

На правах рукописи

Мартынов Александр Германович

**КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ С  
ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ФТАЛОЦИАНИНАМИ  
КАК ОСНОВА МАТЕРИАЛОВ С УПРАВЛЯЕМЫМИ  
СВОЙСТВАМИ**

02.00.04 – Физическая химия

02.00.01 – Неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Москва-2019

Работа выполнена в лаборатории новых физико-химических проблем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Научный консультант: **Горбунова Юлия Германовна** – член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, главный научный сотрудник

Официальные оппоненты: **Антипин Игорь Сергеевич** – член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М.Бутлерова, заведующий кафедрой органической химии

**Томилова Лариса Годвиговна** – доктор химических наук, Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра медицинской химии и тонкого органического синтеза, профессор

**Трифонов Александр Анатольевич** – доктор химических наук, профессор, ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, директор

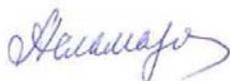
Ведущая организация: **ФГБОУ ВО "Ивановский государственный химико-технологический университет"**

Защита состоится «13» февраля 2020 года в 11-00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.259.01 в ИФХЭ РАН по адресу: 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы ИФХЭ РАН по адресу: 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 года

Ученый секретарь Диссертационного совета Д 002.259.01,  
к.х.н.



Асламазова Т.Р.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Важным направлением развития современной науки является поиск подходов к получению полифункциональных мультостабильных соединений, проявляющих детектируемый и значимый отклик на внешние физико-химические воздействия. В зависимости от наблюдаемого отклика, такие соединения относят к молекулярным переключателям или молекулярным машинам. *Актуальность* исследования таких систем подчёркивается присуждением Ж.-П. Соважу, Ф. Стодарту и Б. Ферринге Нобелевской премии по химии за 2016 год, а *перспективы* их применения определяются возможностью создания "умных" материалов с настраиваемыми свойствами для решения задач оптики, сенсорики, катализа, медицины, для миниатюризации устройств хранения и обработки информации.

С точки зрения создания таких материалов и устройств, особое внимание привлекают фталоцианины и их полифункциональные производные, что обусловлено уникальными физико-химическими свойствами данного класса макроциклических соединений. Широкие возможности управления свойствами фталоцианинов включают непосредственную модификацию макроцикла и введение ионов металлов в макроциклическую полость. Так, например, расширение ароматической системы с образованием нафталоцианинов и гетероаннелированных аналогов, а также введение электронодонорных заместителей в непериферийные положения молекул фталоцианинов позволяет сместить максимум поглощения таких соединений в ближнюю ИК-область, что актуально как для их биомедицинского применения, так и для создания материалов современной электроники. Комплексы с парамагнитными металлами проявляют уникальные магнитные свойства, в том числе и молекулярный магнетизм, наблюдаемый в случае сэндвичевых комплексов тербия и диспрозия. Введение якорных групп в молекулу позволяет получать гибридные материалы, в которых фталоцианины, иммобилизованные на поверхности наночастиц различной природы и квантовых точек, проявляют улучшенные функциональные характеристики. Наконец, введение рецепторных групп, таких как краун-эфирные заместители, приводит к соединениям с управляемыми свойствами – обратимое связывание этих групп с ионами или молекулами субстратов приводит к направленному изменению физико-химических свойств системы в целом, влияя на такие характеристики, как оптические и магнитные свойства, склонность к агрегации, а также пути релаксации возбужденных состояний.

Несмотря на значительные успехи в синтезе функционализированных фталоцианинов и их комплексов, систематического анализа подходов к их использованию в качестве соединений с управляемыми свойствами до настоящего времени проведено не было. Помимо молекулярного дизайна и, непосредственно, синтеза функционализированных фталоцианинов, важной составляющей исследования является комплексное изучение физико-химических свойств соединений в каждом из состояний, в том числе и с привлечением квантово-химических расчетов. Таким образом, разработка подходов к получению полифункциональных фталоцианинов с управляемыми свойствами является актуальной задачей как с точки зрения фундаментальной науки, так и для создания физико-химических основ новых технологий и "умных" материалов.

## **Цель работы**

Разработка фундаментальных основ получения полифункциональных производных фталоцианинов и их металлокомплексов, способных к направленному изменению физико-химических свойств под действием внешних факторов, и создание на их основе компонентов новых супрамолекулярных и гибридных материалов.

## **Задачи**

Разработка и оптимизация методов синтеза функционализированных фталодинитрилов и их модифицированных аналогов – нафтало- и оксантренодинитрилов, оптимизация условий и выявление роли и природы темплатов в реакциях циклотетрамеризации для получения новых функционализированных фтало-, нафтало- и оксантреноцианинов;

Разработка методов направленного получения гомо- и гетеролептических сэндвичевых краунфталоцианинатов РЗЭ(III), в том числе и гетероядерных трисфталоцианинатов, а также комплексов, содержащих якорные группы для иммобилизации соединений на поверхности наноматериалов;

Достоверное определение строения и индивидуальности синтезированных соединений, комплексное исследование их физико-химических свойств с привлечением широкого круга современных методов;

Физико-химическое исследование процессов катион-индуцированной сборки, протонирования и конъюгации функционализированных фталоцианинов с наноматериалами с использованием широкого набора современных физико-химических методов, в том числе и в сочетании с квантово-химическим моделированием для интерпретации изменения спектральных свойств;

Выявление взаимосвязи между структурой и свойствами как исходных рецепторов, так и образуемых ими супрамолекулярных ансамблей и гибридных конъюгатов для дальнейшего получения материалов с управляемыми свойствами.

## **Научная новизна**

Разработаны методы синтеза краун-замещенных нафтало- и оксантренодинитрилов, из которых получены краун-замещенные нафтало- и оксантреноцианины – хромофоры с расширенным диапазоном поглощения света. Продемонстрирована связь между строением комплексов и их способностью как к спонтанной агрегации, так и к катион-индуцированной сборке в растворах.

Показано, что оптическими свойствами этих соединений можно управлять за счет обратимой димеризации под действием катионов щелочных металлов, а в случае непериферийно-замещенных оксантреноцианинов – также за счет обратимого протонирования, что позволяет смещать максимум полос поглощения этих соединений в диапазоне 680-1100 нм. Показано, что введение краун-эфирных заместителей в молекулы нафталоцианинов позволяет управлять агрегацией, определяющей их фотохимическую активность.

Впервые показана применимость упрощенного приближения нестационарной теории функционала плотности – simplified TD-DFT (sTD-DFT) для интерпретации ЭСП фталоцианинов и образуемых ими супрамолекулярных ансамблей.

Разработан универсальный подход к синтезу гетеролептических краун-замещенных бис- и трисфталоцианинатов редкоземельных элементов, в том числе и гетероядерных

трисфталоцианинатов с различными сочетаниями диа- и парамагнитных ионов РЗЭ(III). Подход заключается в использовании незамещенного бисфталоцианината лантана –  $\text{La}(\text{Pc})_2$  в качестве реакционноспособного донора фталоцианинат-дианиона.

Методом РСА установлена структура ряда гетеролептических и гетероядерных трехпалубных комплексов, что в совокупности с данными спектроскопии  $^1\text{H}$ -ЯМР позволило установить спектрально-структурные корреляции для сопоставления структуры трисфталоцианинатов в кристалле и в растворе и использовать полученные данные для первичного анализа магнитных свойств комплексов парамагнитных лантанидов.

Установлено, что гетероядерные краун-замещенные трисфталоцианинаты тербия/иттрия  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]_3\text{M}^*[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]_3\text{M}(\text{Pc})$ ,  $\text{M}^* \neq \text{M} = \text{Tb}$ , Y проявляют медленную релаксацию намагниченности в постоянном магнитном поле, необходимом для подавления квантового туннелирования как нежелательного механизма релаксации. Показано, что ион тербия в гетеролептическом окружении ( $\text{M}^* = \text{Y}$ ,  $\text{M} = \text{Tb}$ ) проявляет более высокий барьер перемагничивания по сравнению с изомерным комплексом ( $U_{\text{eff}} = 168.1$  и  $129.8$  К соответственно). В этом же ряду увеличивается аксиальная анизотропия комплексов, определенная по данным спектроскопии  $^1\text{H}$ -ЯМР. Изоструктурный гомоядерный трехпалубный комплекс ( $\text{M}^* = \text{M} = \text{Tb}$ ) проявляет молекулярный магнетизм в нулевом внешнем поле и характеризуется еще более высоким барьером перемагничивания  $U_{\text{eff}} = 229.9(0)$  К за счет ферромагнитного взаимодействия между ионами тербия.

Методами ЭСП и  $^1\text{H}$ -ЯМР, в том числе и диффузионной спектроскопией DOSY исследована индуцированная катионами калия сборка гетеролептических трисфталоцианинатов с терминальным –  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]_3\text{M}(\text{Pc})_3$  и двумя соседними краун-замещенными лигандами –  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]_3\text{M}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]_3\text{M}(\text{Pc})$ . Методом РСА впервые получено прямое доказательство образования первым типом комплексов шестипалубных супрамолекулярных димеров, связанных катионами калия, в которых на основании данных  $^1\text{H}$ -ЯМР продемонстрирована возможность магнитного взаимодействия даже между максимально удаленными катионами тербия. В случае комплексов второго типа катионы калия встраиваются между краун-замещенными лигандами, изменяя при этом координационный полиэдр соответствующего иона РЗЭ(III), что приводит к заметному росту аксиальной магнитной анизотропии.

Синтезированы окта-замещенные фталоцианины с фрагментами О-бензилдиэтиленгликоля  $\text{M}[(\text{DEGOBn})_8\text{Pc}]$ ,  $\text{M} = \text{Mg}(\text{II})$ ,  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Zn}(\text{II})$  – рецепторы «осьминоги», образующие супрамолекулярные комплексы с фуллеренами  $\text{C}_{60}$  и  $\text{C}_{70}$ . Их взаимодействие сопровождается тушением флуоресценции фталоцианинатов магния и цинка, что обусловлено образованием в возбужденном состоянии комплексов с переносом заряда – перспективных компонентов фотовольтаических материалов. Анализ результатов спектрофлуориметрического титрования позволил определить константы образования супрамолекулярных комплексов и продемонстрировать селективность по отношению к связыванию фуллерена  $\text{C}_{70}$ . Исследование взаимодействия комплекса кобальта с фуллереном  $\text{C}_{70}$  методом ЭПР позволило определить механизм их взаимодействия.

Разработаны методы синтеза несимметричных фталоцианинов  $\text{M}[(\text{BuO})_6(\text{DEGX})\text{Pc}]$  с функциональными группами различной природы ( $\text{X} = \text{OH}$ , I, SBz, SH) как органических компонентов гибридных материалов с наночастицами различной природы и квантовыми

точками. Показано, что снижение симметрии соединений по сравнению с комплексами октабутоксифталоцианина, переход от мономерных фталоцианинов к сэндвичевым двух- и трехпалубным комплексам, а также иммобилизация соединений на поверхности наноматериалов приводят к значительному усилению нелинейно-оптических свойств, открывая перспективы использования этих соединений в качестве оптических ограничителей лазерного излучения.

### **Практическая значимость**

Разработанные методы синтеза новых 15-краун-5-замещенных фтало-, нафтало- и оксандреноцианинов и их металлокомплексов и найденные закономерности управления их свойствами как за счет обратимой катион-индуцированной супрамолекулярной агрегации, так и за счет изменения кислотности среды позволяют получать новые типы оптических материалов, способных к переключению диапазона поглощения света на границе видимой и ближней ИК-области.

Разработанные методы синтеза бис- и трисфталоцианинатов могут быть расширены на другие замещенные фталоцианины для получения других функционализированных сэндвичевых комплексов, в том числе и с несимметричными лигандами, которые помимо магнитных материалов и оптических ограничителей могут найти применение как компоненты электрохромных и сенсорных устройств, полевых транзисторов, и т.п.

Разработанные универсальные подходы к синтезу несимметричных фталоцианинов и их сэндвичевых комплексов с гидроксильными, тиольными и тиоэфирными группами в дальнейшем позволят получать новые функционализированные соединения, содержащие якорные группы различной природы. Возможность управления природой якорной группы в составе фталоцианинов перспективна для расширения круга неорганических подложек, и, как результат, областей применения гибридных материалов на их основе.

Полученные в работе гибридные материалы на основе несимметричных фталоцианинов являются перспективными оптическими ограничителями, по эффективности превосходящими описанные ранее материалы на основе углеродных наноструктур.

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

Синтез краун-замещенных нафтало- и оксандренодинитрилов, оптимизация методов получения нафтало- и оксандреноцианинов, исследование их агрегации и супрамолекулярной сборки в растворе в зависимости от природы макроциклического лиганда, управление оптическими свойствами комплексов за счет варьирования кислотности среды и/или катион-индуцированной димеризации.

Разработка селективных методов синтеза, физико-химическая характеристика методами ЭСП, РСА и ЯМР, исследование магнитных свойств, изучение катион-индуцированной сборки гетеролептических краун-замещенных трисфталоцианинатов РЗЭ.

Разработка методов синтеза и исследование взаимодействия с фуллеренами рецепторов-«осьминогов» - фталоцианинов с фрагментами О-бензилдиэтиленгликоля для получения гибридных донорно-акцепторных ансамблей.

Разработка методов синтеза несимметричных фталоцианинов и их сэндвичевых комплексов с якорными группами различной природы, иммобилизация полученных соединений на поверхности квантовых точек и наночастиц, исследование нелинейно-оптических свойств фталоцианинов и их конъюгатов, выявление роли симметрии и пришивки к наноматериалам в усилении способности соединений к оптическому ограничению лазерного излучения.

#### **Личный вклад автора.**

Диссертантом выполнен основной объем экспериментальных исследований, их обработка и анализ, проведение масс-спектрометрических исследований методом MALDI TOF, проведение квантово-химических расчетов, сформулированы положения, выносимые на защиту и выводы.

В работу вошли материалы кандидатских диссертаций, выполненных под руководством автора и защищенных сотрудниками ИФХЭ РАН Сафоновой Е.А. и Ягодиным А.В. Часть результатов была получена под руководством автора в рамках курсовых и дипломных работ, выполненных студентами Высшего химического колледжа РАН, химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова и РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Физико-химические исследования проведены с использованием ресурсов ЦКП ИФХЭ РАН, ИОНХ РАН, ИНЭОС РАН. Спектры ядерного магнитного резонанса зарегистрированы д.х.н. Сахаровым С.Г. (ИОНХ РАН), к.х.н. Бириним К.П. (ИФХЭ РАН) и к.х.н. Киракосян Г.А. (ИФХЭ РАН). Рентгенодифракционные эксперименты проведены д.х.н. Нефедовым С.Е. (ИОНХ РАН), д.х.н. Долгушиным Ф.М. (ИНЭОС РАН), д.х.н. Григорьевым М.С. (ИФХЭ РАН), д.х.н. Хрустальевым В.Н. (РУДН), к.х.н. Синельщиковой А.А. (ИФХЭ РАН). Масс-спектры высокого разрешения зарегистрированы к.х.н. Пыцким И.С. и Милюшкиным А.Л. (ИФХЭ РАН). Спектры электронного парамагнитного резонанса зарегистрированы и интерпретированы сотрудниками ИОНХ РАН д.х.н. Мининым В.В., к.ф.-м.н. Уголкой Е.А. и к.х.н. Ефимовым Н.Н. Спектры молекулярной фотолюминесценции зарегистрированы Авериним А.А. (ИФХЭ РАН). ИК-спектры зарегистрированы к.х.н. Деминой Л.И. (ИОНХ РАН). Исследования методом динамического светорассеяния проведены к.ф.-м.н. Высоцким В.В. (ИФХЭ РАН). Исследования методом атомно-силовой микроскопии выполнены к.х.н. Золотаревским В.И. (ИФХЭ РАН). Исследование конъюгатов фталоцианинов с наночастицами и квантовыми точками, а также измерения спектров магнитного кругового дихроизма проведены сотрудниками факультета химии Университета Родса (Грэхэмстаун, ЮАР) в группе, возглавляемой проф. Т Ньюконг (Tebello Nyokong). Квантово-химические расчеты выполнены совместно с д-ром Д. Маком (John Mack, Грэхэмстаун, ЮАР). Исследование магнетохимических свойств сэндвичевых комплексов тербия проведено в Университете Оттавы (Канада) в группе, возглавляемой проф. М. Муругесу (Muralee Murugesu). Часть работы по синтезу фталоцианинов, функционализированных производными диэтиленгликоля выполнена в рамках совместного проекта с Университетом Страсбурга, в группе, возглавляемой проф. Ж.-П. Соважем (Jean-Pierre Sauvage).

#### **Апробация работы**

Материалы диссертационной работы были представлены в виде устных и стендовых

докладов на Международных конференциях по химии порфиринов и фталоцианинов ICPP-5 (Москва, 2008 г.), ICPP-6 (Санта Ана Пуэбло, Нью Мексико, США, 2010), ICPP-7 (Чеджу, Корея 2012 г.), ICPP-8 (Стамбул, Турция, 2014 г.), ICPP-10 (Мюнхен, Германия, 2018 г.); VII и XI школах-конференциях молодых ученых по химии порфиринов и их аналогов (Одесса, Украина, 2007 г.; Иваново, 2017 г.); Международных конференциях по физической и координационной химии порфиринов и их аналогов ICPC-10 и ICPC-12 (Иваново, 2009 и 2017 г.); XXIII, XXIV и XXVI Международных Чугаевских конференциях по координационной химии (Одесса, Украина, 2007 г.; Санкт-Петербург, 2009 г.; Казань, 2014 г.); XVIII, XIX и XX Менделеевских съездах по общей и прикладной химии (Москва, 2007 г.; Волгоград, 2011 г.; Екатеринбург, 2016 г.); I, III-V Всероссийских школах-конференциях «Супрамолекулярные системы на поверхности (Туапсе, 2009 г., 2013 г., 2015 г., 2017 г.); I, II, V-VII Международных конференциях по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов (Туапсе, 2009 г., 2010 г., 2014 г., 2016 г., 2018 г.); Серии конференций «Супрамолекулярные системы в химии и биологии (Туапсе, 2008 г.; Киев, Украина, 2009 г.; Львов, Украина, 2010 г.; Регенсбург, Германия, 2011 г.); XI Международном семинаре по соединениям включения ISIC-11 (Киев, Украина, 2007 г.); 38-й Международной конференции по координационной химии ICCS-38 (Иерусалим, Израиль, 2008 г.); Кластере конференций по органической химии ОргХим-2013 (Санкт-Петербург, 2013 г.); Южноафриканской конференции по неорганической химии (Грэхэмстаун, ЮАР, 2015 г.); Всероссийском кластере конференций по неорганической химии InorgChem-2018 (Астрахань, 2018 г.); V Российском дне редких земель (Нижний Новгород, 2019 г.); V конференции по неорганической химии Европейского химического общества EICC-5 (Москва, 2019 г.).

### **Публикации**

Основное содержание работы опубликовано в 32 статьях и 35 тезисах докладов на Российских и Международных конференциях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых и по государственной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации (грант НШ-3867.2018.3 «Интеллектуальные материалы на основе тетрапиррольных соединений», МК-1182.2009.3 «Направленное конструирование гетеролептических сэндвичевых краунфталоцианинатов редкоземельных элементов с использованием бисфталоцианината лантана», МК-1606.2013.3 «Дизайн новых гетеротопных рецепторов и супрамолекулярных ансамблей на основе фталоцианинов с расширенной ароматической системой»), Российского фонда фундаментальных исследований (08-03-00835-А «Краун-замещенные макроциклические тетрапиррольные соединения: от гомолептических комплексов к гетеролептическим и гетероядерным», 09-03-93117-НЦНИЛ\_а «Фталоцианины, интегрированные с фенантролинсодержащими макроциклами: дизайн лигандов, комплексов и ансамблей», 11-03-00968-А «Спектрально-структурные особенности поведения макроциклических тетрапиррольных соединений в растворах как функция их строения и свойств в твердом виде», 14-03-00977-А «Разработка молекулярных переключателей на основе гетеротопных тетрапиррольных систем», 14-03-31639\_мол\_а «Донорно-акцепторные фталоцианины – новые компоненты молекулярных оптоэлектронных материалов», 14-03-93972-ЮАР\_а «Новые гибридные опти-

ческие ограничители на основе нанокompозитов фталоцианинов с квантовыми точками», 18-03-01003-А «Комплексы металлов с несимметричными тетрапиррольными лигандами как основа новых гибридных функциональных материалов»), Российского научного фонда (14-13-01373 «Гибридные структуры на основе бислойных липидных мембран, тетрапиррольных соединений и наночастиц диоксида церия», 18-73-10174 «Новые молекулярные магнитные материалы на основе комплексов лантанидов с тетрапиррольными лигандами»), а также программ Российской Академии наук.

### **Объем и структура работы.**

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 298 наименований. Работа изложена на 296 страницах печатного текста и содержит 148 рисунков, 19 схем и 19 таблиц.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснованы актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи работы, отражены научная новизна и практическая значимость.

### **ГЛАВА 1. Принципы управления свойствами фталоцианинов и подходы к созданию молекулярных переключателей на их основе**

Глава содержит литературные данные по исследованию управляемых материалов на основе тетрапиррольных соединений, приведена классификация молекулярных переключателей по типам физико-химического воздействия и наблюдаемым откликам.

### **ГЛАВА 2. Интерпретация спектральных свойств фталоцианинов с применением упрощенной нестационарной теории функционала плотности (sTD-DFT)**

В данной главе обоснована применимость упрощенного приближения нестационарной теории функционала плотности (sTD-DFT)<sup>1</sup> для расчета спектральных свойств фталоцианинов. Впервые показано, что данный метод позволяет проводить предсказание энергий электронных переходов в спектрах поглощения с точностью, сопоставимой или даже превышающей точность полного метода TD-DFT, а благодаря высокой скорости расчетов sTD-DFT, на порядки превосходящей скорость расчетов полным методом, sTD-DFT применим также для систем с большим количеством атомов, таких как сэндвичевые комплексы РЗЭ(III) и супрамолекулярные ансамбли на основе фталоцианинов.

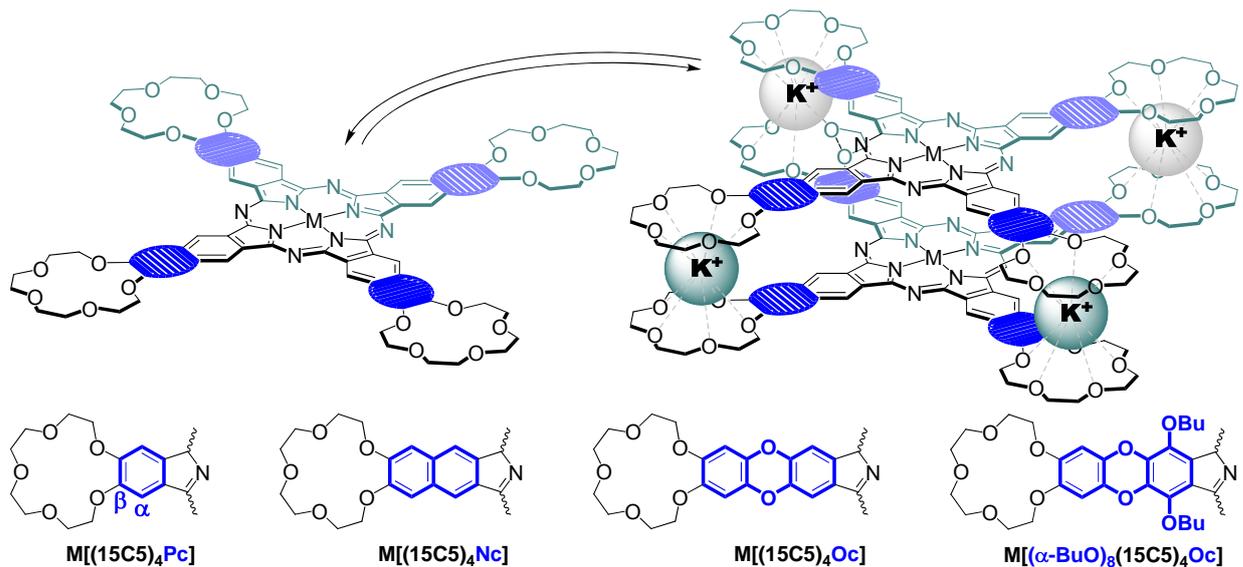
### **ГЛАВА 3. Комплексы металлов с краун-замещенными нафта- и оксандреноцианинами – хромофоры с расширенным диапазоном поглощения, управляемой агрегацией и переключаемыми оптическими свойствами**

Поиск тетрапиррольных хромофоров с поглощением в ближней ИК-области проводится с целью создания на их основе компонентов оптоэлектронных и фотовольтаических материалов, фотосенсибилизаторов для биовизуализации и фотодинамической терапии, преобразования ИК-излучения и др. Одним из подходов к получению таких соединений является расширение ароматической системы фталоцианинов за счет аннелирования дополнительными ароматическими, в том числе и гетероциклическими фрагментами. Однако суще-

---

<sup>1</sup> Bannwarth C., Grimme S. A simplified time-dependent density functional theory approach for electronic ultraviolet and circular dichroism spectra of very large molecules // Comput. Theor. Chem., 2014. Vol. 1040–1041. P. 45–53.

ственным ограничением для практического применения фталоцианинов с расширенной  $\pi$ -системой является склонность к агрегации, что снижает их растворимость и оказывает существенное влияние на фотофизические свойства. Для решения данной задачи в этой работе были предложены подходы к получению новых классов гетеротопных производных фталоцианинов – краун-замещенных нафталоцианинов  $M[(15C5)_4Nc]$ , оксантреноцианинов  $M[(15C5)_4Oc]$  и их непериферийно-замещенных аналогов  $M[(\alpha-BuO)_8(15C5)_4Oc]$ , и исследовались возможности управления их агрегацией и оптическими свойствами за счет супрамолекулярной сборки (Рис. 1).

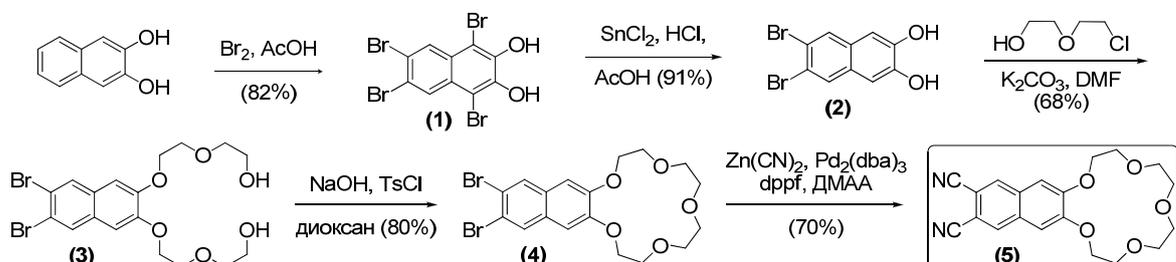


**Рис. 1.** Катион-индуцированная димеризация краун-фталоцианинов (Pc) и их модифицированных аналогов – нафталоцианинов (Nc) и оксантреноцианинов (Oc).

### 3.1. Синтез краун-замещенных нафталоцианинов

Бромированием коммерчески-доступного 2,3-дигидроксинафталина с последующим восстановительным дебромированием тетрабромпроизводного (**1**) был получен 6,7-дибромдигидроксинафталин (**2**). Его алкилирование хлорэтоксиганолом с последующим замыканием полученного диола (**3**) по реакции Окахары позволило получить 6,7-дибромнафто-15-краун-5 (**4**). Целевой 15-краун-5-нафталонитрил (**5**) был получен Pd-катализируемым цианированием дибромиды (**4**) (Схема 1).

**Схема 1**

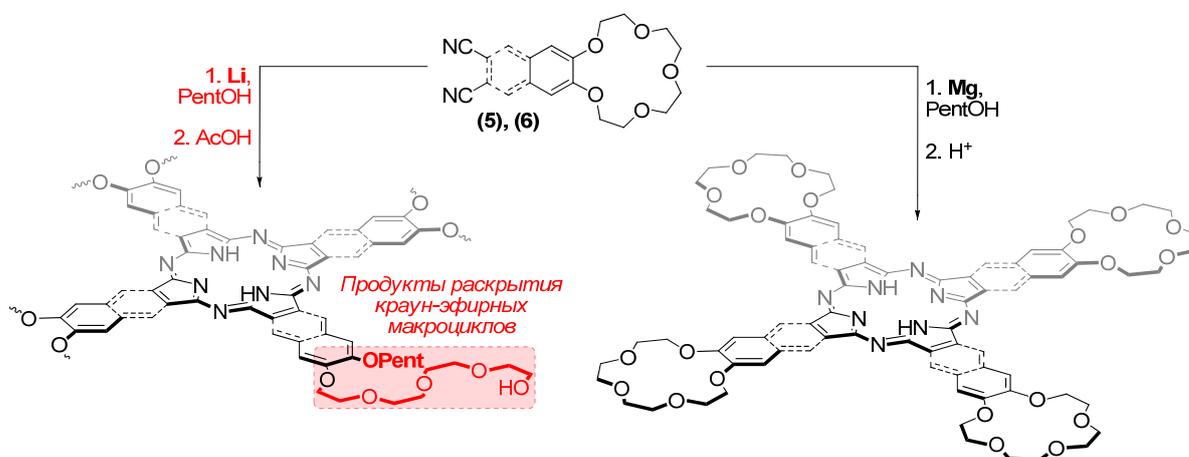


При проведении реакции (**5**) с пентилатом лития с целью получения тетра-15-краун-5-нафталоцианина наблюдалось раскрытие краун-эфирных заместителей и образование неразделимой смеси нафталоцианинов с различным соотношением неповрежденных и раскрытых краун-эфирных заместителей за счет протекания побочной реакции нуклеофильного ароматического замещения (Схема 2). Для сравнения, была исследована аналогичная ре-

акция с 15-краун-5-замещенным фталонитрилом (**6**), оказавшимся еще более чувствительным к реакции  $S_N2Ag$ .

При проведении темплатной циклотетрамеризации (**5**) в присутствии ацетатов магния или цинка и DBU в высококипящих спиртах были получены соответствующие нафталоцианины магния и цинка с выходами 35 и 10% соответственно. В присутствии данных темплатов побочные процессы раскрытия краун-эфирных заместителей не наблюдались. Увеличить выход  $Mg[(15C5)_4Nc]$  до 53% удалось за счет проведения реакции нитрила (**5**) с металлическим магнием, растворяющимся в кипящем пентаноле. Деметаллированием комплекса магния трифторуксусной кислотой с выходом 50% был получен тетра-15-краун-5-нафталоцианин  $H_2[(15C5)_4Nc]$  (Схема 2). По аналогии, была исследована реакция фталонитрила (**6**) с металлическим Mg в пентаноле, промежуточно образующийся комплекс магния был деметаллирован без выделения с образованием тетра-15-краун-5-фталоцианина  $H_2[(15C5)_4Pc]$  с выходом 68%.

Схема 2



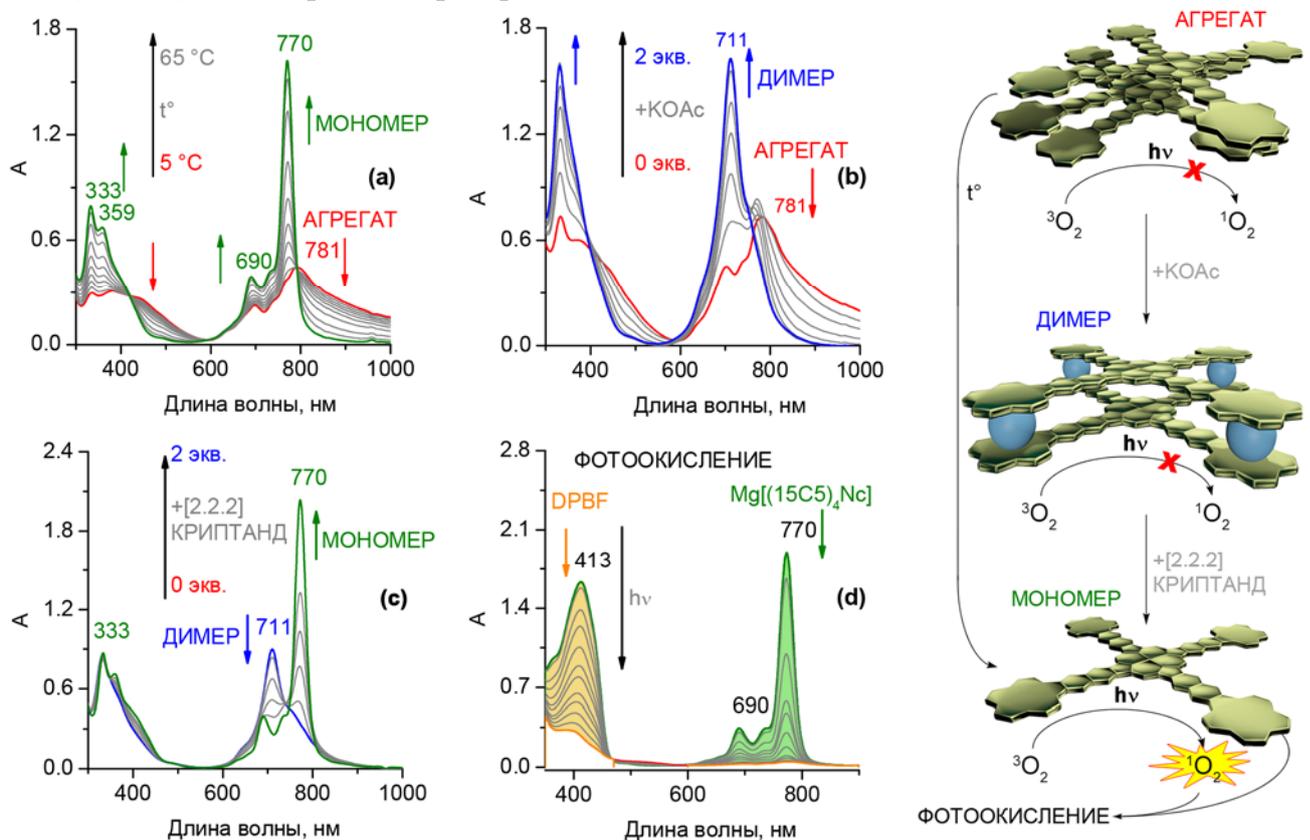
### 3.2. Управление агрегацией и фотохимическими свойствами краун-нафталоцианинов

В отличие аналогичных краун-замещенных фталоцианинов, полученные в данной работе нафталоцианины малорастворимы в органических растворителях и образуют в них опалесцирующие коллоидные растворы, что связано с их высокой склонностью к агрегации. Для управления агрегацией в работе были использованы различные подходы – (1) варьирование температуры и (2) катион-индуцированная сборка супрамолекулярных ансамблей. Для контроля за состоянием молекул комплексов в растворе использовали метод ЭСП.

Так, в ЭСП коллоидных растворов нафталоцианинов в смеси  $CHCl_3/MeOH$  наблюдались широкие Q-полосы, что свидетельствовало об их агрегации. При нагревании данных растворов происходило уменьшение интенсивности полос агрегатов и появление узких Q-полос мономерных форм. В то время как для  $M[(15C5)_4Nc]$ ,  $M = 2H, Zn$  полной мономеризации достичь таким образом не удалось, при нагревании коллоидного раствора  $Mg[(15C5)_4Nc]$  в смеси  $CHCl_3/MeOH$  до 65 °C наблюдалось полное исчезновение Q-полосы агрегата и образование мономерной формы комплекса с характерной узкой Q-полосой при 770 нм (Рис. 2а).

Для получения мономерных краун-замещенных нафталоцианинов впервые был ис-

пользован супрамолекулярный подход, заключающийся в получении растворимых супрамолекулярных димеров  $2Mg[(15C5)_4Nc] \cdot 4K^+$ , образующихся из неупорядоченных агрегатов под действием ацетата калия (Рис. 2b). Дальнейшее взаимодействие димеров с [2.2.2]криптаном со связыванием данным лигандом катионов калия в более прочный комплекс, приводило к разрушению димера, при этом комплекс оставался в мономерном состоянии (Рис. 2c) и повторно не агрегировал.



**Рис. 2.** Управление агрегацией и фотохимическими свойствами краун-нафталоцианината магния  $Mg[(15C5)_4Nc]$  – (a) – мономеризация в смеси  $CHCl_3 + 10$  об.%  $MeOH$  при повышении температуры; (b) образование супрамолекулярного димера  $2Mg[(15C5)_4Nc] \cdot 4KOAc$ ; (c) – разрушение димера в присутствии [2.2.2]криптана с образованием мономера; (d) – фоторазложение мономерного  $Mg[(15C5)_4Nc]$  в присутствии ловушки синглетного кислорода – дифенилизобензофурана (DPBF) при облучении белым светом. Стрелки указывают направление изменения полос поглощения в зависимости от внешних факторов.

Вместе с тем, раствор, содержащий комплекс в мономерном состоянии, быстро обесцвечивался на свету, в то время как растворы супрамолекулярного димера и растворы, содержащие агрегированные формы комплексов, были фотостабильны. При облучении белым светом раствора, содержащего мономер  $Mg[(15C5)_4Nc]$ , происходила генерация синглетного кислорода, вызывающего фоторазложение комплекса. Участие в данном процессе  $^1O_2$  было подтверждено с использованием химической ловушки – дифенилизобензофурана – хромофора с максимумом поглощения при 410-420 нм, селективно образующего в присутствии синглетного кислорода бесцветный эндопероксид (Рис. 2d). Фотостабильность краун-нафталоцианинов  $M[(15C5)_4Nc]$  уменьшалась в ряду  $M = 2H > Mg > Zn$ .

Таким образом, впервые показано, что введение краун-эфирных заместителей в молекулы нафталоцианинов позволяет управлять агрегацией, влияющей на их фотохимическую активность.

### 3.3. Синтез краун-замещенных оксантреноцианинов

Синтез краун-замещенных оксантренодинитрилов (**11**) и (**14**) представлен на схеме 3. Ключевым интермедиатом в их синтезе является 15-краун-5-катехол (**10**) который вводили в реакции нуклеофильного ароматического замещения для получения гетероциклических оксантреновых систем (Схема 3). Для получения катехола (**10**) формилированием бензо-15-краун-5 с последующим окислительным деформилированием краун-замещенного бензальдегида (**7**) был синтезирован 15-краун-5-фенол (**8**). Окислением этого фенола нитрозодисульфатом калия в фосфатном буфере с выходом 57% был получен 15-краун-5-о-хинон (**9**). Использование в качестве окислителя иодоксибензойной кислоты (IBX) позволило повысить выход хинона (**9**) до 91%. Катехол (**10**) получали гидрированием в токе водорода на Pd/C в ДМФА. Поскольку этот катехол окислялся на воздухе с регенерацией хинона (**9**), реакционную массу после гидрирования фильтровали в инертной атмосфере для отделения катализатора и фильтрат вводили в реакции с 4,5-дихлорфталонитрилом или с его 3,6-дибутоксипроизводным (**13**).

Схема 3

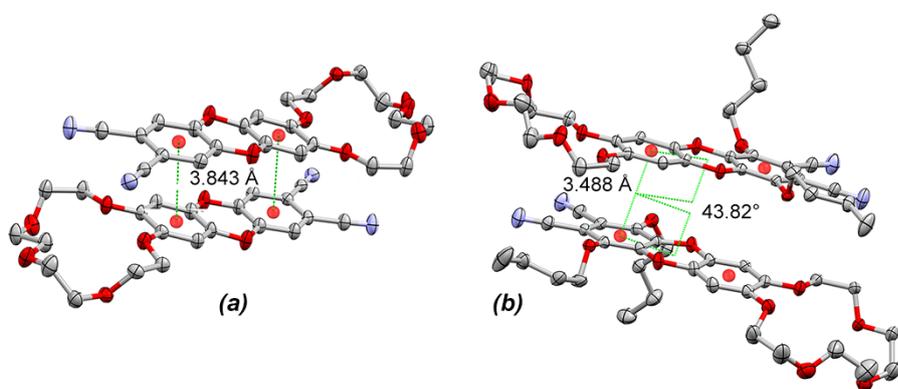
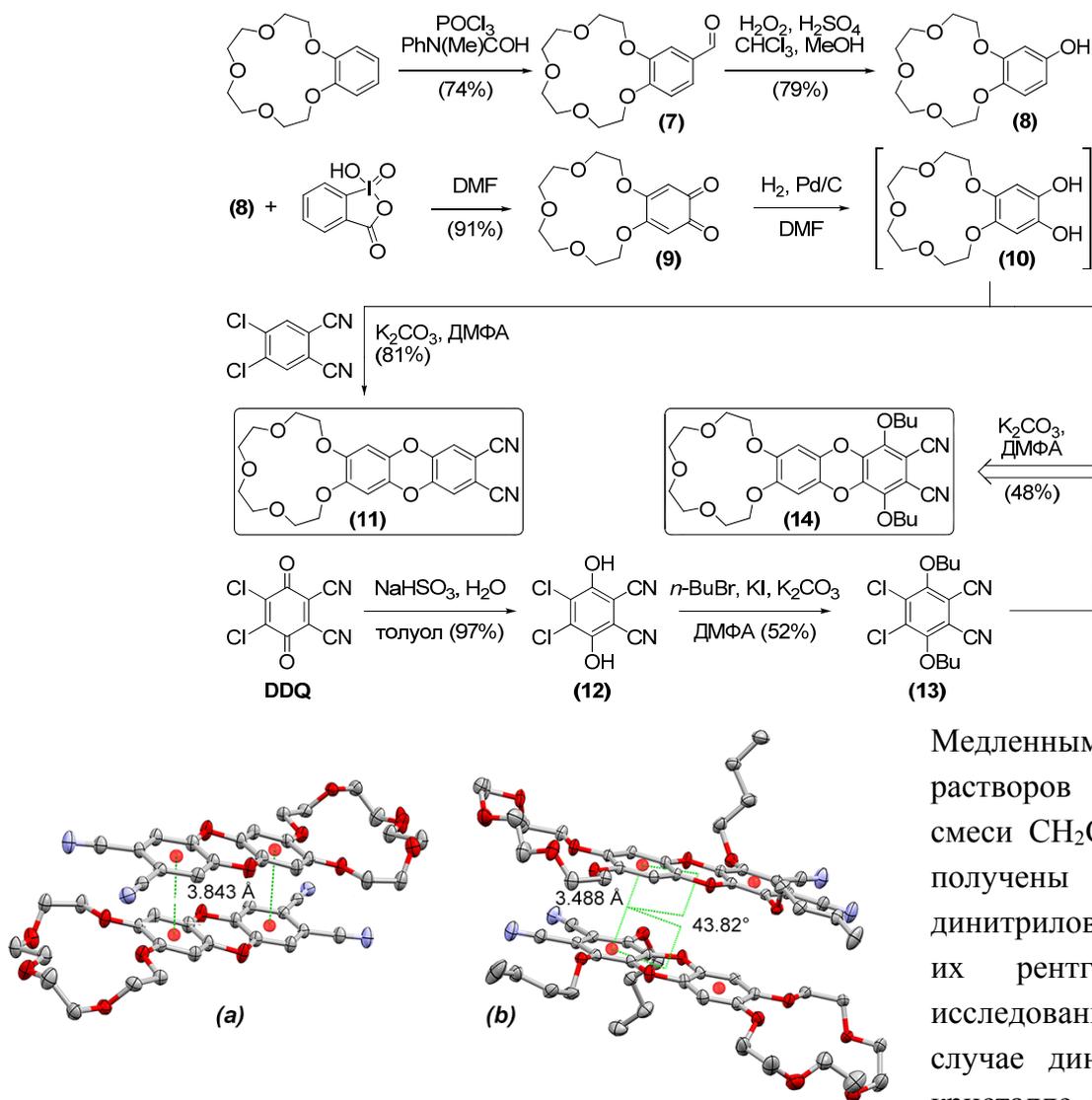
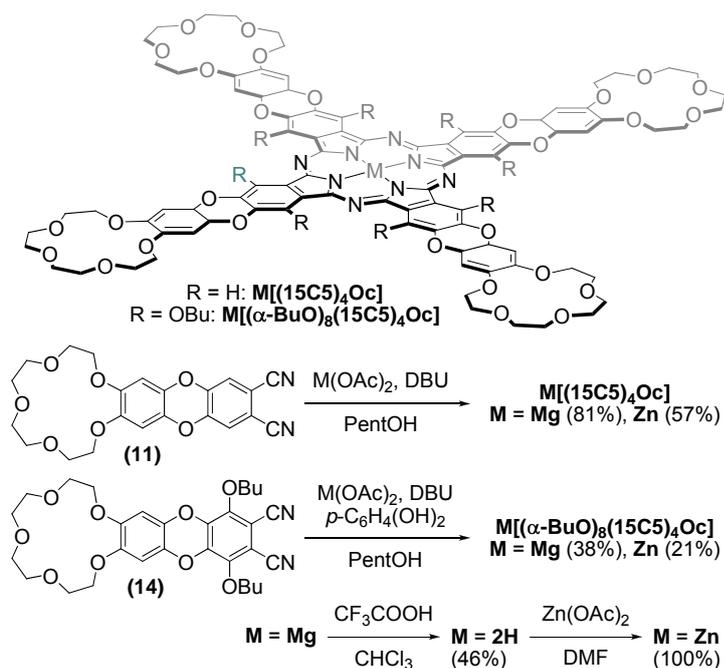


Рис. 3. Строение димеров в кристаллах динитрилов (**11**) - (a) и (**14**) - (b) по данным РСА. Атомы водорода не показаны.

Медленным испарением растворов (**11**) и (**14**) в смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  были получены монокристаллы динитрилов и проведено их рентгеноструктурное исследование (Рис. 3). В случае динитрила (**11**) в кристалле образовывались centrosymmetric димеры типа «голова к хвосту».

сту» с расстояниями 3.843 Å между центроидами комплементарных бензольных колец с донорными и акцепторными заместителями. В динитриле (**14**) из-за наличия объемных BuO-групп образование аналогичных димеров не происходило. Вместо этого образовывались димеры с единственным стекинг-взаимодействием между бензольными кольцами, содержащими циано-группы и краун-эфирные заместители. Угол между осями оксантреновых групп составил 43.8°. Незначительное отклонение дибензодиоксановых фрагментов от планарности – 7.6° в (**11**) и 6.4° в (**14**) обусловлено эффектом кристаллической упаковки. Это отклонение не наблюдается при оптимизации геометрии молекул в газовой фазе методом DFT, что может свидетельствовать о заметной гибкости оксантреновой системы.

#### Схема 4



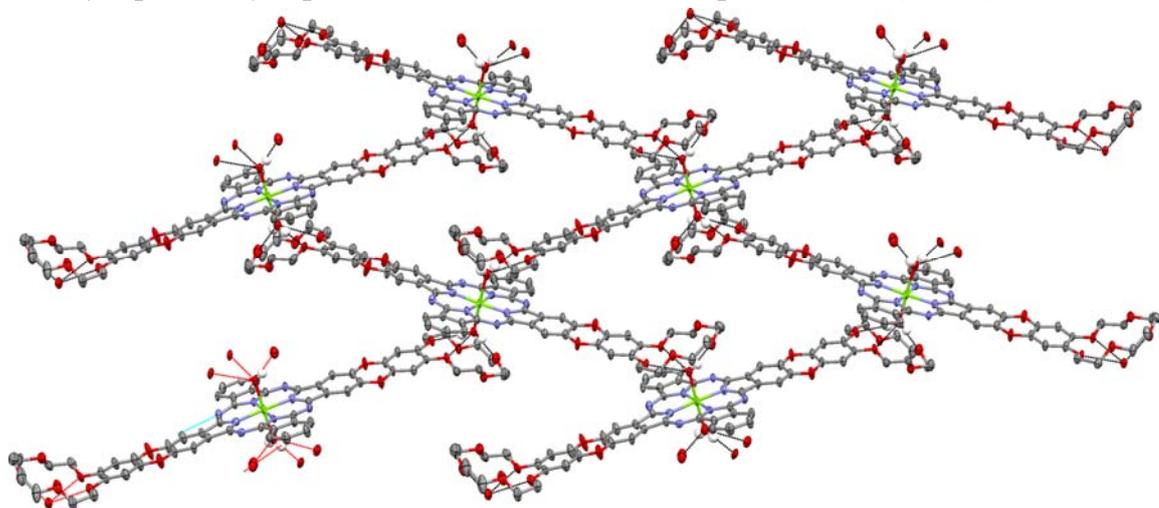
Синтез краун-замещенных оксантреноцианинов  $M[(\alpha-BuO)_8(15C5)_4Oc]$  и  $M[(15C5)_4Oc]$  представлен на схеме 4. Темплатной конденсацией динитрила (**11**) в присутствии ацетатов цинка и магния с высокими выходами были получены соответствующие краун-замещенные комплексы  $M[(15C5)_4Oc]$ ,  $M = Zn, Mg$ . Комплекс  $Zn[(15C5)_4Oc]$  оказался нерастворимым в органических растворителях, в то время как комплекс магния  $Mg[(15C5)_4Oc]$  растворялся в смеси хлороформ-метанол. Однако методом динамического светорассеяния было показано, что при этом образуется

коллоидный раствор, содержащий частицы со средним гидродинамическим радиусом равным 13.7 нм. Низкая растворимость комплексов может быть объяснена образованием множественных стекинг-взаимодействий между ароматическими фрагментами по аналогии со взаимодействиями, наблюдаемыми в кристалле динитрила (**11**) (Рис. 3).

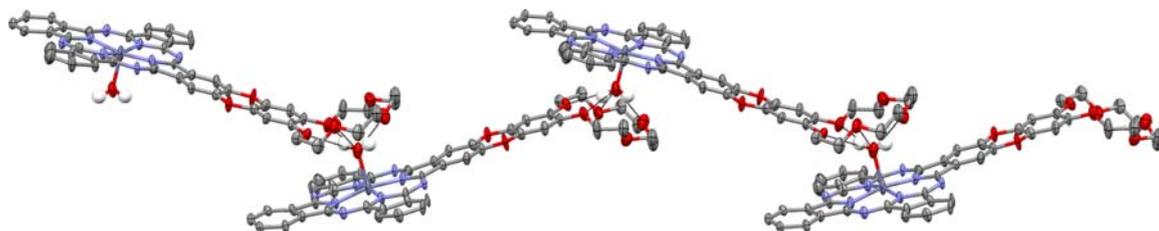
Из-за влияния электронодонорных бutoкси-групп, динитрил (**14**) обладал пониженной реакционной способностью в реакциях темплатной циклотетрамеризации по сравнению с нитрилом (**11**). Так, при реакции (**14**) с ацетатом магния и DBU в кипящем пентаноле выход  $Mg[(\alpha-BuO)_8(15C5)_4Oc]$  составил всего лишь 19%. Показано, что выходы комплексов в синтезе периферийно-замещенных фталоцианинов могут быть увеличены при введении в реакции гидрохинона в качестве восстановителя. За счет такой модификации удалось повысить выход комплекса магния до 38%. Комплекс цинка в этих условиях был получен с выходом 21%. Деметаллированием комплекса магния был получен соответствующий свободный лиганд, который при реакции с ацетатом цинка в кипящем ДМФА количественно образовывал комплекс  $Zn[(\alpha-BuO)_8(15C5)_4Oc]$ .

В отличие от оксантреноцианинов, их периферийно-замещенные аналоги  $M[(\alpha-BuO)_8(15C5)_4Oc]$  растворялись в органических растворителях и не проявляли склонности к агрегации. Рентгеноструктурное исследование кристаллов комплексов магния и

цинка показало отсутствие межмолекулярных стекинг-взаимодействий, которые могли бы привести к низкой растворимости таких соединений. Вместо этого, в кристаллах  $M[(\alpha\text{-BuO})_8(15\text{C}5)_4\text{Oc}]$  наблюдалось образование межмолекулярных водородных связей между краун-эфирными макроциклами и молекулами воды, аксиально координированными к металлоцентрам – двум в случае  $M = \text{Mg}$  и одной при  $M = \text{Zn}$ , что приводило к формированию супрамолекулярных двумерных сеток (Рис. 4) и одномерных цепей (Рис. 5), соответственно.



**Рис. 4.** Структура супрамолекулярных 2D-полимеров в кристалле  $\text{Mg}[(\alpha\text{-BuO})_8(15\text{C}5)_4\text{Oc}]$  по данным РСА. Краун-оксантреновые группы, не вовлеченные в формирование системы водородных связей, а также бутоксильные заместители не показаны.  $\text{Mg}-\text{O} = 2.170(7)\text{-}2.101(7) \text{ \AA}$ .



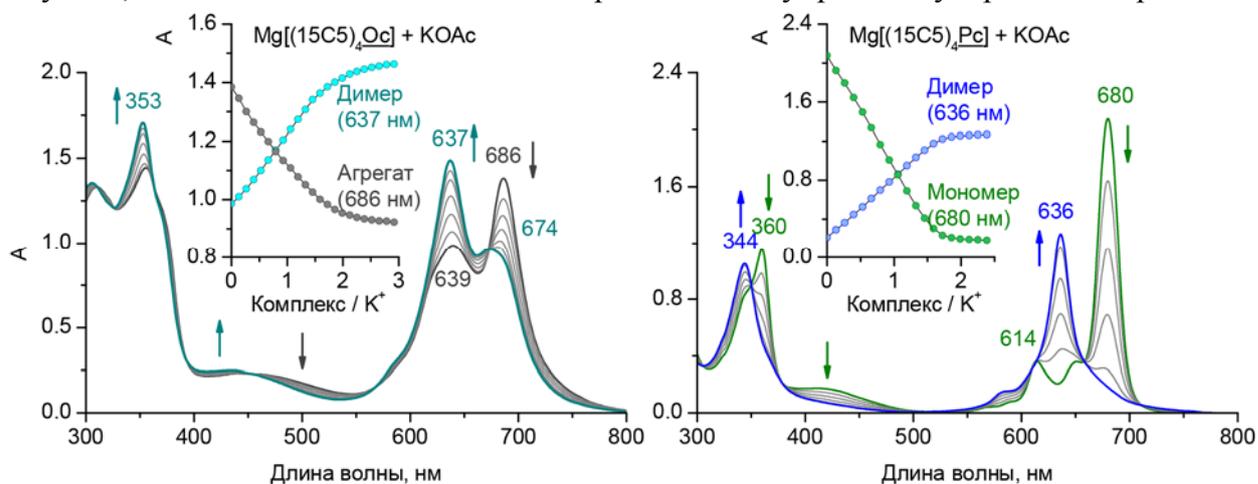
**Рис. 5.** Структура супрамолекулярных 1D-полимеров в кристалле  $\text{Zn}[(\alpha\text{-BuO})_8(15\text{C}5)_4\text{Oc}]$  по данным РСА. Краун-оксантреновые группы, не вовлеченные в формирование системы водородных связей, а также бутоксильные заместители не показаны.  $\text{Zn}-\text{O} = 2.114(7) \text{ \AA}$ .

### 3.4. Управление агрегацией краун-замещенных оксантреноцианинов

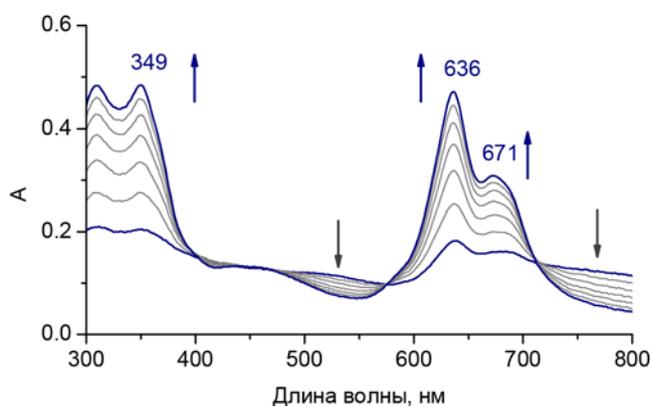
Из-за высокой степени агрегации, спектральные характеристики комплексов  $M[(15\text{C}5)_4\text{Oc}]$  в образуемых ими коллоидных растворах не могут быть напрямую сопоставлены с краун-замещенными фталоцианинами  $M[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]$ , находящимися в растворах в мономерном состоянии. В связи с этим, для выявления эффектов, связанных с введением оксантреновых групп, было проведено сравнение спектров супрамолекулярных димеров, образуемых краун-замещенными фтало- и оксантреноцианинатами магния в присутствии катионов калия. Для этого было проведено спектрофотометрическое титрование растворов  $\text{Mg}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]$  и  $\text{Mg}[(15\text{C}5)_4\text{Oc}]$  в смеси  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  раствором  $\text{KOAc}$ .

В случае  $\text{Mg}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]$  в ЭСП димера наблюдалась одна Q-полоса с максимумом при 636 нм, тогда как в случае  $\text{Mg}[(15\text{C}5)_4\text{Oc}]$  Q-полоса супрамолекулярного ансамбля была расщеплена на две компоненты с максимумом при 637 и плечом при 674 нм (Рис. 6). Тем не менее, о количественном образовании в последнем случае супрамолекулярного димера свидетельствовали данные спектроскопии  $^1\text{H}$ -ЯМР. Стехиометрия комплексообразования,

найденная из кривых титрования соответствовала соотношению комплекс :  $K^+ = 1 : 2$  в обоих случаях, что также согласовывалось с образованием супрамолекулярных димеров.



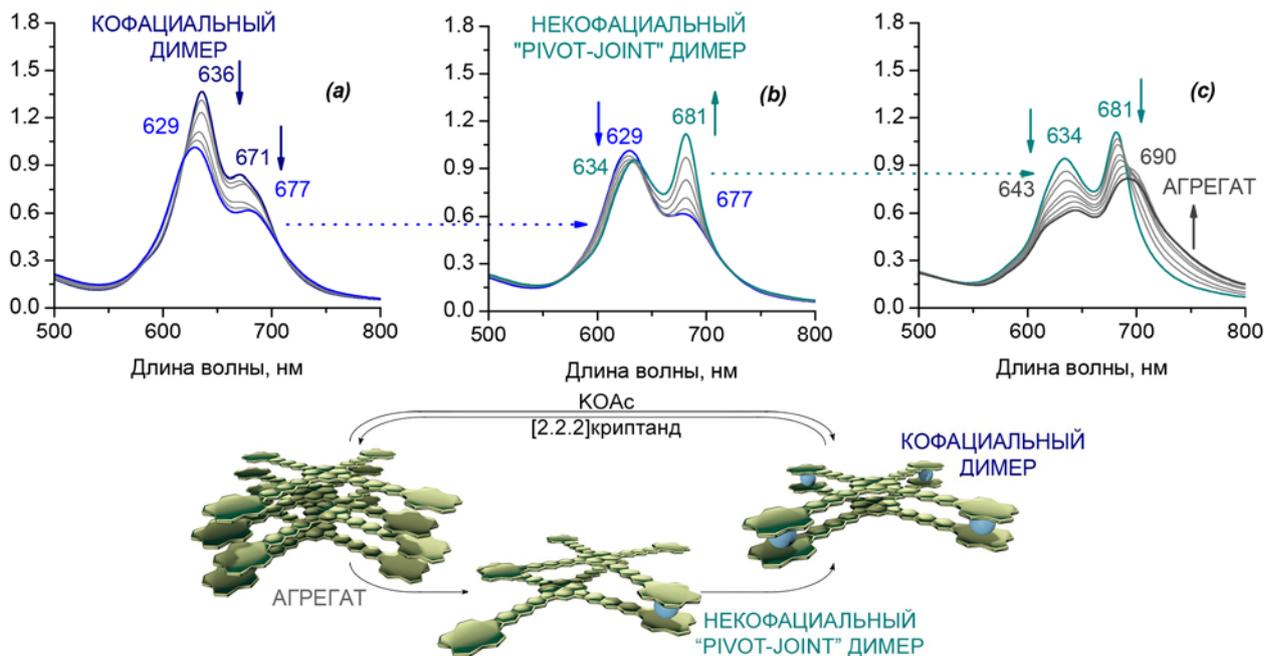
**Рис. 6.** Изменение ЭСП растворов  $Mg[(15C5)_4Pc]$  и  $Mg[(15C5)_4Oc]$  в  $CHCl_3/MeOH$  при спектрофотометрическом титровании раствором  $KOAc$ .



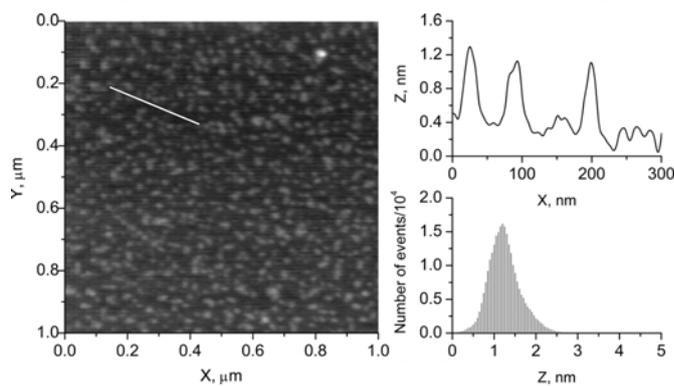
**Рис. 7.** Изменение ЭСП в процессе растворения  $Zn[(15C5)_4Oc]$ , суспендированного в смеси  $CHCl_3/MeOH$  в присутствии  $KOAc$ .

По данным спектрофотометрического титрования  $Mg[(15C5)_4Oc]$  взаимодействовал с  $KOAc$  практически мгновенно. Комплекс  $Zn[(15C5)_4Oc]$ , суспендированный в смеси  $CHCl_3/MeOH$  в присутствии  $KOAc$  растворялся значительно медленнее. Этот процесс сопровождался исчезновением широких неструктурированных полос поглощения агрегированного комплекса и появления полос поглощения димера, включающих расщепленную Q-полосу с максимумами при 636 и 671 нм (Рис. 7). По данным динамического светорассеяния в присутствии ацетата калия в смеси  $CHCl_3/MeOH$  комплекс цинка образовывал истинные растворы.

Обратимость образования супрамолекулярного димера  $2Zn[(15C5)_4Oc] \cdot 4KOAc$  в растворе была изучена спектрофотометрическим титрованием раствором [2.2.2]криптана (Рис. 8). При этом наблюдалась постепенная трансформация ЭСП раствора, связанная с удалением ионов  $K^+$  из краун-эфирных групп и разрушением димера. На первом этапе удаление одного-двух катионов не приводило к изменению кофациальной геометрии димера, поскольку в процессе титрования не наблюдалось изменение положения полос поглощения (Рис. 8a), однако дальнейшее удаление катионов приводило к образованию некофациального димера типа «дверная петля» (pivot joint, Рис. 8b). Связывание всех катионов криптаном приводило к образованию свободных молекул и их дальнейшей агрегации. В результате спектр начинал изменяться самопроизвольно, и наблюдалось образование осадка (Рис. 8c).



**Рис. 8.** Последовательное разрушение супрамолекулярного димера  $2\text{Zn}[(15\text{C}5)_4\text{Oс}] \cdot 4\text{KОAc}$  в растворе при его спектрофотометрическом титровании раствором [2.2.2]криптана: (а) – добавление  $0 \rightarrow 2$  экв. криптана; (б) – добавление  $2 \rightarrow 3$  экв. криптана; (с) – агрегация комплекса, приводящая к образованию наночастиц с течением времени.



**Рис. 9.** АСМ изображение наночастицы, полученных при взаимодействии раствора  $2\text{Zn}[(15\text{C}5)_4\text{Oс}] \cdot 4\text{KОAc}$  в смеси  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  с [2.2.2]криптаном.

В отличие от неструктурированного спектра исходного комплекса  $\text{Zn}[(15\text{C}5)_4\text{Oс}]$ , суспендированного в смеси  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  (Рис. 7), спектр коллоидного раствора с осадком, полученным после взаимодействия криптана с супрамолекулярным димером, имел выраженную расщепленную Q-полосу с длинноволновым краем поглощения, простирающимся до 900 нм (Рис. 8с). Исследование полученного осадка методом АСМ показало, что он состоит из наночастиц с узким распределением по размерам (Рис. 9).

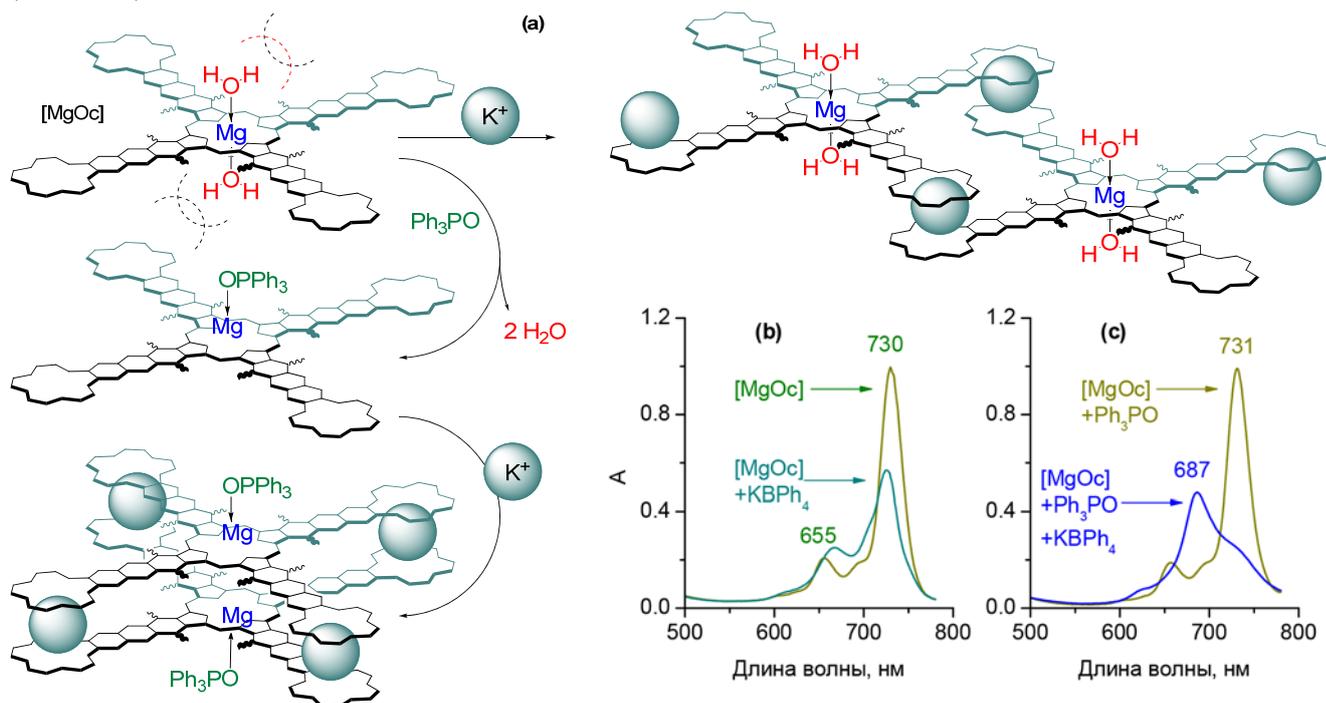
Описанное поведение краун-оксандреноцианинов при супрамолекулярной димеризации и последующем разрушении димера под действием криптана принципиально отличается от поведения краун-нафталоцианинов, описанных в разделе 3.2. Так, при взаимодействии криптана с димером, образованным  $\text{M}[(15\text{C}5)_4\text{Nc}]$ , в ЭСП не удается зарегистрировать промежуточное образование “pivot joint” димера. Кроме того,  $\text{M}[(15\text{C}5)_4\text{Oс}]$  не подвержены фотоокислению, поскольку на каждой из стадий процесса они находятся в димеризованном/агрегированном состоянии, препятствующим генерации  $^1\text{O}_2$ .

Применение метода sTD-DFT в совокупности с спектроскопией магнитного кругового дихроизма позволило изучить природу дополнительной полосы в ЭСП супрамолекулярных димеров и агрегатов оксандреноцианинов и продемонстрировать ее взаимосвязь с экситонным взаимодействием макрогетероциклических  $\pi$ -систем.

### 3.5. Управление агрегацией и переключение оптических свойств периферийно-замещенных краун-оксандреноцианинов

В отличие от оксандреноцианина  $Mg[(15C5)_4Oc]$  при взаимодействии комплекса  $Mg[(\alpha-BuO)_8(15C5)_4Oc]$  с  $KBPh_4$  в  $CHCl_3$  образование димеров не наблюдалось, тем не менее, наличие изменений ЭСП свидетельствовало о связывании катионов калия, предположительно, с образованием супрамолекулярных сетчатых полимеров (Рис. 10). Мы предположили, что наличие двух молекул воды координированных аксиально к иону  $Mg^{2+}$  (Рис. 4), может препятствовать димеризации.

Было предположено, что для получения супрамолекулярных димеров необходимы добавки лигандов, вытесняющих воду из координационной сферы магния. И действительно, добавление к раствору, содержащему  $Mg[(\alpha-BuO)_8(15C5)_4Oc]$  и  $KBPh_4$  трифенилфосфиноксида, судя по ЭСП, способствует образованию супрамолекулярного димера. Молекула  $Ph_3PO$ , замещая одну молекулу воды в координационной сфере иона магния, выводит этот ион из плоскости фталоцианина, что приводит к отщеплению второй молекулы воды. В результате, катион  $Mg^{2+}$  становится пятикоординированным и препятствия для супрамолекулярной димеризации исчезают, о чем свидетельствуют характеристичные изменения в ЭСП (Рис. 10с).



**Рис. 10.** Катион-индуцированная супрамолекулярная сборка комплекса  $Mg[(\alpha-BuO)_8(15C5)_4Oc]$ , обозначенного как  $[MgOc]$  – (a) и соответствующие изменения в ЭСП при взаимодействии  $[MgOc]$  с  $KBPh_4$  в хлороформе в отсутствие и в присутствии  $Ph_3PO$  в качестве лиганда, вытесняющего воду из координационной сферы магния – (b,c).

Такая особенность супрамолекулярной сборки краун-замещенных оксандреноцианинов с  $\alpha$ -бутоксильными группами принципиально отличает их от других краун-замещенных фталоцианинов и их модифицированных аналогов, позволяя получать на их основе супрамолекулярные ансамбли, чья архитектура зависит от условий сборки.

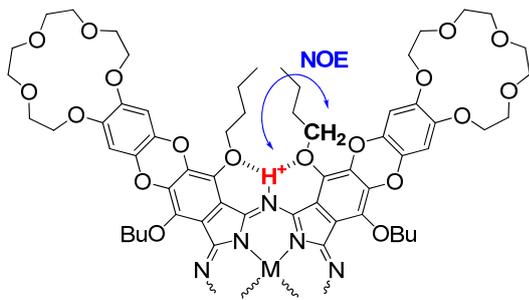


Рис. 11. Структура протонированной формы  $M[(\alpha\text{-BuO})_8(15\text{C}5)_4\text{Oc}]$ .

Другим важным эффектом от введения  $\alpha$ -бутоксильных групп оказалось повышение основности *мезо*-атомов азота фталоцианиновых макроциклов. В случае комплексов магния и цинка основность становится настолько высокой, что эти соединения протонируются даже следовыми количествами хлороводорода, образующегося при хранении хлорированных растворителей. Это сопровождается появлением Q-полосы протонированной формы, батохромно смещенной на 60-70 нм относительно нейтральной формы комплексов. Необходимо отметить, что фталоцианины, не содержащие непериферийных заместителей, протонируются лишь избытками сильных кислот ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , и т.п.).

Высокая основность  $\alpha$ -AlkO-замещенных комплексов обусловлена наличием полостей, образованных вокруг *мезо*-атомов азота атомами кислорода  $\alpha$ -бутоксильных групп. Благодаря таким особенностям строения молекул, протоны, связывающиеся с *мезо*-N, дополнительно образуют бифуркатные водородные связи с  $\alpha$ -O (Рис. 11), что повышает стабильность протонированных форм по сравнению с другими фталоцианинами. Подтвердить природу центра протонирования удалось с использованием спектроскопии  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOESY, продемонстрировавшей наличие корреляции между  $\text{OCH}_2$ -группами бутоксильных заместителей и протоном, связанным с *мезо*-N ( $\delta_{\text{NH}} = 14.97$  м.д. в дейтерированном толуоле).

Для детального исследования протонирования  $M[(\alpha\text{-BuO})_8(15\text{C}5)_4\text{Oc}]$ ,  $M = \text{Zn}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Zn}$  было проведено спектрофотометрическое титрование растворов комплексов в хлороформе трифторуксусной кислотой. Было показано, что для протонирования комплексов цинка и магния по первой ступени достаточно стехиометрических количеств кислоты, тогда как для протонирования по следующим ступеням нужны значительные избытки  $\text{CF}_3\text{COOH}$ . Тем не менее, для комплекса цинка возможно получение всех четырех протонированных форм (Рис. 12). В случае комплекса магния возможно получение только первых двух протонированных форм, так как при взаимодействии комплекса с избытком кислоты происходит деметаллирование с образованием свободного лиганда. В свою очередь, его основность значительно ниже, чем у металлокомплексов и даже в чистой трифторуксусной кислоте удается получить только вторую протонированную форму.

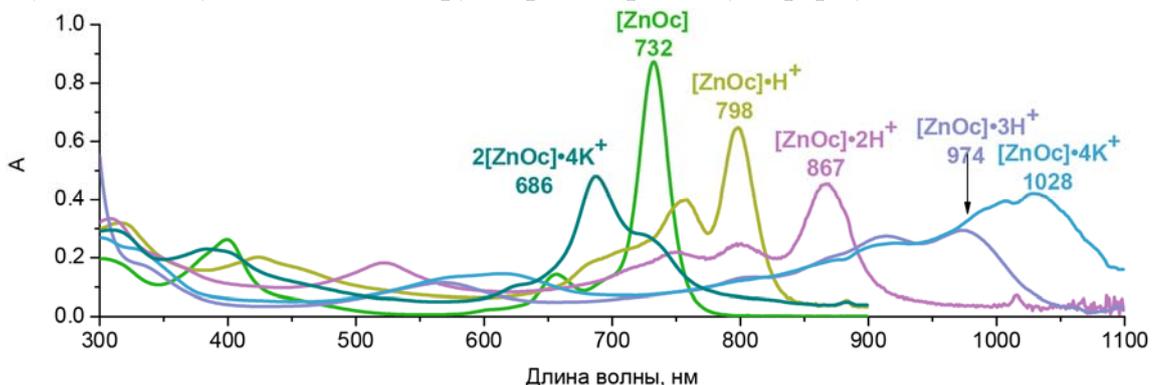
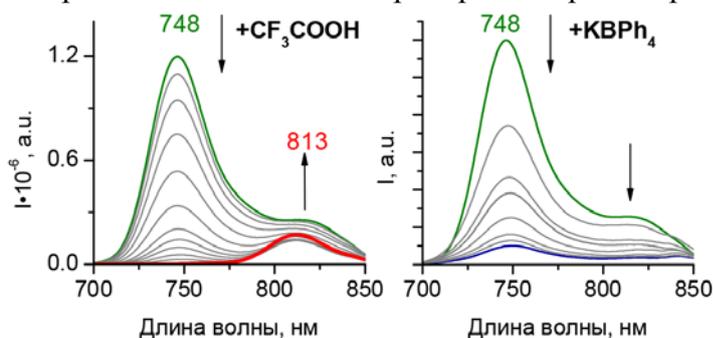


Рис. 12. ЭСП оксантренофталоцианината цинка,  $\text{Zn}[(\alpha\text{-BuO})_8(15\text{C}5)_4\text{Oc}]$ , обозначенного как  $[\text{ZnOc}]$ , а также его супрамолекулярного димера и протонированных форм.

Каждая из протонированных форм характеризуется своим спектром поглощения с Q-полосой, все более смещающейся в ближнюю ИК-область по мере последовательного протонирования (Рис. 12). Стадии протонирования обратимы, и при добавлении оснований, происходит регенерация исходной нейтральной формы. Таким образом, непериферийно-замещенные оксандреноцианины выступают в качестве молекулярных переключателей с оптическими свойствами, настраиваемыми в широком диапазоне. Так, в случае комплекса цинка  $Zn[(\alpha\text{-BuO})_8(15C5)_4Oc]$ , этот диапазон составляет от 686 нм для супрамолекулярного димера до 1028 нм для четырехкратно-протонированной формы.

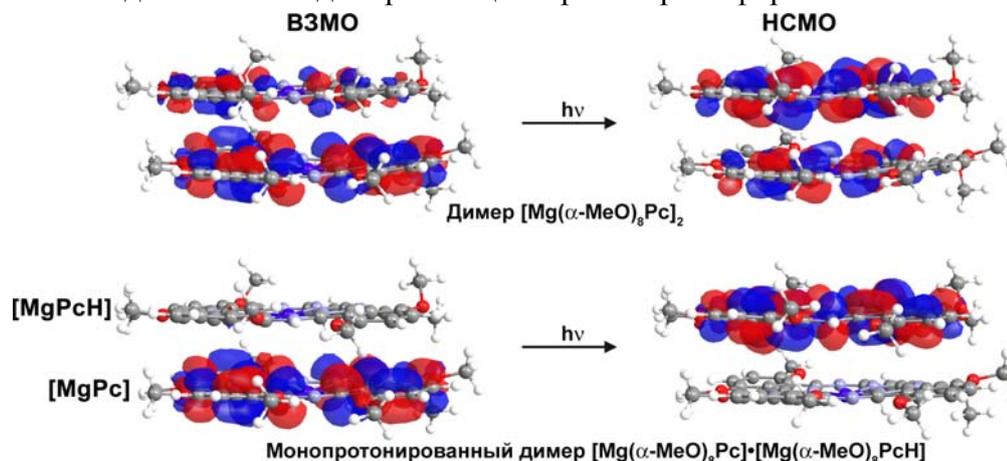


**Рис. 13.** Изменения спектров флуоресценции комплекса  $Mg[(\alpha\text{-BuO})_8(15C5)_4Oc]$  в толуоле при титровании растворами  $CF_3COOH$  и  $KPh_4$  ( $\lambda_{ex}=400$  нм).

Показано, что оксандреноцианины обладают молекулярной люминесценцией с квантовым выходом, изменяющимся от 38% при  $M = Mg$  и 35% при  $M = 2H$  до 15% при  $M = Zn$  со стоксовыми сдвигами 18, 16 и 11 нм соответственно ( $\lambda_{ex}=400$  нм, толуол). Показано, что катион-индуцированная димеризация и протонирование оказывают разное влияние на флуоресценцию оксандреноцианинов. В то время

как димеризация тушит флуоресценцию, протонирование по первой ступени приводит к bathochromному смещению полосы флуоресценции и снижению ее интенсивности.

На примере  $Zn[(\alpha\text{-BuO})_8(15C5)_4Oc]$  показано, что его супрамолекулярный димер сохраняет способность к протонированию, более того, по данным спектрофотометрического титрования каждая из молекул, входящих в состав димера, протонируется независимо, что создает дополнительную возможность управления свойствами непериферийно-замещенных оксандреноцианинов. Квантовохимические расчеты sTD-DFT показывают, что, в отличие от исходного димера, в монопротонированном димере ВЗМО и НСМО локализованы на разных фталоцианиновых молекулах (Рис. 14). Такая особенность электронного строения создает предпосылки для фотоиндуцированного переноса заряда между ними, что может быть использовано в создании новых донорно-акцепторных хромофоров.



**Рис. 14.** Граничные орбитали модельных непериферийно-замещенных димеров – нейтрального  $[Mg(\alpha\text{-MeO})_8Pc]_2$  и монопротонированного  $[Mg(\alpha\text{-MeO})_8Pc] \cdot [Mg(\alpha\text{-MeO})_8PcH]$ .

Таким образом, в работе были реализованы три подхода к расширению диапазона поглощения света краун-замещенными фталоцианинами, предусматривающие бензо- и гетероаннелирование, а также введение непериферийных заместителей. Продемонстрированы возможности управления физико-химическими свойствами синтезированных рецепторов за счет управления агрегацией и изменения кислотности среды, что открывает новые возможности для создания управляемых материалов для оптоэлектроники.

#### ГЛАВА 4. Сэндвичевые краун-фталоцианинаты РЗЭ(III) как перспективные компоненты молекулярных магнитных материалов с управляемыми свойствами

Особенностью координационной химии комплексов РЗЭ с фталоцианинами является образование соединений двух- и трехпалубного строения, в которых проявляется внутри-молекулярное  $\pi$ - $\pi$  взаимодействие между лигандами, обуславливающее их уникальные оптические и редокс-свойства. Сэндвичевые комплексы Tb(III) и Dy(III) проявляют уникальные магнитные свойства, такие как молекулярный магнетизм, а в трехпалубных комплексах между их ионами также проявляется  $f$ - $f$  взаимодействие<sup>2</sup>. Варьирование природы заместителей в составе сэндвичевых гетеролептических комплексов, а также получение гетероядерных комплексов позволяет тонко управлять  $\pi$ - $\pi$  и  $f$ - $f$  взаимодействиями, открывая широкие возможности получения функциональных оптических, электрохромных, сенсорных и магнитных материалов с заданными свойствами. Получение краун-замещенных комплексов и исследование их катион-индуцированной сборки позволяет реализовать контроль межмолекулярных взаимодействий в сэндвичевых комплексах.

##### 4.1. Синтез гетеролептических краун-фталоцианинатов РЗЭ(III)

Предложенные в данной работе оригинальные методы получения гетеролептических фталоцианинатов РЗЭ(III), содержащих незамещенные и краун-замещенные лиганды, основаны на использовании в качестве источника фталоцианинат-дианионов стабильных на воздухе незамещенных бисфталоцианинатов  $M(\text{Pc})_2$  как альтернативы использованному ранее фталоцианинату лития. Показано, что в зависимости от условий реакции и природы металлов-комплексобразователей могут быть направленно получены гетеролептические бис- и трисфталоцианинаты различного строения, в том числе и гетероядерные комплексы, сочетающие разные по свойствам ионы РЗЭ(III).

Так, при взаимодействии  $M(\text{Pc})_2$  и  $\text{H}_2[(15\text{C}_5)_4\text{Pc}]$  с ацетилацетонатами РЗЭ  $M(\text{acac})_3$ , содержащими одноименные металлы  $M = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Y}$  в кипящем 1,2,4-трихлорбензоле (ТХБ) с выходами 32-70% были получены гетеролептические трисфталоцианинаты с терминальным краун-замещенным лигандом  $[(15\text{C}_5)_4\text{Pc}]M(\text{Pc})M(\text{Pc})$  (Схема 5). Выходы комплексов возрастают с уменьшением ионного радиуса  $M^{3+}$ .

При взаимодействии  $\text{H}_2[(15\text{C}_5)_4\text{Pc}]$  и  $M(\text{acac})_3$  ( $M = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Y}$ ) с бисфталоцианинатов лантана  $\text{La}(\text{Pc})_2$  в кипящем 1-хлорнафталине (ХН) были получены смеси гетеролептических гомоядерных комплексов состава  $(\text{Pc})M[(15\text{C}_5)_4\text{Pc}]M(\text{Pc})$  и  $[(15\text{C}_5)_4\text{Pc}]M[(15\text{C}_5)_4\text{Pc}]M(\text{Pc})$ , не содержащих ионов  $\text{La}^{3+}$  (Схема 6). Выходы комплексов первого типа снижаются с уменьшением радиуса иона РЗЭ (например, 23% при  $M=\text{Sm}$  и

<sup>2</sup> Ishikawa N., Iino T., Kaizu Y. Interaction between f-electronic systems in dinuclear lanthanide complexes with phthalocyanines. // J. Am. Chem. Soc. 2002. Vol. 124, № 38. P. 11440–11447.

10% при  $M=Tm$ ). Выходы соединений второго типа незначительно возрастают при переходе от самария к тулию (39% и 46% соответственно).

Схема 5

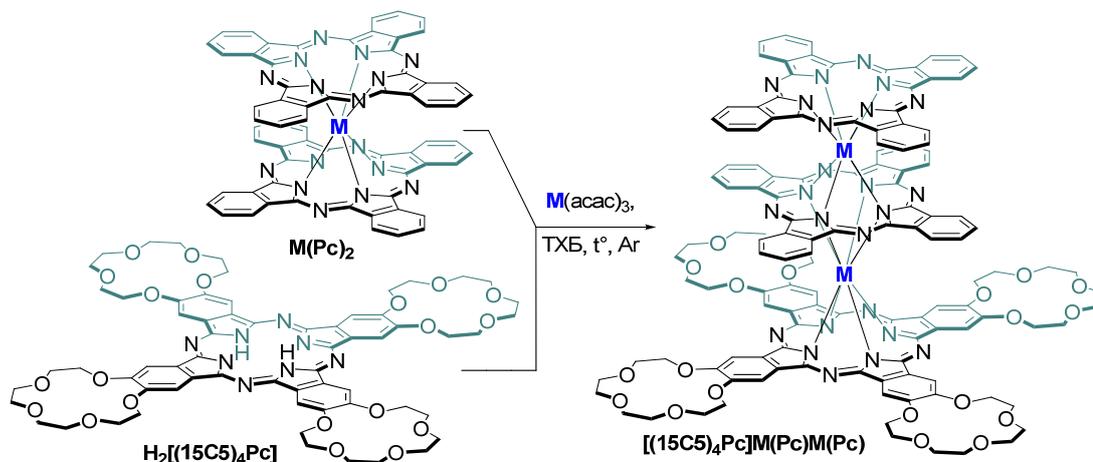
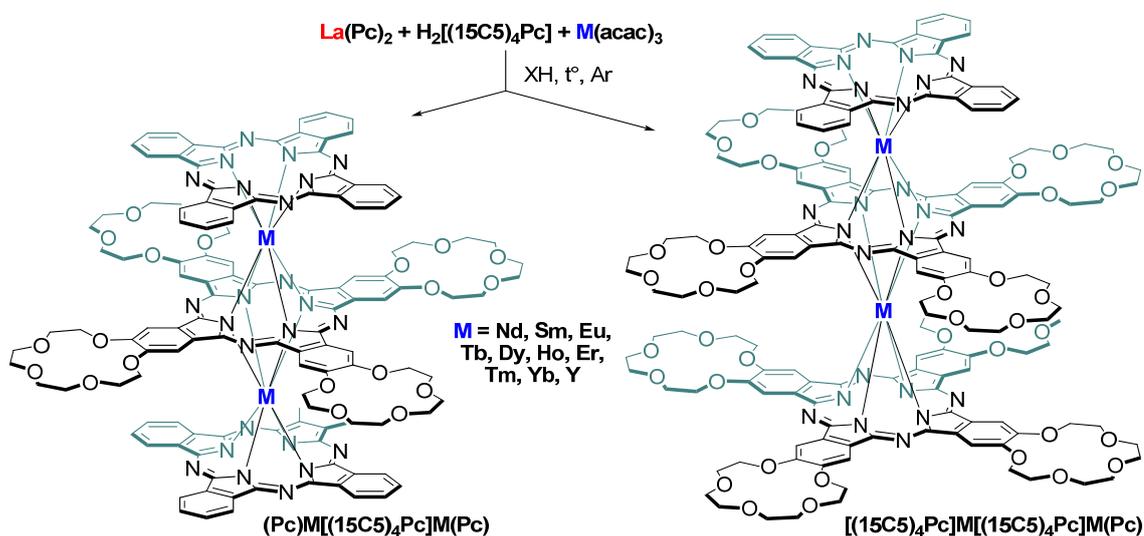


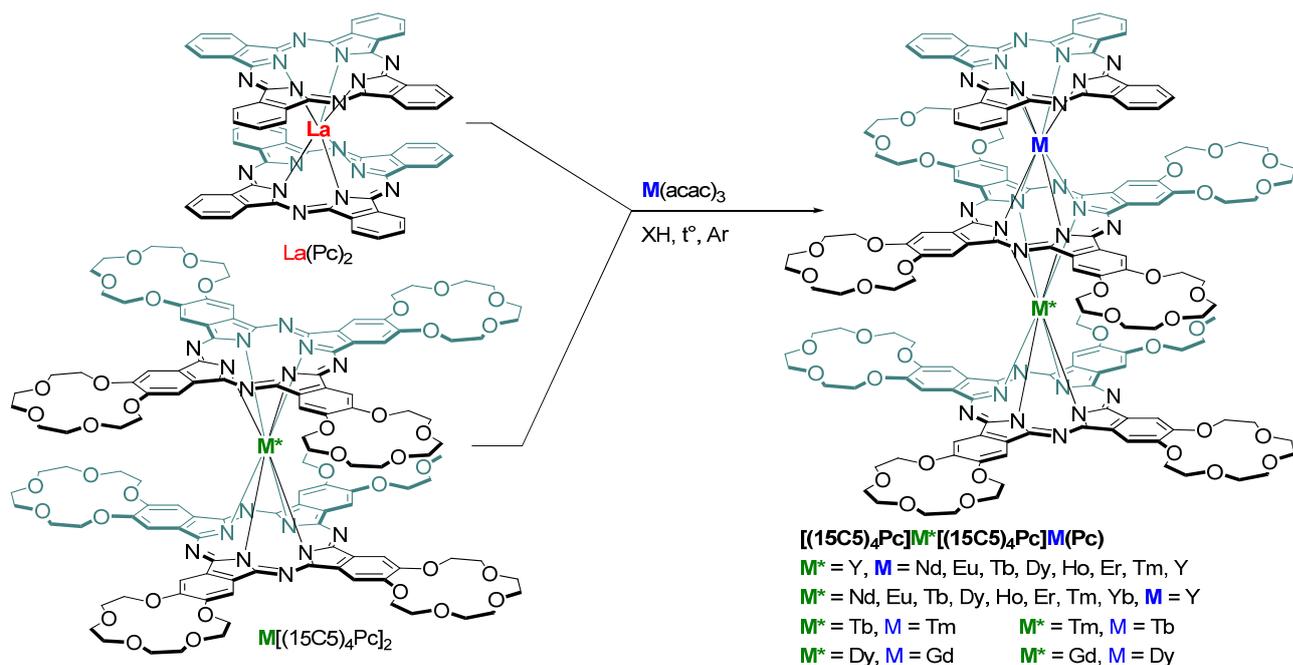
Схема 6



Установлено, что в условиях описанного высокотемпературного синтеза происходит термодеструкция  $La(Pc)_2$ , поскольку ион лантана обладает максимальным радиусом в ряду РЗЭ(III) и образует комплексы со сравнительно низкой устойчивостью, которые могут быть переметаллированы с образованием монофталочианинов  $(Pc)M(acac)$ , зафиксированных спектрально. Их рекомбинация приводит к образованию гетеролептических *гомоядерных* комплексов.

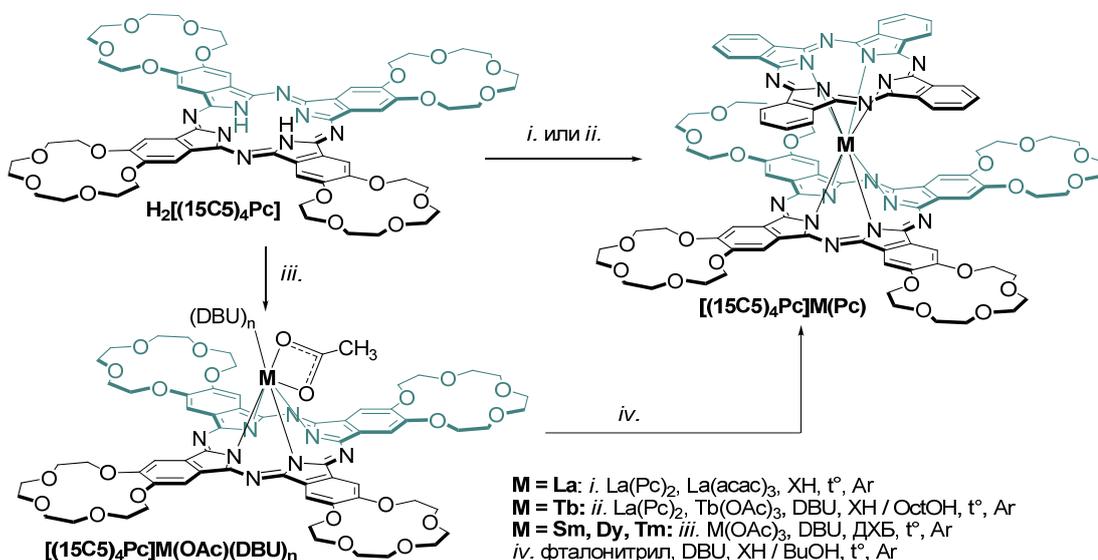
Способность  $La(Pc)_2$  к переметаллированию позволила разработать эффективную методику получения *гетероядерных* комплексов  $[(15C5)_4Pc]M^*[(15C5)_4Pc]M(Pc)$ , получаемых при взаимодействии  $La(Pc)_2$  с  $M(acac)_3$  в присутствии гомолептических бисфталочианинов  $M^*[(15C5)_4Pc]_2$  ( $M \neq M^*$ ) в кипящем 1-хлорнафталине (Схема 7). Комплексы с разными сочетаниями диа- и парамагнитных ионов РЗЭ были выделены хроматографически с выходами до 80%. Столь высокие выходы обусловлены, в частности, малым временем протекания реакций с участием бисфталочианината лантана (5-15 мин), что позволяет минимизировать побочные процессы термодеструкции и рекомбинации образующихся интермедиатов.

Схема 7



При взаимодействии  $La(Pc)_2$  с  $La(acac)_3$  и  $H_2[(15C5)_4Pc]$  в кипящем ХН и последующем хроматографическом разделении продуктов реакции трехпалубные комплексы выделены не были, вместо этого с выходом 32% был выделен гетеролептический двухпалубный комплекс  $[(15C5)_4Pc]La(Pc)$  (Схема 8i). Данный подход был модифицирован для получения гетеролептических бисфталоцианинатов других металлов. Показано, что при введении 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундецена-7 в реакционную массу, содержащую  $La(Pc)_2$ ,  $Tb(OAc)_3$  и  $H_2[(15C5)_4Pc]$  в смеси ХН и OctOH образование трехпалубных комплексов подавляется, вместо этого образуется смесь двухпалубных комплексов, из которой колоночной хроматографией с выходом 24% был выделен гетеролептический комплекс  $[(15C5)_4Pc]Tb(Pc)$  (Схема 8ii). Такой подход является альтернативой темплатному формированию лиганда  $Pc^{2-}$  на матрице ионов металлов в составе монофталоцианинатов, предварительно синтезированных взаимодействием  $H_2[(15C5)_4Pc]$  с соответствующими  $M(OAc)_3$  и DBU (Схема 8iii, iv).

Схема 8



Все синтезированные комплексы охарактеризованы набором физико-химических методов, включающих масс-спектрометрию MALDI TOF, электронную спектроскопию поглощения и спектроскопию  $^1\text{H}$ -ЯМР.

#### 4.2. Структура гетеролептических краун-фталоцианинатов РЗЭ(III) по данным рентгеноструктурного анализа

Для изомерных комплексов  $(\text{Pc})\text{Sm}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Sm}(\text{Pc})$  и  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Sm}(\text{Pc})\text{Sm}(\text{Pc})$ , а также для гетероядерных трисфталоцианинатов  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{M}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Y}(\text{Pc})$ ,  $\text{M}=\text{Tm}$ ,  $\text{Yb}$  (Рис. 15) медленной диффузией гексана в растворы комплексов в хлороформе были получены монокристаллы, для которых был проведен рентгеноструктурный анализ.

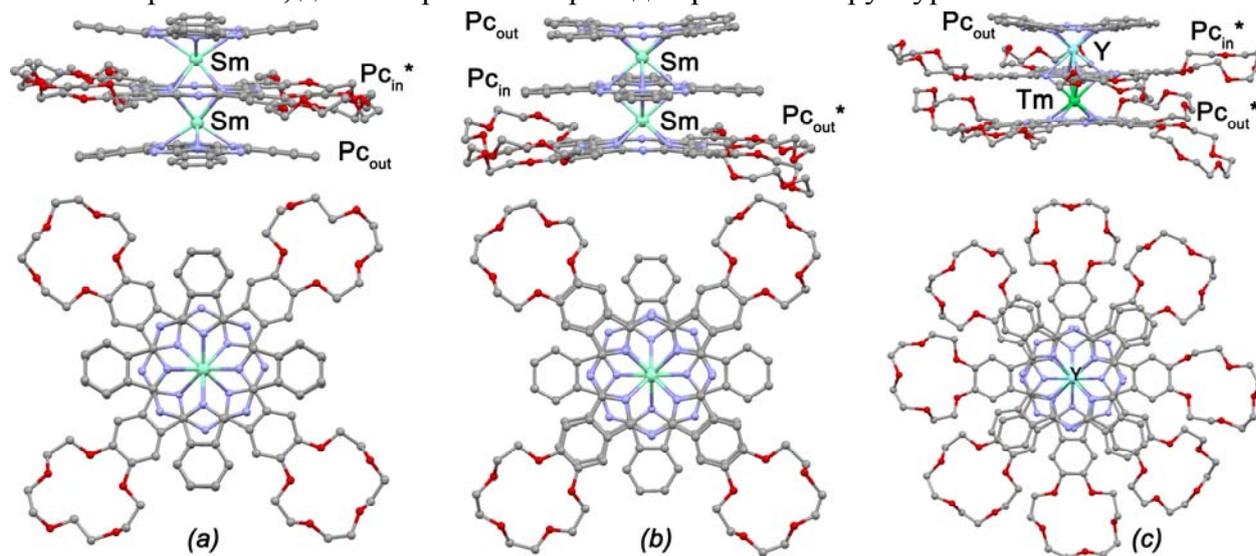


Рис. 15. Структура комплексов  $(\text{Pc})\text{Sm}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Sm}(\text{Pc})$  (a),  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Sm}(\text{Pc})\text{Sm}(\text{Pc})$  (b) и  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Tm}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Y}(\text{Pc})$  (c) по данным РСА. Атомы водорода не показаны.

Проведенный РСА продемонстрировал единообразие строения координационных полиэдров ионов РЗЭ вне зависимости от количества и расположения краун-эфирных заместителей. Координационные полиэдры ионов металлов представляют собой искаженные тетрагональные антипризмы, образованные развернутыми под углом  $\sim 45^\circ$  тетрапиррольными лигандами. Связи ионов металлов с изоиндольными атомами азота, образованные терминальными лигандами, систематически короче на  $\sim 0.3 \text{ \AA}$  по сравнению со связями от ионов  $\text{M}^{3+}$  до атомов  $\text{N}_{\text{iso}}$  мостиковых внутренних лигандов (Таблица 1).

Таблица 1. Основные структурные характеристики гетеролептических трисфталоцианинатов по данным рентгеноструктурного анализа.

	$\text{PcSmPc}^*\text{SmPc}^{\text{a}}$	$\text{Pc}^*\text{SmPcSmPc}$	$\text{Pc}^*\text{TmPc}^*\text{YPc}$	$\text{Pc}^*\text{YbPc}^*\text{YPc}$
$\text{M} \dots \text{M}, \text{ \AA}$	3.5111(4)	3.530(1)	3.4319(11)	3.4343(11)
$\text{M-N}_{\text{in}}, \text{ \AA}^{\text{b}}$	2.613(3)- 2.599(3)	2.649(5)-2.656(5) 2.603(5)-2.626(5)	2.585(8)–2.602(8) <sup>Tm</sup> 2.320(8)–2.351(8) <sup>Y</sup>	2.581(9)–2.632(10) <sup>Yb</sup> 2.309(10)–2.370(9) <sup>Y</sup>
$\text{M-N}_{\text{out}}, \text{ \AA}^{\text{c}}$	2.372(3)- 2.397(3)	2.378(6)-2.393(6) 2.387(5)-2.397(6)	2.300(9)–2.317(8) <sup>Tm</sup> 2.320(8)–2.351(8) <sup>Y</sup>	2.277(8)–2.301(9) <sup>Yb</sup> 2.309(10)–2.370(9) <sup>Y</sup>
$\text{N}_4 \dots \text{N}_4, \text{ \AA}$	3.078	$\text{Pc}_{\text{out}}^* \dots \text{Pc}_{\text{in}}$ 3.073 $\text{Pc}_{\text{in}} \dots \text{Pc}_{\text{out}}$ 3.111	$\text{Pc}_{\text{out}}^* \dots \text{Pc}^{*\text{in}}$ 2.937 $\text{Pc}_{\text{in}}^* \dots \text{Pc}_{\text{out}}$ 2.966	$\text{Pc}_{\text{out}}^* \dots \text{Pc}_{\text{in}}^*$ 2.915 $\text{Pc}_{\text{in}}^* \dots \text{Pc}_{\text{out}}$ 2.973
Угол разворота $^\circ$	43.16	$\text{Pc}_{\text{out}}^*/\text{Pc}_{\text{in}}$ 45.39 $\text{Pc}_{\text{in}}/\text{Pc}_{\text{out}}$ 43.41	$\text{Pc}_{\text{out}}^*/\text{Pc}_{\text{in}}^*$ 44.09 $\text{Pc}_{\text{in}}^*/\text{Pc}_{\text{out}}$ 40.41	$\text{Pc}_{\text{out}}^*/\text{Pc}_{\text{in}}^*$ 45.16 $\text{Pc}_{\text{in}}^*/\text{Pc}_{\text{out}}^*$ 43.56

<sup>a)</sup>  $\text{Pc}^* = [(15\text{C}5)_4\text{Pc}]$ ; <sup>b)</sup> in – внутренний лиганд; <sup>c)</sup> out – внешний лиганд.

### 4.3. Исследование строения и свойств гетеролептических краун-фталоцианинатов РЗЭ(III) методом спектроскопии $^1\text{H}$ -ЯМР

Характерной особенностью комплексов парамагнитных лантанидов является наличие в их спектрах ЯМР значительных сдвигов сигналов резонанса относительно их положений в спектрах диамагнитных аналогов, известных также как лантанид-индуцированные сдвиги (ЛИС).

Величина ЛИС определяется через сумму контактного и дипольного вкладов, передающихся через систему связей и через пространство, соответственно. Поскольку в исследованных комплексах протоны удалены от парамагнитных ионов как минимум на 5 связей, то в первом приближении контактным вкладом можно пренебречь. В таком случае, ЛИС можно определить, как величину, пропорциональную аксиальной анизотропии тензора магнитной восприимчивости  $\chi_{ax}$  иона  $\text{Ln}^{3+}$  и геометрическому параметру  $G_k$

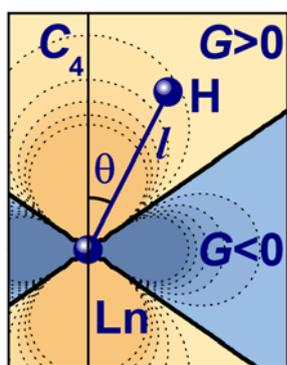


Рис. 16. Схематическое пояснение коэффициентов, входящих в уравнение (1).

$$\Delta\delta_k = \delta_k^{\text{Ln}} - \delta_k^{\text{Y}} \approx \frac{\chi_{ax}}{12\pi} \cdot G_k, \text{ где } G_k = \frac{3\cos^2\theta_k - 1}{l_k^3} \quad (1)$$

Величины  $\theta_k$  (азимут относительно главной оси симметрии молекулы) и  $l_k$  (расстояние от  $k$ -го протона до иона  $\text{Ln}^{3+}$ ) несут информацию о геометрических характеристиках молекулы (Рис. 16). Благодаря этому, для отнесения спектров ЯМР парамагнитных комплексов могут быть использованы данные РСА. В качестве примера, в таблице 2 приведены химические сдвиги сигналов резонанса протонов в спектрах ЯМР гомоядерных комплексов  $(\text{Pc})\text{M}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{M}(\text{Pc})$  в  $\text{CDCl}_3$ . Из этих данных видно, что в гомоядерных комплексах сигналы резонанса всех протонов претерпевают смещение либо в слабое, либо в сильное поле относительно их положения в спектре диамагнитного комплекса иттрия. Величина этого смещения уменьшается с увеличением расстояния между протоном и ионами  $\text{Ln}^{3+}$ .

Таблица 2. Положения сигналов резонанса в спектрах  $^1\text{H}$ -ЯМР  $(\text{Pc})\text{M}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{M}(\text{Pc})$  в  $\text{CDCl}_3$ .

M	H* <sup>in</sup>	$\alpha^{\text{out}}$	$\beta^{\text{out}}$	1-CH <sub>2</sub> <sup>in</sup>	2-CH <sub>2</sub> <sup>in</sup>	3-CH <sub>2</sub> <sup>in</sup>	4-CH <sub>2</sub> <sup>in</sup>	Обозначение протонов
Nd	1.49	6.46	6.69	2.37	3.07	3.29	3.35	
Sm	6.59	8.02	7.56	4.42	4.29	4.06	4.06	
Eu	11.92	9.72	8.39	6.62	5.68	4.96	4.85	
Tb	-154.76	-50.47	-30.07	-67.60	-35.27	-21.68	-19.23	
Dy	-74.00	-21.51	-11.57	-31.59	-15.37	-8.7	-7.46	
Ho	-21.96	-2.13	0.8	-8.51	-2.58	-0.41	-0.01	
Er	44.23	21.77	15.61	20.81	13.58	10.07	9.45	
Tm	53.58	25.1	17.76	23.40	15.99	11.64	10.89	
Yb	13.00	10.38	8.93	7.34	5.9	5.11	4.98	
Y	8.25	8.58	7.92	5.13	4.67	4.31	4.26	

Применение уравнения (1) позволяет объяснить особенность спектров ЯМР изомерных гетероядерных комплексов  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{M}^*[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{M}(\text{Pc})$ , обозначенных далее для краткости как  $[\text{M}^*,\text{M}]$ , по сравнению с гомоядерными аналогами: в спектрах комплексов  $[\text{Ln}^*,\text{Y}]$  и  $[\text{Y}^*,\text{Ln}]$  наблюдаются сигналы резонанса, смещенные как в сильное, так и в сла-

бое поле относительно их положения в спектре комплекса  $[Y^*, Y]$ , тогда как в спектра гомоядерных комплексов  $[Ln^*, Ln]$  величина ЛИС имеет одинаковый знак для всех протонов (Таблица 3). Такое поведение гетероядерных комплексов обусловлено нелинейностью функции  $G_k(\theta_k, l_k)$ . В результате вокруг иона  $Ln^{3+}$  образуются области как с положительным, так и с отрицательным знаками  $\Delta\delta_k^{dip}$  (Рис. 17а,б). В спектрах гомоядерных комплексов функции  $G_k(\theta_k, l_k)$  суммируются для обоих ионов лантанидов и все протоны находятся в знакопостоянной области (Рис. 17с). Наблюдаемое согласие между величинами  $G_k(\theta_k, l_k)$ , рассчитанными из данных РСА и  $^1H$ -ЯМР свидетельствует об изоструктурности комплексов в кристалле и в растворе, благодаря чему данные РСА являются адекватной моделью для интерпретации спектров ЯМР трисфталоцианинатов лантанидов.

**Таблица 3.** Положения сигналов резонанса в спектрах  $^1H$ -ЯМР комплексов  $[(15C5)_4Pc]M[(15C5)_4Pc]M(Pc)$  в  $CDCl_3$ .

M	$[Y^*, Y]$	$[Tb^*, Tb]$	$[Tb^*, Y]$	$[Y^*, Tb]$	Обозначение протонов
$\alpha^{out}$	8.58	-56.34	24.82	-71.45	
$\beta^{out}$	8.02	-34.72	9.19	-34.22	
$H^{*in}$	8.27	-157.94	-70.67	-71.45	
$H^{*out}$	7.95	-56.34	-71.09	23.86	
$1^{exo}-CH_2^{in}$	5.19	-36.99	-19.67	-42.05	
$1^{endo}-CH_2^{in}$	5.19	-36.25	-29.76	-28.04	
$1^{exo}-CH_2^{out}$	4.79	-33.84	-22.30	9.18	
$1^{endo}-CH_2^{out}$	4.44	-17.78	-33.77	0.08	

**Рис. 17.** Контурные карты функции  $G(\theta, l) = (3\cos^2\theta - 1) \cdot l^{-3}$  для гетероядерных комплексов  $[Y^*, Ln]$  – (а),  $[Ln^*, Y]$  – (б) и гомоядерных комплексов  $[Ln^*, Ln]$  – (с). Координаты атомов получены усреднением данных РСА для комплекса  $[Tm^*, Y]$ .

Наличие данных РСА для исследованных комплексов позволяет определить величину входящей в уравнение (1) важной характеристики магнитных свойств комплексов – аксиальной анизотропии тензора магнитной восприимчивости  $\chi_{ax}$ . Для этого методом наименьших квадратов найдены угловые коэффициенты зависимости величин ЛИС протонов от соответствующих им значений функции  $G_k(\theta_k, l_k)$ , рассчитанных исходя из рентгеноструктурных данных (Рис. 18). Проведение такого анализа для серий гетероядерных комплексов  $[(15C5)_4Pc]M^*[(15C5)_4Pc]M(Pc)$  –  $[Ln^*, Y]$  и  $[Y^*, Ln]$  показало, что в комплексах  $[Y^*, Ln]$  с гетеролептическим окружением ионов  $Ln^{3+}$   $\chi_{ax}$  выше, чем в изомерных комплексах  $[Ln^*, Y]$  с гомолептическим окружением иона  $Ln^{3+}$  (Таблица 4).

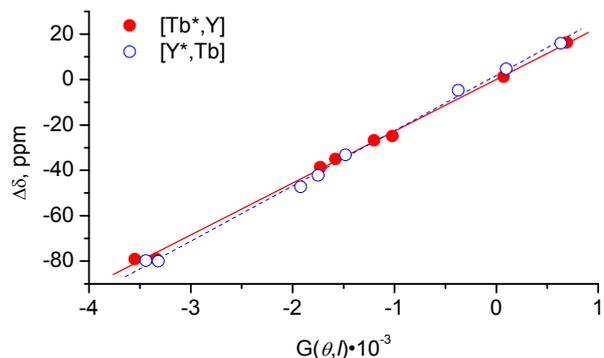


Рис. 18. Графический анализ аксиальной анизотропии  $\chi_{ax}$  для трисфалоцианинатов.

Таблица 4. Аксиальная анизотропия тензора магнитной восприимчивости в комплексах  $[(15C5)_4Pc]M^*[(15C5)_4Pc]M(Pc) - [M^*, M]$  по данным спектроскопии  $^1H$ -ЯМР.

Ln	$[Ln^*, Y] \chi_{ax}, M^{-3}$	$[Y^*, Ln] \chi_{ax}, M^{-3}$
Nd	$3.42 \times 10^{-32}$	$3.55 \times 10^{-32}$
Eu	$-2.06 \times 10^{-32}$	$-2.22 \times 10^{-32}$
Tb	$8.41 \times 10^{-31}$	$8.98 \times 10^{-31}$
Dy	$4.30 \times 10^{-31}$	$4.92 \times 10^{-31}$
Er	$-1.90 \times 10^{-31}$	$-2.17 \times 10^{-31}$
Tm	$-2.39 \times 10^{-31}$	$-2.57 \times 10^{-31}$
Yb	$-2.77 \times 10^{-32}$	$-2.95 \times 10^{-32}$

#### 4.4. Магнитные свойства гетеролептических гомо- и гетероядерных краун-фталоцианинатов тербия<sup>3</sup>

Для серии комплексов  $[(15C5)_4Pc]M^*[(15C5)_4Pc]M(Pc) -$  гомоядерного  $[Tb^*, Tb]$  и изомерных гетероядерных  $[Tb^*, Y]$  и  $[Y^*, Tb]$  были исследованы магнетохимические свойства с использованием *ac*-магнитометрии.

Для гомоядерного комплекса при нулевом постоянном внешнем магнитном поле в интервале температур 1.9-28 К наблюдались зависимости действительной ( $\chi'$ ) и мнимой ( $\chi''$ ) компонент магнитной восприимчивости от частоты осциллирующего магнитного поля (Рис. 19), что свидетельствовало о наличии медленной магнитной релаксации. В случае гетероядерных комплексов медленную магнитную релаксацию можно было наблюдать только при наложении постоянного внешнего магнитного поля с напряженностью 1.5 кЭ.

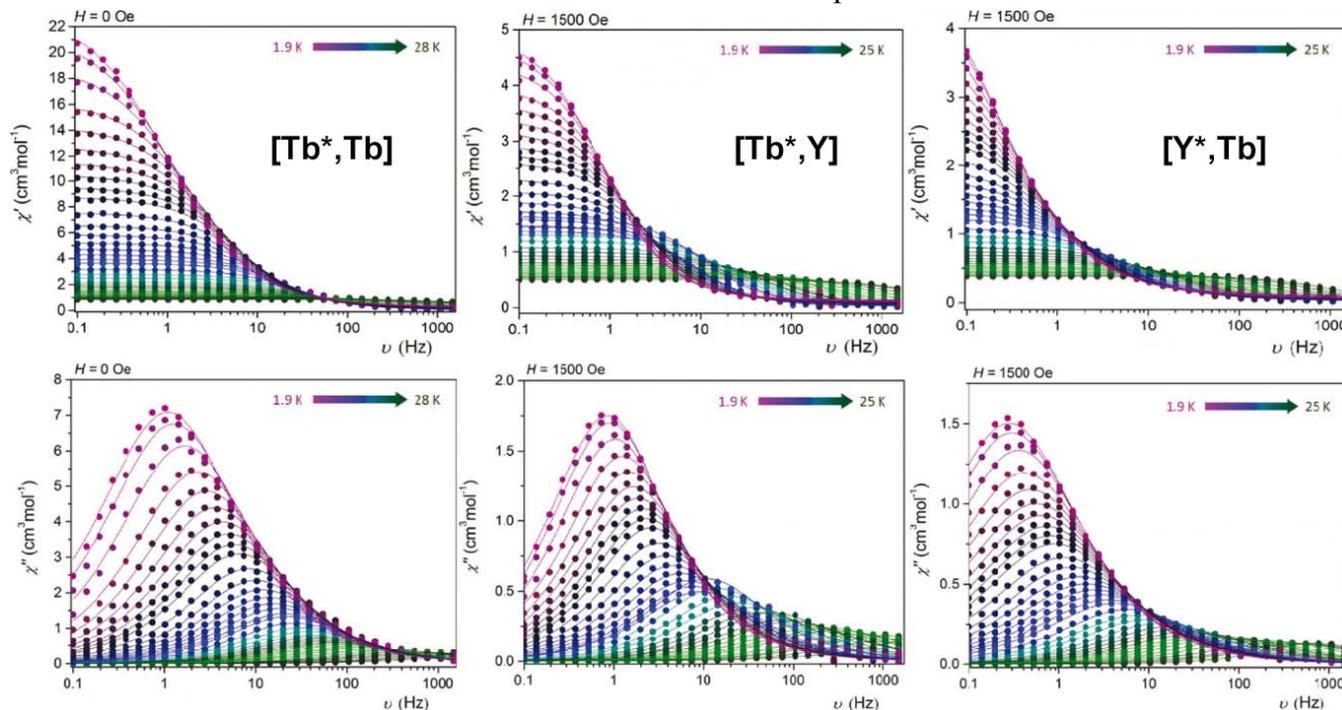
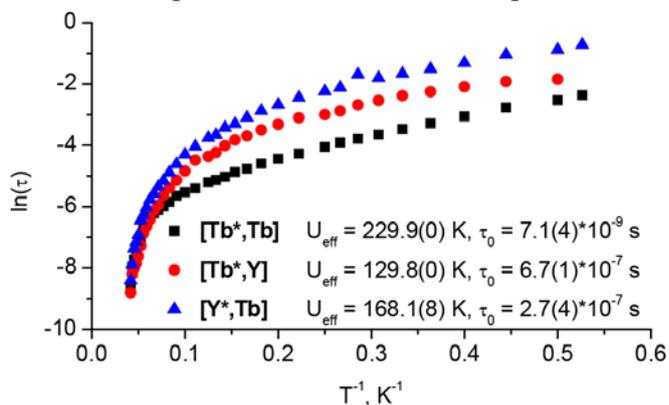


Рис. 19. Зависимости действительной ( $\chi'$ ) и мнимой ( $\chi''$ ) компонент магнитной восприимчивости от частоты осциллирующего магнитного поля для гетеролептических трисфалоцианинатов.

<sup>3</sup> Магнетохимические изменения выполнены в университете Оттавы (Канада), в группе проф. Мурали Мурегесу (Muralee Murugesu).

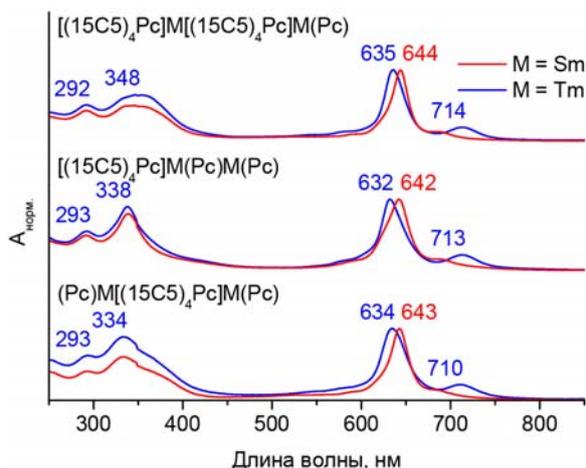
Такое различие в поведении гомо- и гетероядерных комплексов обусловлено реализацией механизма квантового туннелирования в случае гетероядерных комплексов в отсутствие внешнего магнитного поля. Реализация этого механизма обусловлена искажением координационных полиэдров ионов тербия от правильной квадратной антипризмы за счет разницы в длинах связей с атомами азота терминальных и внутреннего лигандов (Таблица 1). В случае гомоядерного комплекса благодаря близости расположения ионов  $Tb^{3+}$  между ними реализуется ферромагнитное взаимодействие, эффективно подавляющее квантовое туннелирование. Наличие такого взаимодействия в гомоядерном комплексе было подтверждено измерением магнитной восприимчивости комплексов.



**Рис. 20.** Зависимость времени релаксации намагниченности комплексов  $[M^*, M]$  от  $1/T$ , значения барьера перемагничивания и времени  $\tau_0$ , найденные по уравнению Аррениуса.

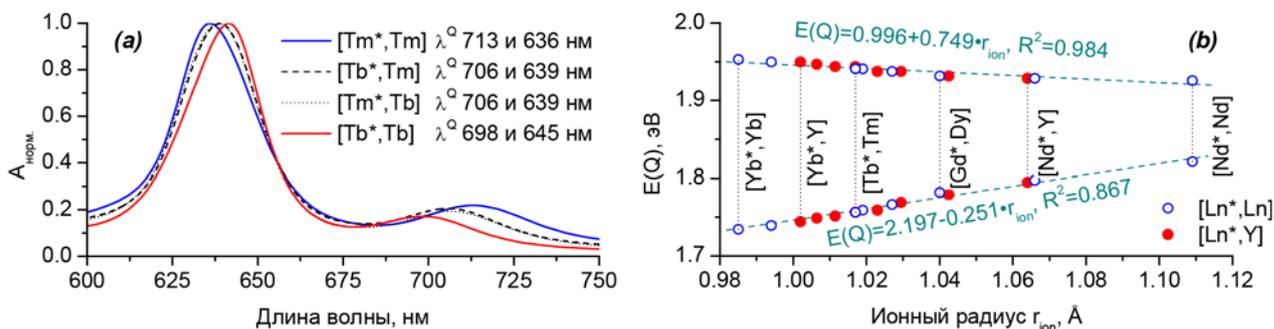
метить, что для этого же комплекса характерно более высокое значение аксиальной анизотропии  $\chi_{ax}$ , найденной по данным спектроскопии  $^1H$ -ЯМР и РСА (Таблица 4).

#### 4.5. Оптические свойства гетеролептических трисфталоцианинатов РЗЭ(III)



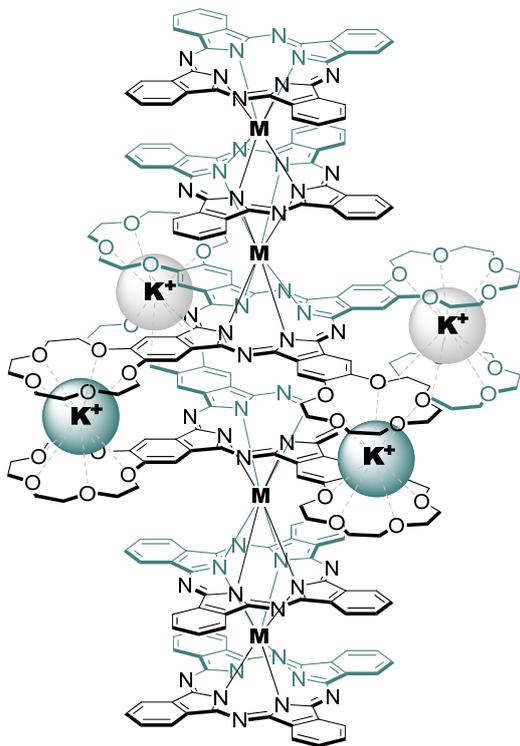
**Рис. 21.** ЭСП гетеролептических трисфталоцианинатов  $Sm(III)$  и  $Tm(III)$  в  $CHCl_3$ .

Интересно отметить, что в ЭСП гетеролептических трисфталоцианинатов на форму и положение полос Core влияет количество и расположение краун-замещенных лигандов (Рис. 21), тогда как изменение ионного радиуса ( $r_{ion}$ ) РЗЭ влияет на форму и положение Q-полос – с увеличением  $r_{ion}$  вследствие уменьшения внутримолекулярного экситонного взаимодействия между лигандами наблюдается bathochromное смещение коротковолновой компоненты Q-полосы и гипсохромное – для длинноволновой. В случае гетероядерных комплексов Q-полосы занимают промежуточное положение между соответствующими гомоядерными комплексами (Рис. 22a) с линейной зависимостью между  $r_{ion}$  (усредненными в случае гетероядерных комплексов) и положением Q-полос (Рис. 22b).

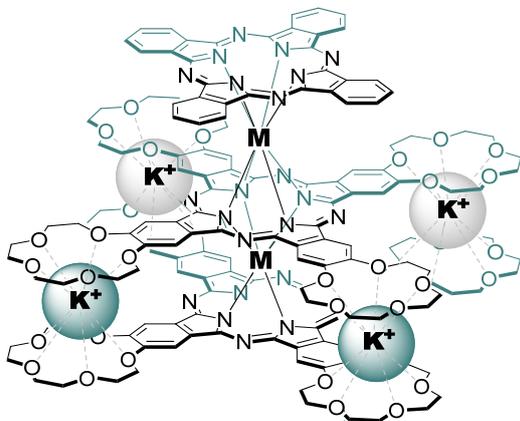


**Рис. 22.** (а) ЭСП в области  $Q$ -полос гетероядерных комплексов  $[(15C5)_4Pc]M^*[(15C5)_4Pc]M(Pc)$ , обозначенных для краткости как  $[M^*,M]$  по сравнению с их гомоядерными аналогами; (б) линейные зависимости энергии  $Q$ -полос от ионных радиусов  $r_{ion} M^{3+}$ .

#### 4.6. Катион-индуцированная сборка супрамолекулярных ансамблей на основе гетеролентических трисфталацианатов РЗЭ(III)



**Рис. 23.** Строение супрамолекулярного димера  $2[(15C5)_4Pc]M(Pc)M(Pc) \cdot 4K^+$ .



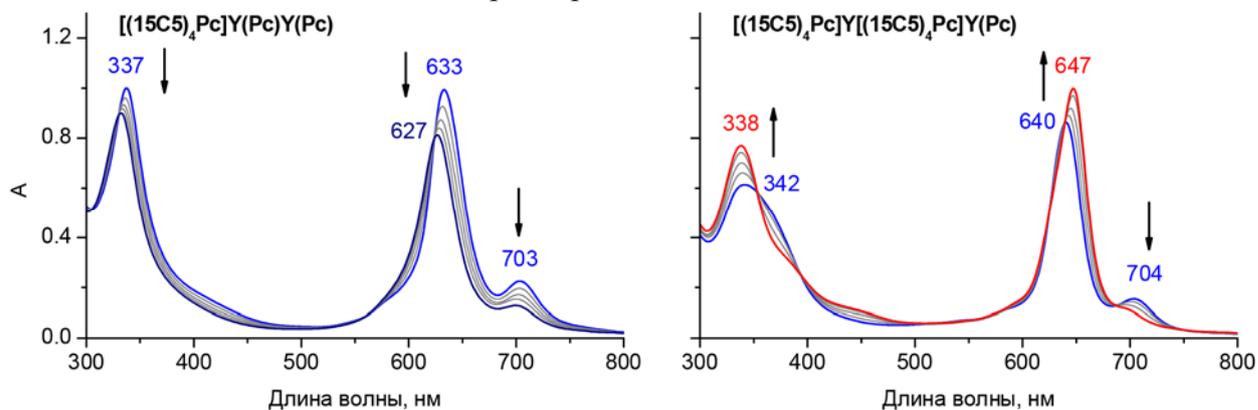
**Рис. 24.** Строение супрамолекулярного ансамбля  $[(15C5)_4Pc]M[(15C5)_4Pc]M(Pc) \cdot 4K^+$ .

Использование совокупности методов ЭСП, ЯМР и РСА позволило определить архитектуру супрамолекулярных ансамблей, образуемых краун-замещенными комплексами в присутствии катионов калия (Рис. 23, 24). Взаимодействие полученных супрамолекулярных ансамблей с [2.2.2]криптаном приводит к их разрушению с образованием исходных комплексов, что подтверждает *обратимость* катион-индуцированной супрамолекулярной сборки.

Комплексы с терминальными замещенными лигандами  $[(15C5)_4Pc]M(Pc)M(Pc)$  в присутствии катионов калия образуют супрамолекулярные шестипалубные димеры (Рис. 23). Образование таких димеров сопровождается характерным *гипсохромным* смещением  $Q$ -полосы ( $\Delta\lambda^Q$ ) благодаря экситонному взаимодействию между электронными системами сближенных молекулярных блоков (Рис. 25). При образовании супрамолекулярных димеров с увеличением размера иона РЗЭ величина  $\Delta\lambda^Q$  также увеличивается, что свидетельствует об увеличении экситонного взаимодействия между компонентами супрамолекулярного димера. В меньшей степени величина  $\Delta\lambda^Q$  зависит от размера катиона, индуцирующего супрамолекулярную сборку.

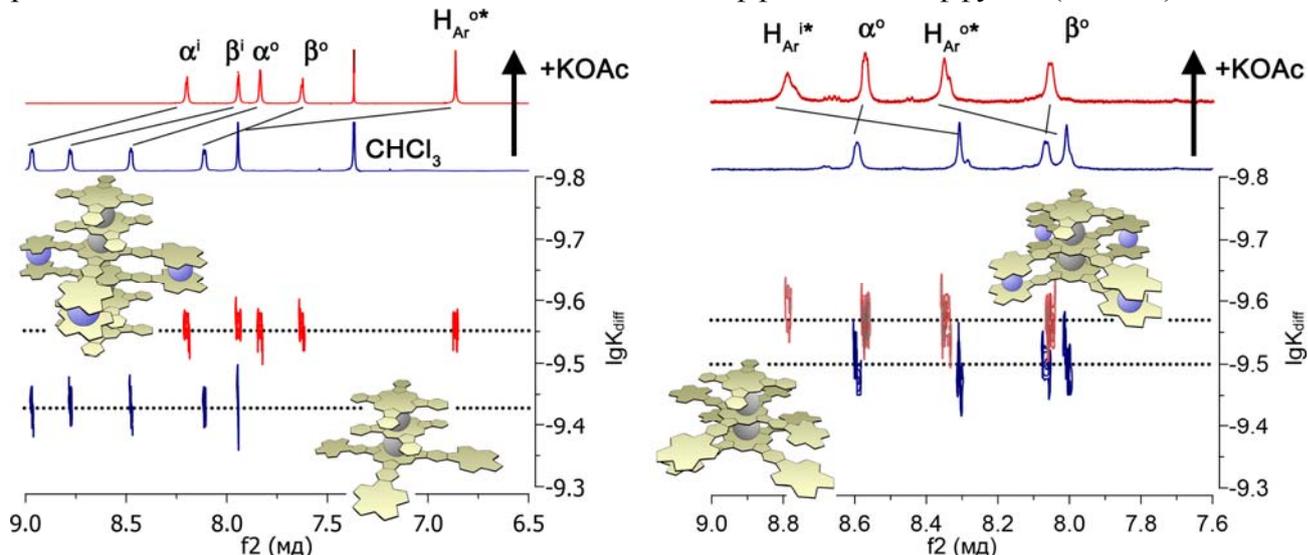
При переходе к комплексам, содержащим два соседних краун-замещенных лиганда —  $[(15C5)_4Pc]M[(15C5)_4Pc]M(Pc)$ , димеризация в

присутствии катионов калия не происходит. Вместо этого, катионы калия встраиваются в полости между краун-замещенными лигандами (Рис. 24), о чем свидетельствуют значительные различия в изменениях, наблюдаемых при исследовании взаимодействия диамагнитных тетра- и окта-замещенных трисфталоцианинатов иттрия с катионами калия с использованием методов ЭСП (Рис. 25) и ЯМР-спектроскопии (Рис. 26). Так, встраивание катионов калия сопровождается *батохромным* смещением Q-полосы с противоположной зависимостью величины смещения от размера иона РЗЭ.



**Рис. 25.** Изменения ЭСП растворов гетеролептических трисфталоцианинатов иттрия при взаимодействии с KOAc в смеси  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ .

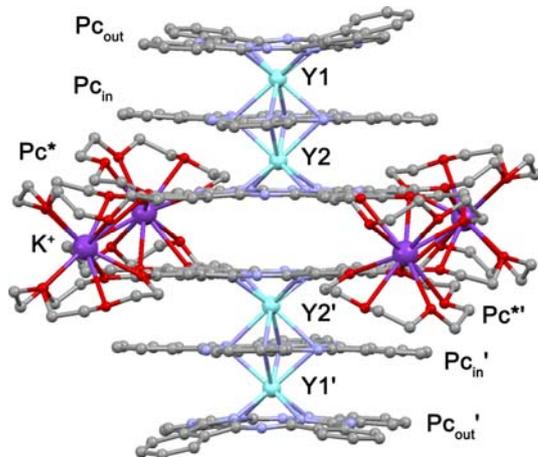
В спектрах ЯМР при переходе от мономерного комплекса  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]Y(\text{Pc})Y(\text{Pc})$  к супрамолекулярному димеру наблюдалось смещение сигналов резонанса ароматических протонов в *сильное* поле со значительным уменьшением коэффициента диффузии, найденного методом диффузионной спектроскопии DOSY. В случае комплекса  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]Y[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]Y(\text{Pc})$  наблюдалось смещение сигналов резонанса ароматических протонов в *слабое* поле с меньшим изменением коэффициента диффузии (Рис. 26).



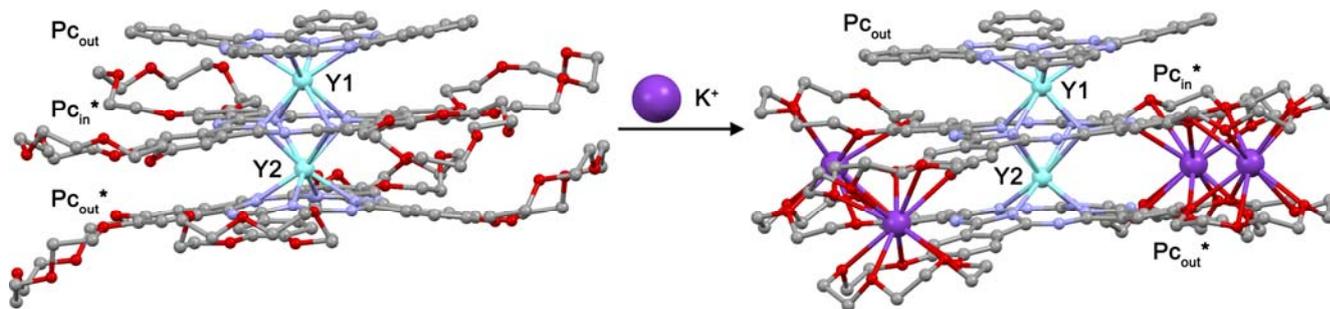
**Рис. 26.** Изменения в спектрах  $^1\text{H}$ -ЯМР и DOSY растворов комплексов  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]Y(\text{Pc})Y(\text{Pc})$  и  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]Y[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]Y(\text{Pc})$  при взаимодействии с KOAc в смеси  $\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$  (4:1 об.).

Наконец, в работе впервые получено однозначное рентгеноструктурное подтверждение архитектуры супрамолекулярных ансамблей, образованных гетеролептическими трехпалубными краунфталоцианинатами. Соответствующие монокристаллы были получены диффузией раствора  $\text{KBrPh}_4$  в ацетонитриле или ацетоне в растворы трисфталоцианинатов

$[(15C5)_4Pc]Y(Pc)Y(Pc)$  или  $[(15C5)_4Pc]Y[(15C5)_4Pc]Y(Pc)$  в хлороформе. Структуры супрамолекулярных ансамблей приведены на Рис. 27 и Рис. 28, основные структурные характеристики приведены в таблицах 5 и 6.



**Рис. 27.** Структура супрамолекулярного димера  $2[(15C5)_4Pc]Y(Pc)Y(Pc) \cdot 4KBPh_4$  по данным РСА. Атомы водорода, противоионы и молекулы растворителей не показаны.



**Рис. 28.** Структура комплекса  $[(15C5)_4Pc]Y[(15C5)_4Pc]Y(Pc)$  и супрамолекулярного ансамбля  $[(15C5)_4Pc]Y[(15C5)_4Pc]Y(Pc) \cdot 4KBPh_4$  по данным РСА. Атомы водорода, противоионы и молекулы растворителей не показаны.

**Таблица 6.** Основные структурные характеристики комплекса  $[(15C5)_4Pc]Y[(15C5)_4Pc]Y(Pc)$  и супрамолекулярного ансамбля  $[(15C5)_4Pc]Y[(15C5)_4Pc]Y(Pc) \cdot 4KBPh_4$ .

	$Pc^*Y(Pc^*)Y(Pc)$	$Pc^*Y(Pc^*)Y(Pc) \cdot 4K^+$
$Y \dots Y, \text{ \AA}$	3.428(2)	3.538(2)
$Y-N_{out}, \text{ \AA}^a$	2.289(9)-2.350(1) <sup>Y1</sup> 2.316(8)-2.342(8) <sup>Y2</sup>	2.353(9)-2.379(9) <sup>Y1</sup> 2.330(1)-2.370(1) <sup>Y2</sup>
$Y-N_{in}, \text{ \AA}$	2.522(8)-2.605(7) <sup>Y1</sup> 2.561(8)-2.598(8) <sup>Y2</sup>	2.520(1)-2.570(1) <sup>Y1</sup> 2.560(1)-2.740(1) <sup>Y2</sup>
$N_4 \dots N_4, \text{ \AA}$	$Pc_{out} \dots Pc_{in}^*$ 2.961 $Pc_{in}^* \dots Pc_{out}^*$ 2.958	$Pc_{out} \dots Pc_{in}^*$ 2.948 $Pc_{in}^* \dots Pc_{out}^*$ 3.119
Угол разворота, °	$Pc_{out} / Pc_{in}^*$ 43.83 $Pc_{in}^* / Pc_{out}^*$ 45.81	$Pc_{out} / Pc_{in}^*$ 43.45 $Pc_{in}^* / Pc_{out}^*$ 1.29

<sup>a)</sup>  $Pc^* = [(15C5)_4Pc]$ ; in – внутренний лиганд; out – внешний лиганд.

**Таблица 5.** Основные структурные характеристики супрамолекулярного димера  $2[(15C5)_4Pc]Y(Pc)Y(Pc) \cdot 4KBPh_4$

$Y \dots Y, \text{ \AA}$	$N_4 \dots N_4, \text{ \AA}^a$	Угол разворота, °
$Y1 \dots Y2$ 3.486(2)	$Pc_{out} \dots Pc_{in}$ 2.949	$Pc_{out} / Pc_{in}$ 42.51
$Y1 \dots Y2'$ 9.704(2)	$Pc_{in} \dots Pc^*$ 3.015	$Pc_{in} / Pc^*$ 44.90
$Y1 \dots Y1'$ 13.176(2)	$Pc^* \dots Pc^*$ 3.866	$Pc^* / Pc^*$ 0
$Y2 \dots Y2'$ 6.249(2)		

<sup>a)</sup>  $Pc^* = [(15C5)_4Pc]$ ; in – внутренний лиганд; out – внешний лиганд.

Результаты рентгеноструктурного анализа подтверждают, что при супрамолекулярной димеризации комплексов  $[(15C5)_4Pc]M(Pc)M(Pc)$  сохраняется расположение фталоцианиновых лигандов в заторможенных конформациях, и изменение координационных полиэдров металлоцентров не происходит (Таблица 5). В результате встраивания катионов калия в молекулы  $[(15C5)_4Pc]M[(15C5)_4Pc]M(Pc)$  происходит изменение угла разворота краун-

замещенных лигандов (Таблица 6). Это приводит к изменению координационного полиэдра иона металла между этими лигандами с квадратно-антипризматического на квадратно-призматический, в то время как угол между незамещенным и краун-замещенным лигандами остается неизменным, и ион металла между ними сохраняет квадратно-антипризматическое окружение, что может привести к изменению магнитных свойств супрамолекулярных ансамблей по сравнению с исходными комплексами.

#### 4.7. Взаимодействия краун-замещенных бисфталоцианинатов P3Э(III) с солями калия: катион-опосредованное распознавание анионов

По аналогии с трехпалубным комплексом  $[(15C5)_4Pc]M(Pc)M(Pc)$ , при взаимодействии гетеролептических бисфталоцианинатов  $[(15C5)_4Pc]M(Pc)$  с тетрафенилборатами щелочных металлов были получены супрамолекулярные димеры  $2[(15C5)_4Pc] \cdot 4MBPh_4$  ( $M = K, Rb, Cs$ ). Образование этих димеров сопровождалось гипсохромным смещением Q-полосы, характерным для кофациального расположения фталоцианиновых макроциклов в составе супрамолекулярных ансамблей.

При переходе к гомолептическим бисфталоцианинатам  $M[(15C5)_4Pc]_2$  наблюдаемые при взаимодействии с  $KBPh_4$  спектральные изменения зависели, прежде всего, от металла-комплексобразователя в составе комплекса. Так, в случае  $M = Tm$  и  $Tb$  наблюдалось гипсохромное смещение Q-полос, что свидетельствовало о межмолекулярном связывании катионов калия с образованием супрамолекулярных полимеров  $\{M[(15C5)_4Pc]_2 \cdot 4KBPh_4\}_n$  (Рис. 29) по аналогии с описанными ранее агрегатами, образованными  $Lu[(15C5)_4Pc]_2$  в присутствии солей калия<sup>4</sup>. Однако в случае комплексов с  $M=La$  взаимодействие с  $KBPh_4$  приводило к батохромному сдвигу Q-полосы, свидетельствующему об образовании комплекса внедрения катионов  $K^+$  между краун-замещенными лигандами по аналогии с гетеролептическими трисфталоцианинатами  $[(15C5)_4Pc]M[(15C5)_4Pc]M(Pc)$ .

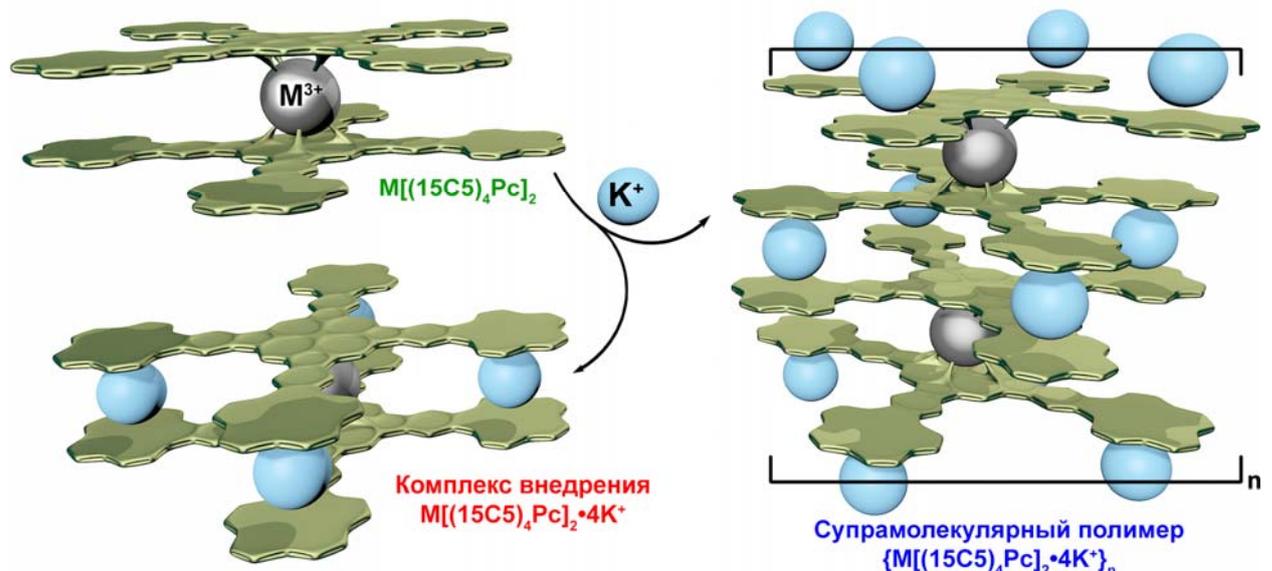
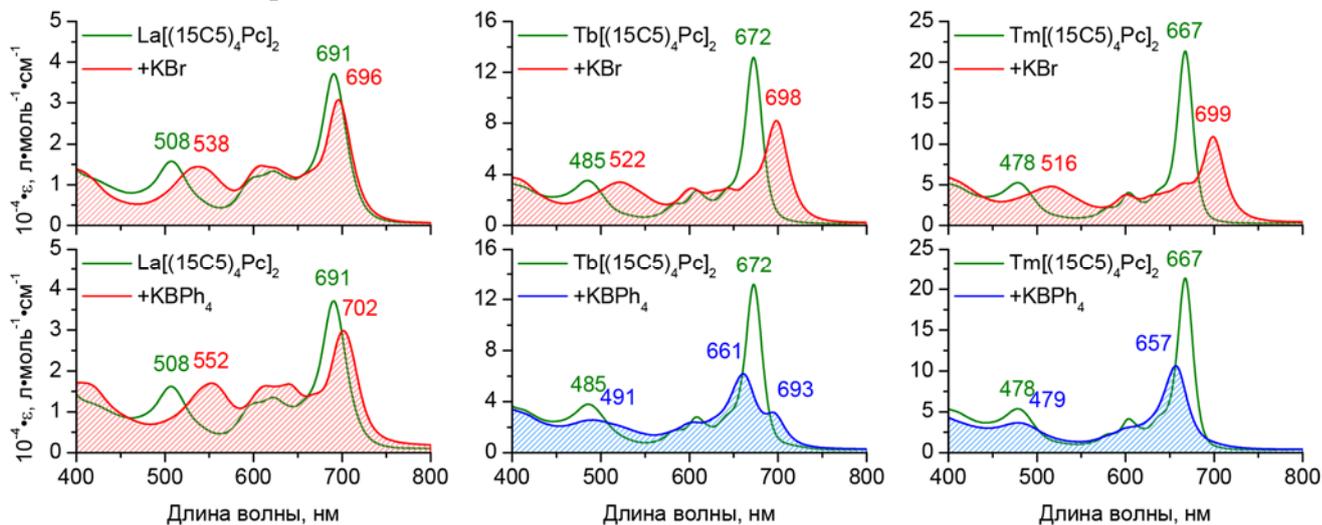


Рис. 29. Структура супрамолекулярных ансамблей, образованных комплексами  $M[(15C5)_4Pc]_2$  в присутствии катионов калия.

<sup>4</sup> Toupance T., Benoit H., Sarazin D., Simon J. Ionelectronics. Pillarlike Aggregates Formed via Highly Nonlinear Complexation Processes. A Light-Scattering Study // J. Am. Chem. Soc. 1997. Vol. 119, № 39. P. 9191–9197.

Более того, было показано, что архитектура ансамблей зависит также от аниона в составе соли калия (Рис. 30). Так, в случае комплекса  $\text{Tm}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]_2$  взаимодействие с  $\text{KBrPh}_4$  приводит к образованию супрамолекулярного полимера, тогда как в присутствии  $\text{KBr}$  происходило образование комплекса внедрения. Аналогичная зависимость от аниона наблюдалась в случае комплекса  $\text{Tb}(\text{III})$ , в то время как в случае комплекса  $\text{La}(\text{III})$  наблюдалось исключительно внедрение катионов вне зависимости от аниона в составе соли.



**Рис. 30.** Изменения в ЭСП растворов краун-замещенных комплексов  $M[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]_2$  в  $\text{CHCl}_3$  при взаимодействии с растворами  $\text{KBrPh}_4$  или  $\text{KBr}$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

Таким образом, на примере комплексов  $M[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]_2$  было обнаружено необычное явление катион-опосредованного распознавания анионов, при котором природа анионов влияет на архитектуру супрамолекулярных ансамблей, образуемых комплексами с катионами калия, при том, что сами анионы не связываются с рецепторами. Можно предположить, что данное явление основано на различиях во вкладах таких факторов, как сольватация ионов и реорганизация рецепторов, в термодинамику кооперативного процесса супрамолекулярной сборки.

#### 4.8. Перспективы управления магнитными свойствами гетеролептических краун-фталоцианинатов РЗЭ(III)

Благодаря обратимости процессов катион-индуцированной сборки, исследованные в работе гетеролептические трисфталоцианинаты РЗЭ(III) могут рассматриваться как молекулярные переключатели с управляемыми свойствами. Среди таких свойств, наиболее привлекательным для дальнейшего изучения является молекулярный магнетизм. Поскольку магнитные свойства ионов этих лантанидов проявляются, в том числе, в спектрах  $^1\text{H}$ -ЯМР, то применение данной спектроскопии позволяет оценить перспективы использования краун-фталоцианинатов тербия и супрамолекулярных ансамблей на их основе для создания молекулярных магнетиков. Исследование взаимодействия  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Tb}(\text{Pc})\text{Tb}(\text{Pc})$  с  $\text{KOAc}$  в смеси  $\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$  с последующим отнесением спектров  $^1\text{H}$ -ЯМР исходного комплекса и димера с использованием данных РСА показало, что при образовании димера происходит смещение сигналов протонов краун-эфирных групп в сильное поле, в то время как сигналы резонанса ароматических протонов смещаются в слабое поле (Рис. 31).

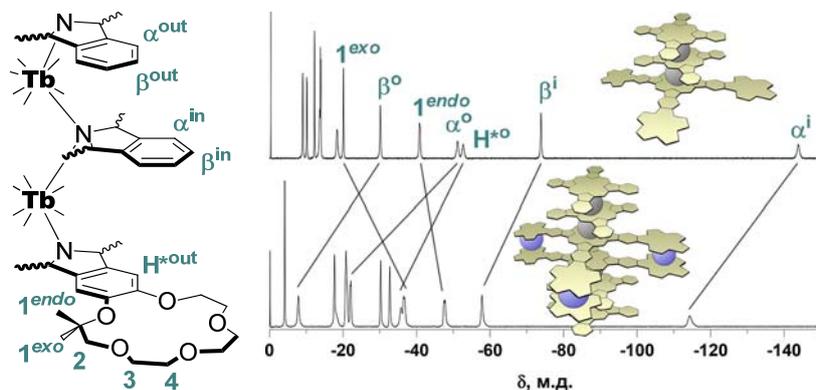


Рис. 31. Изменения в спектре  $^1\text{H}$ -ЯМР при супрамолекулярной димеризации  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Tb}(\text{Pc})\text{Tb}(\text{Pc})$  в присутствии КОАс в смеси  $\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$  (4:1 об.).

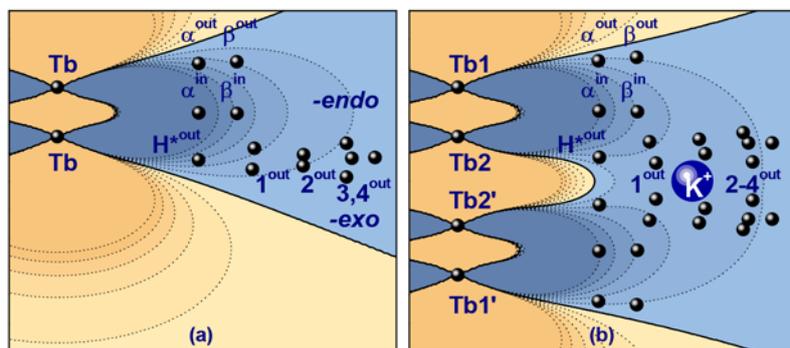


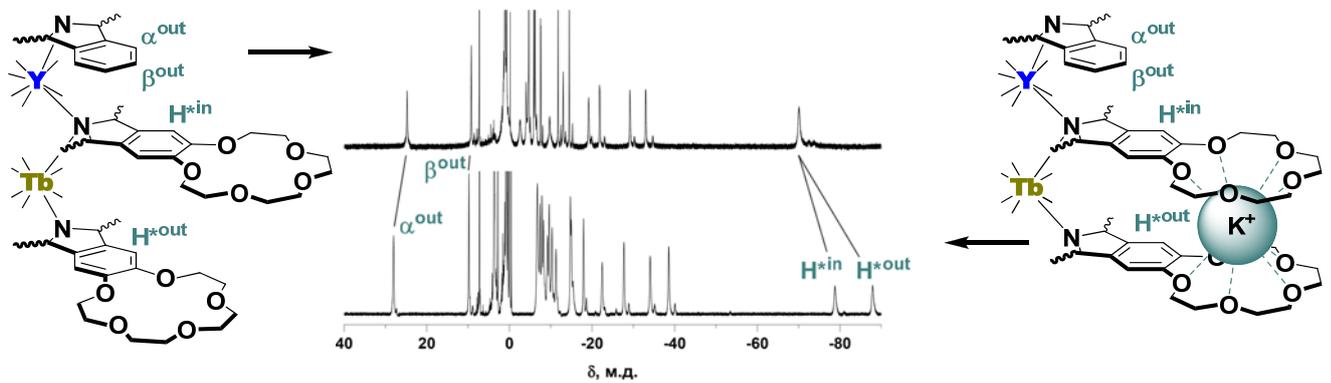
Рис. 32. Контурные карты функции  $G(\theta, l)$  для мономерного комплекса  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Tb}(\text{Pc})\text{Tb}(\text{Pc})$  – (a) и супрамолекулярного димера на его основе – (b).

Для интерпретации полученного результата был проведен анализ контурных карт распределения суммарной геометрической функции  $G(\theta, l)$ , определяющей положение сигналов резонанса в спектрах  $^1\text{H}$ -ЯМР мономера и супрамолекулярного димера (Рис. 32). В результате суммирования индивидуальных функций  $G(\theta, l)$  для двух ионов  $\text{Tb}^{3+}$  в мономерном комплексе все протоны оказываются в знакопостоянной области данной функции (Рис. 32a), однако при переходе к димеру, чья суммарная функция  $G(\theta, l)$  несет вклады от четырех ионов  $\text{Tb}^{3+}$  (Рис. 32b), даже наиболее удаленные от парамагнитных центров ароматические протоны оказываются ближе к поверхности, где данная функция меняет знак. В результате, происходит уменьшение величины ЛИС, заключающееся в наблюдаемом смещении сигналов резонанса этих протонов в слабое поле. В то же время, протоны краун-эфирных заместителей участвующих в супрамолекулярной димеризации, оказываются в области, где суммарная функция  $G(\theta, l)$  возрастает по сравнению с мономером, что обуславливает увеличение ЛИС.

Исходя из аддитивности функции  $G(\theta, l)$  можно определить, что для  $\alpha$ - и  $\beta$ -протонов терминального незамещенного лиганда, связанного с ионом  $\text{Tb}1$ , вклады ионов  $\text{Tb}2'$  и  $\text{Tb}1'$  в уменьшение ЛИС составляют 60 и 40% соответственно. Таким образом, влияние парамагнитных ионов  $\text{Tb}^{3+}$  простирается на значительные расстояния ( $>10 \text{ \AA}$ ), что позволяет ожидать заметного ферромагнитного взаимодействия даже для металлоцентров  $\text{Tb}1$  и  $\text{Tb}1'$ , удаленных друг от друга на  $9.7 \text{ \AA}$ . В свою очередь, такое взаимодействие может приводить к изменению SMM-свойств супрамолекулярных димеров по сравнению с мономерными комплексами.

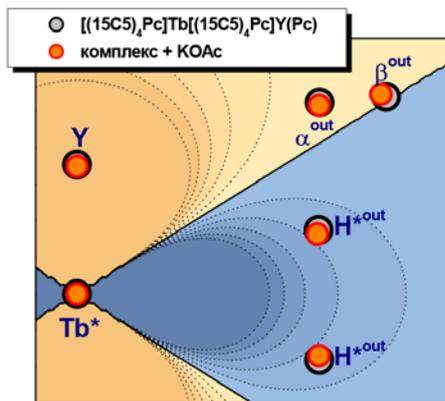
Взаимодействие гетероядерных комплексов  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{M}^*[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{M}(\text{Pc})$ ,  $\text{M}=\text{Tb}, \text{Y}$  с катионами калия также приводит к разнонаправленному смещению сигналов резонанса различных протонов (Рис. 33,  $\text{M}^*=\text{Tb}$ ,  $\text{M}=\text{Y}$ ), однако в данном случае сильнополюсное смещение претерпевают сигналы резонанса протонов, находящихся в области с  $G(\theta, l) < 0$ , тогда как сигналы резонанса протонов в области положительных значений  $G(\theta, l)$  смещаются в еще более слабое поле (Рис. 17 и Рис. 33).

Для интерпретации полученного результата был проведен анализ контурных карт распределения суммарной геометрической функции  $G(\theta, l)$ , определяющей положение сигналов резонанса в спектрах  $^1\text{H}$ -ЯМР мономера и супрамолекулярного димера (Рис. 32). В результате суммирования индивидуальных функций  $G(\theta, l)$  для двух ионов  $\text{Tb}^{3+}$  в мономерном комплексе все протоны оказываются в знакопостоянной области данной функции (Рис. 32a), однако при переходе к димеру, чья суммарная функция  $G(\theta, l)$  несет вклады от четырех ионов  $\text{Tb}^{3+}$  (Рис. 32b), даже наиболее удаленные от парамагнитных центров ароматические протоны оказываются ближе к поверхности,



**Рис. 33.** Изменения в спектре  $^1\text{H}$ -ЯМР при взаимодействии гетероядерного комплекса  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Tb}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Tb}(\text{Pc})$  с  $\text{KOAc}$  в смеси  $\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$  (4:1 об.)

Анализ контурных карт  $G(\theta, l)$  в исходных гетероядерных комплексах и в супрамолекулярных ансамблях на их основе не позволяет объяснить наблюдаемые изменения в спектрах  $^1\text{H}$ -ЯМР изменением геометрии молекул при связывании катионов калия, поскольку усредненные координаты протонов относительно ионов тербия практически не претерпевают смещения при взаимодействии комплексов с  $\text{KOAc}$  (Рис. 34). В связи с этим, была проанализирована аксиальная составляющая магнитной анизотропии  $\chi_{\text{ax}}$  при переходе от комплексов к образованным ими супрамолекулярным ансамблям.



**Рис. 34.** Контурные карты функции  $G(\theta, l)$  для комплекса  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Tb}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Tb}(\text{Pc})$  и супрамолекулярного ансамбля на его основе.

В качестве структурных моделей для определения  $\chi_{\text{ax}}$  были использованы как данные РСА исходного комплекса и супрамолекулярного ансамбля на его основе, так и данные квантово-химического моделирования модельного комплекса  $[(\text{MeO})_8\text{Pc}]\text{Y}[(\text{MeO})_8\text{Pc}]\text{Y}(\text{Pc})$  с диэдральными углами  $0$  и  $45^\circ$  между замещёнными лигандами. Для этого был использован метод DFT с функционалом  $\text{BP86}$ , базисом  $\text{def2-TZVP}$  для легких элементов, псевдопотенциалом  $\text{LANL2}$  для ионов  $\text{Y}^{3+}$  и дисперсионной поправкой  $\text{D3BJ}$ . Показано, что такое моделирование адекватно воспроизводит закономерности изменения длин связей и межпалубных расстояний при изменении угла между замещёнными лигандами, что позволяет использовать полученные модели при изучении электронного строения комплексов.

Показано, что переключение между квадратно-антипризматическим (SAP) и квадратно-призматическим (SP) полиэдрами иона  $\text{Tb}^{3+}$  приводят к значительному увеличению  $\chi_{\text{ax}}$ , что объясняет наблюдаемые смещения сигналов резонанса в спектрах  $^1\text{H}$ -ЯМР супрамолекулярного ансамбля  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Tb}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Y}(\text{Pc})$  по сравнению с исходным комплексом. В меньшей степени,  $\chi_{\text{ax}}$  возрастает и в том случае, когда переключение полиэдра иона тербия не происходит.

**Таблица 7.** Аксиальная составляющая магнитной анизотропии  $\chi_{ax}$  ионов  $Tb^{3+}$  в гетероядерных краун-замещенных трисфталоцианинатах и супрамолекулярных ансамблях на их основе, рассчитанная на основании данных  $^1H$ -ЯМР и РСА.

	Исходный комплекс		Супрамолекулярный ансамбль	
	$\chi_{ax}, M^{-3}$ (РСА)	$\chi_{ax}, M^{-3}$ (DFT)	$\chi_{ax}, M^{-3}$ (РСА)	$\chi_{ax}, M^{-3}$ (DFT)
$[Tb^*, Y], Tb^{SAP} \rightarrow Tb^{SP}$	$8.77 \times 10^{-31}$	$8.76 \times 10^{-31}$	$1.06 \times 10^{-30}$	$1.06 \times 10^{-30}$
$[Y^*, Tb], Tb^{SAP} \rightarrow Tb^{SAP}$	$9.15 \times 10^{-31}$	$9.19 \times 10^{-31}$	$9.64 \times 10^{-31}$	$9.51 \times 10^{-31}$

Таким образом, исследованные в работе гетеролептические краун-замещенные трисфталоцианинаты могут выступать в качестве молекулярных переключателей с управляемыми магнитными свойствами, как за счет создания условий для эффективного ферромагнитного взаимодействия, так и за счет увеличения аксиальной магнитной анизотропии, что может открыть перспективы для создания новых переключаемых молекулярных магнитных материалов.

## ГЛАВА 5. Гибридные наноматериалы и супрамолекулярные ансамбли на основе функционализированных фталоцианинов

Одним из наиболее динамично развивающихся направлений использования фталоцианинов является создание на их основе гибридных органо-неорганических материалов для таких актуальных областей применения, как фотовольтаика, сенсорика, катализ, а также нелинейная оптика (НЛО). Создание таких материалов подразумевает решение ряда задач, включающих, в частности, получение фталоцианинов, способных к иммобилизации на поверхности неорганических носителей – оксидов и наночастиц металлов, квантовых точек, фуллеренов и т.п.

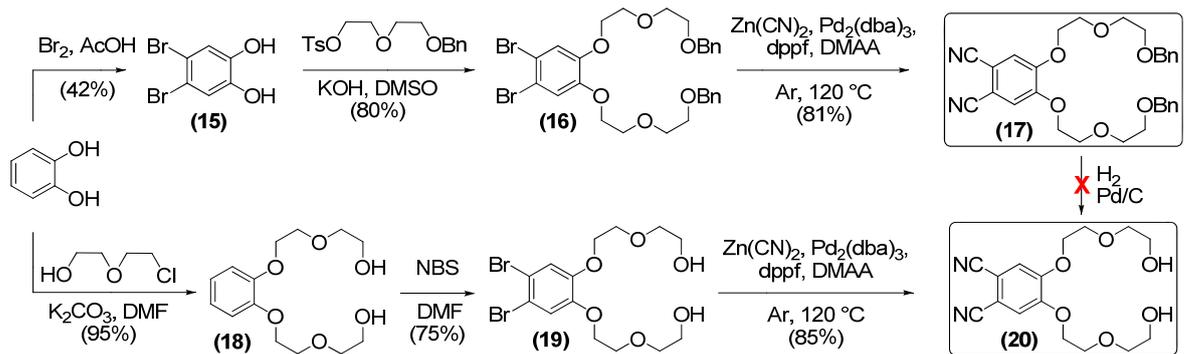
В данной работе были реализованы различные подходы к созданию фталоцианинов, функционализированных производными диэтиленгликоля (DEG), как основы гибридных материалов. Так, симметричные О-бензилированные производные были использованы в качестве рецепторов-«осьминогов» для нековалентного связывания фуллеренов. Несимметричные фталоцианины, содержащие фрагменты диэтиленгликоля с терминальными ОН-группами были использованы как универсальные синтетические предшественники широкого круга соединений и металлокомплексов с якорными группами различной природы для ковалентной иммобилизации на поверхности наноматериалов.

На примере создания оптических ограничителей лазерного излучения показано, что иммобилизация полученных фталоцианинов на поверхности наночастиц металлов и квантовых точек позволяет получить гибридные наноматериалы с функциональными характеристиками, превосходящими индивидуальные свойства компонентов. В связи с этим, исследуемый в этой работе подход к созданию гибридных наноматериалов можно рассматривать как пост-синтетическое управление свойствами фталоцианинов и их металлокомплексов.

### 5.1. Синтез фталонитрилов, функционализированных фрагментами диэтиленгликоля

Синтез фталонитрилов, использованных для получения целевых функционализированных фталоцианинов, представлен на схеме 9.

Схема 9



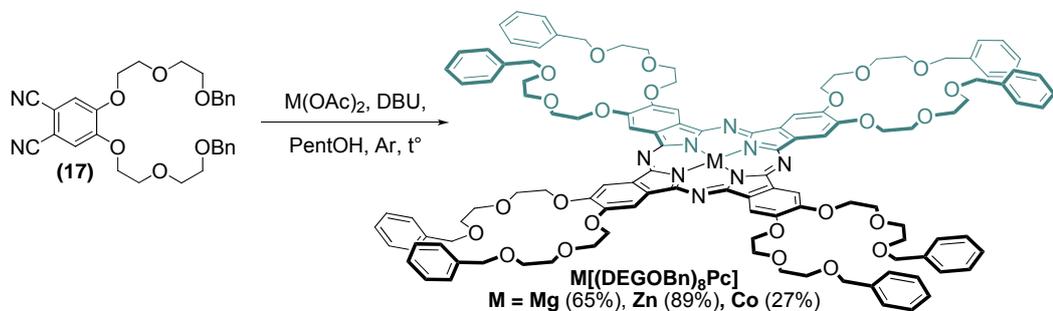
Содержащий O-бензилированные заместители фталонитрил (17) был получен из дибромид (16) двумя методами – цианированием под действием цианида меди(I) (выход – 64%), а также с применением Pd-катализируемого цианирования (выход – 81%). Помимо более высокого выхода, второй метод выгодно отличался простотой выделения целевого динитрила по сравнению с продолжительной предварительной процедурой обработки реакционной массы аммиаком по методу Розенмунда-Брауна.

Было показано, что гидрогенолиз динитрила (17) на катализаторе Pd/C не приводит к снятию защитных групп, поэтому для получения динитрила (20) была разработана альтернативная методика, также включающая Pd-катализируемое цианирование. Предположительно, гидрогенолиз (17) с образованием динитрила (20) не проходил из-за отравления катализатора координирующимися нитрильными группами. Косвенным подтверждением роли CN-групп в дезактивации процесса гидрогенолиза служит тот факт, что дибромид (16) подвергается в этих условиях как дебензилированию, так и восстановительному дебромированию.

## 5.2. Фталоцианины как рецепторы для получения донорно-акцепторных супрамолекулярных ансамблей с фуллеренами

Фталонитрил (17) был использован для получения фталоцианинов  $\text{M}[(\text{DEGOBn})_3\text{Pc}]$   $\text{M} = \text{Mg}(\text{II}), \text{Zn}(\text{II}), \text{Co}(\text{II})$  (Схема 10), выступающих в качестве рецепторов-«осьминогов» по отношению к фуллеренам  $\text{C}_{60}$  и  $\text{C}_{70}$  за счет наличия подвижных DEGOBn-групп с терминальными ароматическими фрагментами.

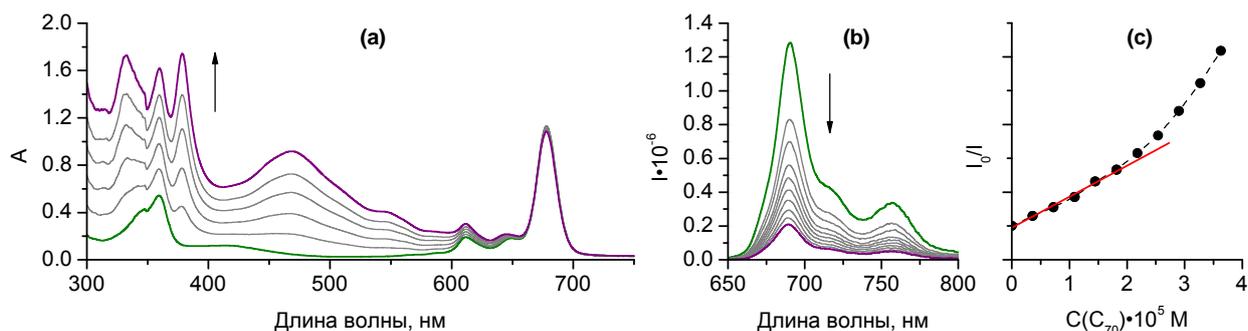
Схема 10



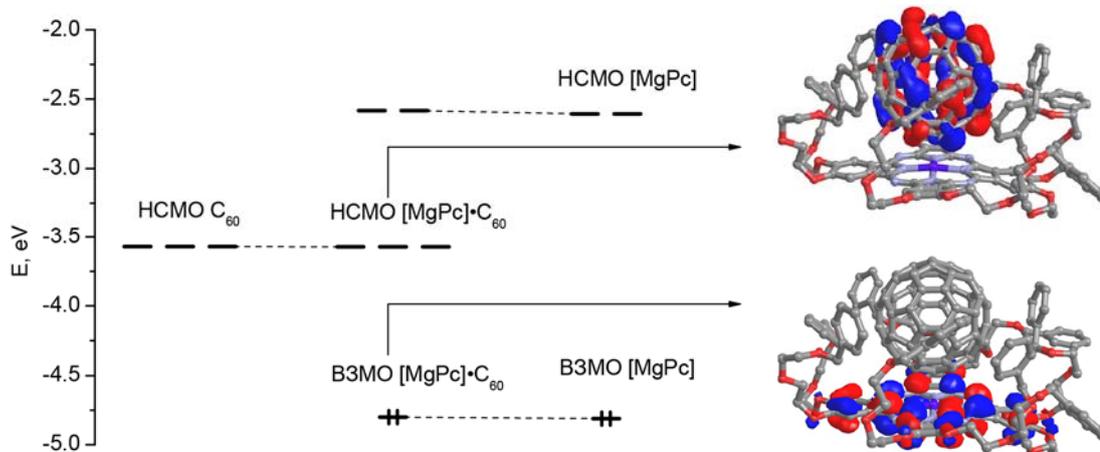
Исследование взаимодействия  $\text{M}[(\text{DEGOBn})_3\text{Pc}]$  с фуллеренами методом спектрофотометрического титрования было неинформативным вследствие слабого взаимодействия между молекулами в основном состоянии и, как следствие отсутствия существенных изменений в ЭСП при образовании супрамолекулярных ансамблей.

Вместе с тем, было показано, что при добавлении растворов фуллеренов к растворам флуоресцирующих комплексов магния и цинка в хлороформе наблюдалось тушение флуоресценции за счет фотоиндуцированного переноса заряда с молекулы фталоцианина на фуллерен. Отсутствие заметного изменения времени жизни флуоресценции фталоцианина в присутствии избытка фуллерена (3.91 нс для свободного комплекса магния, 3.83 и 3.89 нс для комплексов с фуллеренами  $C_{60}$  и  $C_{70}$ ) позволило сделать вывод о статическом механизме тушения флуоресценции вследствие образования супрамолекулярных ансамблей. С использованием уравнения Штерна-Фольмера были найдены константы образования таких ансамблей, показавшие, что устойчивость ансамблей с фуллереном  $C_{70}$  в 1.5-2.5 раза выше, чем с фуллереном  $C_{60}$ . Найденная селективность по отношению к фуллерену  $C_{70}$  согласуется с результатами квантово-химических расчетов с применением полуэмпирического гамильтониана PM6-DH2, параметризованного для описания нековалентных взаимодействий.

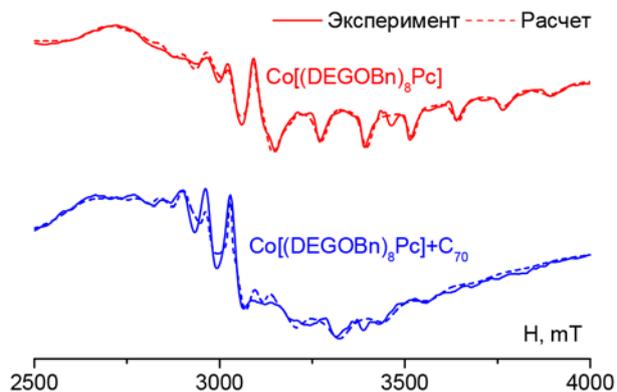
Результаты квантово-химических расчетов, выполненных методом DFT B3LYP/6-31G(d) свидетельствуют о незначительном взаимодействии электронных систем фталоцианина и фуллерена в основном состоянии – энергетические уровни орбиталей, локализованных на фталоцианиновом макроцикле и на фуллерене практически не меняются по сравнению с их уровнями в индивидуальных молекулах (Рис. 36).



**Рис. 35.** Спектрофотометрическое (a) и спектрофлуориметрическое (b) титрование раствора  $Mg[(DEGOBn)_8Pc]$  в  $CHCl_3$  раствором  $C_{70}$  в толуоле, анализ тушения флуоресценции в координатах Штерна-Фольмера (c).



**Рис. 36.** Диаграмма граничных орбиталей комплекса  $Mg[(DEGOBn)_8Pc]$ , обозначенном как  $[MgPc]$ , фуллерена  $C_{60}$  и образованного ими супрамолекулярного ансамбля  $MgPc \cdot C_{60}$ . Энергии и пространственное распределение орбиталей найдены методом DFT B3LYP/6-31G(d).



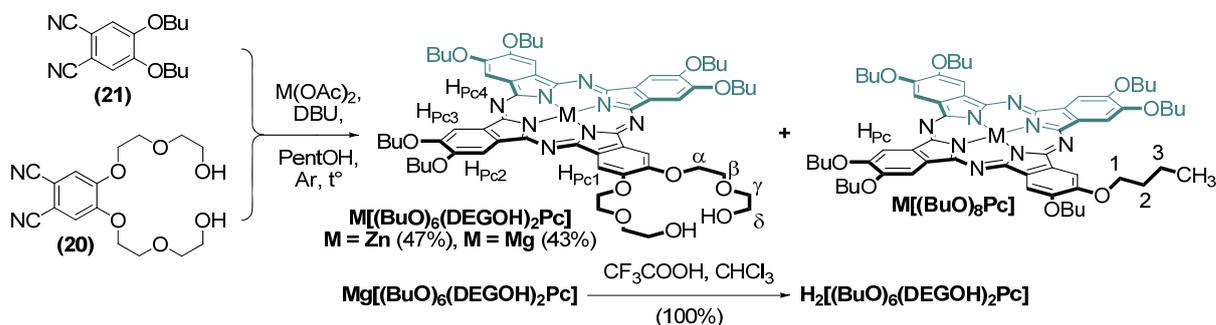
**Рис. 37.** Изменение спектра ЭПР комплекса  $\text{Co}[(\text{DEGOBn})_8\text{Pc}]$  при добавлении фуллерена  $\text{C}_{70}$  в дегазированной смеси  $\text{CHCl}_3/\text{толуол}$ .

Наблюдаемые изменения в спектре обусловлены уширением линий, что описывается параметрами  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , отвечающими за релаксационные характеристики системы – вращение, колебания и др. Наиболее сильно различается параметр уширения  $\alpha_z$  (25.12 Гс для свободного комплекса и 46.18 Гс для комплекса с фуллереном), характеризующий скорость вращения молекулы. На основании этого можно сделать вывод о присоединении объемной молекулы фуллерена к молекуле фталоцианина  $\text{Co}(\text{II})$  в результате диполь-дипольного взаимодействия без изменения распределения спиновой плотности.

### 5.3. Оптические ограничители на основе несимметричных фталоцианинов и их металлокомплексов

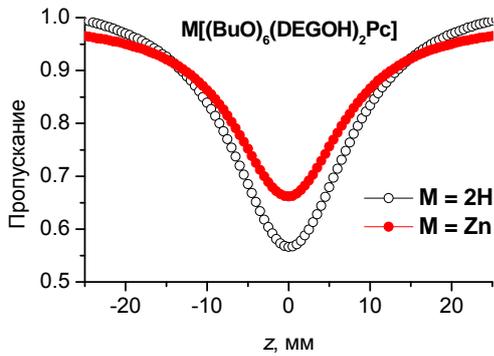
Синтез несимметричного фталоцианина с заместителями, содержащими терминальные  $\text{OH}$ -группы, представлен на схеме 11. Темплатной конденсацией 4,5-дибутоксифталонитрила (**21**) (А) и фталонитрила (**20**) (В) с  $\text{M}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{M} = \text{Zn}, \text{Mg}$  в кипящем пентаноле в присутствии DBU была получена смесь комплексов с преимущественным содержанием макроциклов состава  $\text{A}_4$  и  $\text{A}_3\text{B}$ , которые благодаря значительной разнице в полярности легко разделялись хроматографически. Деметаллирование комплекса магния трифторуксусной кислотой позволило получить лиганд  $\text{H}_2[(\text{BuO})_6(\text{DEGOH})_2\text{Pc}]$ .

**Схема 11**



Для синтезированных фталоцианинов были исследованы НЛО-свойства, определяющие возможность их использования в качестве оптических ограничителей лазерного излучения. Исследование проводили методом  $z$ -сканирования, заключающемся в перемещении образца вдоль оси  $z$  относительно перетяжки ( $z = 0$ ) луча наносекундного Nd:YAG лазера с  $\lambda = 532$  нм, и детектировании пропускания, что позволяет изменять интенсивность светового потока, проходящего через образец. При некоторой критической интенсивности потока

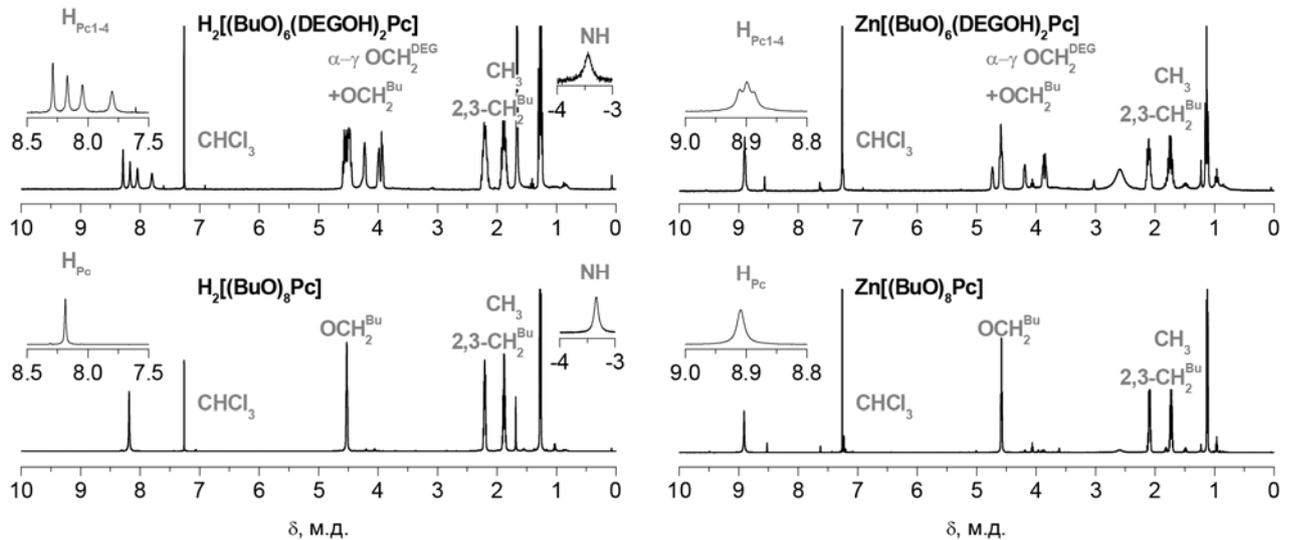
коэффициент пропускания уменьшается, что приводит к снижению интенсивности выходного потока. Анализ зависимости пропускания от положения образца относительно фокуса позволяет определить коэффициент нелинейного поглощения  $\beta_{\text{eff}}$  и связанную с ним мнимую часть восприимчивости третьего порядка  $\text{Im}[\chi^{(3)}]$ , а также порог лимитирования  $I_{\text{lim}}$  – снижение пропускания входящего светового потока до 50% от линейного пропускания. Механизмом, ответственным за снижение пропускания в случае фталоцианинов, является обратное насыщенное поглощение, реализующееся за счет повышения сечения поглощения из возбужденных состояний хромофора.



**Рис. 38.** Кривые  $z$ -сканирования для несимметричных фталоцианинов.

Исследование НЛО-характеристик симметричного и несимметричного лигандов  $\text{H}_2[(\text{BuO})_8\text{Pc}]$  и  $\text{H}_2[(\text{BuO})_6(\text{DEGOH})_2\text{Pc}]$  (Рис. 38) показало, что снижение симметрии ожидаемо приводит к увеличению  $\text{Im}[\chi^{(3)}]$  с  $9.94 \cdot 10^{-12}$  до  $3.06 \cdot 10^{-11}$  esu, что согласуется с усилением оптического ограничения при снижении симметрии молекул. Вместе с тем, переход от несимметричного лиганда к комплексу цинка ( $\text{Im}[\chi^{(3)}] = 1.79 \cdot 10^{-11}$  esu) не привел к усилению НЛО-свойств, ожидаемому при введении тяжелых атомов.

Сравнительное исследование данных соединений методом спектроскопии  $^1\text{H}$ -ЯМР (Рис. 39) показало, что при переходе от симметричного фталоцианина  $\text{H}_2[(\text{BuO})_8\text{Pc}]$ , проявляющего один сигнал резонанса ароматических протонов  $\delta(\text{H}_{\text{Pc}}) = 8.18$  м.д., к несимметричному производному  $\text{H}_2[(\text{BuO})_6(\text{DEGOH})_2\text{Pc}]$  наблюдается появление четырех сигналов резонанса в области  $\delta(\text{H}_{\text{Pc}1-4}) = 8.27-7.80$  м.д., что согласуется с наличием в молекуле четырех типов неэквивалентных ароматических протонов. В то же время, в случае комплексов цинка при переходе от симметричного комплекса  $\text{Zn}[(\text{BuO})_8\text{Pc}]$  с  $\delta(\text{H}_{\text{Pc}}) = 8.91$  м.д. к несимметричному комплексу  $\text{Zn}[(\text{BuO})_6(\text{DEGOH})_2\text{Pc}]$  значительного расщепления сигналов резонанса ароматических протонов не наблюдается –  $\delta(\text{H}_{\text{Pc}1-4}) = 8.91-8.89$  м.д.



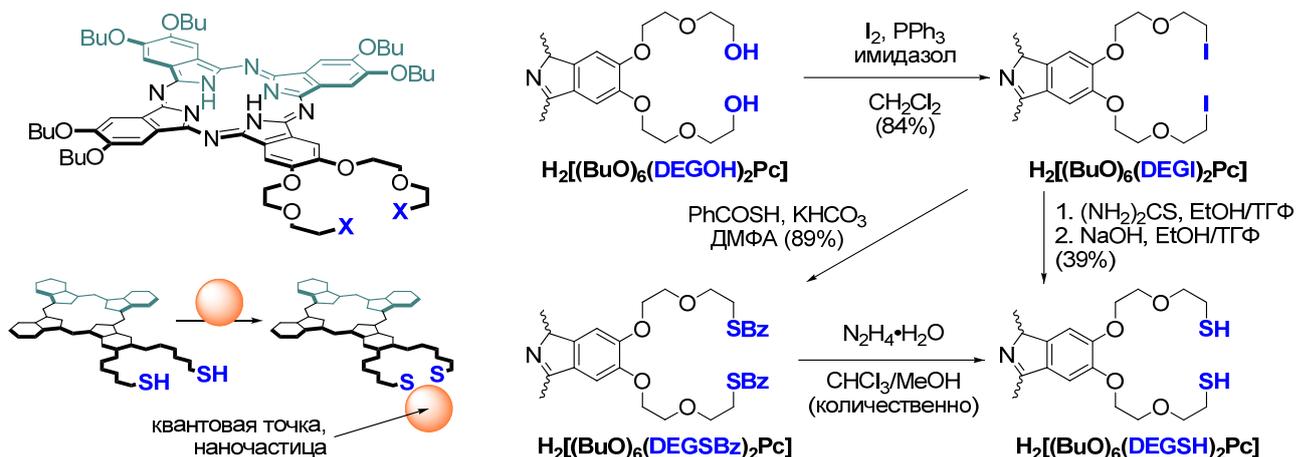
**Рис. 39.** Спектры  $^1\text{H}$ -ЯМР растворов  $M[(\text{BuO})_8\text{Pc}]$  и  $M[(\text{BuO})_6(\text{DEGOH})_2\text{Pc}]$ , зарегистрированных в  $\text{CDCl}_3$  ( $M = 2\text{H}$ ) или  $\text{CDCl}_3/\text{Py}-d_5$  ( $M = \text{Zn}$ ). Обозначения протонов даны на схеме 11.

Таким образом, даже несмотря на незначительные различия в электронных свойствах групп BuO и DEGOH, этого достаточно, чтобы создать заметную асимметрию распределения электронной плотности во фталоцианине  $H_2[(BuO)_6(DEGOH)_2Pc]$ , приводящую к различному экранированию ароматических протонов и появлению в спектре  $^1H$ -ЯМР четырех индивидуальных сигналов, что может свидетельствовать о более высокой поляризуемости свободных фталоцианинов по сравнению с их металлокомплексами, приводящей к описанной выше повышенной нелинейной восприимчивости  $H_2[(BuO)_6(DEGOH)_2Pc]$ .

Для усиления способности фталоцианина  $H_2[(BuO)_6(DEGOH)_2Pc]$  к оптическому ограничению, было исследовано его взаимодействие с квантовыми точками CdSe. Показано, что добавление квантовых точек к раствору фталоцианина не привело к улучшению НЛО-характеристик;  $Im[\chi^{(3)}]$  для смеси составляет  $3.11 \cdot 10^{-11}$  esu.

В связи с этим, далее в работе был предложен подход к синтезу замещенных фталоцианинов, способных к ковалентной иммобилизации на поверхности квантовых точек и наночастиц благородных металлов. В качестве якорной группы для такой иммобилизации была выбрана тиольная группа, для ввода которой в молекулу фталоцианина были разработаны два альтернативных метода синтеза, включающие получение иодозамещенного производного и последующее замещение атомов иода различными серусодержащими соединениями (Схема 12). Первый метод заключается в реакции диiodида с тиомочевинной и гидролизом промежуточно образующейся тиурониевой соли; второй - в реакции диiodида с тиобензоатом калия и снятием бензоатной защиты гидразин-гидратом. Преимуществом второго подхода является более высокий выход целевого дитиола  $H_2[(BuO)_6(DEGSH)_2Pc]$ , а также потенциальная возможность применения данного метода для получения тиол-замещенных фталоцианинов, содержащих лабильные функциональные группы.

Схема 12



Взаимодействием  $H_2[(BuO)_6(DEGSH)_2Pc]$  с квантовыми точками CdSe и наночастицами серебра были получены конъюгаты, охарактеризованные методами ЭСП, рентгенофазового анализа, энергодисперсионной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Образование связей M-S было подтверждено методом ИК-спектроскопии по исчезновению полосы валентных колебаний связи S-H ( $\nu = 2555$   $cm^{-1}$ ).

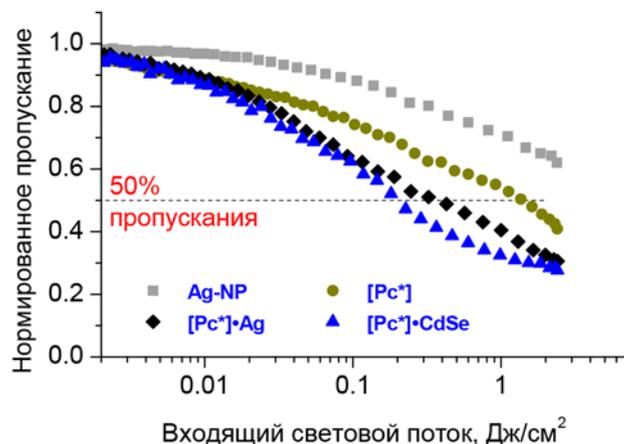
Исследование полученных конъюгатов методом z-сканирования показало значительное усиление способности к оптическому ограничению по сравнению с индивидуальными

компонентами (Рис. 40, Таблица 8). Важно отметить, что конъюгаты фталоцианина с CdSe и Ag характеризуются низкими порогами ограничения  $I_{lim}$ , равными 0.43 и 0.18 Дж·см<sup>-2</sup>, что определяет перспективы их применения, поскольку допустимая для органов зрения энергия светового излучения на длине волны 532 нм составляет 0.95 Дж·см<sup>-2</sup> при экспозиции в 0.25 с, соответствующей мигательному рефлексу глаза<sup>5</sup>.

**Таблица 8.** НЛЮ-характеристики фталоцианина  $H_2[(BuO)_6(DEGSH)_2Pc]$ , обозначенного как  $[Pc^*]$ , квантовых точек CdSe, наночастиц Ag и их конъюгатов в  $CH_2Cl_2$  при  $I_0 \sim 0.25 \text{ ГВт} \cdot \text{см}^{-2}$

	$\beta_{eff}$ (м/Вт)	$Im[\chi^{(3)}]$ (esu)	$I_{lim}$ (Дж·см <sup>-2</sup> )
Ag	$1.53 \times 10^{-8}$	$1.31 \times 10^{-11}$	а)
CdSe	$3.00 \times 10^{-9}$	$2.57 \times 10^{-12}$	а)
$[Pc^*]$	$3.61 \times 10^{-8}$	$3.09 \times 10^{-11}$	1.35
$[Pc^*] \cdot Ag$	$5.76 \times 10^{-8}$	$4.94 \times 10^{-11}$	0.43
$[Pc^*] \cdot CdSe$	$7.30 \times 10^{-8}$	$6.26 \times 10^{-11}$	0.18

а) 50% ограничение светового потока не достигнуто.



**Рис. 40.** Зависимость нормированного пропускания растворов оптических ограничителей в  $CH_2Cl_2$ .

Причинами такого усиления могут быть как эффект тяжелого атома, оказываемый наночастицами и квантовыми точками, так и агрегация фталоцианиновых молекул на поверхности нанобъектов. Роль агрегации в усилении НЛЮ-свойств фталоцианинов была также продемонстрирована в данной работе на примере наноструктурированных ансамблей краунфталоцианината рутения с аксиально-координированными молекулами пиперазина<sup>6</sup>.

#### 5.4. Оптические ограничители на основе несимметричных сэндвичевых комплексов

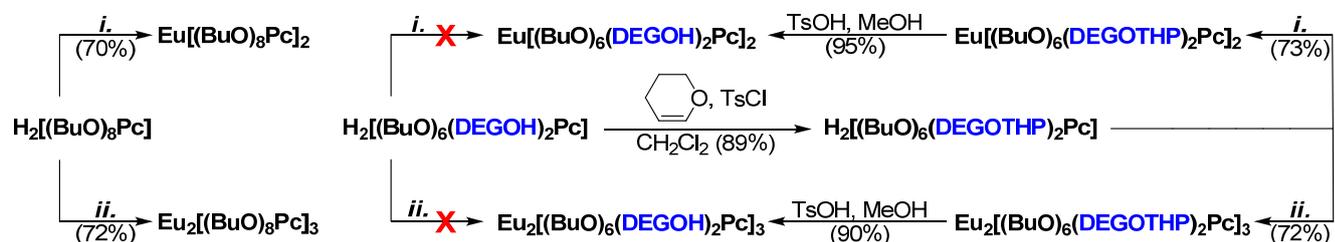
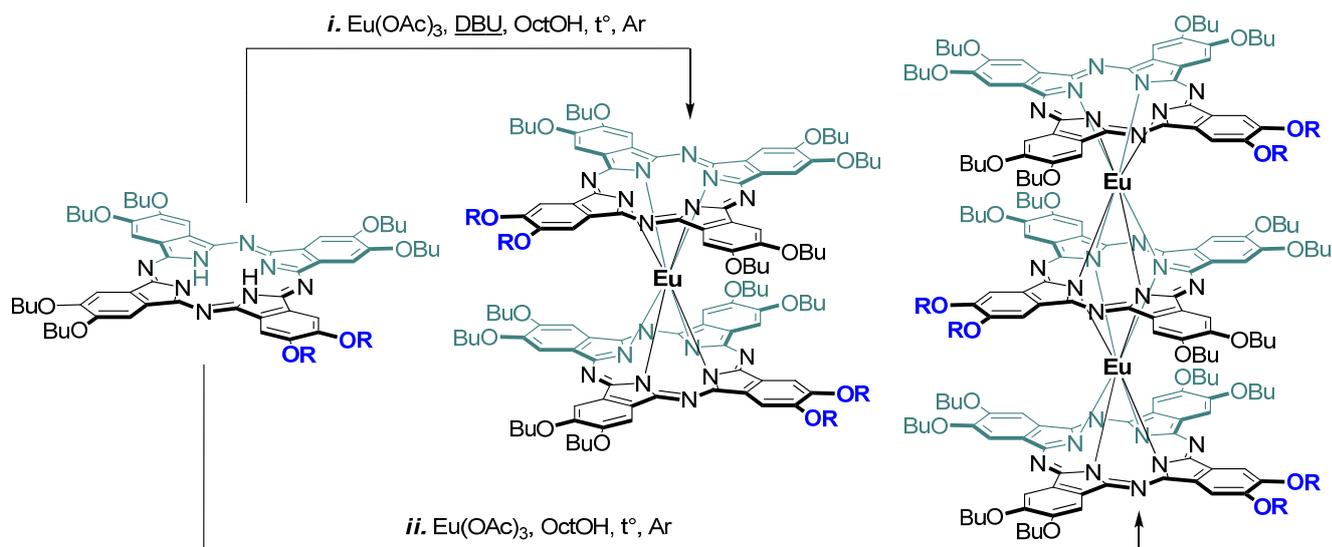
Для дальнейшего расширения возможностей использования фталоцианинов в создании оптических ограничителей в данной работе были получены двух- и трехпалубные комплексы Eu(III) с несимметричным фталоцианиновым лигандом, содержащими DEГОН-группы – представители малочисленного класса *несимметричных* гомолептических сэндвичевых комплексов. Для сравнения были синтезированы *симметричные* бис- и трисфталоцианинаты  $Eu[(BuO)_8Pc]_2$  и  $Eu_2[(BuO)_4Pc]_3$  (Схема 13).

На примере синтеза симметричных комплексов показано, что проведение реакции  $H_2[(BuO)_8Pc]$  с  $Eu(OAc)_3$  в кипящем 1-октаноле в присутствии или в отсутствие DBU позволяет селективно получать двух- или трехпалубные комплексы, но фталоцианин  $H_2[(BuO)_6(DEГОН)_2Pc]$  в аналогичных условиях не образовывал сэндвичевых комплексов. Однако введение в данную молекулу защитных тетрагидропиранильных (ТНР) групп позволило получить фталоцианин, способный образовывать двух- и трехпалубные комплексы  $Eu[(BuO)_6(DEГОНТНР)_2Pc]_2$  и  $Eu_2[(BuO)_6(DEГОНТНР)_2Pc]_3$  с высокими выходами. Удаление защитных групп позволило получить целевые соединения с якорными ОН-группами.

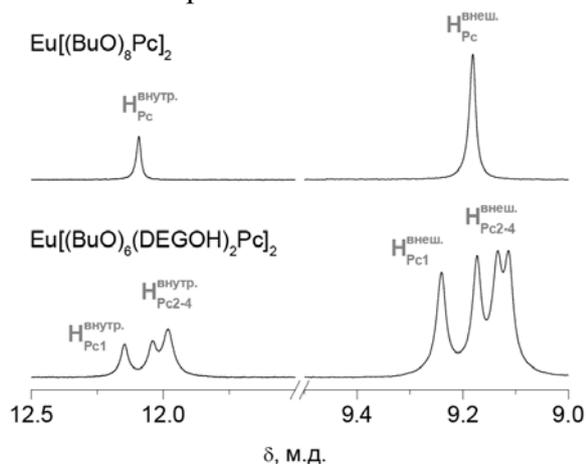
<sup>5</sup> Revision of guidelines on limits of exposure to laser radiation of wavelengths between 400 nm and 1.4 microm. International Commission on Non-Ionizing Radiation Protection. // Health Phys. 2000. Vol. 79, № 4. P. 431–440.

<sup>6</sup> Исследование нелинейно-оптических свойств фталоцианинатов рутения проводилось совместно с лабораторией электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах ИФХЭ РАН.

## Схема 13



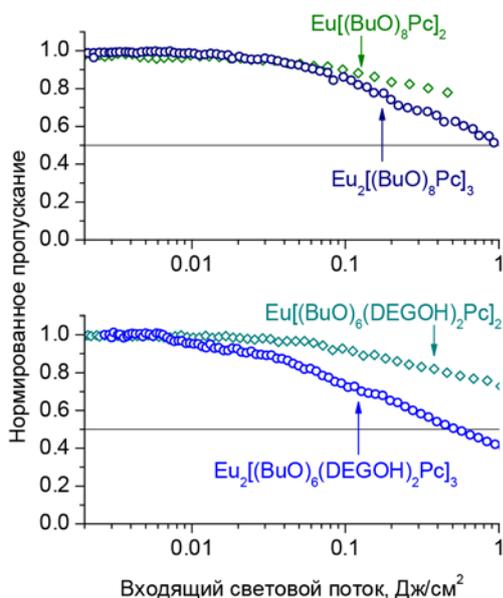
Полученные комплексы были охарактеризованы, в частности, методом спектроскопии  $^1\text{H}$ -ЯМР. Показано, что в несимметричном трисфталоцианинате сохраняется расщепление сигналов резонанса ароматических протонов двух терминальных и центрального лигандов (Рис. 41), аналогичное расщеплению, наблюдавшемуся в спектре  $^1\text{H}$ -ЯМР исходного фталоцианина (Рис. 39). Таким образом, в несимметричном комплексе сохраняется поляризация распределения электронной плотности, что может способствовать увеличению нелинейной восприимчивости.



**Рис. 41.** Ароматическая область в спектрах  $^1\text{H}$ -ЯМР трисфталоцианинатов европия(III) в  $\text{CDCl}_3$ .

На основе синтезированных комплексов с якорными ОН-группами были получены конъюгаты с квантовыми точками  $\text{CdSeTe/CdTeS/ZnSeS}$ , модифицированными меркаптоянтарной кислотой. В качестве конденсирующего агента для образования эфирных связей был использован 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимид (EDC). Образование эфирных связей было подтверждено ИК-спектроскопией, конъюгаты были охарактеризованы методами ЭСП, рентгенофазового анализа, энергодисперсионной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и динамического светорассеяния. НЛО-свойства несимметричных комплексов и конъюгатов были исследованы методом  $z$ -сканирования, для сравнения этим же методом были охарактеризованы симметричные комплексы и их смеси с квантовыми точками (Рис. 42, Таблица 9).

НЛО-свойства несимметричных комплексов и конъюгатов были исследованы методом  $z$ -сканирования, для сравнения этим же методом были охарактеризованы симметричные комплексы и их смеси с квантовыми точками (Рис. 42, Таблица 9).



**Рис. 42.** Зависимость нормированного пропускания растворов оптических ограничителей на основе сэндвичевых комплексов  $\text{Eu(III)}$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

**Таблица 9.** НЛО-характеристики сэндвичевых комплексов  $\text{Eu(III)}$  и их конъюгатов с наночастицами в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $I_0 \sim 0.25 \text{ ГВт} \cdot \text{см}^{-2}$

	$\beta_{\text{eff}}$ (m/W)	$\text{Im}[\chi^{(3)}]$ (esu)	$I_{\text{lim}}$ (Дж·см <sup>-2</sup> )
[A <sub>4</sub> ] = [(BuO) <sub>8</sub> Pc]			
Eu[A <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	$1.09 \times 10^{-8}$	$9.34 \times 10^{-12}$	a)
Eu[A <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> + QD <sup>b)</sup>	$2.10 \times 10^{-8}$	$1.80 \times 10^{-11}$	2.00
Eu <sub>2</sub> [A <sub>4</sub> ] <sub>3</sub>	$4.82 \times 10^{-8}$	$4.13 \times 10^{-11}$	0.57
Eu <sub>2</sub> [A <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> + QD	$4.90 \times 10^{-8}$	$4.20 \times 10^{-11}$	0.42
[A <sub>3</sub> B] = [(BuO) <sub>6</sub> (DEGON) <sub>2</sub> Pc]			
Eu[A <sub>3</sub> B] <sub>2</sub>	$1.00 \times 10^{-8}$	$8.57 \times 10^{-12}$	a)
Eu[A <sub>3</sub> B] <sub>2</sub> •QD <sup>c)</sup>	$1.80 \times 10^{-8}$	$1.54 \times 10^{-11}$	a)
Eu <sub>2</sub> [A <sub>3</sub> B] <sub>3</sub>	$2.40 \times 10^{-8}$	$2.06 \times 10^{-11}$	0.92
Eu <sub>2</sub> [A <sub>3</sub> B] <sub>3</sub> •QD	$4.70 \times 10^{-8}$	$4.03 \times 10^{-11}$	0.45

a) 50% ограничение светового потока не достигнуто;

b) знак + означает механическую смесь комплексов и квантовых точек;

c) знак • означает, что комплексы были иммобилизованы на поверхности квантовых точек.

Показано, что вне зависимости от симметрии, двухпалубные комплексы не вызывают ослабления интенсивности светового потока ниже 50% линейного пропускания, тогда как трехпалубные комплексы обеспечивают требуемое оптическое ограничение. В случае симметричного трехпалубного комплекса  $\text{Eu}_2[(\text{BuO})_8]_3$  50% ограничение достигается при входящей энергии 0.92 Дж·см<sup>-2</sup>, а несимметричный комплекс  $\text{Eu}_2[(\text{BuO})_6(\text{DEGON})_2\text{Pc}]_3$  показывает превосходные оптические предельные характеристики, при которых интенсивность входного потока с энергией свыше 0.57 Дж·см<sup>-2</sup> может быть ослаблена ниже 50%. Дальнейшая конъюгация комплексов с квантовыми точками позволяет получить гибридные материалы с превосходными характеристиками оптического ограничения. Конъюгат несимметричного трехпалубного комплекса проявляет наилучшие нелинейно-оптические характеристики, что делает его наиболее перспективным компонентом для создания новых оптических ограничителей и определяет дальнейшие перспективы развития данного направления.

Таким образом, в работе предложены новые подходы к созданию гибридных материалов на основе несимметричных фталоцианинов и их сэндвичевых комплексов, что открывает новые возможности управления свойствами фталоцианинов и получения оптических ограничителей лазерного излучения со свойствами, превосходящими характеристики индивидуальных компонентов.

**ГЛАВА 6. Экспериментальная часть** описывает использованные в работе материалы и оборудование, приводятся оригинальные методики синтеза лигандов и металлокомплексов, данные по их выделению, идентификации и получению гибридных материалов.

## ВЫВОДЫ

1. В работе создано научное направление, включающее дизайн, синтез и выявление областей применения функционализированных рецепторными группами фталоцианинов как основы супрамолекулярных ансамблей и гибридных материалов с управляемыми свойствами.
2. Разработаны методы синтеза краун-замещенных нафта- и оксантренодинитрилов, из которых получены краун-замещенные нафта- и оксантреноцианины, в том числе, с заместителями в непериферийных положениях. Синтезированные соединения являются хромофорами с настраиваемым профилем поглощения в видимом/ближнем ИК-диапазоне. Продемонстрирована связь между строением комплексов и их способностью как к спонтанной агрегации, так и к катион-индуцированной сборке в растворе. Показано, что управление агрегацией за счет обратимой супрамолекулярной сборки позволяет управлять фотохимическими свойствами комплексов, открывая перспективы их применения в качестве молекулярных переключателей.
3. Продемонстрирована применимость упрощенного приближения нестационарной теории функционала плотности – sTD-DFT для прогнозирования и интерпретации электронных спектров поглощения как индивидуальных фталоцианинов и их комплексов, так и супрамолекулярных ансамблей на их основе.
4. Показано, что оптическими свойствами – поглощением и флуоресценцией непериферийно-замещенных оксантреноцианинов можно управлять как за счет катион-индуцированной агрегации, так и за счет изменения кислотности среды в результате протонирования молекул по *мезо*-атомам азота. Для комплекса цинка обнаружена возможность обратимого изменения диапазона поглощения света в пределах от 680 нм до 1030 нм. Способность к протонированию сохраняется также в супрамолекулярных димерах, что открывает возможности создания новых донорно-акцепторных супрамолекулярных материалов для оптоэлектроники за счет несимметричного распределения граничных орбиталей в монопротонированных супрамолекулярных димерах.
5. Разработаны методы направленного получения гетеролептических трехпалубных краунфталоцианинатов редкоземельных элементов с различным соотношением и расположением незамещенных и краун-замещенных лигандов –  $(Pc)M[(15C5)_4Pc]M(Pc)$ ,  $[(15C5)_4Pc]M(Pc)M(Pc)$  и  $[(15C5)_4Pc]M[(15C5)_4Pc]M(Pc)$ . Разработанные методы основаны на использовании в качестве доноров фталоцианинат-дианионов незамещенных бисфталоцианинатов лантанидов. Показано, что использование в таких реакциях  $La(Pc)_2$  значительно сокращает время реакций комплексообразования и увеличивает выходы целевых комплексов, что позволяет также получать гетероядерные комплексы  $[(15C5)_4Pc]M^*[(15C5)_4Pc]M(Pc)$  с заданным расположением ионов РЗЭ.
6. Показано, что гетероядерные краун-замещенные трисфталоцианинаты тербия/иттрия  $[(15C5)_4Pc]M^*[(15C5)_4Pc]M(Pc)$ ,  $M^* \neq M = Tb, Y$  проявляют медленную релаксацию намагниченности в постоянном магнитном поле, при этом ион тербия в гетеролептическом окружении имеют более высокий барьер перемагничивания по сравнению с изомерным комплексом. В этой же последовательности увеличивается аксиальная анизотропия комплексов,

определенная по данным спектроскопии  $^1\text{H}$ -ЯМР. Изоструктурный гомоядерный комплекс ( $M^* = M = \text{Tb}$ ) проявляет молекулярный магнетизм в нулевом внешнем поле и характеризуется еще более высоким  $U_{\text{eff}}$  за счет ферромагнитного взаимодействия между ионами тербия.

7. Методами ЭСП,  $^1\text{H}$ -ЯМР, в том числе и диффузионной спектроскопии DOSY и рентгеноструктурного анализа впервые охарактеризованы процессы супрамолекулярной сборки гетеролептических трехпалубных краунфталоцианинатов РЗЭ. Показано, что комплекс с терминальным краун-замещенным лигандом в присутствии катионов калия образует супрамолекулярные димеры, в которых возможна реализация магнитных взаимодействий даже между пространственно удаленными ионами лантанидов. В случае комплексов с двумя соседними краун-замещенными лигандами происходит встраивание катионов между палубами, что сопровождается переключением между квадратно-антипризматическим и призматическим полиэдрами соответствующего иона РЗЭ.

8. Показано, что при взаимодействии гомолептических краун-замещенных бисфталоцианинатов лантанидов середины и конца ряда РЗЭ  $M[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]$  с солями калия наблюдается катион-опосредованное распознавание анионов, заключающееся во влиянии аниона на архитектуру супрамолекулярных ансамблей, образуемых катионами с молекулами рецепторов при том, что сами анионы с рецепторами не связываются.

9. Разработан метод синтеза несимметричного фталоцианина, содержащего два фрагмента диэтиленгликоля с терминальными якорными гидроксильными группами. Показано, что для получения сэндвичевых комплексов европия(III) на основе данного лиганда необходимо использование его ди-О-тетрагидропиранильного производного, а селективность образования двух- или трехпалубных комплексов при взаимодействии этого производного с  $\text{Eu}(\text{OAc})_3$  в октаноле определяется наличием/отсутствием в реакционной массе основания – DBU.

10. Разработан новый способ синтеза меркапто-замещенных фталоцианинов в мягких условиях, подразумевающий последовательное замещение терминальных ОН-групп на атомы йода и тиобензоильные группы с последующим гидролизом тиоэфирных фрагментов гидразином, который может быть распространен на другие фталоцианины и их комплексы.

11. Проведено сравнительное исследование нелинейно-оптических свойств симметричных и несимметричных фталоцианинов, а также двух- и трехпалубных комплексов, продемонстрировано, что нелинейная восприимчивость увеличивается как при переходе от моно к двух- и трехпалубным комплексам, так и при снижении их симметрии.

12. Впервые получены конъюгаты сэндвичевых фталоцианинов с квантовыми точками, а также конъюгаты несимметричных фталоцианинов, содержащих меркапто-группы, с наночастицами серебра и квантовыми точками. Установлено, что конъюгация несимметричных фталоцианинов с квантовыми точками и наночастицами приводит к образованию гибридных материалов, нелинейно-оптические характеристики которых превосходят свойства индивидуальных компонентов.

**Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:**

**Обзорные статьи**

1. Gorbunova Y.G., **Martynov A.G.**, Tsivadze A.Y. Crown-Substituted Phthalocyanines: From Synthesis Towards Materials // Handbook of Porphyrin Science / ed. Kadish K.M., Smith K.M., Guilard R. World Scientific Publishing, 2012. Vol. 24. P. 271–388.
2. **Martynov A.G.**, Birin K.P., Gorbunova Y.G., Tsivadze A.Y. Modern Synthetic Approaches to Phthalonitriles with Special Emphasis on Transition-Metal Catalyzed Cyanation Reactions // *Macroheterocycles*. 2013. Vol. 6, № 1. P. 23–32.
3. **Martynov A.G.**, Gorbunova Y.G., Tsivadze A.Y. Crown-substituted phthalocyanines—components of molecular ionoelectronic materials and devices // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. Vol. 59, № 14. P. 1635–1664.
4. **Martynov A.G.**, Safonova E.A., Tsivadze A.Y., Gorbunova Y.G. Functional molecular switches involving tetrapyrrolic macrocycles // *Coord. Chem. Rev.* 2019. Vol. 387. P. 325–347.

**Исследовательские статьи**

5. **Martynov A.G.**, Nefedova I. V., Gorbunova Y.G., Tsivadze A.Y. Synthesis and chemical behaviour of triple-decker lanthanum tetra-15-crown-5-phthalocyaninate // *Mendeleev Commun.* 2007. Vol. 17, № 2. P. 66–67.
6. **Martynov A.G.**, Gorbunova Y.G. Heteroleptic phthalocyaninato-[tetra(15-crown-5)phthalocyaninato] lanthanides(III) double-deckers: Synthesis and cation-induced supramolecular dimerisation // *Inorg. Chim. Acta.* 2007. Vol. 360, № 1. P. 122–130.
7. **Martynov A.G.**, Zubareva O. V., Gorbunova Y.G., Sakharov S.G., Nefedov S.E., Dolgushin F.M., Tsivadze A.Y. Diphthalocyaninatolanthanum as a New Phthalocyaninato-Dianion Donor for the Synthesis of Heteroleptic Triple-Decker Rare Earth Element Crown-Phthalocyaninato Complexes // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007. № 30. P. 4800–4807.
8. **Martynov A.G.**, Zubareva O. V., Gorbunova Y.G., Sakharov S.G., Tsivadze A.Y. Synthesis, spectral properties and supramolecular dimerisation of heteroleptic triple-decker phthalocyaninato complexes with one outer crown-substituted ligand // *Inorg. Chim. Acta.* 2009. Vol. 362, № 1. P. 11–18.
9. **Martynov A.G.**, Gorbunova Y.G. <sup>1</sup>H NMR spectral analysis in series of heteroleptic triple-decker lanthanide phthalocyaninato complexes: Contact and dipolar contributions of lanthanide-induced shifts // *Polyhedron.* 2010. Vol. 29, № 1. P. 391–399.
10. **Мартынов А.Г.**, Сафонова Е.А., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю. Синтез и строение гетеролептических трехпалубных краунфталоцианинатов неодима, европия, гольмия, эрбия и иттербия // *Журнал Неорганической Химии.* 2010. Vol. 55, № 3. P. 389–397.
11. **Martynov A.G.**, Gorbunova Y.G., Tsivadze A.Y., Sauvage J.-P. 1,2-Dicyano-4,5-bis[2'-(2''-benzyloxyethoxy)ethoxy]benzene – precursor towards new functionalized phthalocyanines // *Mendeleev Commun.* 2010. Vol. 20, № 4. P. 237–238.
12. **Martynov A.G.**, Gorbunova Y.G., Tsivadze A.Y. Novel approaches to model-free analysis of lanthanide-induced shifts, targeted to the investigation of contact term behavior. // *Dalton Trans.* 2011. Vol. 40, № 27. P. 7165–7171.
13. **Мартынов А.Г.**, Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю. Калий-промотированная анионная селективность бис-(тетра-15-краун-фталоцианинатов) лантанидов // *Физикохимия*

поверхности и защита материалов. 2011. Vol. 47. P. 386–391.

14. Цивадзе А.Ю., **Мартынов А.Г.**, Половкова М.А., Горбунова Ю.Г. Новый высокоэффективный подход к получению гетероядерных трехпалубных комплексов редкоземельных элементов с фталоцианинами // Известия Академии Наук, серия химическая. 2011. № 11. P. 2216–2220.
15. **Martynov A.G.**, Gorbunova Y.G., Nefedov S.E., Tsivadze A.Y., Sauvage J.-P. Synthesis and Copper(I)-Driven Disaggregation of a Zinc-Complexed Phthalocyanine Bearing Four Lateral Coordinating Rings // *Eur. J. Org. Chem.* 2012. Vol. 2012, № 35. P. 6888–6894.
16. **Martynov A.G.**, Panova M. V., Gorbunova Y.G., Tsivadze A.Y. Behaviour of Low-Symmetry Crown-Phthalocyanine in Solution: Concentration Aggregation vs. Cation-Induced Assembly // *Macrocyclic Chem.* 2014. Vol. 7, № 1. P. 47–54.
17. Safonova E.A., **Martynov A.G.**, Zolotarevskii V.I., Nefedov S.E., Gorbunova Y.G., Tsivadze A.Y. Design of UV-Vis-NIR panchromatic crown-phthalocyanines with controllable aggregation // *Dalton Trans.* 2015. Vol. 44, № 3. P. 1366–1378.
18. Gorbunova Y.G., Grishina A.D., **Martynov A.G.**, Krivenko T. V., Isakova A.A., Savel'ev V. V., Nefedov S.E., Abkhalimov E. V., Vannikov A. V., Tsivadze A.Y. The crucial role of self-assembly in nonlinear optical properties of polymeric composites based on crown-substituted ruthenium phthalocyaninate // *J. Mater. Chem. C.* 2015. Vol. 3. P. 6692–6700.
19. Mack J., Mkhize S., Safonova E.A., **Martynov A.G.**, Gorbunova Y.G., Tsivadze A.Y., Nyokong T. MCD spectroscopy and TD-DFT calculations of magnesium tetra-(15-crown-5-oxanthreno)-phthalocyanine // *J. Porphyrins Phthalocyanines.* 2016. Vol. 20. P. 505–513.
20. Holmberg R.J., Polovkova M.A., **Martynov A.G.**, Gorbunova Y.G., Murugesu M. Impact of the coordination environment on the magnetic properties of single-molecule magnets based on homo- and hetero-dinuclear terbium(III) heteroleptic tris(crownphthalocyaninate) // *Dalton Trans.* 2016. Vol. 45, № 22. P. 9320–9327.
21. Britton J., **Martynov A.G.**, Oluwole D.O., Gorbunova Y.G., Tsivadze A.Y., Nyokong T. Improvement of nonlinear optical properties of phthalocyanine bearing diethyleneglycole chains: Influence of symmetry lowering vs. heavy atom effect // *J. Porphyrins Phthalocyanines.* 2016. Vol. 20. P. 1296–1305.
22. Nefedova I. V., **Martynov A.G.**, Averin A.A., Kirakosyan G.A., Tsivadze A.Y., Gorbunova Y.G. New Octopus-like Phthalocyanines as Fullerene Receptors: Synthesis and Photophysical Investigation // *Isr. J. Chem.* 2016. Vol. 56, № 2–3. P. 181–187.
23. Polovkova M.A., **Martynov A.G.**, Birin K.P., Nefedov S.E., Gorbunova Y.G., Tsivadze A.Y. Determination of the Structural Parameters of Heteronuclear (Phthalocyaninato)bis(crownphthalocyaninato)lanthanide(III) Triple-Deckers in Solution by Simultaneous Analysis of NMR and Single-Crystal X-ray Data // *Inorg. Chem.* 2016. Vol. 55, № 18. P. 9258–9269.
24. Safonova E.A., **Martynov A.G.**, Nefedov S.E., Kirakosyan G.A., Gorbunova Y.G., Tsivadze A.Y. A Molecular Chameleon: Reversible pH- and Cation-Induced Control of the Optical Properties of Phthalocyanine-Based Complexes in the Visible and Near-Infrared Spectral Ranges // *Inorg. Chem.* 2016. Vol. 55, № 5. P. 2450–2459.
25. Oluwole D.O., Yagodin A. V., Mkhize N.C., Sekhosana K.E., **Martynov A.G.**, Gorbunova

- Y.G., Tsivadze A.Y., Nyokong T. First Example of Nonlinear Optical Materials Based on Nanoconjugates of Sandwich Phthalocyanines with Quantum Dots // *Chem. Eur. J.* 2017. Vol. 23, № 12. P. 2820–2830.
26. Oluwole D.O., Yagodin A. V., Britton J., **Martynov A.G.**, Gorbunova Y.G., Tsivadze A.Y., Nyokong T. Optical limiters with improved performance based on nanoconjugates of thiol substituted phthalocyanine with CdSe quantum dots and Ag nanoparticles // *Dalton Trans.* 2017. Vol. 46, № 46. P. 16190–16198.
27. Safonova E.A., Polovkova M.A., **Martynov A.G.**, Gorbunova Y.G., Tsivadze A.Y. Crown-substituted naphthalocyanines: synthesis and supramolecular control over aggregation and photophysical properties // *Dalton Trans.* 2018. Vol. 47, № 42. P. 15226–15231.
28. Managa M., Khene S., Britton J., **Martynov A.G.**, Gorbunova Y.G., Tsivadze A.Y., Nyokong T. Photophysics and NLO properties of Ga(III) and In(III) phthalocyaninates bearing diethyleneglycol chains // *J. Porphyrins Phthalocyanines.* 2018. Vol. 22, № 01n03. P. 137–148.
29. **Martynov A.G.**, Nefedova I. V., Efimov N.N., Ugolkova E.A., Minin V. V., Gorbunova Y.G., Tsivadze A.Y. Interaction of Octopus-like Cobalt(II) Phthalocyaninate with Fullerene C70 Studied by ESR Spectroscopy // *Macroheterocycles.* 2018. Vol. 11, № 4. P. 390–395.
30. **Мартынов А.Г.**, Быков А.В., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю. Спектрофотометрическое исследование катион-индуцированной димеризации гетеролептического тетра-15-краун-5-бисфталоцианината тербия(III) // *Известия Академии Наук, серия химическая.* 2018. № 12. P. 2195–2200.
31. **Martynov A.G.**, Mack J., May A.K., Nyokong T., Gorbunova Y.G., Tsivadze A.Y. Methodological Survey of Simplified TD-DFT Methods for Fast and Accurate Interpretation of UV-Vis-NIR Spectra of Phthalocyanines // *ACS Omega.* 2019. Vol. 4, № 4. P. 7265–7284.
32. **Martynov A.G.**, Berezhnoy G.S., Safonova E.A., Polovkova M.A., Gorbunova Y.G., Tsivadze A.Y. Aromatic Nucleophilic Substitution as a Side Process in the Synthesis of Alkoxy- and Crown-Substituted (Na)phthalocyanines // *Macroheterocycles.* 2019. Vol. 12, № 1. P. 75–81.