

На правах рукописи



КОПТЯЕВ АНДРЕЙ ИГОРЕВИЧ

**ПРОДУКТЫ КОНДЕНСАЦИИ ФТАЛИМИДОВ С АЦЕТАТОМ
ЦИНКА И ТЕТРАБЕНЗОПОРФИРИНАТЫ ЛАНТАНИДОВ
РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ НА ИХ ОСНОВЕ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА**

02.00.03 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата

химических наук

Иваново 2021

Работа выполнена на кафедре технологии тонкого органического синтеза федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук **Галанин Николай Евгеньевич**

Официальные оппоненты: **Басова Тамара Валерьевна** – доктор химических наук, профессор РАН, федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук», лаборатория химии летучих координационных и маталлоорганических соединений, главный научный сотрудник.

Абрамов Игорь Геннадьевич – доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ярославский государственный технический университет», кафедра «Общая и физическая химия», заведующий кафедрой.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «**Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук**»

Защита состоится **19.04.2021** г. в 13-00 на заседании диссертационного совета Д 212.063.07 при федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7, ауд. Г 205.

Тел. (4932)32-54-33, факс. (4932)32-54-33, E-mail: dissovet@isuct.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 10 и на сайте университета <http://www.isuct.ru> по ссылке https://www.isuct.ru/sites/default/files/department/ighu/dissertacionnyesovety/files/koptyaev_andrey_igorevich-25122020/diss_koptyaev_ai_25_12_2020.pdf

Автореферат разослан « » 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.063.07



Данилова Елена Адольфовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. Исследования в области синтеза и изучения свойств порфиринов и их структурных аналогов в последнее время развиваются стремительными темпами. В ряду этих тетрапиррольных макрогетероциклических соединений ежегодно синтезируются сотни, если не тысячи, все более сложных производных порфирина, появляются многочисленные публикации с результатами их всесторонних исследований.

Такой интерес ученых обусловлен целым рядом факторов. Прежде всего, к порфинам принадлежат важнейшие биологически активные вещества, такие как хлорофиллы и гем крови, которые определяют возможность существования и развития животного и растительного мира Земли. Это обуславливает актуальность исследований металлокомплексов синтетических аналогов порфирина в качестве моделей этих и других уникальных соединений, в частности цитохромов, пероксидаз, каталаз и других ферментов, которые смогли найти свое применение в технике, технологии и медицине.

Вторым важнейшим фактором является возможность практически безграничной модификации порфиринового макроцикла с целью практического использования полученных производных. Введение в молекулу порфирина различных функциональных групп, его способность образовывать прочные комплексы с металлами различной природы обуславливают применимость соединений порфириновой природы в качестве высокоэффективных катализаторов, преобразователей световой энергии в электрическую и во многих других областях науки и техники.

Обширную группу синтетических производных порфирина составляют его бензоаннелированные аналоги, родоначальником которой является тетрабензопорфирин. Бензоаннелирование порфиринового макроцикла оказывает сильнейшее влияние на его электронное строение и свойства, поэтому тетрабензопорфирины закономерно относят к отдельной группе тетрапиррольных макрогетероциклических соединений. Исследования тетрабензопорфиринов берут свое начало в 30-х годах прошлого столетия и продолжаются до настоящего времени. Строение молекулы тетрабензопорфирина позволяет осуществлять ее самую широкую модификацию. Эта модификация может заключаться во введении различных по природе металлов в координационную полость макроцикла и функциональных групп в бензольные кольца изоиндольных фрагментов и в *мезо*-положения макроцикла, а также сочетания этих структурных изменений.

В отличие от собственно порфиринов, тетрабензопорфирины изучены в значительно меньшей степени. Это связано, очевидно, с отсутствием до недавнего времени рациональных методов получения замещенных тетрабензопорфиринов, поскольку существовавшие ранее методы, хотя и отличались простотой, характеризовались весьма жесткими условиями, при которых многие функциональные группы неустойчивы. Лишь с недавнего времени новые способы получения тетрабензопорфиринов различного строения и их структурных аналогов обеспечили доступность этих соединений для новых исследований. Они показали, что тетрабензопорфирины и их комплексы с металлами являются весьма перспективными соединениями для люминесцентной диагностики и фотодинамической терапии онкологических заболеваний, активных компонентов устройств тонкопленочной электроники, жидкокристаллических материалов, катализаторов различных окислительно-восстановительных процессов, оптических лимитеров и т.д. Однако современные методы синтеза тетрабензопорфиринов требуют использования или синтетически труднодоступных, или весьма дорогостоящих реагентов. Поэтому, исторически первые методы синтеза металлокомплексов тетрабензопорфиринов с использованием реакции темплатной сборки, характеризующиеся доступностью и дешевизной исходных соединений, и в настоящее время остаются востребованными.

Следует отметить, что до настоящего времени постадийное протекание реакции конденсации фталимидов с донорами метиленовой компоненты изучено недостаточно. Выделены лишь некоторые промежуточные продукты конденсации, которые использовались затем только в качестве билдинг-блоков в синтезе несимметричных порфиринов, но свойства промежуточных продуктов практически не изучены. Кроме того, комплексы тетрабензопорфиринов с большинством *d*- и *f*-металлов получают путем металлизации порфирина в среде высококипящих органических растворителей, т.е. многостадийным синтезом, а комплексы тетрабензопорфиринов с лантанидами практически не исследованы. Все это определяет несомненную **научную обоснованность и актуальность** настоящего исследования, направленного на синтез и исследование нециклических продуктов темплатной конденсации фталимидов с ацетатом цинка, разработку удобных методов получения комплексов лантанидов с тетрабензопорфиринами на их основе, а также поиск новых направлений практического применения синтезированных соединений.

Цель работы: исследование нециклических продуктов конденсации фталимидов с ацетатом цинка и разработка малостадийных методов синтеза комплексов лантанидов с тетрабензопорфиринами на их основе, а также поиск направлений практического использования синтезированных соединений.

Для достижения поставленной цели в работе предполагалось решить следующие **задачи:**

1. Осуществить реакцию конденсации фталимидов с ацетатом цинка в различных температурно-временных условиях с выделением нециклических продуктов конденсации.
2. Исследовать спектрально-люминесцентные, электрохимические, электрокаталитические и электрофизические свойства этих соединений, а также их комплексов с *d*-металлами и бором.
3. Разработать новые методы синтеза одно- и двухпалубных комплексов лантанидов на основе нециклических продуктов конденсации.
4. Осуществить модификацию известных методов синтеза гетеролигандных комплексов лантанидов, содержащих хромофоры замещенных тетрабензопорфиринов и фталоцианина.
5. Исследовать физико-химические свойства полученных металлокомплексов, в том числе: определить зависимость их оптических свойств от ионных радиусов металлов, изучить электрохимические, электрокаталитические и электрофизические свойства, определить направления их практического использования.

Научная новизна. В работе впервые получены трехзвенные нециклические продукты конденсации фталимида и 4-*трет*-бутилфталимида с ацетатом цинка (триизоиндодиметены), их комплексы с *d*-металлами и бором и исследованы их спектрально-люминесцентные, электрохимические, электрокаталитические и электрофизические свойства. Разработаны новые, малостадийные методы синтеза одно- и двухпалубных комплексов лантанидов с тетрабензопорфиринами, а также методы синтеза гетеролигандных тетрабензопорфирин-фталоцианиновых комплексов. Впервые исследованы оптические, электрохимические, электрокаталитические и электрофизические свойства синтезированных комплексов, выявлена зависимость оптических свойств от ионных радиусов металлов.

Практическая значимость. Разработанные рациональные методы синтеза нециклических продуктов конденсации фталимидов с ацетатом цинка и комплексов лантанидов с тетрабензопорфиринами различного строения на их основе делают эти соединения доступными для дальнейшего изучения и практического применения. Комплексы *d*-металлов с *трет*-бутилзамещенным триизоиндодиметеном обладают каталитическими свойствами в реакциях электровосстановления молекулярного кислорода и могут найти применение в качестве компонентов катодов химических источников тока. Тонкие пленки комплекса

цинка с *трет*-бутилзамещенным триизоиндодиметеном обладают различной проводимостью в темноте и при освещении, отношение фототока к темновому ($I_{\text{ф}}/I_{\text{т}}$) в различных ячейках составляет 25 – 306, они также проявляют свойства фотодиода. Гомо- и гетеролигандные комплексы лантанидов с тетрабензопорфиринами и фталоцианинами являются полупроводниками с энергией активации $E_{\text{а}} \sim 2.25 \div 1.71$ эВ, некоторые из них также обладают высокой фоточувствительностью ($I_{\text{ф}}/I_{\text{т}} \sim 10^3$). Такие свойства соединений позволяют рекомендовать их для дальнейших исследований в качестве компонентов устройств тонкопленочной электроники.

Методология и методы исследования. В основе методологии настоящего исследования лежит изучение реакции конденсации карбонильных соединений с карбоновыми кислотами и определение ее применимости для синтеза комплексных тетрабензопорфириновых соединений с *f*-металлами. В качестве методов исследования органических соединений использованы масс-спектрометрия с лазерной ионизацией, одно- и двумерная спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{11}B , ИК спектроскопия, электронная спектроскопия поглощения и испускания и др. Квантово-химические расчёты некоторых молекул были выполнены методом DFT с использованием гибридного функционала B3LYP5 и базисного набора 6-31G(d,p).

Положения, выносимые на защиту.

1. Методы синтеза ранее неизвестных триизоиндодиметенов, их комплексов с металлами и бором.
2. Методы синтеза комплексов лантанидов с тетрабензопорфиринами с использованием диизоиндометенов и триизоиндодиметенов.
3. Модификация методов синтеза гетеролигандных сэндвичевых тетрабензопорфиринофталоцианиновых комплексов лантанидов.
4. Результаты исследования электронно-оптических, электрохимических, электрокаталитических, электрофизических свойств синтезированных соединений.

Степень достоверности результатов. Степень достоверности обеспечена использованием комплекса независимых методов физико-химических исследований на современном научном оборудовании, работоспособность которого проверялась по соответствующим стандартным методикам, значимым статистическим набором и воспроизводимостью экспериментальных данных, применением строгих математических процедур обработки результатов измерений и их интерпретацией на основе современных теоретических представлений.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии на всех этапах работы – в постановке цели и задач работы, планировании и проведении экспериментов, обсуждении полученных результатов. Работа является логическим продолжением цикла исследовательских работ, проводимых на кафедре ТТОС в области синтеза и исследований макрогетероциклических соединений и выполнена при частичной поддержке гранта РНФ 17-13-01522.

Апробация работы. Результаты исследований были представлены и обсуждались на VIII научной конференции молодых ученых «Жидкие Кристаллы и Наноматериалы» (г. Иваново, 2013 г), всероссийской научной конференции "Фундаментальные науки – специалисту нового века" (г. Иваново, 2013, 2017, 2018, 2019 г), 8th International Workshop "Organic Electronics of Highly-Correlated Molecular Systems" (г. Суздаль, 2018 г.), XXIII всероссийской конференции молодых ученых-химиков с международным участием (г. Нижний Новгород, 2020 г)

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК, 9 тезисов докладов, получено 3 патента РФ.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 128 страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, экспериментально-

методической части, обсуждения результатов и заключения. Работа содержит 28 схем, 48 рисунков, 16 таблиц, список литературы, включающий 142 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Литературный обзор. В литературном обзоре проведен сравнительный анализ методов синтеза тетрабензопорфиринов и металлокомплексов различного строения, рассмотрены их физико-химические свойства. Сделан вывод об актуальности разработки рациональных методов темплатного синтеза комплексов лантанидов различного строения с тетрабензопорфиринами на основе незамкнутых продуктов конденсации фталимидов с источником метиленовой компоненты, изучения оптических, электрохимических, электрокаталитических и электрофизических свойств синтезированных соединений.

2. Экспериментальная часть. В этой части приведены методики синтеза и очистки, спектральные характеристики полученных соединений (данные ЯМР ^1H , электронной и колебательной спектроскопии, масс-спектрометрии), а также характеристики приборов и методов, применяемых для исследования.

3. Обсуждение результатов

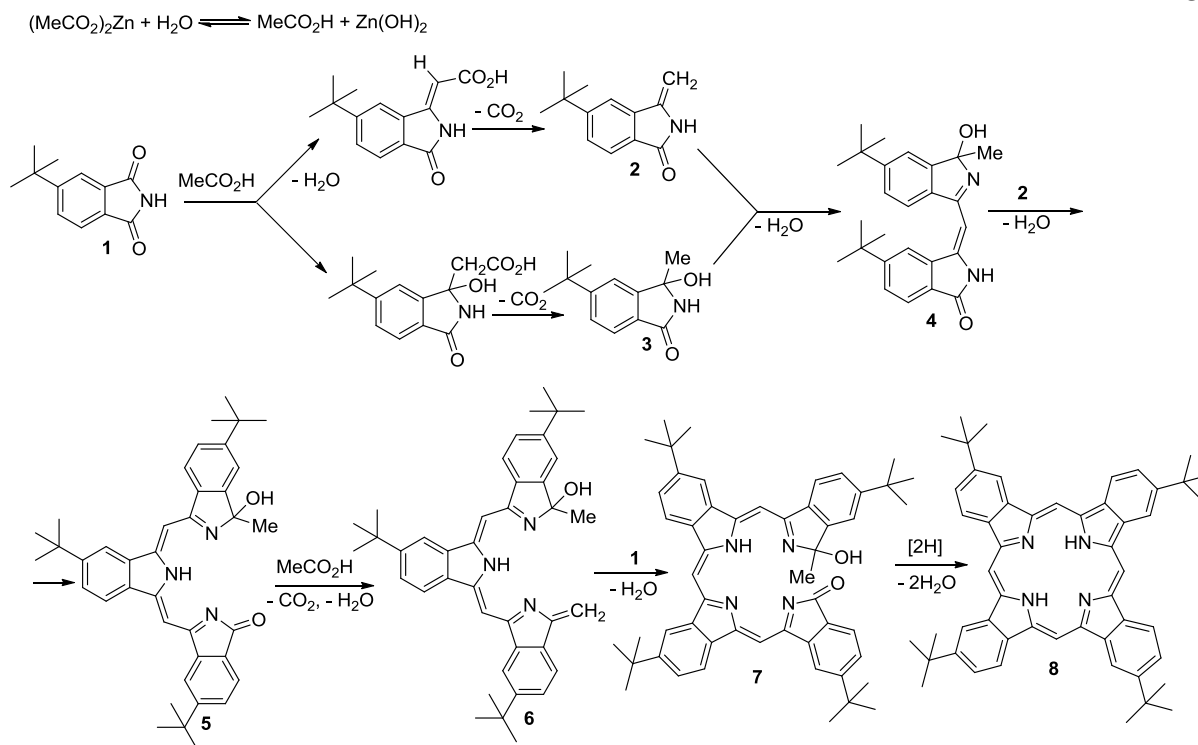
3.1. Синтез 4-*трет*-фталимида

Известный метод синтеза 4-*трет*-бутилфталимида (**1**), заключающийся в алкилировании *o*-ксилола *трет*-бутилхлоридом по реакции Фриделя-Крафтса, окислении полученного 4-*трет*-бутил-*o*-ксилола до 4-*трет*-бутилфталевой кислоты с последующим ее амидированием, был модифицирован. Метод алкилирования *o*-ксилола *трет*-бутанолом в среде 80 %-ой серной кислоты позволяет избежать применения относительно дорогостоящего безводного хлорида алюминия и не требователен к содержанию влаги в реагентах.

3.2. Продукты конденсации фталимидов с ацетатом цинка

Процесс конденсации 4-*трет*-бутилфталимида (**1**) с ацетатом цинка был проведен при различных температурах. После обработки реакционной массы серной кислотой колонной хроматографией выделено и охарактеризовано пять растворимых окрашенных соединений (**4-8**). На основании полученных данных предложена следующая упрощенная схема взаимодействий (схема 1).

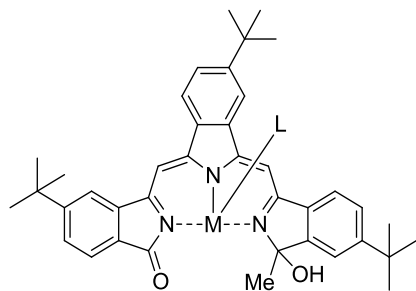
Схема 1



Проведение реакции при различных температурах показало, что химизм процесса остается постоянным, изменяются только выходы образующихся продуктов. Установлено,

что оптимальными условиями синтеза соединения (**5**) являются температура 245°C при времени реакции 1 ч. Соединения (**5-7**) в настоящей работе получены впервые.

На основании данных спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C сделано предположение, что триизоиндодиметен (**5**) существует в растворе в виде трех устойчивых таутомеров (*E,E*-, *E,Z*- и *Z,Z*-таутомеры). Триизоиндодиметен (**5**) был использован для синтеза его комплексов с рядом металлов (Zn (**9**), Co (**10**), Cu (**11**), Mg (**12**), Al (**13**), Fe (**14**)). Реакцию проводили взаимодействием (**5**) с избытками солей металлов в ДМФА при 60 °C в течение 15 мин. При этом образуются комплексы состава металл-лиганд 1:1. Выходы по реакции комплексообразования в каждом случае близки к количественным.



M = Zn (**9**), Co (**10**), Cu (**11**),
Mg (**12**), Al (**13**), Fe (**14**)

L = Cl, OAc

Спектр поглощения соединения (**5**) (рис. 1, 1) характеризуется относительно узкой, расщепленной на три компоненты полосой в области 505 нм высокой интенсивности ($\epsilon \approx 10^4$). Как и следовало ожидать, в спектре флуоресценции

(рис. 2, 2) Стоксов сдвиг весьма значителен и составляет 55 нм, что свидетельствует о высоком числе степеней свободы молекулы, что свидетельствует о высоком числе степеней свободы молекулы (например, *E-Z* – таутомерия) и больших потерях энергии в безызлучательных процессах. Относительный квантовый выход флуоресценции соединения (**5**) составил 0.001 (стандарт – тетрафенилпорфирин).

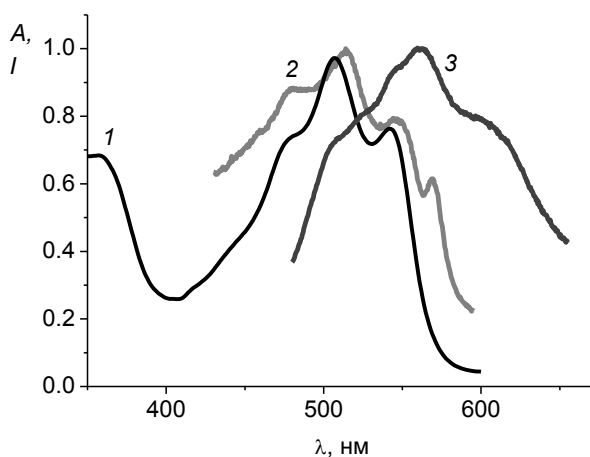


Рис. 1. Спектр поглощения (1), возбуждения (2) и испускания (3) соединения (**5**) в бензоле

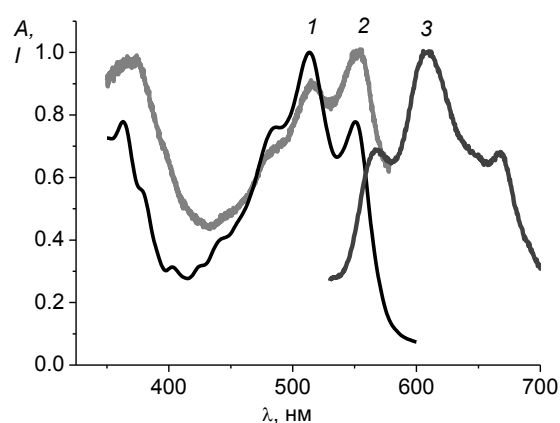


Рис. 2. Спектр поглощения (1), возбуждения (2) и испускания (3) соединения (**12**) в бензоле

Комплексообразование (**5**) с металлами приводит к батохромному сдвигу полос поглощения. Для комплекса Zn это смещение достигает 42 нм, для комплексов Mg и Al оно составляет 8 и 9 нм. В отличие от спектров поглощения, положение полос в спектрах люминесценции металлокомплексов изменяется слабо. Максимумы полос испускания в спектрах всех трех комплексов находятся в одной области (607–608 нм), очевидно, что изменяется Стоксов сдвиг. Если для комплекса цинка (**9**) он составляет 61 нм, то в комплексах магния (**12**) и алюминия (**13**) он увеличивается соответственно до 93 и 95 нм. С другой стороны, при комплексообразовании в любом случае повышается жесткость молекул (**9**, **12**, **13**) и уменьшается число степеней их свободы. Это приводит к закономерному возрастанию квантового выхода их флуоресценции в 3 – 5 раз.

Исследована каталитическая активность соединения (**5**) и комплексов (**10**, **11**, **14**) в реакции электровосстановления кислорода. Результаты представлены в табл. 1. Установлено, что по своей каталитической активности полученные соединения находятся на одном уровне с алкилзамещенными порфиринами.

Электрохимические параметры процессов окисления/восстановления соединений (5, 10, 11, 14) в атмосфере кислорода

Соединение (M)	$M^{2+} \rightarrow M^{3+}$, В	$L^- \rightarrow L^{2-}$, В	$M^{2+} \rightarrow M^+$, В	$E_{1/2}(O_2)$, В
5 (H)	-	-1.27	-	-0.27
10 (Co)	0.20	-1.25	-	-0.25
11 (Cu)	-	-1.24	-0.73	-0.22
14 (Fe)	0.02	-1.28	-	-0.27
Без катализатора				-0.35

Исследована темновая и фотопроводимость тонких пленок триизоиндометена (5) и его комплекса с цинком (9), полученных термовакuumным напылением (рис. 3, а, б). Установлено, что пленки в темноте обладают умеренной удельной электропроводностью ($\sigma \approx 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$). При освещении удельная электропроводность увеличивается, отношение фототока к темновому для комплекса цинка составляет 25. Таким образом, пленка комплекса (9) обладает высокой фоточувствительностью.

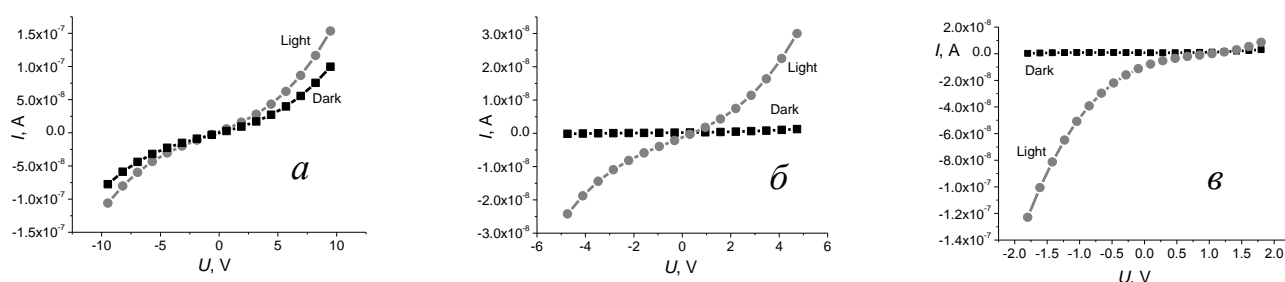
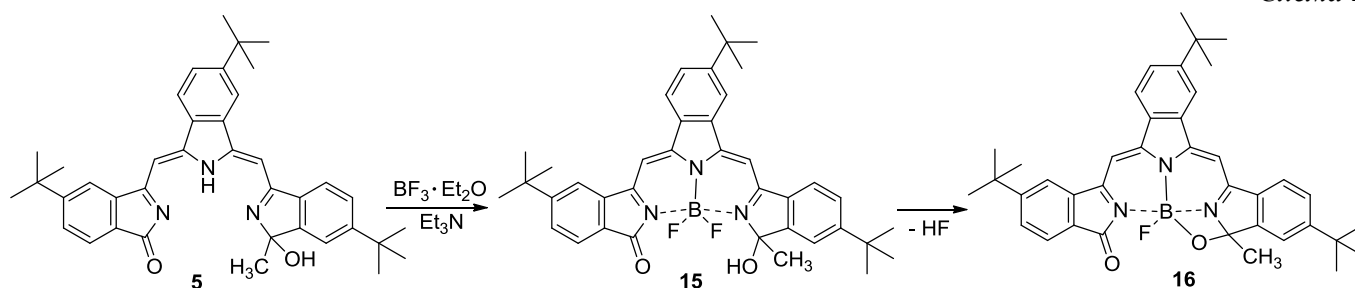


Рис. 3. Вольтамперные характеристики тонкослойных полупроводников: а – лиганда (5), б – комплекса (9), в – ячейки [ITO/MoO_x/BClSubPc/9/LiF/Al]

Была изготовлена ячейка типа «сэндвич» с применением комплекса (9) в качестве акцепторного слоя. Установлено, что ячейка обладает свойствами лавинного фотодиода (рис. 3, в), а отношение фототока к темновому в отрицательной области потенциалов составляет 306. Такие свойства ячейки делают ее перспективной для использования в качестве компонента устройств тонкопленочной электроники.

На основе триизоиндометена (5) осуществлен синтез комплексов бора (15, 16) (схема 2).



Смесь соединений была разделена колоночной хроматографией. Соединение (15) является веществом фиолетового цвета, а комплекс (16) – зеленого. Их строение соединений подтверждали комплексом физико-химических методов анализа. В спектре ЯМР ^{11}B комплекса (15) присутствует единичный синглет при 2.02 м.д., а в спектре соединения (16) сигнал имеет форму дублета при $0.26 \div -0.03$ м.д. В спектре COSY $^1\text{H}-^1\text{H}$ комплекса (16) отсутствуют кросс-пики, соответствующие спин-спиновому взаимодействию протонов метильной и гидроксильной групп. Введение в координационную полость лиганда (5) иона бора приводит к существенному изменению спектрально-люминесцентных свойств ком-

плексов. На рис. 4 представлены нормализованные спектры поглощения и флуоресценции соединений (**15**, **16**).

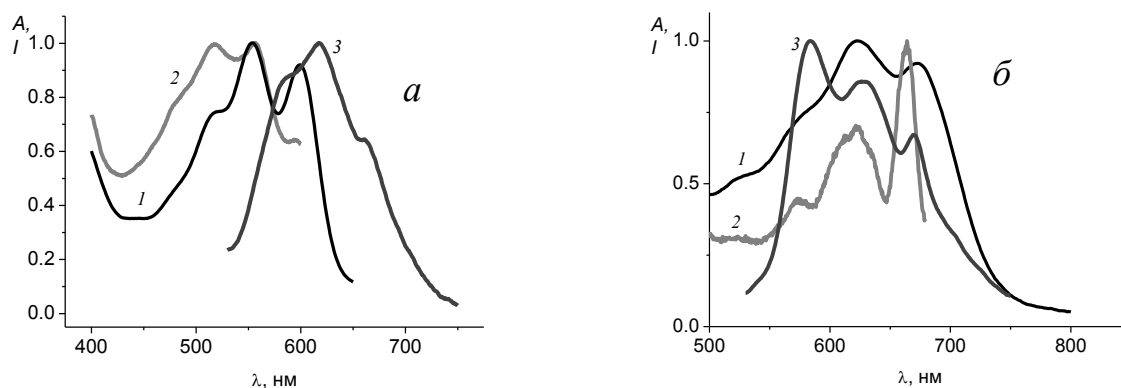


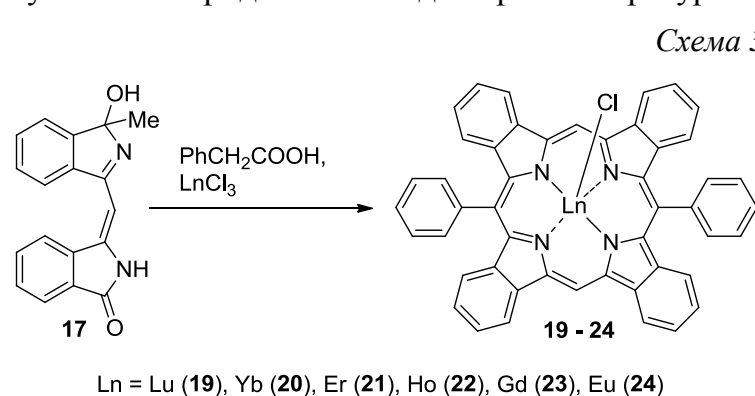
Рис. 4. Электронные спектры поглощения (1), возбуждения (2) и флуоресценции (3) соединений (**15**) – а и (**16**) – б в толуоле

Комплексообразование с бором, при сохранении общего характера спектра, приводит к батохромному сдвигу полос поглощения. Если для соединения (**15**) этот сдвиг составляет 64 нм, то для комплекса (**16**) он составляет 7 нм. Заметно изменяются также квантовые выходы флуоресценции. Они составили для соединений (**15**) и (**16**) соответственно 6 и 12% по отношению к стандарту (тетрафенилпорфирин), что заметно выше, чем квантовые выходы флуоресценции комплексов Zn (**9**), Mg (**12**) и Al (**13**).

Аналогично *трет*-бутилзамещенным соединениям (**4**) и (**5**) были синтезированы незамещенные диизоиндометен (**17**) и триизоиндодиметен (**18**). Соединение (**18**) было получено впервые. Его строение подтверждали данными масс-спектрометрии, ЯМР ^1H и электронной спектроскопии. Таким образом, синтезированы новые трехзвенные продукты конденсации фталимида и 4-*трет*-бутилфталимида с ацетатом цинка. Исследованы их физико-химические свойства, показана перспективность дальнейших исследований этих соединений в качестве люминесцентных материалов, катализаторов и компонентов устройств тонкопленочной электроники. Полученные двух- и трехзвенные продукты конденсации использованы в дальнейшем как исходные для синтеза комплексов лантанидов различного строения с тетрабензопорфинами.

3.3. Комплексы лантанидов различного строения, содержащие хромофоры тетрабензопорфиринов

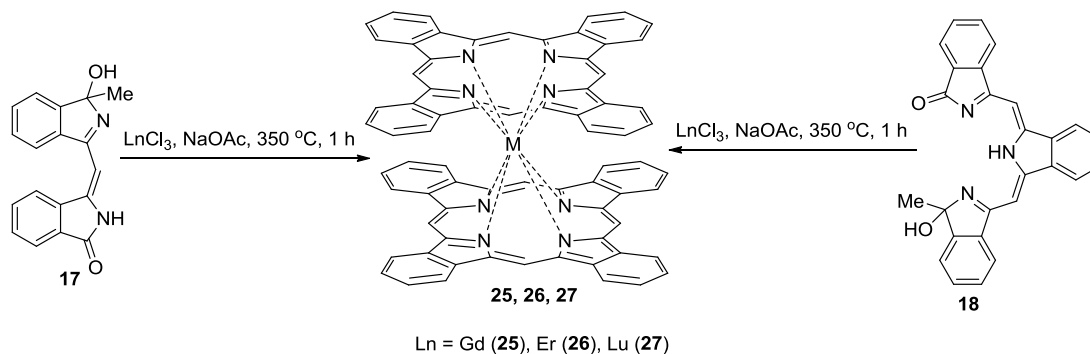
Разработан метод синтеза комплексов лантанидов (**19** – **24**) с 5,15-дифенилтетрабензопорфирином, заключающийся во взаимодействии (**17**) с фенилуксусной кислотой в присутствии хлоридов лантанидов при температуре 320 °С в течение 1 ч (схема 3).



Предложенный метод позволяет сократить число стадий синтеза и повысить выход целевых продуктов в пересчете на исходный фталимид до 7 – 12%, т.е. более чем в три раза по сравнению с известным методом. Строение комплексов подтверждено масс-спектрометрией, колебательной и электронной спектроскопией. Разработанный метод синтеза имеет патентную защиту.

Разработан и запатентован новый метод темплатного синтеза бис-тетрабензопорфиринатов гадолиния (**25**), эрбия (**26**) и лютеция (**27**). Метод заключается во взаимодействии диизоиндометена (**17**) или триизоиндодиметена (**18**) с ацетатом натрия в присутствии хлоридов металлов при температуре 350 °С в течение 1 ч (схема 4).

Схема 4



Строение комплексов (**25 – 27**) подтверждено элементным анализом, колебательной спектроскопией и масс-спектрометрией. Их выходы после очистки в расчете на исходный фталимид составили 14 – 22 %.

Электронные спектры поглощения в бензоле, в тонкой пленке и спектр флуоресценции в бензоле комплекса (**25**) представлены на рис. 5.

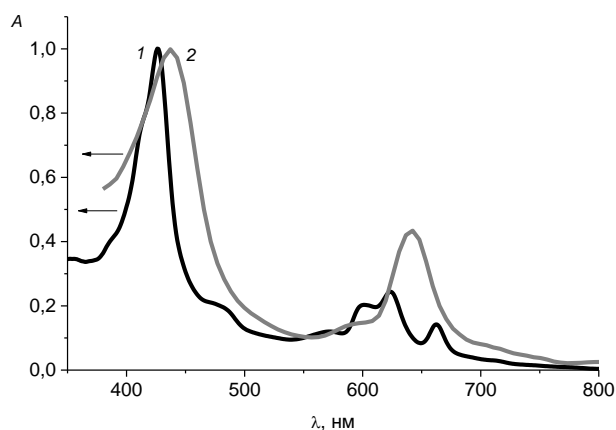


Рис. 5. Нормализованные электронные спектры поглощения в бензоле (1), в тонкой пленке (2) комплекса (**25**)

В спектре поглощения в бензоле (рис. 5, 1) наблюдается расщепление полосы *Q* на три компоненты (*Q*₁, *Q*₂ и *Q*₃), с максимумами при 662, 623 и 601 нм. При этом первая и последняя компоненты близки по положению к спектру свободного основания тетрабензопорфирина, а компонента *Q*₂ – к спектру его металлокомплексов. Таким образом, спектр поглощения комплекса (**25**) в длинноволновой области является суммой спектров поглощения свободного лиганда и металлокомплекса. Спектр поглощения в тонкой пленке, полученной методом сублимации в вакууме на кварцевое стекло (рис. 5, 2), содержит две основные полосы поглощения: полосу *Q* при 642 нм и полосу *B* при 437 нм. В спектре наблюдается изменение относительных интенсивностей максимумов поглощения, уширение и батохромный сдвиг полос поглощения на 11 – 18 нм. Такие особенности спектра поглощения тонкого слоя свидетельствуют об ассоциации молекул (**25**) со смешанным формированием *H*- и *J*-агрегатов, степень ассоциации при этом невелика.

Методом термического вакуумного испарения были получены тонкие пленки комплексов толщиной 80-100 нм, нанесенные на прозрачные подложки со встречными контактами. Данные электрофизических измерений представлены в табл. 3.

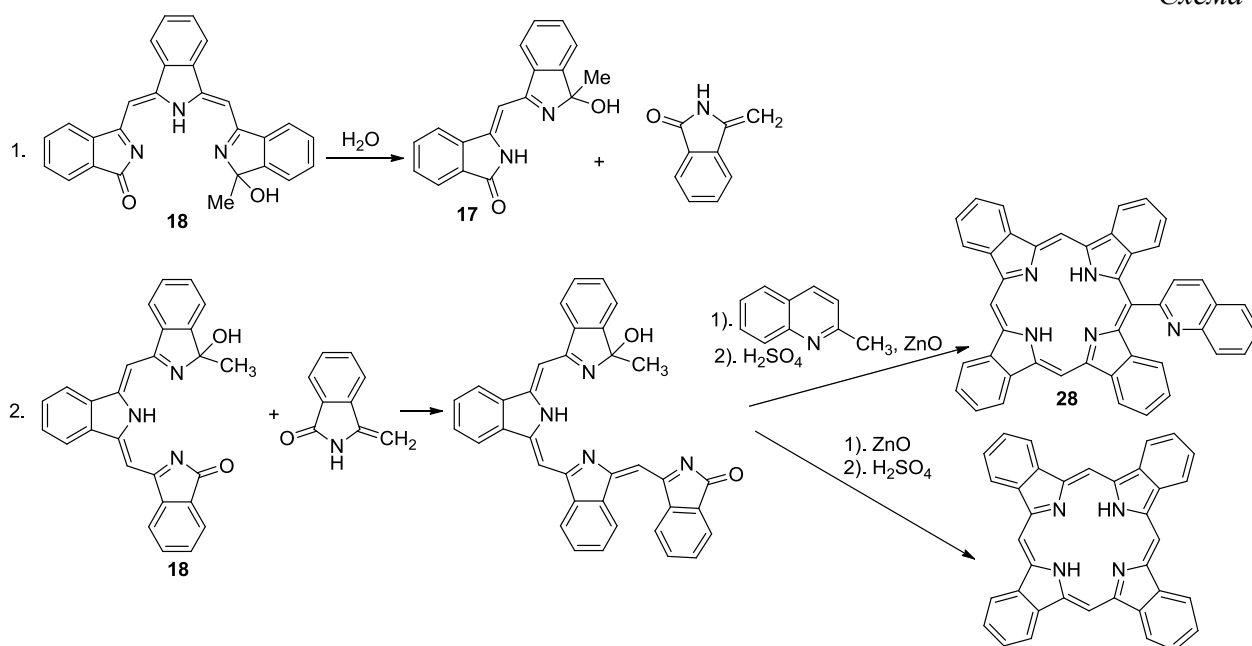
Таблица 3

Электрические параметры комплексов (25 – 27)		
Комплекс (Ln)	Удельная проводимость в темноте, σ , См \times см ⁻¹	Отношение фототока к темновому, I_{ϕ}/I_{Γ}
25 (Gd)	6×10^{-9}	1.3
26 (Er)	5×10^{-12}	7.7
27 (Lu)	3×10^{-12}	1.1

Проводимость тонких пленок комплексов (**25-27**) значительно ниже, чем у пленок бис-фталоцианинатов лантанидов. Мы предполагаем, что это связано с геометрическим строением их молекул, которые, в отличие от бис-фталоцианинатов, имеют неплоскую структуру лигандов. Планарность комплексов возрастает с увеличением ионного радиуса лантанида. Это определяет более сильные межмолекулярные взаимодействия и увеличение проводимости в ряду **27** → **26** → **25**.

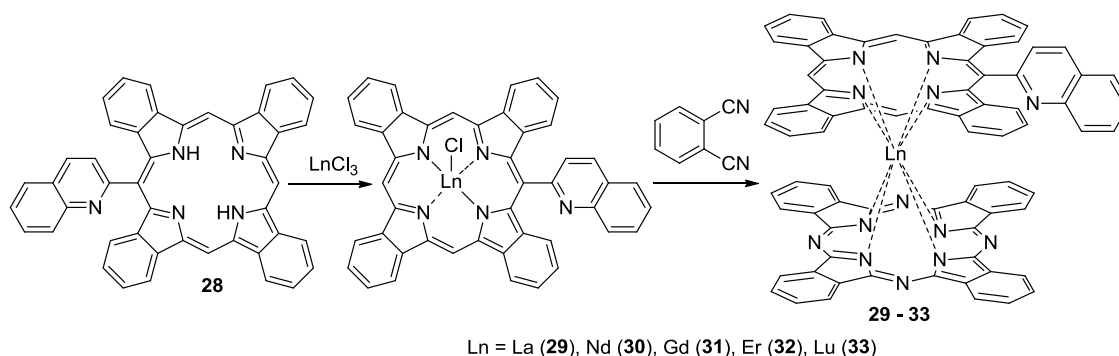
Синтезирован ряд сэндвичевых комплексов, в качестве лигандов в которых присутствовали хромофоры 5-(2-хинолил)тетрабензопорфирина (**28**) и фталоцианина. Для синтеза порфирина (**28**) использован триизоиндодиметен (**18**), взаимодействие которого с 2-метилхинолином в присутствии оксида цинка при кипении реакционной массы в течение 4 ч, с последующей обработкой ее серной кислотой приводит к целевому продукту. В качестве побочного продукта образуется тетрабензопорфирин. Один из возможных путей протекания реакции представлен на схеме 5.

Схема 5



Выделение и очистку 5-(2-хинолил)тетрабензопорфирина (**28**) проводили методом колоночной хроматографии, его выход составил 30%. Сэндвичевые гетеролигандные комплексы (**29 – 33**) получали по одnoreакторной (one-pot) схеме (схема 6).

Схема 6



Навеску порфирина (**28**) растворяли в хинолине, добавляли 20 %-ный мольный избыток хлорида лантанида и нагревали при кипении 2 ч, затем к реакционной массе добавляли трехкратный избыток фталонитрила и кипятили еще 4 ч. В результате на первой стадии процесса образовывались однопалубные 5-(2-хинолил)тетрабензопорфиринаты лантанидов, которые затем реагировали с фталонитрилом. Выходы комплексов (**29-33**) находятся в пределах 54–65 %. Их состав и строение подтверждены данными элементного анализа, масс-спектрометрии и колебательной и электронной спектроскопии. Электронные спектры

поглощения комплексов (**29–33**) в CHCl_3 и в ДМФА с добавкой гидразингидрата представлены на рис. 6, а, б.

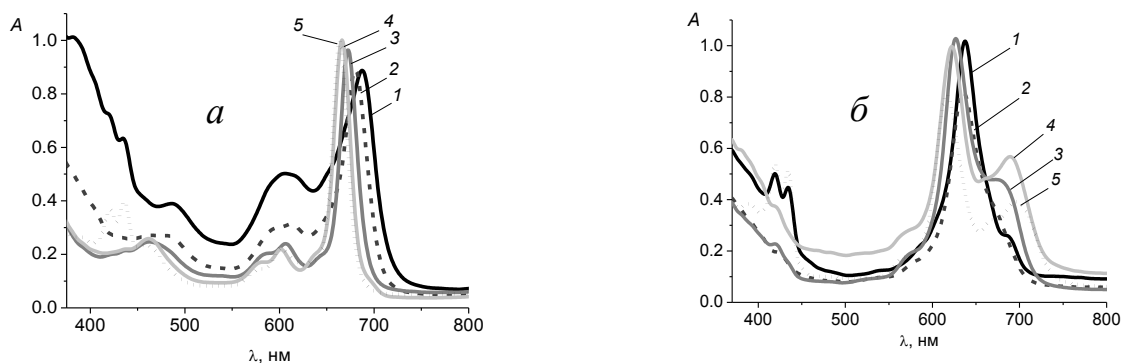
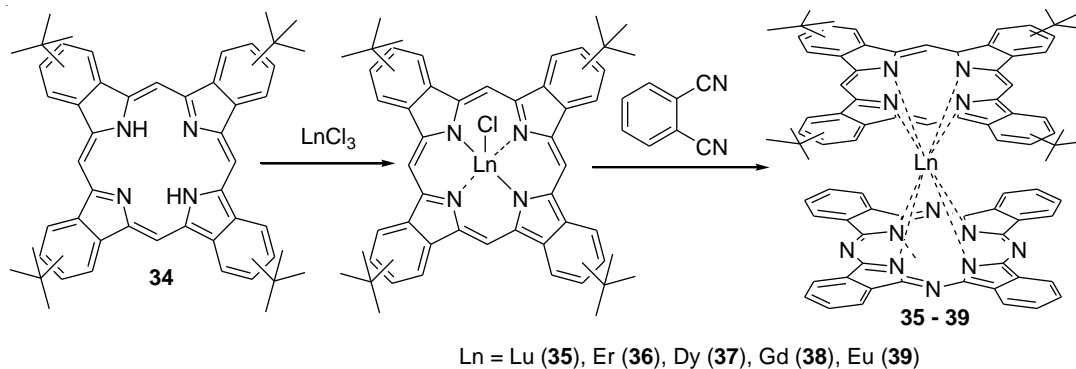


Рис. 6. Электронные спектры поглощения комплексов **29** – 1, **30** – 2, **31** – 3, **32** – 4, **33** – 5.
а – в CHCl_3 , б – в ДМФА+1% $\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Установлено, что максимумы полос Q в электронных спектрах поглощения как «зеленых», так и «синих» форм комплексов (**29–33**) линейно зависят от ионных радиусов металлов, входящих в их состав. Зависимость температур начала разложения комплексов от ионных радиусов лантанидов также близка к линейной.

Осуществлен синтез комплексов лантанидов, содержащих лиганды тетра-(4-*tert*-бутилбензо)порфирина (**34**) и фталоцианина. Порфирин (**34**) получен тремя способами, в качестве исходных соединений в которых были использованы 4-*tert*-бутилфталимид (**1**) (способ а), диизоиндометен (**4**) (способ б) и триизоиндодиметен (**5**) (способ в). Реакцию проводили путем нагревания с ацетатом цинка при 330 – 350 °С в течение 1 ч. Выход порфирина (**34**) составил по методу а – 20%, б – 38%, в – 45%. Сэндвичевые комплексы (**35–39**) получали однореакторным методом (схема 7), аналогично комплексам, содержащим хромофор 5-(2-хинолил)тетрабензопорфирина.



Выходы комплексов находятся в пределах 57 – 65 %. Их состав и строение подтвердили данными элементного анализа, масс-спектрометрии, колебательной и ЯМР ^1H спектроскопии. Увеличение ионных радиусов металлов при переходе от лютеция к европию в комплексах (**35–39**) приводит к последовательному батохромному сдвигу максимумов полос Q в их спектрах поглощения, причем эта зависимость весьма близка к линейной. В спектрах поглощения «синих» форм сэндвичевых комплексов с увеличением ионных радиусов металлов наблюдается уменьшение степени расщепления полосы Q . При этом максимумы компонент Q_1 претерпевают гипсохромный сдвиг, а Q_2 – батохромный. Зависимости положений максимумов компонент от ионных радиусов лантанидов также линейны.

Измерения электропроводности пленок комплексов (**36, 38**) проводили в темноте и при освещении белым светом (1.5×10^4 Лк), а также при различных температурах для определения ширины запрещенной зоны полупроводника (энергии активации). Измерения по-

казали, что удельная проводимость комплекса эрбия (36) составила $\sim 10^{-9}$ См/см, а у комплекса гадолиния (38) она оказалась значительно выше и составила $\sim 10^{-6}$ См/см. В отличие от комплекса эрбия, комплекс гадолиния обладает высокой фоточувствительностью. На рис. 7, а, б представлены графики зависимости логарифма удельной проводимости от обратной температуры для комплекса (38) в темноте и при освещении.

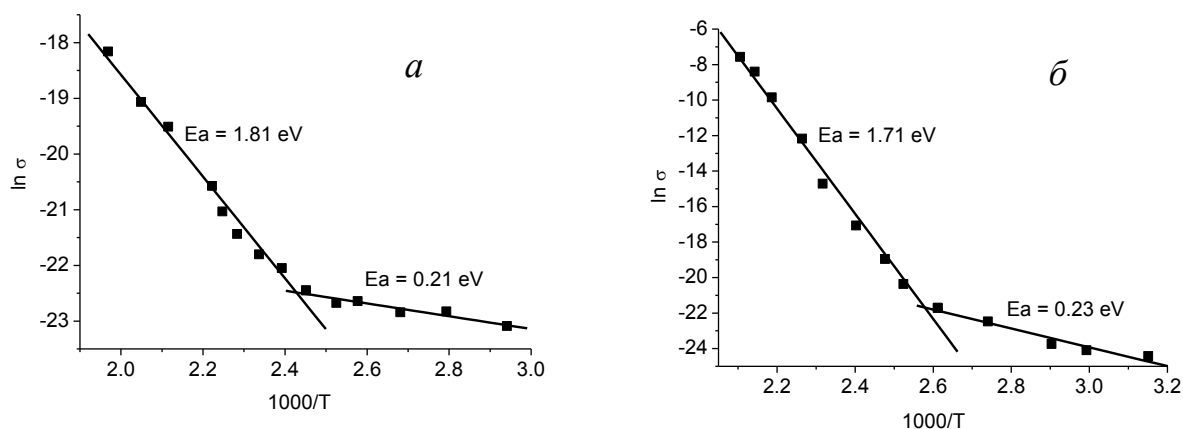


Рис. 7. Зависимость логарифма электропроводности от обратной температуры для пленки (38). а – в темноте, б – при освещении

На графиках в обоих случаях присутствуют два участка. В области низких температур проводимость является примесной и определяется наличием в поверхности пленке адсорбированного кислорода, при этом энергия активации незначительна (0.21 – 0.23 эВ). При повышении температур до 150 – 160 °С кислород десорбируется и проводимость становится собственной. Энергии активации возрастают до 1.81 – 1.71 эВ. По своему характеру полученные зависимости близки к таковым для комплекса эрбия (36), однако комплекс гадолиния (37) обладает значительно более высокой (3 порядка) проводимостью в темноте. Особый интерес представляет экстремальное возрастание электропроводности комплекса (37) с ростом температуры при освещении. Резкое возрастание проводимости наблюдается при температуре более 180 °С, и при 202 °С удельная электропроводность комплекса достигает значения 5.5×10^{-4} См/см, что сравнимо с проводимостью незамещенных бисфталоцианинатов лантанидов. Такие свойства комплекса (38) определяют перспективность его дальнейших электрофизических исследований.

Заключение

В результате систематических экспериментальных и теоретических исследований получило развитие новое направление в химии тетрабензопорфиринов, связанное с разработкой эффективных темплатных методов их синтеза, исследованием физико-химических свойств и выявлением закономерностей структура-свойства, что является существенным вкладом в органическую и координационную химию тетрапиррольных макроциклов.

1. Предложена уточненная схема химических превращений при конденсации фталимидов с ацетатом цинка. Впервые синтезированы и охарактеризованы трехзвенные продукты конденсации. Установлено, что комплексы Co, Fe и Cu с *трет*-бутилзамещенным триизоиндометеном являются катализаторами электровосстановления кислорода, тонкие пленки комплекса Zn обладают высокой фоточувствительностью ($I_{\text{ф}}/I_{\text{т}} \sim 25 - 306$) и проявляют свойства фотодиода.

2. Разработаны эффективные методы синтеза одно- и двухпалубных комплексов лантанидов с тетрабензопорфиринами с использованием диизоиндометенов и триизоиндометенов. Методы позволяют сократить число химических стадий синтеза и увеличить выходы целевых продуктов.

3. Модифицирован метод синтеза гетеролигандных тетрабензопорфирин-фталоцианиновых комплексов лантанидов. Модификация позволяет исключить стадию выделения однопалубных комплексов и повысить выход продуктов.
4. Установлено, что тонкие пленки бис-тетрабензопорфиринатов лантанидов обладают удельной электропроводностью $10^{-9} - 10^{-12}$ См/см, причем пленка комплекса эрбия обладает фоточувствительностью ($I_{\phi}/I_T \sim 8$).
5. Показано, что положения полос в электронных спектрах поглощения гетеролигандных тетрабензопорфирин-фталоцианиновых комплексов лантанидов линейно зависят от ионных радиусов металлов, входящих в их состав, что позволяет прогнозировать спектральные свойства новых соединений
6. Установлено, что сэндвичевые комплексы эрбия и гадолиния, содержащие лиганды тетра-(4-*трет*-бутилбензо)порфирина и фталоцианина, являются полупроводниками с энергией активации 2.25 – 1.71 эВ. Комплекс гадолиния обладает фоточувствительностью и демонстрирует при освещении экстремальное увеличение (на 4 порядка) проводимости при повышении температуры выше 180 °С. Такие свойства делают комплекс перспективным для изготовления тонкопленочных температурных датчиков и реле.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

Результаты выполненной работы открывают перспективы синтеза и дальнейшего исследования комплексов тетрабензопорфиринов различного строения на основе незамкнутых двух- и трехзвенных продуктов конденсации фталимидов с источником метиленовой компоненты.

Рекомендуется расширить набор фталимидов, содержащих устойчивые к действию высоких температур заместители (алкильные, арильные, алкоксильные) для синтеза диизоиндометенов и триизоиндодиметенов на их основе и комплексов тетрабензопорфиринов с их использованием. Актуально продолжение исследований электрофизических свойств тонких пленок комплексов лантанидов различного строения с тетрабензопорфиринами с целью определения путей их практического применения.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

Статьи в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий

1. Распутин, А. А. Темплатный синтез комплексов лантанидов с 5,15-дифенилтетрабензопорфирином / А. А. Распутин, А. И. Коптяев, Н. Е. Галанин, Г. П. Шапошников // Макрогетероциклы. - 2017. - Т. 10, № 3. - С. 328-333.
2. Коптяев, А. И. Синтез и спектральные свойства продуктов конденсации 4-*трет*-бутилфталоимида с ацетатом цинка / А. И. Коптяев, Н. А. Скотников, Н. Е. Галанин, Г. П. Шапошников // Журн. орг. химии. - 2018. - Т. 54, № 11. - С. 1662-1667.
3. Коптяев, А. И. Двухпалубные комплексы лантанидов, содержащие лиганды тетра-*трет*-бутилтетрабензопорфирина и фталоцианина. Синтез и свойства / А. И. Коптяев, Н. Е. Галанин, Г. П. Шапошников // Журн. орг. химии. - 2019. – Т. 55, № 7. - С.1038-1045.
4. Коптяев, А. И. Синтез и свойства гетеролигандных сэндвичевых комплексов лантанидов, содержащих хромофоры 5-(2-хинолил)тетрабензопорфирина и фталоцианина / А. И. Коптяев, М. И. Базанов, Н. Е. Галанин // Журн. орг. химии. - 2020. – Т. 56., № 5. - С. 735-745.

Патенты РФ

1. Пат. 2579149 Российская Федерация, МПК⁷ С 07 D 487/22. Способ получения комплексов лютеция и гадолиния с тетрабензопорфирином / Коптяев А. И., Шапошников Г. П., Галанин Н. Е.; опубл. 10.04.2016, Бюл № 10.
2. Пат. 2622292 Российская Федерация, МПК⁷ С 07 D 487/22. Способ получения комплексов лантаноидов с 5,15-дифенилтетрабензопорфирином / Распутин А. А., Коптяев А. И., Галанин Н. Е., Шапошников Г. П.; опубл. 14.06.2017; Бюл. № 17.

3. Пат. 2649402 Российская Федерация, МПК⁷ С 07 D 487/22. Способ получения двухпалубного комплекса гадолиния с тетрабензопорфирином / Распутин А. А., Коптяев А. И., Галанин Н. Е., Шапошников Г. П.; опубли. 03.04.2018, Бюл. № 10.

Тезисы докладов на конференциях

1. Коптяев, А. И. Темплатный синтез комплексов тетрабензопорфирина с редкоземельными элементами / А. И. Коптяев, Л. А. Якубов // Молодая наука в классическом университете: тезисы докладов научных конференций фестиваля студентов, аспирантов и молодых ученых. Ч. 1. Иваново, 22 – 26 апреля, 2013. С. 77.
2. Коптяев, А. И. Темплатный синтез комплексов тетрабензопорфирина с редкоземельными элементами / А. И. Коптяев // Тезисы докладов студенческой научной конференции «Фундаментальные науки - специалисту нового века». Т. 1. Иваново: «ИГХТУ», 22 апреля-20 мая, 2013. С. 129.
3. Распутин, А.А. Темплатный синтез комплексов лантанидов с 5, 15-дифенилтетрабензопорфином / А. А. Распутин, А. И. Коптяев // Тезисы докладов XI региональной студенческой научной конференции с международным участием «Фундаментальные науки – специалисту нового века». Т. 1. Иваново, 26–28 апреля, 2016. С.105.
4. Скотников, Н. А. Синтез и свойства *трет*-бутилзамещенного трибензотрипиррометена / Н. А. Скотников, А. И. Коптяев // Материалы Всероссийской школы-конференции «Фундаментальные науки – специалисту нового века». Иваново, 16-20 мая, 2017, С. 169.
5. Коптяев, А. И. Синтез, полупроводниковые свойства и фоточувствительность дитетрабензопорфиринатов эрбия и лютеция / А. И. Коптяев // Сборник тезисов докладов Всероссийской научной конференции «Фундаментальные науки – специалисту нового века». Иваново, 16–28 апреля, 2018. С. 131.
6. Koptyaev, A. Synthesis and photophysical properties of Zn-tri(benzopyrro)dimethene / А. Koptyaev, N. Galanin, G. Pakhomov, N. Skotnikov and G. Shaposhnikov // 8th International Workshop "Organic Electronics of Highly-Correlated Molecular Systems". Suzdal, September, 23-25, 2018. P. 31.
7. Коптяев, А. И. Синтез и свойства гетеролептических комплексов лантанидов сэндвичевого типа с лигандами тетра(*трет*-бутилбензо)порфирина и фталоцианина / А. И. Коптяев // Сборник тезисов докладов Всероссийской научной конференции «Фундаментальные науки – специалисту нового века». Иваново, 13–24 мая, 2019. С. 103.
8. Скотников, Н. А. Металлокомплексы трехзвенного продукта конденсации 4-*трет*-бутилфтальимида с ацетат-ионом. Синтез и свойства / Н. А. Скотников, А. И. Коптяев // Сборник тезисов докладов Всероссийской научной конференции «Фундаментальные науки – специалисту нового века». Иваново, 13–24 мая, 2019. С. 142.
9. Коптяев, А. И. Двухпалубные сэндвичевые комплексы лантанидов, содержащие хромофоры 5-(2-хинолил)тетрабензопорфирина и фталоцианина / А. И. Коптяев, Н. Е. Галанин // Тезисы докладов XXIII Всероссийской конференции молодых учёных-химиков. Нижний Новгород, 21-23 апреля, 2020. С. 112.

Автор выражает глубокую благодарность за неоценимую помощь в работе своему научному руководителю д.х.н. Галанину Николаю Евгеньевичу, д.х.н., проф. Шапошникову Геннадию Павловичу, всему коллективу кафедры ТТОС, зав.кафедрой аналитической химии д.х.н., проф. Базанову Михаилу Ивановичу за помощь в проведении исследования электрохимических и электрокаталитических свойств, сотрудникам Института физики микроструктур РАН отдела технологии наноструктур и приборов с.н.с., к.х.н. Пахомову Георгию Львовичу и н.с., к.х.н. Травкину Владиславу Владимировичу за помощь в изготовлении и исследовании тонкопленочных устройств, н.с., к.ф.-м.н. Юнину Павлу Андреевичу за выполнение рентгеновского фазового анализа, сотрудникам ЦКП ИГХТУ за выполнение масс-спектрального анализа, измерение ЯМР и ИК-спектров, предоставленную возможность исследования люминесцентных свойств.