965$  соответственно. Также видно, что никелевый и кобальтовый комплексы показывают наихудшие результаты и, скорее всего, их использование на практике окажется нецелесообразным.

Конъюгация  $J$ -димеров **1a,b** с одностенными карбоксилированными нанотрубками (SWCNT) позволяет существенно увеличить нелинейные коэффициенты поглощения коэффициент  $k_{\text{NLO}}$  до  $\sim 9\,000$  см/ГВт, что выражается в увеличении степени ослабления потока излучения в несколько раз [54]. Кроме этого, существенно расширяется динамический диапазон работы модельных ограничителей на основе **1a,b @ SWCNT**. В эксперименте нам не удалось наблюдать эффект оптического пробоя, поэтому данную характеристику мы привести не можем, но она, очевидно, значительно выше, чем для тех же красителей в растворах. Поэтому будущее оптических ограничителей нового поколения за разработкой функциональных наноматериалов.

### 3.6.3. Методология моделирования свойств оптических ограничителей

В настоящем разделе будет описана созданная нами принципиально новая методология прогнозирования свойств оптического ограничения при воздействии высокополяризованного света на молекулы макроциклических красителей. Разработаны машинные алгоритмы обработки результатов вычислений с нахождением таких важных характеристик потенциальных оптических ограничителей, как порог ограничения ( $I_{\times}$ ), динамический диапазон ограничения ( $DR$ ) и коэффициент нелинейного ослабления ( $k_A$ ) входного потока излучения. Получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2017616354 «Моделирование свойств оптических лимитеров — OPL Simulator for EasyQuanto» (Автор — профессор РАН А. Ю. Толбин, правообладатель — ФГБУН ИФАВ РАН, дата регистрации 06.06.2017). Модель протестирована на *J*-димерах **1a–e** и **2**.

Димеры *J*-типа, как упомянуто в разделе 3.2, существуют в виде двух типов изомеров — *oblique* и *parallel* (см. рис. 8), имеющих различную группу симметрии ( $C_2$  и  $C_s$  соответственно) и одинаковую вероятность образования при синтезе. Так что по факту мы можем иметь смесь двух веществ, обладающих различными оптическими характеристиками. Изомер *parallel*, очевидно, будет приводить к ухудшению нелинейно-оптических свойств второго порядка из-за наличия центра инверсии (группа симметрии —  $C_s$ ). Поэтому для наших модельных экспериментов мы ограничились изомерами *oblique*.

В основе явления нелинейного ослабления излучения лежит множество нелинейных эффектов, основным из которых принято считать обратное насыщенное поглощение (ОНП, в английской литературе — RSA — *reverse saturable absorption*). Суть этого эффекта заключается в том, что молекула способна дополнительно поглощать излучение, находясь в возбужденных состояниях. Количество таких состояний и времена их жизни зависят от электронного строения органического красителя. Чем выше интенсивность световой (или энергетической) накачки, тем заметнее данный эффект будет наблюдаться. На практике исследователи часто имеют дело с лазерами, у которых длительность импульсов находится в наносекундном диапазоне, вследствие чего к эффекту ОНП добавляются люминесценция и нелинейная тепловая релаксация, приводящая к фотоиндуцированному рассеянию энергии внутри молекулы. Все это позитивно сказывается на степени ослабления потока интенсивного лазерного излучения. В виду того, что сам эксперимент по измерению нелинейного поглощения, а главное, обработка результатов с помощью математических моделей являются трудоемкими и дорогостоящими, целесообразно разработать теоретические основы для

предсказания возможности применения данного органического красителя в технологии защиты от лазерного излучения.

Разработанная нами методология предсказания свойств оптических ограничителей базируется на квантово-химическом методе TDDFT. Воздействие лазерного излучения моделируется путем добавления к волновым функциям внешнего однородного электростатического поля (*finite field*) в ходе решения уравнений самосогласованного поля. После нахождения полной энергии системы проводится расчет электронных переходов (число состояний 20–50) с целью моделирования электронных спектров поглощения для каждого поля в интервале 0,001–0,03 а. е. Поле, как известно, величина векторная, и в зависимости от его направления молекула приобретает разные дипольные моменты. Для каждого поля в указанном интервале с шагом 0,001 а. е. было рассмотрено 18 комбинаций. Ниже представлен фрагмент входного файла GAMESS-US для модельного *J*-димера **1a** (поле с абсолютным значением 0,005 а. е., направление вектора:  $-F$ ,  $-F$ , 0).

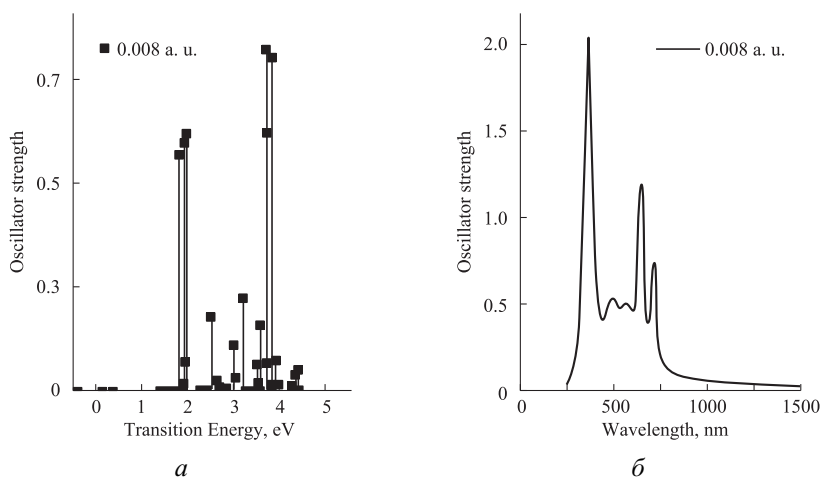
```
$CONTRL ICHARG=0 MAXIT=200 MULT=1 RUNTYP=FFIELD SCFTYP=RHF
TDDFT=EXCITE $END
$FFCALC ONEFLD=.TRUE. EFIELD(1)=-0.005,-0.005,0 $END
$TDDFT NSTATE=50 IROOT=1 MULT=1 $END
```

Далее расчетные электронные спектры поглощения для каждой проекции вектора поля, полученные при аппроксимации значений TDDFT переходов функцией Лоренца (переменная полуширина линии в зависимости от диапазона), преобразованы в суммарный спектр поглощения для каждого абсолютного значения поля. На рис. 24 представлены интенсивности переходов и суммарный расчетный ЭСП для модельного *J*-димера **1c** (поле  $F = 0,008$  а. е.). В результате было решено более 500 квантово-химических задач для каждой структуры. Ручная обработка результатов практически нереальна, поэтому было разработано программное обеспечение в виде модуля для уже созданной нами ранее Системы управления квантово-химическими задачами EasyQuanto [51].

Абсолютная величина напряженности внешнего электростатического поля в расчетных программах задается в единицах а. е. ( $1 \text{ а. е.} = 5,14 \cdot 10^{11} \text{ В/м}$ ). Для ее перевода в единицы плотности энергии (интенсивность,  $I$ ) мы использовали формулу (3.20):

$$I [\text{Дж/см}^2] = 0,5 \cdot cn\epsilon_0 |E|^2 \tau, \quad (3.20)$$

где  $c$  — скорость света в вакууме (м/с);  $n$  — коэффициент преломления среды,  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная ( $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ м}^{-3} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{с}^4 \cdot \text{А}^2$ );  $E$  — напряженность поля (В/м);  $\tau$  — время импульса модельного лазера (с). В этой формуле мы использовали следующие значения для параметров:  $n = 1,402$  (растворитель — тетрагидрофуран),  $\tau = 10^{-12} \text{ с}$  (1 пс). Так как время жизни



**Рис. 24.** TDDFT переходы (*a*) и ЭСП (*б*) модельного *J*-димера меди (соединение **1c**) при воздействии поля 0,008 а.е. Аппроксимация переходов выполнена Лоренцевой линией (полуширина в области ОНП 0,6 эВ (450–550 нм), в остальных областях — 0,05–0,1 эВ) с помощью модуля *Analyzer* для EasyQuanto 2.0 [51]

возбужденных электронных состояний атомов и молекул находится в пределах  $\sim 10^{-8}$  с, выбранное значение времени импульса в пикосекундном диапазоне является вполне адекватным (в расчетах TDDFT мы рассматриваем только синглетные переходы). Таким образом, наши результаты моделирования справедливы для лазеров, работающих в пико- и фемтосекундном диапазонах.

Проходя через оптически плотную среду, поток излучения ослабляется по экспоненциальному закону:

$$I = I_0 e^{-kd}, \quad (3.21)$$

где  $k$  — коэффициент поглощения ( $\text{см}^{-1}$ );  $d$  — толщина оптического слоя (см). В классической спектроскопии поглощения  $k$  — величина постоянная, которая зависит только от энергии света и свойств абсорбера. В нашем случае, когда используется лазер, коэффициент поглощения зависит от интенсивности входного потока  $I$  (аналогично уравнению (3.17)):

$$k = k_0 + k_{RSA}(I - I_x), \quad (3.22)$$

где  $k_0$  — линейный коэффициент поглощения ( $\text{см}^{-1}$ );  $k_{RSA}$  — ОНП составляющая нелинейного коэффициента поглощения ( $\text{см}/\text{ГВт}$ );  $I_x$  — порог оптического ограничения ( $\text{Дж}/\text{см}^2$ ). В нашем моделировании мы будем иметь дело только с ОНП составляющей нелинейного коэффициента поглощения  $k_{\text{NLO}}$ , так как другие нелинейные процессы не рассматриваем, полагая,

что при пико- или фемтосекундном воздействии они не будут давать существенного вклада в характеристики оптических ограничителей.

Экспоненту в уравнении (3.21) называют пропусканием ( $T = e^{-kd}$ ), а произведение двух величин в показателе экспоненциальной функции — поглощением ( $A = kd$ ). Пропускание — безразмерная величина, а поглощение измеряется в условных единицах. Интенсивности электронных переходов, которые могут быть рассчитаны квантово-химическими методами, выражаются в виде сил осциллятора  $f_{osc}$ , теоретически связанных с вероятностью этих переходов. Для сопоставления расчетных значений поглощения с экспериментальными значениями мы ввели макроскопический безразмерный коэффициент  $D_F$  — *фактор плотности среды* (*density factor*) согласно уравнению (3.23).

$$A = D_F \times f_{osc}. \quad (3.23)$$

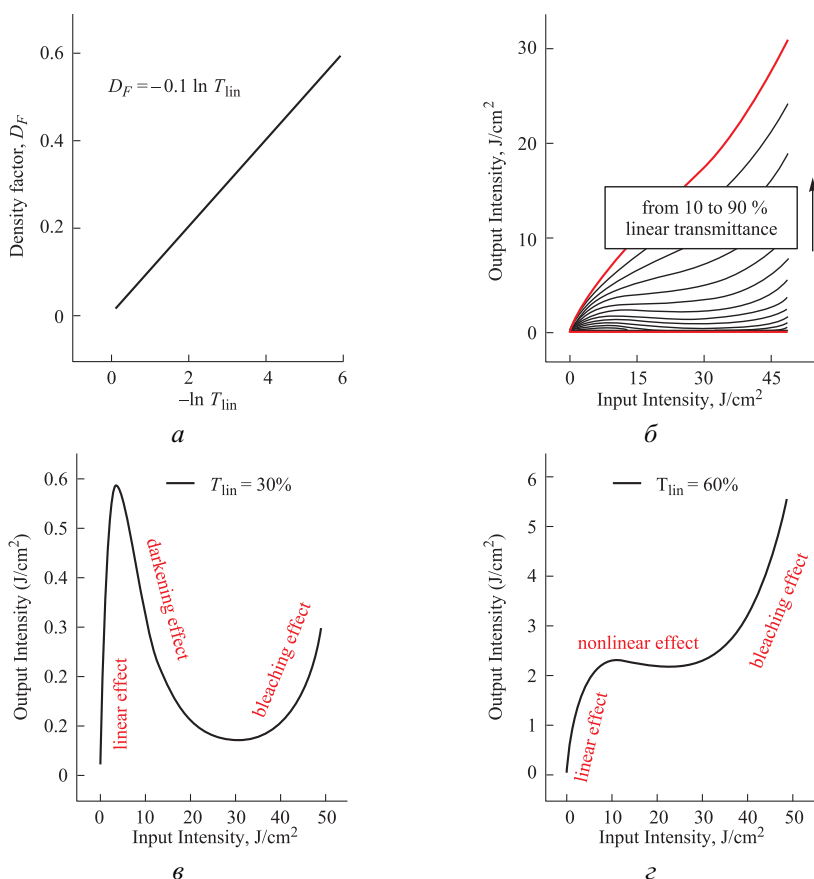
Теперь мы можем адекватно сопоставлять расчетные и экспериментальные данные, что особенно важно, так как в условиях эксперимента исследователь имеет дело с образцом, имеющим конкретное линейное пропускание при заданной длине волны. Для того, чтобы определить  $D_F$ , необходимо составить простейшую матрицу и построить график линейной функции:

$$\ln T_{lin} = -f_{osc} D_F, \quad (3.24)$$

где  $T_{lin}$  — линейное пропускание абсорбера на данной длине волны. Соответствующая процедура запускается автоматически при расчете абсорбционной кривой с использованием возможностей симулятора *OPL Simulator for EasyQuanto* [55].

На рис. 25 показаны примеры влияния линейного пропускания абсорбера на форму выходной характеристики оптического ограничителя. Таким образом, если мы хотим иметь дело с раствором, имеющим линейное пропускание 70–75 % (как в эксперименте), нам нужно использовать  $D_F \approx 0,03$ . Для простоты мы считаем, что фактор плотности зависит только от концентрации раствора, которая постоянна в ходе эксперимента (при условии лучевой устойчивости красителя). По факту так и получается — зависимость  $D_F$  от линейного пропускания  $T_{lin}$  на рис. 25, *a* линейная. В случае отклонения от линейности мы будем иметь дело со сложной ситуацией, когда нужно учитывать параметры самого излучения, либо детально анализировать природу появления электронных переходов в заданной области.

Как следует из рис. 25, *б*, увеличение линейного пропускания (ослабление оптической плотности среды) приводит к ухудшению свойств оптических ограничителей. Поэтому важно работать в области 70–85 % по линейному пропусканию, чтобы достичь требуемых характеристик устройства. Также важно заметить, что высокая концентрация красителя приводит

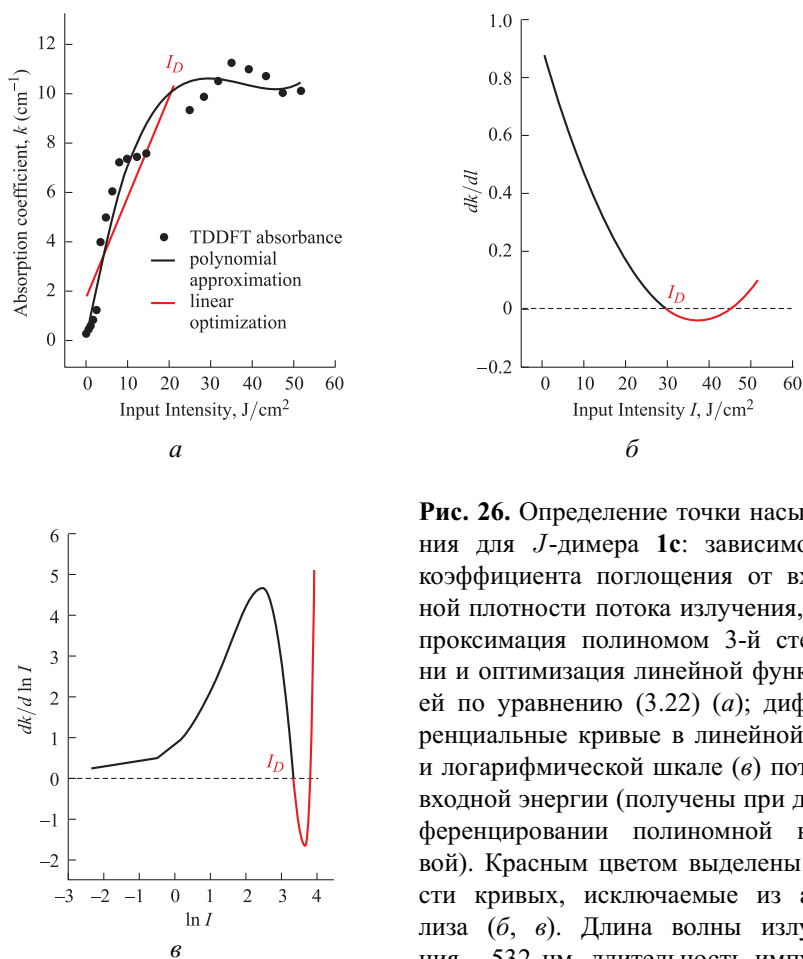


**Рис. 25.** Зависимость фактора плотности  $D_F$  от линейного пропускания  $T_{lin}$  (а) и формы кривых нелинейного ослабления входного потока излучения (б) при различных величинах линейного пропускания (10–90 %). Кривые оптического ограничения при 30%-м (в) и 60%-м (г) линейном пропускании демонстрируют возможные оптические эффекты, связанные с ослаблением света. Моделирование выполнено с использованием симулятора *OPL Simulator for EasyQuanto*: модель — *J*-димер цинка **1a**, длина волны излучения — 532 нм, длительность светового импульса — 1,2 пс

к ухудшению цветовосприятия и может влиять на скорость наступления процессов затемнения (*darkening effect*) и просветления (*bleaching effect*) материала. На рис. 25, в, г представлены кривые, демонстрирующие возможные явления при оптическом ограничении лазерного излучения. Первый участок — линейное ослабление. В этом диапазоне абсорбер работает как светофильтр с постоянным коэффициентом пропускания. Далее следует участок нелинейного ослабления (рис. 25, г). Эта область должна быть как можно более широкой, что выражается в низких порогах ограничения (точ-

ка наступления нелинейного ослабления) и больших значениях величин деструкции материала абсорбера (для кварцевого стекла — около  $10 \text{ ГВт/см}^2$ ). Наконец, при наступлении деструкции материал перестает поглощать излучение — происходит оптический пробой. В случае, когда концентрация абсорбера слишком высока, наблюдается эффект затемнения. На рис. 25, *в* он наступил слишком рано, вслед за окончанием линейного процесса поглощения излучения.

Поиск узловых характеристических точек на кривых ослабления (рис. 25, *б-з*) — задача нетривиальная. Нами разработан эффективный машинный алгоритм. Оказалось удобным работать с абсорбционной кривой. Как следует из рис. 26, *а*, коэффициент поглощения изменяется нелинейно по отношению к интенсивности входного потока излучения. В то же время,



**Рис. 26.** Определение точки насыщения для *J*-димера **1с**: зависимость коэффициента поглощения от входной плотности потока излучения, аппроксимация полиномом 3-й степени и оптимизация линейной функцией по уравнению (3.22) (*а*); дифференциальные кривые в линейной (*б*) и логарифмической шкале (*в*) потока входной энергии (получены при дифференцировании полиномиальной кривой). Красным цветом выделены части кривых, исключаемые из анализа (*б*, *в*). Длина волны излучения — 532 нм, длительность импульса — 2 пс



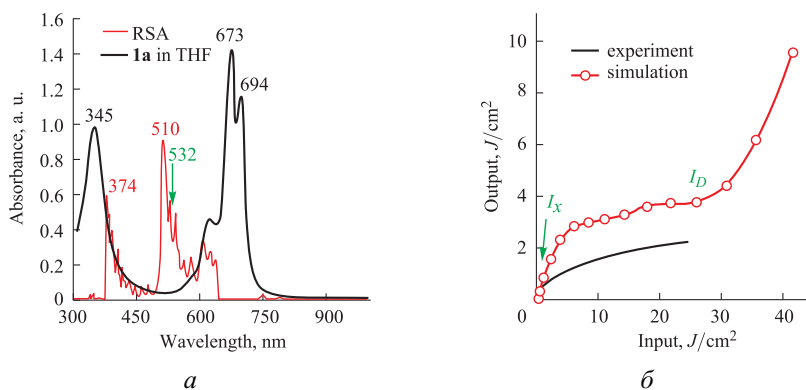
согласно уравнению (3.22), возрастание поглощения должно быть линейным. Отклонение от линейности связано с насыщением поглощения, т. е. с ростом входной энергии модельное вещество перестает поглощать излучение.

Для определения точки насыщения нами разработаны два алгоритма (рис. 26 б, в), основанные на дифференцировании линейных и логарифмических функций интенсивности излучения.

На рис. 27 показан пример моделирования эффекта оптического ограничения для *J*-димера **1a**. На данном этапе для молекулярной модели (т. е. когда рассматривается воздействие внешних полей на одну молекулу) мы можем говорить лишь только о наличии (либо отсутствии) эффекта ОНП и прогнозировать возможность проявления молекулой данного красителя характеристик, необходимых (но не достаточных) для эффекта оптического ограничения. Корреляция расчетных параметров ограничения, таких как динамический диапазон  $DR$  и коэффициент ослабления  $k_A$ , с экспериментальными значениями практически отсутствует. В то же время нам удалось найти корреляцию интегральных значений усредненных ОНП спектров ( $S_{RSA}$ ) с дипольными моментами структур  $\mu$  (коэффициент Пирсона  $-0,89441$ ):

$$S_{RSA} [\text{нм} \cdot \text{см}^{-1}] = (3,12 \pm 0,63) \times \mu^{(-0,16 \pm 0,06)}; \quad (R^2 = 0,69308).$$

Отсюда следует, что нелинейная поляризация красителей взаимосвязана с эффектом ОНП. Кроме этого, ослабление входного излучения только



**Рис. 27.** Моделирование эффекта оптического ограничения для *J*-димера **1a**: *a* — ЭСП в ТГФ ( $C \sim 1,2 \cdot 10^{-4}$  М) и усредненный ОНП спектр поглощения при воздействии на модельную структуру комплекса однородных электростатических полей в диапазоне 0,001–0,029 а. е. (эквивалентно 0,05–41,05 Дж/см<sup>2</sup> при длительности импульса 1 пс). Полуширина линий в расчетном спектре 0,05 эВ при аппроксимации TDDFT переходов функцией Лоренца; *б* — сопоставление моделирования с экспериментом (лазер Nd:YAG, 16 нс, 532 нм)

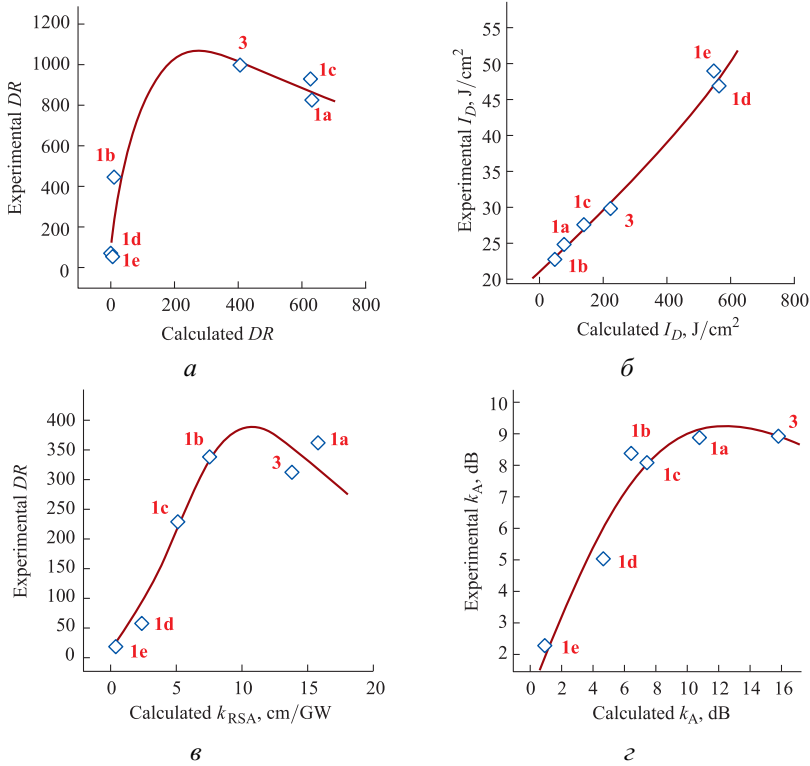
на 50 % обусловлено эффектом ОНП (рис. 27, б). Следовательно, не менее важное влияние на нелинейные характеристики органических красителей оказывают также и другие процессы, в частности, самодефокусировка излучения, о которой шла речь в разделе 3.6.2. Расчетные ОНП спектры, в свою очередь, могут оказать существенную помощь в поиске оптических диапазонов, в которых конкретные красители могут работать в качестве оптических ограничителей. В идеале нам нужно иметь ряд фталоцианинов и их родственных аналогов различных типов, которые бы «закрывали» световой диапазон от 250 до 2000 нм и, таким образом, служили бы эффективными протекторами от большинства типов лазеров.

Для перехода к макроскопической модели будем полагать, что внешнее однородное электростатическое поле интенсивности  $I$  воздействует на совокупность упорядоченных молекул — агрегат диаметром  $D_M$ , равномерно растекаясь по всей его поверхности, которая представляет собой сферу. Площадь поверхности этой сферы равна  $\pi D_M^2$ . Такая концепция дает нам возможность перевести единицы плотности энергии (Дж/см<sup>2</sup>) в чистую энергию (Дж). Поскольку агрегат занимает бесконечно малый объем, по сравнению с площадью пятна сфокусированного лазерного луча диаметром  $D_L$ , мы снова можем перейти к единицам плотности энергии (Дж/см<sup>2</sup>) и оперировать потоком излучения, который зависит не только от напряженности поля, как в микроскопической (молекулярной) модели, но и от геометрических параметров абсорбера и излучения. Таким образом, интенсивность излучения может быть выражена через напряженность электростатического поля по формуле:

$$I \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{см}^2} \right] = 2 \left( \frac{D_M}{D_L} \right)^2 \cdot c n \varepsilon_0 |E|^2 \tau. \quad (3.25)$$

Диаметр агрегатов удобно вычислять, опираясь на данные метода атомно-силовой микроскопии [14], а диаметр лазерного луча в зоне фокусировки определяется в самом эксперименте при помощи ПЗС матрицы (см. табл. 7).

Главное ограничение предлагаемого подхода заключается в том, что все молекулы в агрегате должны проявлять одинаковые оптические свойства, сходные с исходной молекулой, т.е. агрегат являет собой *изотропную* оптическую среду, при этом количество молекул абсорбера в агрегате и их объем не принимается во внимание. Переход от молекулы к агрегату также дает нам возможность оперировать наносекундными импульсами, как в реальном эксперименте. На рис. 28 представлены графические корреляции между экспериментальными параметрами оптического ограничения и предсказанными с помощью *OPL Simulator for EasyQuanto* [55].



**Рис. 28.** Взаимосвязь расчетных и экспериментальных параметров оптического ограничения на примере серии *a–г* *J*-димеров **1a–e** и **3**: *DR* — динамический диапазон;  $I_D$  — порог стабильности абсорбера;  $k_{RSA}$  — ОНП составляющая нелинейного коэффициента поглощения  $k_{NLO}$ ;  $k_A$  — коэффициент нелинейного ослабления излучения

Взаимосвязь параметров нелинейная и довольно сложно подобрать функцию для аппроксимации. Перебор большинства известных функций позволил нам остановить выбор на распределении Коши (уравнение (3.26)).

$$y = \frac{c}{\pi b} \left( 1 + \frac{(\ln x - a)^2}{b^2} \right)^{-1}. \quad (3.26)$$

В функции (3.26) мы имеем три подборочных параметра —  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , по оси абсцисс ( $x$ ) отложены расчетные значения, а по оси ординат ( $y$ ) — экспериментальные. Распределение Коши представляет собой особый класс абсолютно непрерывных функций, которые являются бесконечно дифференцируемыми на заданном интервале. Это семейство функций нашло практическое применение в математической статистике и физике, в частности для аппроксимации искаженных сигналов.

Таблица 9

## Корреляционные параметры в уравнении (3.26)

Корреляция «эксперимент— теория»	Параметр в функции (3.26)			Коэффициент детерминации ( $R^2$ — фактор)
	a	b	c	
Динамический диапазон	5,60	1,75	5908	0,87765
Порог стабильности абсорбера	5,01	0,06	5571	0,98309
ОНП составляющая нелинейного коэффициента поглощения	2,36	0,83	1022	0,92862
Коэффициент нелинейного ослабления	2,48	1,30	38	0,90466

Обладая амплитудно-частотными характеристиками колебательных систем в окрестности заданных точек, функции Коши прекрасно аппроксимируют очень сложные наборы данных, для которых часто практически невозможно подобрать подходящую функцию аппроксимации.

Найдены высокие коэффициенты детерминации —  $R^2 > 0,88$  (табл. 9). Наличие корреляции расчетных данных с экспериментальными показывает правильность выбора граничных условий для нашей макроскопической модели и тот факт, что одним из основных механизмов оптического ограничения действительно является эффект ОНП. Полученные корреляционные уравнения можно использовать для ориентировочной оценки свойств оптических ограничителей внутри серии фталоцианиновых димеров  $J$ -типа, например, с другими металлами. Однако необходимо осознавать, что реальные показатели весьма чувствительны к условиям проведения эксперимента и вычислениям, так как в основе обработки экспериментальных данных также лежат определенные модели со своими внутренними параметрами.

Таким образом, мы убедились в работоспособности созданной нами теоретической модели предсказания свойств оптических ограничителей на основе фталоцианиновых красителей и можем рекомендовать ее для предварительного отбора объектов с целью проведения физических экспериментов и уточнения данных на практике.

Несимметрично замещенные фталоцианины и  $J$ -димеры на их основе представляются перспективными нелинейными абсорберами для создания оптических ограничителей лазерного излучения. Их нелинейными характеристиками можно управлять путем химического или электронного модифицирования (депротонирование, протонирование, окисление и т. п.).

## Литература

1. *Snow A. W.* 109 — Phthalocyanine Aggregation A2 — Kadish, Karl M // *The Porphyrin Handbook*, K. M. Smith and R. Guilard, Editors. 2003, Academic Press: Amsterdam. P. 129–176.
2. *Holmes W. C.* The Influence of Variation in Concentration on the Absorption Spectra of Dye Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1924. V. 16, no. 1. P. 35–40.
3. *Rabinowitch E., Epstein L. F.* Polymerization of Dyestuffs in Solution. Thionine and Methylene Blue1. // *Journal of the American Chemical Society*, 1941. V. 63, no. 1. P. 69–78.
4. *Satake A., Kobuke Y.* Artificial photosynthetic systems: assemblies of slipped cofacial porphyrins and phthalocyanines showing strong electronic coupling. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2007. V. 5, no. 11. P. 1679–1691.
5. *Hai-Fang M., Hong-Jian T., Hui-Jun X.* Heteroaggregation between porphyrin and phthalocyanine bearing oppositely charged substituents. *Chinese // Journal of Chemistry*, 1995. V. 13, no. 3. P. 223–230.
6. *Hunter C. A., Sanders J. K. M.* The nature of  $\pi$ – $\pi$  interactions // *Journal of the American Chemical Society*, 1990. V. 112, no. 14. P. 5525–5534.
7. *Kasha M.* // *Radiat. Res.*, 1963. V. 20. P. 55–70.
8. *Nyokong T., Antunes E.* Photochemical and Photophysical Properties of Metallophthalocyanines. Photochemical and Photophysical Properties of Metallophthalocyanines, in the *Handbook of Porphyrin Science* (eds. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), World Scientific Press, 2010. V. 7, no. 34. P. 247–357.
9. *Huang X., Zhao F., Li Z., Tang Y., Zhang F., Tung C.-H.* Self-Assembled Nanowire Networks of Aryloxy Zinc Phthalocyanines Based on Zn–O Coordination. *Langmuir*, 2007. V. 23. P. 5167–5172.
10. *Janczak J., Kubiak R.* // *Polyhedron*, 2009. V. 28, no. 12. P. 2391–2396.
11. *Fukuzumi S., Honda T., Kojima T.* // *Coord. Chem. Rev.*, 2012. V. 256. P. 2488–2502.
12. *Tonga S., Zhang J., Yana Y., Hua S., Yua J., Yu L.* // *Solid State Sciences*, 2011. V. 13, no. 11. P. 1967–1971.
13. *Kameyama K., Satake A., Kobuke Y.* // *Tetrahedron Letters*, 2004. V. 45. p. 7617–7620.
14. *Tolbin A. Y. et al.* Aggregation of slipped-cofacial phthalocyanine J-type dimers: Spectroscopic and AFM study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018. V. 205. P. 335–340.
15. *Tolbin A. Y. et al.* A highly stable double-coordinated 2-hydroxy-tri(tert-butyl)-substituted zinc phthalocyanine dimer: synthesis, spectral study, thermal stability and electrochemical properties. *New // Journal of Chemistry*, 2014. V. 38, no. 12. P. 5825–5831.
16. *Korostei Y. S. et al.* Monomeric aluminum complex based on A3B-type mono-hydroxy-functionalized phthalocyanine and its stable supramolecular J-type dimer: Selective synthesis and physicochemical properties. *Dyes and Pigments*, 2018. V. 149. P. 201–211.
17. *Tolbin A. Y. et al.* Slipped-cofacial J-type phthalocyanine dimers as potential non-linear absorbers for optical limiting applications. *New // Journal of Chemistry*, 2016. V. 40, no. 10. P. 8262–8270.
18. *Tolbin A. Y. et al.* Synthesis of a stable J-type dimer based on the 2-hydroxy-9(10),16(17),23(24)-tri(tert-butyl)phthalocyanine zinc complex. *Mendelev Communications*, 2013. V. 23, no. 3. P. 137–139.
19. *Gonçalves P. J., Barbosa Neto N. M., Parra G. G., de Boni L., Aggarwal L. P. F., Siqueira J. P., Misoguti L., Borissevitch I. E., Zilio S. C.* // *Optical Materials*, 2012. V. 34. P. 741–747.
20. *Lia X., Lia D., Hana M., Chen Z., Zou G.* // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2005. V. 256. P. 151–156.
21. *Günsel A., Yara, M. N. sir, Kandaz M., Koca A.* // *Polyhedron*, 2010. V. 29. p. 3394–3404.
22. *Tolbin A. Y. et al.* Thermally stable J-type phthalocyanine dimers as new non-linear absorbers for low-threshold optical limiters. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016. V. 18, no. 23. P. 15964–15971.

23. Ishii K., Iwasaki M., Kobayashi N. The Q absorption band of the excited triplet phthalocyanine dimer. *Chem. Phys. Lett.*, 2007. V. 436. P. 94–98.
24. LiHong N., Cheng Z., Zhihui C., Zhi Z., Zhong Yu L., FuShi Z., Ying Wu T. Novel azobenzene-phthalocyanine dyads — design of photo-modulated J-aggregation *Chin. Sci. Bull.*, 2009. V. 54, no. 7. P. 1169–1175.
25. Novakova V., Zimcik P., Kopecky K., Miletin M., Kunes J., Lang K. Self-Assembled Azaphthalocyanine Dimers with Higher Fluorescence and Singlet Oxygen Quantum Yields than the Corresponding Monomers // *Eur. J. Org. Chem.*, 2008. V. 19. P. 3260–3263.
26. Tolbin A. Y., Tomilova L. G DFT study of the potential energy surfaces towards the searching of the stable self-assembled phthalocyanine dimers. // *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2015. V. 19, no. 6. P. 803–810.
27. Tolbin A. Y. *et al.* Self-assembly of 2-hydroxy-tri-tert-butylphthalocyaninato zinc into J-type dimer: UV-vis, DFT and spectropotentiometric study. // *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2014. V. 18, no. 1–2. P. 155–161.
28. Kazuya K. *et al.* Highly Fluorescent Self-Coordinated Phthalocyanine Dimers. *Angewandte Chemie*, 2005. V. 117, no. 30. P. 4841–4844.
29. Tolbin A. Yu., Pushkarev V.E., Tomilova L. G. Directed synthesis of bi- and polynuclear clamshell-type phthalocyanines and their physico-chemical investigations // *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2012. V. 16. P. 341–350.
30. Yanik H. *et al.* Peripheral and non-peripheral tetrasubstituted aluminium, gallium and indium phthalocyanines: Synthesis, photophysics and photochemistry. // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2009. V. 206, no. 1. P. 18–26.
31. Şen P. *et al.* Synthesis and electrochemical, electrochromic and electrical properties of novel s-triazine bridged trinuclear Zn (II), Cu (II) and Lu (III) and a tris double-decker Lu (III) phthalocyanines. *Synthetic Metals*, 2011. V. 161, no. 13. P. 1245–1254.
32. Tolbin A. Yu., Pushkarev V.E., Balashova I. O., Brel V.K., Gudkova Yu. I., Shestov V. I., Tomilova L. G., Synthesis of phthalocyanine compounds bearing 2-(diethoxyphosphoryl)-4-methylpenta-1,3-dienyl functional groups // *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2013. V. 17. P. 343–350.
33. Tolbin A. Y. *et al.* Peripheral functionalisation of a stable phthalocyanine J-type dimer to control the aggregation behaviour and NLO properties: UV-Vis, fluorescence, DFT, TDHF and thermal study. *RSC Advances*, 2015. V. 5, no. 11. P. 8239–8247.
34. Brel V.K., Dogadina A. V., Ionin B. I., Petrov A. A., Synthesis of dialkyl ethers 3-ethylthio-1,3-butadiene-2-phosphonic acid // *Russ. J. Gen. Chem.*, 1982. V. 52. P. 520–524.
35. Tolbin A. Y. *et al.* Threshold concentration in the nonlinear absorbance law. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017. V. 19, no. 20. P. 12953–12958.
36. Tong L. *et al.* UV-Vis spectrophotometry of quinone flow battery electrolyte for in situ monitoring and improved electrochemical modeling of potential and quinhydrone formation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017. V. 19, no. 47. P. 31684–31691.
37. Tang J. *et al.* Calculation extinction cross sections and molar attenuation coefficient of small gold nanoparticles and experimental observation of their UV-vis spectral properties // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018. V. 191. P. 513–520.
38. Menzel J. P. *et al.* Wavelength Dependence of Light-Induced Cycloadditions. // *Journal of the American Chemical Society*, 2017. V. 139, no. 44. P. 15812–15820.
39. Mansour A. *et al.* Photodegradation of sulfadiazine catalyzed by p-benzoquinones and picric acid: application to charge transfer complexes. *RSC Advances*, 2017. V. 7, no. 63. p. 39989–39996.
40. Gordon S. H., Harry-O'kuru R. E., Mohamed A. A. Elimination of interference from water in KBr disk FT-IR spectra of solid biomaterials by chemometrics solved with kinetic modeling. *Talanta*, 2017. V. 174. P. 587–598.
41. Oldham K. B. The propagation of radiation through a medium containing a component that absorbs the radiation and is steadily destroyed by it. // *Journal of Mathematical Chemistry*, 2014. V. 52, no. 3. P. 1007–1019.

42. Mayerhöfer T. G., Mutschke H., Popp J. Employing Theories Far beyond Their Limits—The Case of the (Boguer—) Beer—Lambert Law. *ChemPhysChem*, 2016. V. 17, no. 13. P. 1948–1955.
43. Iqbal Z., Eriksson M. Classification and quantitative optical analysis of liquid and solid samples using a mobile phone as illumination source and detector. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013. V. 185. P. 354–362.
44. Griffiths P. R. Beer's Law, in *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. 2006, John Wiley & Sons, Ltd.
45. Tolbin A. Y., Pushkarev V. E., Tomilova L. G. A mathematical analysis of deviations from linearity of Beer's law. *Chemical Physics Letters*, 2018. V. 706. P. 520–524.
46. Mataga N. Note on the Polymerization of Dyes in Solution. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1957. V. 30, no. 4. P. 375–379.
47. Tolbin A. Yu., Tomilova L. G., Unusual self-assembled nanoaggregation of the thermally stable metal-free slipped-cofacial J-type phthalocyanine dimer. *Chinese Chemical Letters*, 2017. V. 28, no. 1. P. 89–91.
48. Nyokong T., Antunes E. Photochemical and Photophysical Properties of Metallophthalocyanines. Photochemical and Photophysical Properties of Metallophthalocyanines, in the *Handbook of Porphyrin Science* (eds. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), World Scientific Press, 2010. V. 7, no. 34. P. 247–357.
49. Gradyushko A. T., Sevchenko A. N., Solovyov K. N., Tsvirko M. P. Energetics of photophysical processes in chlorophyll-like molecules. *Photochemistry and Photobiology*, 1970. V. 11, no. 6. P. 387–400.
50. Tolbin A. Y. et al. Monohydroxyphthalocyanines as potential precursors to create nanoscale optical materials. // *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2017. V. 21, no. 02. P. 128–134.
51. Tolbin A. Yu. The control system of the quantum-chemical calculations — EasyQuanto, Certificate of state registration of computer program No 2015619026 (RU). 2015.
52. Kwon S.-J. et al. Highly Nonlinear Optical Configurationally Locked Triene Crystals Based on 3,5-Dimethyl-2-cyclohexen-1-one // *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008. V. 112, no. 21. P. 7846–7852.
53. Saravanan M., Sabari Girisun T. C., Vinitha G. Facile hydrothermal synthesis of CdFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-reduced graphene oxide nanocomposites and their third-order nonlinear optical properties under CW excitation. // *Journal of Molecular Liquids*, 2018. V. 256. p. 519–526.
54. Savelyev M. S. et al. Creation of advanced optical limiters based on J-type phthalocyanine dimers and their conjugates with single-walled carbon nanotubes. in *Proc. SPIE 9894, Nonlinear Optics and its Applications IV*. 2016.
55. Tolbin A. Yu. Modeling of the properties of optical limiters — OPL Simulator for EasyQuanto, Certificate of state registration of computer program No 2017616354 (RU). 2017.

**Tomilova L. G.**

Advances in the synthesis and properties of phthalocyanines and their analogues / L. G. Tomilova, V. E. Pushkarev, T. V. Dubinina, A. Yu. Tolbin; ed. by L. G. Tomilova. M.: Moscow University Press, Year. P. 240.

The book is devoted to the latest achievements in the synthesis and study of the properties of phthalocyanines and their analogues. It presents the results obtained as a team of authors led by professor L. G. Tomilova, and other teams successfully working in this area. An important direction in the development of modern science is the search for approaches to the creation of multifunctional materials with a unique complex of physical and chemical properties. A special place in the group of such compounds is occupied by coordination compounds with conjugated pyrrole ligands, primarily phthalocyanines. A special place in the group of such compounds is occupied by coordination compounds with conjugated pyrrole ligands, primarily phthalocyanines. Distinctive features of these complexes in comparison with other tetrapyrrole compounds are their high thermo- and photochemical stability, the presence of a narrow intense *Q*-band in the electronic absorption spectra, the highest degree of delocalization of electron density and high values of the extinction coefficient.

The scientific significance of the tasks posed in the framework of this book is to establish the relationship between the structure of the obtained new types of metal complexes and their properties, which will allow to receive new materials with a unique set of applied characteristics.

The book is intended for students, graduate students and teachers of chemical universities, as well as specialists working in the field of coordination chemistry of tetrapyrrole compounds.



*Научное издание*

**Томилова** Лариса Годвиговна  
**Пушкарев** Виктор Евгеньевич  
**Дубинина** Татьяна Валентиновна  
**Толбин** Александр Юрьевич

**ДОСТИЖЕНИЯ В СИНТЕЗЕ И ИССЛЕДОВАНИИ СВОЙСТВ  
ФТАЛОЦИАНИНОВ И ИХ АНАЛОГОВ**

Под редакцией Л. Г. Томиловой

Координатор проекта *О. В. Гаврилов*  
Редактор, корректор *Н. Ю. Никонюк*  
Оформление обложки *О. В. Левашова*  
Компьютерная графика *М. А. Голуб, О. В. Левашова*  
Верстка *М. А. Голуб*

Подписано в печать 01.08.2019. Формат 70×100/16.

Бумага офсетная.

Усл. печ. л. 15,0. Уч.-изд. л. 15,0. Тираж 100 экз.

Изд. № 11371. Заказ № Г308/17079

Издательство Московского университета.  
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 15  
(ул. Академика Хохлова, 11).

Тел.: (495) 939-32-91;

e-mail: [secretary@msupress.com](mailto:secretary@msupress.com)

<http://msupress.com>

Отпечатано в соответствии с предоставленными материалами  
в ООО «Амирит».

410 004, г. Саратов, ул. Чернышевского, 88.

Тел.: 8-800-700-86-33 | (845-2) 24-86-33.

E-mail: [zakaz@amirit.ru](mailto:zakaz@amirit.ru)

Сайт: [amirit.ru](http://amirit.ru)



**Томилова Лариса Годвиговна**

Доктор химических наук, профессор химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, лаборатории органического синтеза, кафедры медицинской химии и тонкого органического синтеза; главный научный сотрудник лаборатории фталоцианинов и их аналогов ИФАВ РАН.

Научные интересы: разработка направленных методов синтеза фталоцианинов и их аналогов с заданными свойствами, поиск новых областей их применения.



**Пушкарев Виктор Евгеньевич**

Доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории фталоцианинов и их аналогов ИФАВ РАН.

Научные интересы: синтетические, физико-химические и теоретические исследования сэндвичевых комплексов фталоцианинов с редкоземельными элементами, изучение их прикладных возможностей с применением методов нелинейной оптики, электрохимии, электрофизики, фотофизики.



**Дубинина Татьяна Валентиновна**

Кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории органического синтеза, кафедры медицинской химии и тонкого органического синтеза химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова; старший научный сотрудник лаборатории фталоцианинов и их аналогов ИФАВ РАН.

Научные интересы: синтез, исследование оптических и электрофизических свойств аналогов фталоцианинов с расширенной  $\pi$ -системой.



**Толбин Александр Юрьевич**

Профессор РАН, доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории фталоцианинов и их аналогов ИФАВ РАН.

Научные интересы: разработка новых направленных методов синтеза наноразмерных макроциклических систем с заданными спектральными и нелинейно-оптическими характеристиками. Теоретическое моделирование свойств макроциклических соединений. Создание программного обеспечения для обработки экспериментальных результатов.



ИЗДАТЕЛЬСТВО  
МОСКОВСКОГО  
УНИВЕРСИТЕТА

ISBN 978-5-19-011411-9



9 785190 114119