

На правах рукописи



ТАРАКАНОВА

Екатерина Николаевна

**КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ  
ТЕТРАДИАЗЕПИНОПОРФИРАЗИНОВ: СИНТЕЗ И УСТАНОВЛЕНИЕ  
ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ «СТРУКТУРА–СВОЙСТВО»**

02.00.03 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Черноголовка – 2016

Работа выполнена в лаборатории фталоцианинов и их аналогов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физиологически активных веществ Российской академии наук (ИФАВ РАН)

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ: доктор химических наук, профессор  
**Томилова Лариса Годвиговна**

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ: **Пономарев Гелий Васильевич**,  
доктор химических наук, профессор, гл. науч. сотр.  
лаборатории синтеза физиологически активных  
соединений Федерального государственного  
бюджетного научного учреждения «Научно-  
исследовательский институт биомедицинской  
химии имени В.Н. Ореховича» (ФГБНУ ИБМХ)

**Горбунова Юлия Германовна**,  
доктор химических наук, профессор, гл. науч. сотр.  
лаборатории координационной химии щелочных и  
редких металлов Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки Института общей и  
неорганической химии имени Н.С. Курнакова  
Российской академии наук (ИОНХ РАН)

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» (ФГБОУ ВО ИГХТУ)

Защита диссертации состоится «27» декабря 2016 г. в 14 часов на заседании Диссертационного совета Д 002.102.01 при ИФАВ РАН по адресу 142432, Черноголовка, Московская область, Северный проезд, д. 1.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться на сайте и в библиотеке ИФАВ РАН.

Автореферат разослан «    » \_\_\_\_\_ 2016 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета  
Д 002.102.01,  
кандидат химических наук



С.В. Афанасьева

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Сэндвичевые комплексы тетрапиррольных макроциклов с редкоземельными элементами (РЗЭ) уже в течение нескольких десятилетий привлекают интерес исследователей как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. Уникальные физико-химические свойства данных соединений делают их перспективными материалами для различных областей науки и техники, в частности, для создания на их основе электрохромных устройств, оптических ограничителей и сенсоров. Уникальность свойств данных соединений определяется, в первую очередь, высокой степенью внутримолекулярных  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий, а также природой центрального иона металла. При этом решающее значение для создания материалов с заданными характеристиками на основе сэндвичевых комплексов имеют следующие факторы: эффективные методы синтеза из доступных реагентов, возможность управления свойствами путем модификации строения и направленного упорядочивания молекул в конденсированной фазе. Поэтому синтез новых сэндвичевых комплексов по-прежнему **актуален**, и особый интерес представляют соединения на основе лигандов, склонных к формированию упорядоченных супрамолекулярных систем посредством нековалентных межмолекулярных взаимодействий (координация металл-экстралиганд, водородные связи, дисперсионные и  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия).

Склонность диазепинопорфиразинов к специфическим межмолекулярным взаимодействиям с участием диазепиновых гетероциклов, обуславливающим формирование стабильных димеров Н-типа, делает данные соединения перспективными лигандами для синтеза на их основе комплексов РЗЭ. Кроме того, наличие гетероциклических 1,4-дiazепиновых фрагментов на периферии порфиразина обеспечивает возможность введения различных функциональных заместителей в его структуру на стадии синтеза предшественника (1,4-дiazепин-2,3-дикарбонитрила) и, тем самым, расширяет круг синтетических методов модификации сэндвичевых структур, что позволяет управлять их свойствами на молекулярном уровне. Следует подчеркнуть, что комплексы данного типа в литературе не описаны, более того, в литературе практически отсутствуют данные о получении комплексов РЗЭ с порфиразинами, содержащими аннелированные гетероциклы. Разработка селективных методов синтеза данного нового типа сэндвичевых комплексов позволит существенно повысить их доступность, а также откроет пути к получению родственных соединений сэндвичевой природы за счет возможных модификаций диазепинового гетероцикла. Важное значение имеет также выяснение природы межлигандных взаимодействий в диазепинопорфиразинах и их комплексах, что открывает пути к управлению процессами самоорганизации молекул в супрамолекулярные системы.

**Цель работы** заключается в разработке подходов к синтезу сэндвичевых комплексов РЗЭ на основе тетрадiazепинопорфиразинов, исследовании их строения и физико-химических свойств и установлении закономерностей «структура – свойство» с акцентом на изучение природы специфических межлигандных взаимодействий, обусловленных наличием диазепиновых фрагментов, а также поиске областей их применения.

### **Научная новизна.**

– На примере 5,7-бис[2'-(4-бромфенил)этинил]-6H-1,4-дiazепин-2,3-дикарбонитрила разработан эффективный метод синтеза арилэтинилзамещенных 1,4-дiazепин-2,3-дикарбонитрилов с электроноакцепторными заместителями. Обнаружено, что 1,4-дiazепин-2,3-дикарбонитрилы способны к циклотетрамеризации путем автокатализа.

– Оптимизированы условия получения свободных тетрадiazепинопорфиразинов. Впервые синтезированы и охарактеризованы тетракис{5,7-бис[2'-(4-бромфенил)этинил]-6H-1,4-дiazепино}[2,3-*b,g,l,q*]порфиразинат магния и соответствующий свободный лиганд. Для тетракис{5,7-бис[2'-(4-бромфенил)этинил]-6H-1,4-дiazепино}[2,3-*b,g,l,q*]порфиразината

магния получен монокристалл и методом РСА установлена его структура. Это первый пример кристалла арилэтенилзамещенного диазепинопорфиразина.

– С использованием совокупности экспериментальных и теоретических методов впервые продемонстрировано существование свободных тетрадиазепинопорфиразинов в растворе в виде стабильных димеров Н-типа. С помощью РСА и квантово-химических расчетов однозначно установлено, что склонность 1,4-диазепинопорфиразинов и их металлокомплексов к межлигандным взаимодействиям обусловлена формированием водородных связей с участием непланарных диазепиновых фрагментов. Обнаружено присутствие двух типов водородного связывания: межлигандного взаимодействия  $C-H^{ax} \cdots N^{meso}$  и взаимодействия лиганд–вода  $O-H \cdots N^{Dz}$ .

– Разработана эффективная методика получения гомолептических комплексов РЗЭ сэндвичевого строения на основе тетрадиазепинопорфиразинов. На основе свободного лиганда впервые синтезирована серия бис{тетракис(5,7-бис(4-*трет*-бутилфенил)-6H-1,4-диазепино)[2,3-*b,g,l,q*]порфиразинатов} РЗЭ,  $({}^tBuPhDzPz)_2Ln$  ( $Ln = Lu, Er, Dy, Eu, Nd, Ce, La$ ). Строение полученных соединений подтверждено с использованием широкого набора физико-химических методов: масс-спектрометрией высокого разрешения MALDI-TOF/TOF, одно- и двумерными методиками (COSY, NOESY) ЯМР спектроскопии, ИК спектроскопией, ЭСП в УФ, видимой и ближней ИК областях. Исследовано влияние аннелированных диазепиновых гетероциклов, а также величины ионного радиуса лантанида на физико-химические свойства синтезированных бис(тетрадиазепинопорфиразинатов).

– Методами ТГ и ДТГ показана высокая термическая стабильность комплексов  $({}^tBuPhDzPz)_2Ln$ , сопоставимая с термостабильностью замещенных дифталоцианинатов РЗЭ.

– Электрохимические исследования  $({}^tBuPhDzPz)_2Ln^{III}$  с помощью ЦВА и КВВА продемонстрировали наличие 6 квазиобратимых редокс-переходов в интервале потенциалов от -2.0 до 2.0 В. В сравнении с соответствующими дифталоцианинатами РЗЭ наблюдается значительный сдвиг (в среднем на 0.25 В) всех потенциалов восстановления в сторону положительных значений, что свидетельствует об электроноакцепторной природе диазепиновых фрагментов и, следовательно, более высокой стабильности комплексов к окислению.

– Обнаружена склонность  $({}^tBuPhDzPz)_2Ln$  к специфической агрегации, проведена оценка образующихся наноструктур с помощью методов динамического светорассеяния и сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что ключевую роль в характере внутри- и межмолекулярных взаимодействий в полученных сэндвичевых комплексах играет способность тетрадиазепинопорфиразина к формированию водородных связей с участием диазепиновых фрагментов.

– Разработаны подходы к синтезу гетеролептических двухпалубных комплексов РЗЭ сэндвичевого строения на основе тетрадиазепинопорфиразина и фталоцианина. Показано, что по характеру физико-химических свойств гетеролептические комплексы занимают промежуточное положение относительно соответствующих гомолептических аналогов. Впервые получены и спектрально охарактеризованы гетеролептические трехпалубные комплексы лютеция на основе тетрадиазепинопорфиразина и фталоцианина.

– Получен РСА координационного димера октабутилзамещенного монофталоцианината лютеция, в котором сшивка макроциклов осуществляется через оксалат-дианион посредством координационных связей. Это первый пример структурно охарактеризованного фталоцианинового димера данного типа.

### **Практическая значимость.**

– Разработанные эффективные методы синтеза исходных соединений (1,4-диазепин-2,3-дикарбонитрилов и тетрадиазепинопорфиразиновых лигандов) и новых сэндвичевых комплексов гомо- и гетеролептического строения на основе диазепинопорфиразинов создают предпосылки для их применения в качестве современных функциональных материалов.

Более того, показано, что варьируя макроциклы, входящие в состав сэндвичевого комплекса, а также центральный ион РЗЭ, можно управлять физико-химическими свойствами получаемых гетеролептических комплексов и, следовательно, создавать материалы с заданными характеристиками.

– Возможность совместной реализации водородного связывания и принципа комплементарности в сэндвичевых тетрадиазепинопорфиринах РЗЭ делает их перспективными блоками для создания упорядоченных супрамолекулярных систем, а также открывает перспективы использования в качестве молекулярных магнитов и МРТ контрастов.

– Повышенная устойчивость к окислению полученных сэндвичевых комплексов РЗЭ гомо- и гетеролептического строения по сравнению с дифталоцианинами наряду с ярко выраженными спектральными изменениями, сопровождающими процессы обратимого химического окисления-восстановления, предполагает потенциал их использования в качестве электрохромных и сенсорных материалов.

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

1. Разработка и оптимизация методик получения исходных 1,4-дiazepин-2,3-дикарбонитрилов и свободных лигандов на их основе.

2. Разработка эффективных подходов к синтезу ранее неизвестных гомо- и гетеролептических комплексов сэндвичевого строения на основе тетрадиазепинопорфиринов.

3. Исследование структуры и свойств полученных соединений с привлечением широкого набора современных физико-химических методов.

4. Изучение характера внутри- и межмолекулярных взаимодействий в синтезируемых соединениях с привлечением двумерных ЯМР экспериментов (COSY, NOESY), квантово-химических расчетов и РСА.

5. Исследование агрегационного поведения молекул в растворе (ЭСП и динамическое светорассеяние) и в твердой фазе (сканирующая электронная микроскопия).

6. Исследование редокс-свойств синтезированных соединений электрохимическими методами (ЦВА, КВВА).

7. Анализ влияния аннелированных diazepиновых гетероциклов, а также величины ионного радиуса лантанида на спектральные, электрохимические и агрегационные свойства синтезированных сэндвичевых комплексов с целью установления закономерностей «структура – свойство».

**Публикации.** Основное содержание диссертации опубликовано в виде 5 статей и 7 тезисов докладов на международных и российских конференциях.

**Апробация работы.** Материалы диссертационной работы были доложены на Международных конференциях по порфиринам и фталоцианинам ICPP-8 (Стамбул, Турция, 2014 г.) и ICPP-9 (Нанкин, Китай, 2016 г.); XII Международной конференции «Синтез и применение порфиринов и их аналогов» (ICPC-12) и X Школе молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений (Костромская область, Россия, 2016 г.); Втором Междисциплинарном Симпозиуме по Медицинской, Органической и Биологической Химии (МОБИ-Хим2015, Крым, Россия, 2015 г.); Всероссийской Молодёжной научной школе-конференции "Актуальные проблемы органической химии" (Шерегеш, Россия, 2015 г.); XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Казань, Россия, 2014 г.).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 16-33-00097 мол\_а, 15-33-21012 мол\_а\_вед, 15-03-05890\_а, 14-03-32031 мол\_а) и программы № 1 ОХНМ РАН «Изучение природы химических связей и характера специфических взаимодействий макроциклов в комплексах сэндвичевого строения на основе тетрадиазепинопорфиринового лиганда».

**Личный вклад автора.** Диссертантом осуществлена постановка целей и задач исследования, проведены синтезы целевых соединений, проанализированы полученные результаты. Автор принимал непосредственное участие в проведении физико-химических исследований синтезированных соединений, обобщении и интерпретации данных, в подготовке статей к печати и апробации результатов исследования.

Автор выражает благодарность к.х.н. О.А. Малошицкой (Химический факультет МГУ) за помощь в регистрации масс-спектров MALDI-TOF; к.х.н. А.В. Черняку (ИПХФ РАН) за помощь в регистрации спектров ЯМР; к.х.н. А.В. Яркову (ИФАВ РАН) за помощь в регистрации ИК спектров; к.х.н. С.А. Трашину (ИФАВ РАН), к.х.н. О.А. Левицкому и д.х.н. Т.В. Магдесиевой (Химический факультет МГУ) за помощь в электрохимических исследованиях; д.х.н. В.Н. Хрусталеву (РУДН), д.ф.-м.н. Я.В. Зубавичусу и П.В. Дороватовскому (НИЦ «Курчатовский институт») за помощь в получении и обработке рентгеноструктурных данных; к.х.н. П.А. Трошину, к.х.н. Л.Н. Инасаридзе и А.В. Жиленкову (ИПХФ РАН) за помощь в проведении ЭПР измерений и экспериментов по динамическому светорассеянию; к.х.н. И.В. Чистякову (ИОХ РАН) за помощь в исследовании образцов методом FE-SEM; А.О. Симакову (University of Oslo) за помощь в выполнении квантово-химических расчетов; к.х.н. П.А. Тараканову (ИФАВ РАН) за помощь и поддержку на всех этапах работы. Особую благодарность автор выражает д.х.н. В.Е. Пушкареву (ИФАВ РАН) за научное консультирование при работе над диссертацией.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, трех глав (литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части), выводов и списка цитируемой литературы, включающего 277 наименований. Работа изложена на 161 странице печатного текста и содержит 39 схем, 45 рисунков, 7 таблиц и приложение.

Во **Введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цели исследования и основные результаты, выносимые на защиту. **Первая глава** посвящена обзору литературы, в котором основное внимание уделено методам синтеза, особенностям строения и свойств diazepinoporphyrins и их металлокомплексов. В данной главе также описаны основные подходы к получению сэндвичевых комплексов РЗЭ с тетрапиррольными макроциклами и дано краткое представление об областях их практического применения. **Вторая глава** представляет собой обсуждение результатов, полученных в рамках диссертационной работы, и включает:

- синтез исходных соединений для получения сэндвичевых комплексов РЗЭ – 1,4-дiazepin-2,3-dicarbonyltrifluorides, тетраdiazepinoporphyrins магния и соответствующих свободных порфиринов;
- исследование структурных особенностей diazepinoporphyrins с привлечением спектральных методов, квантово-химических расчетов и РСА;
- синтез гомолептических тетраdiazepinoporphyrins РЗЭ и исследование их физико-химических свойств;
- синтез гетеролептических комплексов РЗЭ на основе тетраdiazepinoporphyrin и фталоцианина и исследование их физико-химических свойств;
- оценку перспектив практического применения полученных соединений.

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

В первой и второй главах использована независимая нумерация соединений, рисунков, схем и таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

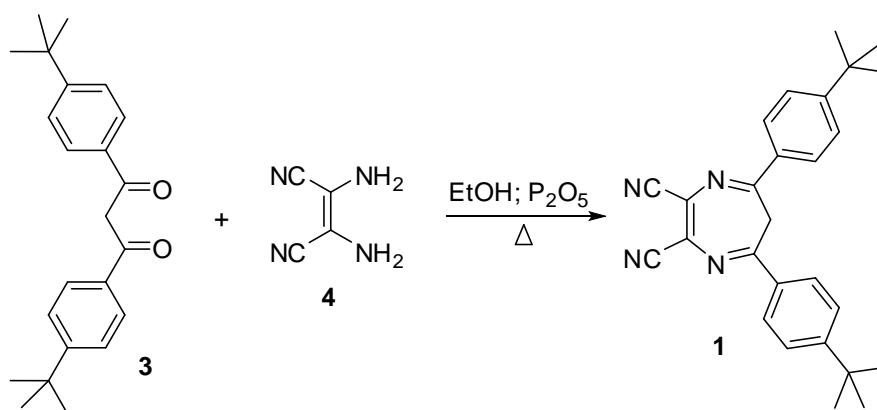
### Синтез 1,4-diazepin-2,3-dicarbonyltrifluorides

В качестве исходных соединений для синтеза 1,4-tetra-diazepinoporphyrins были выбраны 5,7-bis(4-*tert*-бутилфенил)-6H-1,4-diazepin-2,3-dicarbonyltrifluoride **1** и 5,7-bis[2'-(4-бромфенил)этилен]-6H-1,4-diazepin-2,3-dicarbonyltrifluoride **2**. Использование динитрила **1**

позволяет ввести в молекулу 1,4-дiazепинопорфиразина *трет*-бутильные заместители, которые обеспечивают высокую растворимость в органических растворителях и, тем самым, делают ее удобной модельной системой для изучения этого класса соединений. Выбор 1,4-дiazепин-2,3-дикарбонитрила **2** в качестве исходного соединения продиктован, в первую очередь, доступностью его прекурсоров и широкими синтетическими возможностями модификации его структуры путем введения различных заместителей, что важно с точки зрения практического применения. Кроме того, известно, что введение арилэтенильных заместителей в состав diaзепинопорфиразина приводит к bathochromному смещению максимумов поглощения в ЭСП как самого лиганда, так и комплексов на его основе.

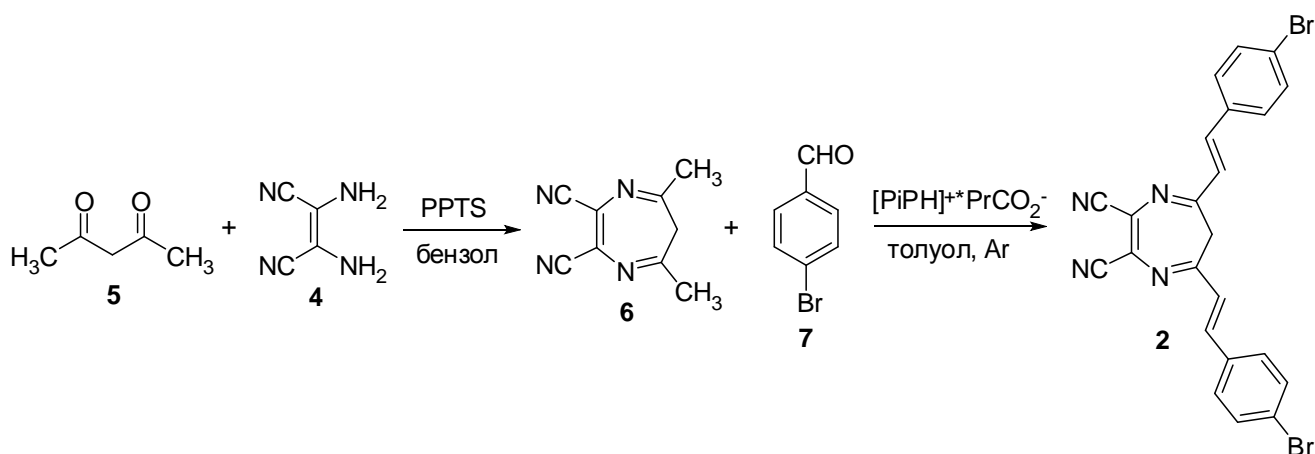
Синтез 1,4-дiazепин-2,3-дикарбонитрила **1** проводили конденсацией предварительно полученного 1,3-бис(4-*трет*-бутилфенил)пропан-1,3-диола **3** с диаминоданилоном (DAMN, **4**) (Схема 1).

Схема 1.



Неизвестный ранее 1,4-дiazепин-2,3-дикарбонитрил **2** синтезировали путем последовательной конденсации ацетилацетона **5** с DAMN **4** и образовавшегося 5,7-диметил-6*H*-1,4-дiazепин-2,3-дикарбонитрила **6** с 4-бромбензальдегидом **7** (Схема 2).

Схема 2.



Стадию конденсации ацетилацетона **5** с DAMN **4** проводили в присутствии тозилата пиперидиния в качестве катализатора вместо щавелевой кислоты, что позволило сократить время протекания реакции в 2 раза. В свою очередь, замена пиперидина на бутират пиперидиния на стадии конденсации динитрила **6** с альдегидом **7** позволила получить целевое соединение высокой степени чистоты, не прибегая к хроматографической очистке.

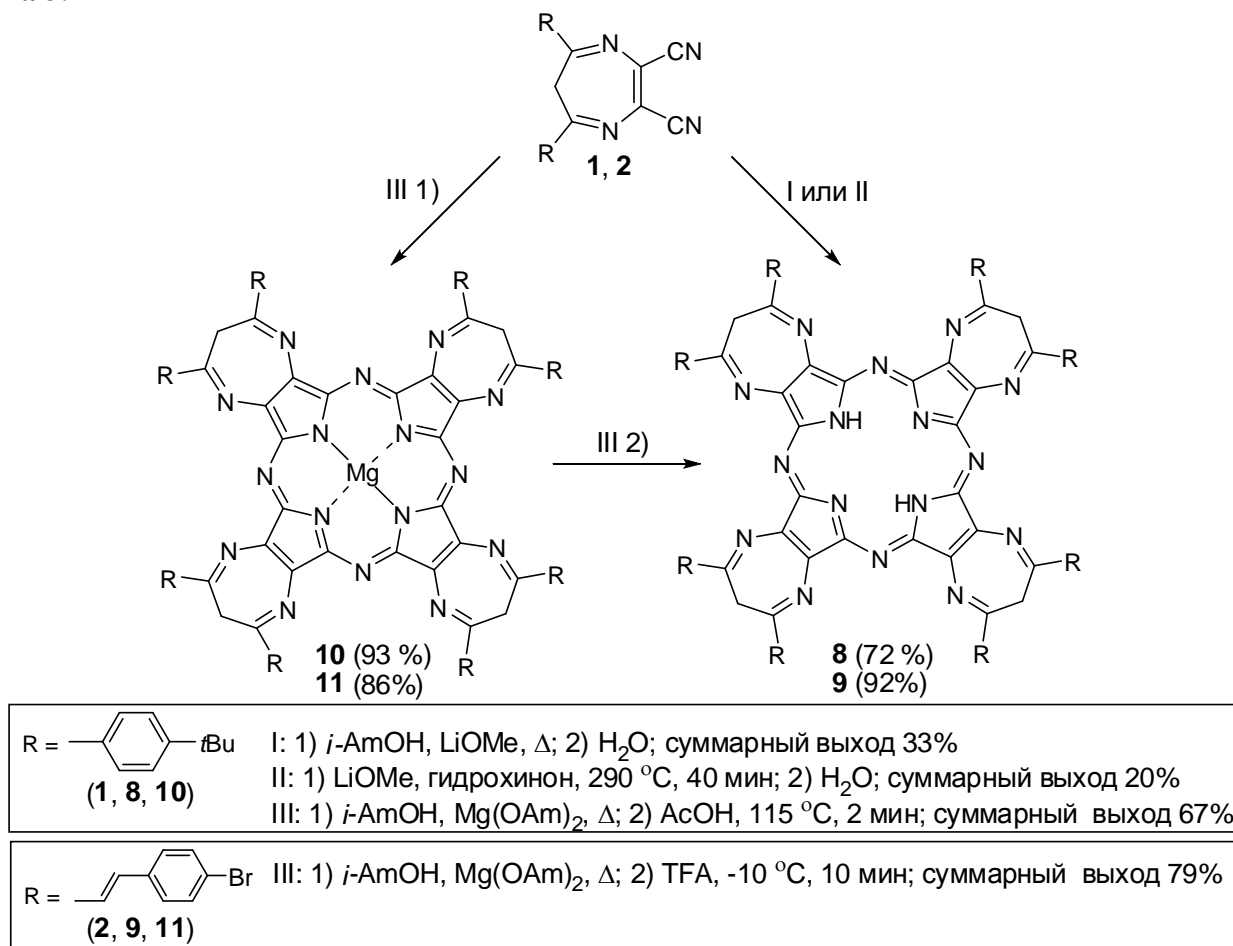
### Синтез свободных тетрадiazепинопорфиразинов

Для получения комплексов РЗЭ также использовались свободные тетрадiazепинопорфиразиновые лиганды: тетраис(5,7-бис(4-*трет*-бутилфенил)-6*H*-1,4-

дiazепино)[2,3-*b,g,l,q*]порфиразин (<sup>*t*</sup>BuPhDzPzH<sub>2</sub>, **8**) и тетракис{5,7-бис[2'-(4-бромфенил)этинил]-6*H*-1,4-дiazепин}[2,3-*b,g,l,q*]порфиразин (<sup>*Styr*</sup>DzPzH<sub>2</sub>, **9**).

Оптимизация условий получения **8** (Схема 3) показала, что наиболее эффективным подходом является дeметаллирование соответствующего магниeвого комплекса **10** путем нагревания в уксусной кислоте (Схема 3, III). В результате выход лиганда **8** (в пересчете на нитрил) удалось увеличить до 67% по сравнению с условиями I и II (Схема 3).

Схема 3.



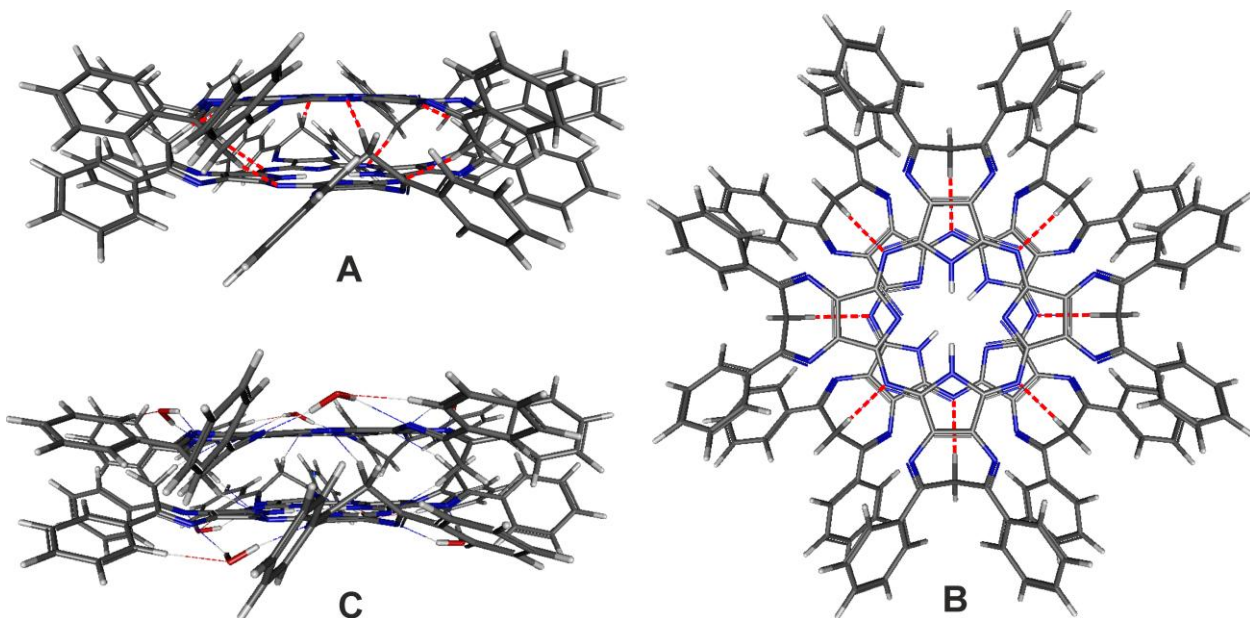
Данный метод оказался оптимальным и для получения свободного лиганда **9** (Схема 3) с той лишь разницей, что для дeметаллирования магниeвого комплекса **11** была использована охлажденная трифторуксусная кислота. Соединения **9** и **11** были получены впервые.

Таким образом, показано, что получение свободных тетрадiazепинопорфиразинов путем дeметаллирования соответствующих магниeвых комплексов является наиболее оптимальным подходом.

### Структурные особенности тетрадiazепинопорфиразинов

Специфика свойств тетрадiazепинопорфиразинов определяется, в первую очередь, их структурными особенностями, связанными с наличием непланарных diaзепиновых фрагментов. С помощью диффузионной ЯМР спектроскопии DOSY и экспериментов по исследованию флуоресценции на примере **8** нами впервые показано существование тетрадiazепинопорфиразиновых лигандов в растворе в виде стабильных димеров. Квантово-химические расчеты, выполненные для лиганда **8**, продемонстрировали наличие в димере эффективных водородных связей C-H<sup>ax</sup>...N<sup>meso</sup> между диастереотопными протонами при βC атомах diaзепиновых колец, расположенных в аксиальном положении относительно плоскости макроцикла (H<sup>ax</sup>), и атомами азота в *мезо*-положениях (N<sup>meso</sup>) соседнего макроцикла (Рис. 1).



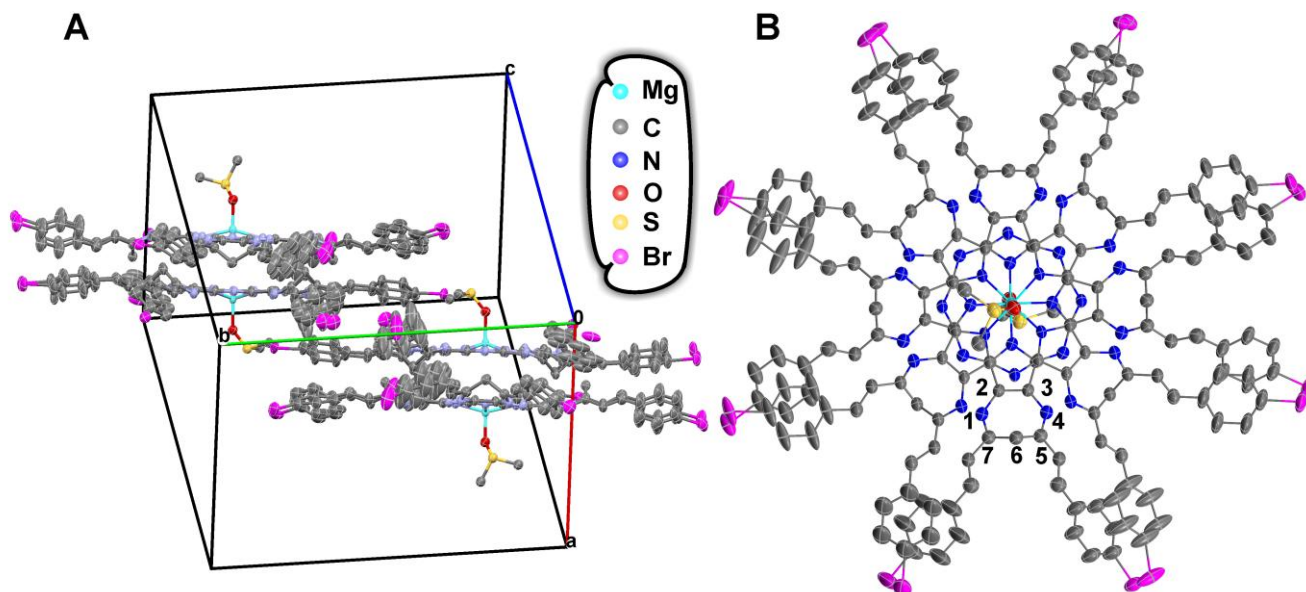


**Рис. 1.** DFT-оптимизированные структуры димера лиганда **8**: (A) вид спереди; (B) вид сверху; (C) вид спереди с включенными молекулами воды. *Трет*-бутильные заместители были опущены с целью сокращения времени расчета.

Анализ молекулярных орбиталей методом NBO показал, что межмолекулярная водородная связь между лигандами в димере **8** сформирована за счет заселения разрыхляющей молекулярной орбитали связи C–H<sup>ax</sup> одной молекулы лиганда неподеленной электронной парой атома азота N<sup>meso</sup> другой молекулы лиганда. Наличие восьми таких водородных связей дает значительный энергетический вклад в стабилизацию димера наряду с  $\pi$ - $\pi$  стэкингом, чем объясняется anomальная стабильность димеров тетрадиазепинопорфиразинов по сравнению с фталоцианиновыми аналогами. Помимо межлигандного взаимодействия C–H<sup>ax</sup>...N<sup>meso</sup>, обнаружено также присутствие взаимодействия лиганд–вода O–H...N<sup>Dz</sup>, затрагивающего оба протона молекулы воды и атомы азота (N<sup>Dz</sup>) соседних диазепиновых фрагментов (Рис. 1). Таким образом, именно формирование межлигандных водородных связей обуславливает высокую стабильность тетрадиазепинопорфиразиновых димеров, создавая, тем самым, «готовую матрицу» для синтеза двухпалубных сэндвичевых комплексов РЗЭ.

Нами впервые получены монокристаллы арилэтилзамещенного тетрадиазепинопорфиразината магния **11** и методом РСА установлена его структура. Рентгеноструктурные данные показали, что в состав элементарной ячейки входят четыре независимые молекулы, образующие пары (димеры) с параллельным и коаксиальным (C<sub>4</sub>) расположением макроциклов с углом поворота  $\theta = 45^\circ$  (Рис. 2А,В). Наблюдается также присутствие координированных к магнию молекул ДМСО, ориентированных во внешнюю сферу димеров: ДМСО был использован в качестве растворителя при получении кристаллов (Рис. 2А). Такая упаковка наряду с упорядоченной комплементарной ориентацией 1,4-дiazепиновых фрагментов обусловлена сильными межмолекулярными взаимодействиями между макроциклами в димере **11** аналогично **8**, а именно межмолекулярными водородными связями C–H<sup>ax</sup>...N<sup>meso</sup> (Рис. 1, 2В). При этом угол поворота макроциклов в димере ( $\theta$ ) совпадает с углом между осями, проходящими через центры водородного связывания. Образующиеся водородные связи характеризуются достаточно высокой прочностью: среднее расстояние (DН...А) составляет 2.759 Å, средний угол связи (D–Н...А) равен 169°. В результате плоскости макроциклов в димерах, формируемые пиррольными атомами азота, располагаются практически параллельно (с отклонением 1.1°) на расстоянии 3.47 Å, что обуславливает эффективные  $\pi$ -стэкинговые и экситонные взаимодействия между

соседними макроциклами. Именно эффективное экситонное взаимодействие приводит к характерному расщеплению Q-полосы в ЭСП **11** и других металлокомплексов тетрадиазепинопорфиразинов. Полученные с помощью РСА данные по межмолекулярному водородному связыванию в 1,4-тетрадиазепинопорфиразинах хорошо согласуются с результатами квантово-химических расчетов в газовой фазе.



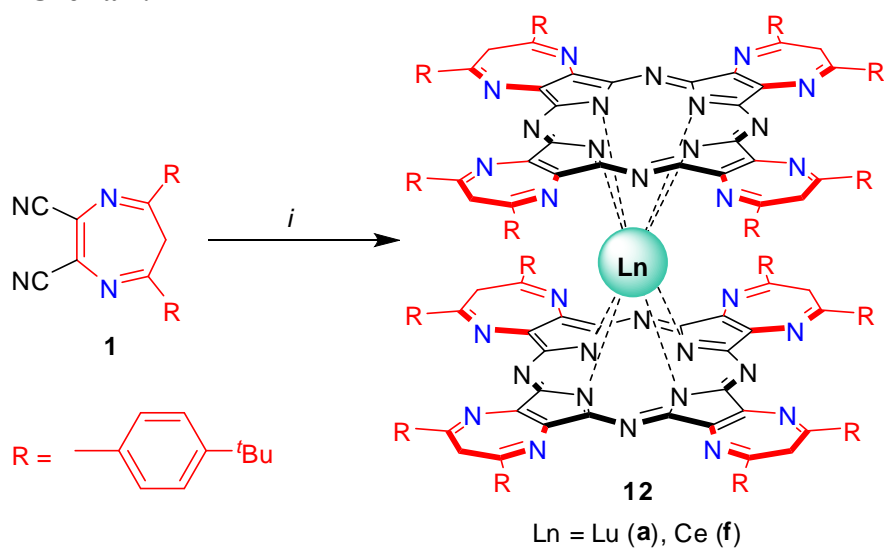
**Рис. 2.** Элементарная ячейка монокристалла комплекса **11** (А); кристаллическая структура комплекса **11** (В). Для простоты отображения атомы водорода опущены.

Таким образом, с помощью РСА на примере магниевого комплекса **11**, а также квантово-химических расчетов на примере лиганда **8** однозначно установлена природа межмолекулярных взаимодействий в 1,4-дiazепинопорфиразинах: склонность данных соединений к образованию стабильных димеров обусловлена присутствием водородных связей, формируемых непланарными diaзепиновыми фрагментами, при этом сила данного типа связывания определяется комплементарностью периферийных заместителей.

### Гомолептические тетрадиазепинопорфиразинаты РЗЭ

Поиск оптимальных синтетических подходов к получению сэндвичевых тетрадиазепинопорфиразинатов РЗЭ был осуществлен на примере комплекса лютеция **12a**.

#### Схема 4.



*i*: (I) Ln(HCOO)<sub>3</sub> или Ln(acac)<sub>3</sub>, DBU, *i*-AmOH, Δ; выход **12a** 5%  
(II) Ln(acac)<sub>3</sub>, АлкOH, Δ; выход **12a** 41-53%, **12f** 36%

Первоначально был опробован стандартный метод темплатного синтеза в растворе по аналогии с дифталоцианинатами РЗЭ (Схема 4, I). В данных условиях целевой комплекс **12a** был получен с очень низким выходом (5%), что связано с протеканием побочных процессов, обусловленных чувствительностью diaзепинового гетероцикла к щелочному гидролизу. Модификация данного метода путем исключения

добавок сильного основания (Схема 4, II) позволила значительно повысить выход двухпалубного комплекса **12a** (Таблица 1). Таким образом, обнаружено, что 1,4-дiazепин-2,3-дикарбонилтрилы способны к циклотетрамеризации путем автокатализа.

**Таблица 1.** Синтез **12a**, условия II (Схема 4)

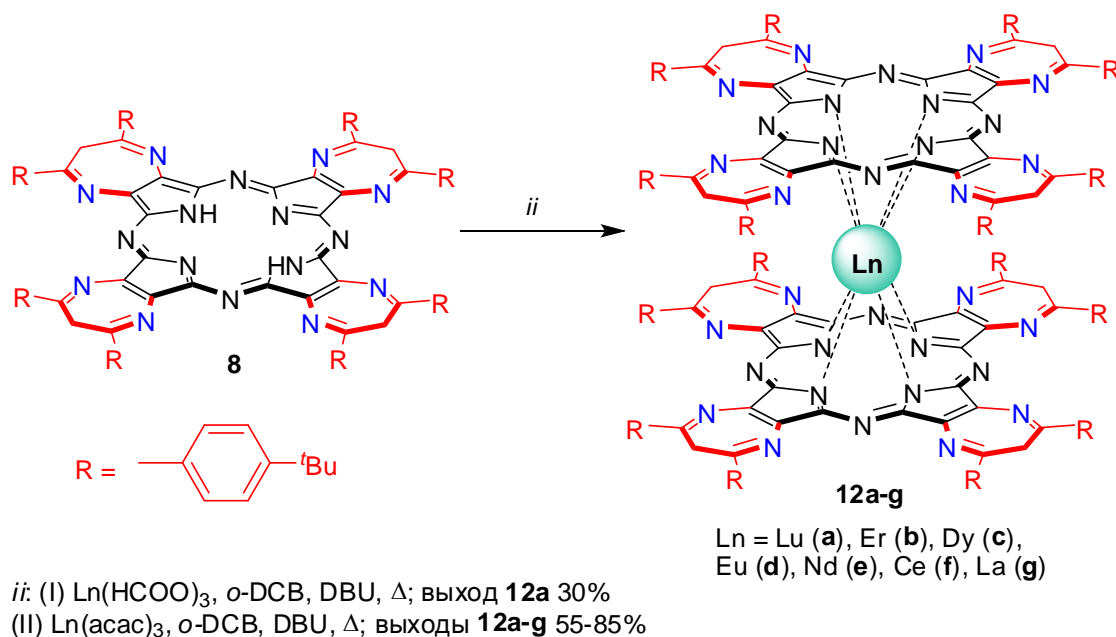
	Растворитель	$t$ , °C	Время реакции (ч)	Выход <b>12a</b> (%)
1	BuOH	118	19	41
2	<i>i</i> -AmOH	132	10	46
3	HexOH	157	6	53

Показано, что увеличение температуры реакции приводит к повышению выхода двухпалубного комплекса **12a**, а также к сокращению времени синтеза (Таблица 1). Однако, как и в случае фталоцианинов, синтез из нитрила характеризуется низкой селективностью и образованием сложной смеси трудноразделимых продуктов, что значительно усложняет выделение и очистку целевого соединения.

Известно, что использование соответствующих свободных лигандов для синтеза сэндвичевых комплексов РЗЭ с фталоцианинами позволяет избежать многих побочных процессов, характерных для темплатного метода, а также повысить селективность образования и степень чистоты целевого продукта. Поэтому нами был также опробован синтетический подход с использованием в качестве исходного соединения свободного лиганда **8**.

Широко применяемая для синтеза дифталоцианинатов РЗЭ методика, заключающаяся в кипячении лиганда с солью лантанида в высококипящих спиртах (в присутствии/без основания), в нашем случае оказалась неэффективной в связи с неспособностью **8** к формированию дианиона в данных условиях. Обнаружено, что образование двухпалубного комплекса из лиганда происходит в условиях, используемых для селективного синтеза монофталоцианинатов РЗЭ (Схема 5, I), то есть при кипячении смеси лиганда **8** с формиатом лютеция в *o*-ДХБ в присутствии ДБУ. В данных условиях двухпалубный комплекс **12a** был получен практически селективно с выходом 30%. Замена формиата лютеция на ацетилацетонат (Схема 5, II) позволила повысить выход **12a** до 85%.

**Схема 5.**



Таким образом, метод синтеза из лиганда (Схема 5, II) оказался оптимальным и был выбран нами для получения серии сэндвичевых комплексов РЗЭ на основе тетрадиазепинопорфиразина ( ${}^{\text{tBuPh}}\text{DzPz}$ )<sub>2</sub>Ln. Как и в случае комплекса лютеция **12a**,

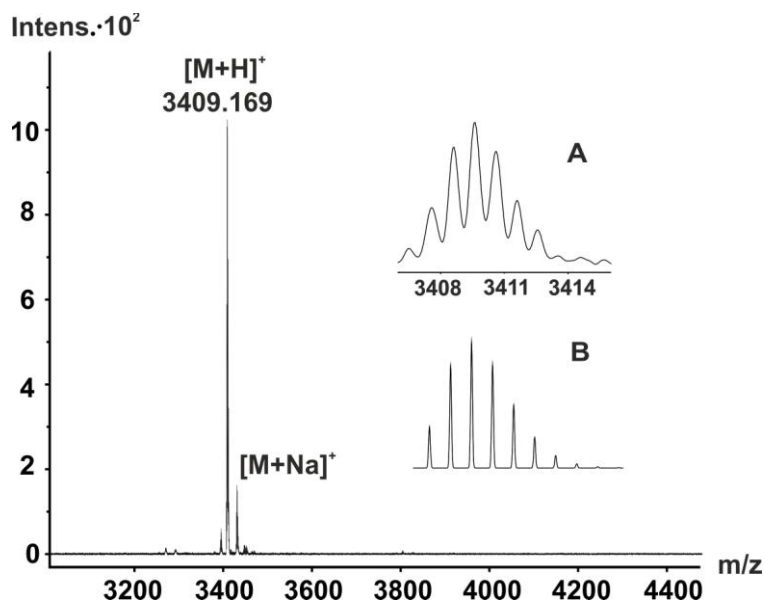
образование двухпалубных комплексов **12b-g** в условиях II (Схема 5) протекало практически селективно с высокими выходами (Таблица 2). Наблюдалось также значительное сокращение времени реакции с 3.5 до 1.5 ч при переходе от **12a** (Lu) к **12g** (La), соответственно.

Все полученные соединения охарактеризованы масс-спектрометрией высокого разрешения MALDI-TOF/TOF (Таблица 2). В качестве примера на Рис. 3 приведен масс-спектр двухпалубного комплекса лантана **12g**.

**Таблица 2.** Выходы и данные масс-спектрометрии MALDI-TOF/TOF для соединений **12a-g**

	Соединение	Выход (%)	[M+H] <sup>+</sup>	
	Брутто-формула		Рассчитано*	Получено
<b>12a</b>	C <sub>216</sub> H <sub>224</sub> N <sub>32</sub> Lu	85	3444.814	3444.775
<b>12b</b>	C <sub>216</sub> H <sub>224</sub> N <sub>32</sub> Er	65	3436.805	3436.963
<b>12c</b>	C <sub>216</sub> H <sub>224</sub> N <sub>32</sub> Dy	69	3432.801	3433.047
<b>12d</b>	C <sub>216</sub> H <sub>224</sub> N <sub>32</sub> Eu	75	3422.793	3423.041
<b>12e</b>	C <sub>216</sub> H <sub>224</sub> N <sub>32</sub> Nd	80	3413.784	3414.124
<b>12f</b>	C <sub>216</sub> H <sub>224</sub> N <sub>32</sub> Ce	55	3408.771	3408.771
<b>12g</b>	C <sub>216</sub> H <sub>224</sub> N <sub>32</sub> La	83	3408.779	3409.169

\* Значение соответствует наиболее интенсивному пику протонированного молекулярного иона [M+H]<sup>+</sup>, где M = [(<sup>t</sup>BuPhDzPz)<sub>2</sub>Ln<sup>III</sup>]H для **12a-e, 12g** и M = [(<sup>t</sup>BuPhDzPz)<sub>2</sub>Ln<sup>IV</sup>]<sup>0</sup> для **12f**.



**Рис. 3.** Масс-спектр MALDI-TOF/TOF (<sup>t</sup>BuPhDzPz)<sub>2</sub>La (**12g**). Вставка: экспериментальное (A) и расчетное (B) изотопное распределение молекулярного иона.

также свидетельствуют о склонности макроциклов в сэндвичевых тетрадиазепинопорфиразиновых комплексах РЗЭ, в отличие от фталоцианиновых и порфириновых аналогов, к сохранению взаимной ориентации с углом поворота 45°, вне зависимости от природы РЗЭ. Данный эффект представляет интерес для исследования магнитных свойств как функции симметрии координационной сферы лантанидного центра.

ЭСП полученных комплексов **12a-g**, в целом, соответствуют ЭСП классических дифталоцианинатов РЗЭ, однако, имеют ряд особенностей. В отличие от фталоцианинов, комплексы **12a-g** (за исключением комплекса церия **12f**) были выделены в виде так называемой восстановленной (анионной) формы [(<sup>t</sup>BuPhDzPz)<sub>2</sub>Ln<sup>III</sup>]H (Рис. 4А, Таблица 3).

В отличие от фталоцианиновых аналогов, полученные нами двухпалубные комплексы начала ряда РЗЭ **12e** (Nd) и **12g** (La) продемонстрировали повышенную устойчивость к диссоциации в растворе, что наряду с селективностью образования в относительно мягких условиях свидетельствует о существовании дополнительных взаимодействий между макроциклами в тетрадиазепинопорфиразиновом сэндвичевом комплексе. Выполненная оптимизация геометрии комплексов лютеция **12a** и лантана **12g** показала, что данные взаимодействия обусловлены формированием межлигандных водородных связей с участием diazepinových фрагментов.

Полученные теоретические данные макроциклов в сэндвичевых тетрадиазепинопорфиразиновых комплексах РЗЭ, в отличие от фталоцианиновых и порфириновых аналогов, к сохранению взаимной ориентации с углом поворота 45°, вне зависимости от природы РЗЭ. Данный эффект представляет интерес для исследования магнитных свойств как функции симметрии координационной сферы лантанидного центра.

ЭСП полученных комплексов **12a-g**, в целом, соответствуют ЭСП классических дифталоцианинатов РЗЭ, однако, имеют ряд особенностей. В отличие от фталоцианинов, комплексы **12a-g** (за исключением комплекса церия **12f**) были выделены в виде так называемой восстановленной (анионной) формы [(<sup>t</sup>BuPhDzPz)<sub>2</sub>Ln<sup>III</sup>]H (Рис. 4А, Таблица 3).

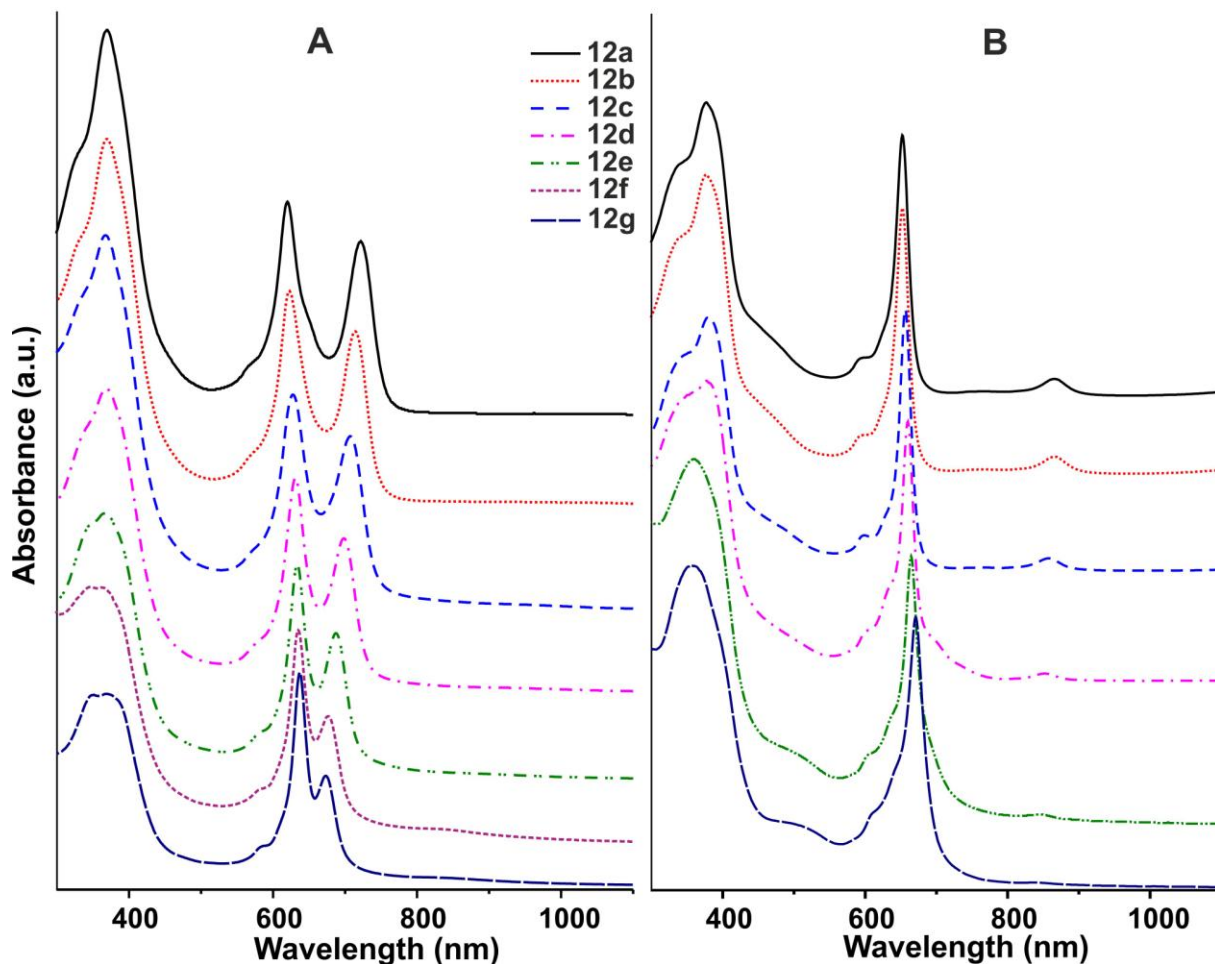


Рис. 4. ЭСП восстановленных (А) и нейтральных (В) форм комплексов **12a-g** в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Для **12f** представлен ЭСП реакционной массы.

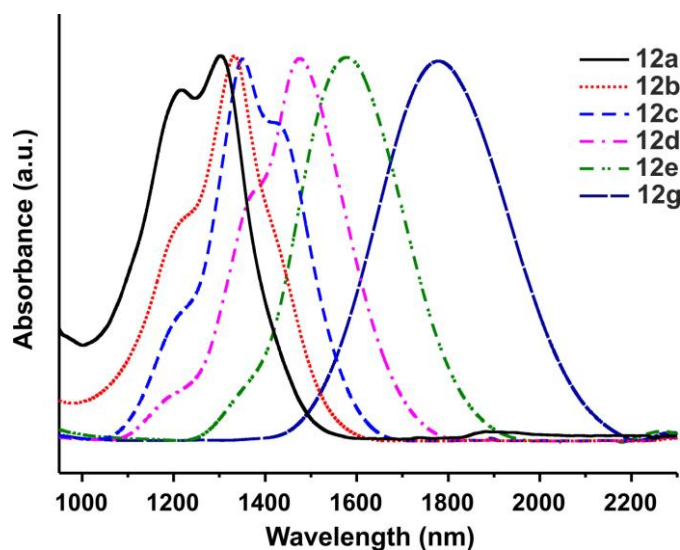
Восстановленная форма может быть количественно переведена в нейтральную  $[(^i\text{BuPhDzPz})_2\text{Ln}^{\text{III}}]^{0}$  путем обработки окислителями ( $\text{Br}_2$  или  $\text{I}_2$ ) (Рис. 4В, Таблица 3). Полученная нейтральная форма способна как к дальнейшему необратимому окислению, так и количественному регенерированию исходной формы. Отличительной особенностью ЭСП нейтральных форм **12a-g** является отсутствие в области 450–500 нм четко выраженной полосы BV, характерной для радикальных форм дифталоцианинов, в связи с наложением поглощения диазепинового фрагмента в этой части спектра.  $\pi$ -Радикальная природа нейтральных форм полученных комплексов подтверждается наличием достаточно интенсивного поглощения в ближнем ИК диапазоне (RV и IV полосы, Рис. 4В, 5, Таблица 3), при этом положение и характер наблюдаемых полос определяются природой РЗЭ. Присутствие неспаренного электрона в нейтральных формах полученных комплексов ( $\text{L}^2\text{-Ln}^{3+}\text{L}^-$ , где  $\text{L} = ^i\text{BuPhDzPz}$ ), делокализованного на обоих макроциклах, также подтверждается наличием ЭПР сигнала с величиной  $g$ -фактора (2.0022), близкой к величине  $g$ -фактора свободного электрона, что характерно для органических радикалов.

Подобно дифталоцианинатам РЗЭ в ЭСП комплексов **12a-g** прослеживаются четкие закономерности, определяемые величиной радиуса центрального иона. Наблюдается линейная зависимость степени расщепления Q-полосы в восстановленной форме ( $\Delta Q$ ) от радиуса лантанида (Рис. 6), при этом с увеличением радиуса от Lu (**12a**) к La (**12g**) расщепление Q-полосы уменьшается. В случае нейтральной формы с увеличением радиуса лантанида максимумы поглощения Q-полосы и полосы IV линейно смещаются в красную область спектра (Рис. 6), в то время как для полосы RV наблюдается противоположная зависимость (Рис. 4В). Полученные закономерности отражают уменьшение степени  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий между макроциклами с увеличением радиуса иона РЗЭ.

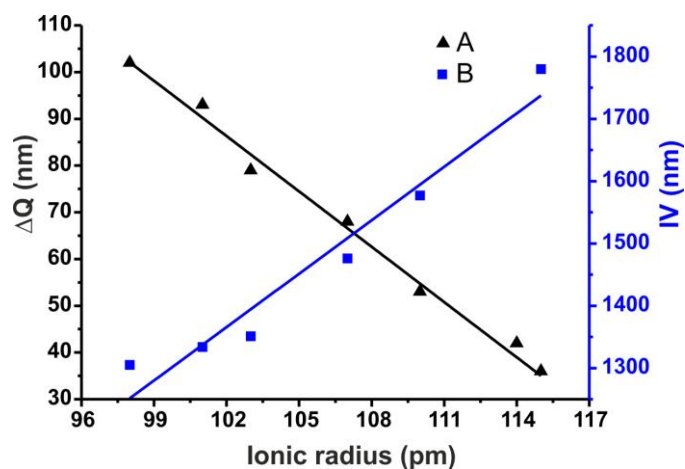
**Таблица 3.** Данные ЭСП в УФ, видимой и ближней ИК области для **12a-g** в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Соед.	$\lambda_{\max}$ , нм (lg $\epsilon$ )						
	Восстановленная форма [[ <sup>t</sup> BuPhDzPz) <sub>2</sub> Ln <sup>III</sup> ]]H			Нейтральная форма [[ <sup>t</sup> BuPhDzPz) <sub>2</sub> Ln <sup>III</sup> ]] <sup>0</sup>			
	B(Cope)	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	B(Cope)	Q	RV	IV <sup>a</sup>
<b>12a</b> (Lu)	369 (5.09)	620 (4.86)	722 (4.78)	342пл, 377	599пл, 653 (5.00)	865 (3.91)	1216пл, 1305
<b>12b</b> (Er)	368 (5.12)	621 (4.89)	714 (4.80)	344пл, 377	601пл, 654 (5.02)	861	1222пл, 1334
<b>12c</b> (Dy)	367 (5.24)	628 (4.91)	707 (4.85)	346пл, 379	601пл, 656 (5.05)	857	1214пл, 1351, 1427пл
<b>12d</b> (Eu)	368 (5.20)	631 (5.03)	699 (4.89)	349пл, 380	602пл, 660 (5.13)	853	1195пл, 1376пл, 1476
<b>12e</b> (Nd)	346пл, 367 (5.28)	634 (5.18)	687 (5.00)	363	607пл, 664 (5.20)	846	1577
<b>12f</b> (Ce) <sup>b</sup>	344пл, 371 (5.30)	635 (5.34)	678 (5.03)	316 (5.25), 361 (5.27)	648 (4.94), 685 (4.90)	–	–
<b>12g</b> (La)	350пл, 373 (5.25)	638 (5.31)	674 (5.02)	365	610пл, 671 (5.25)	839	1780

<sup>a</sup> Данные получены в CCl<sub>4</sub>. <sup>b</sup> Приведены данные для [[<sup>t</sup>BuPhDzPz)<sub>2</sub>Ce<sup>III</sup>]]H (восстановленная форма) и [[<sup>t</sup>BuPhDzPz)<sub>2</sub>Ce<sup>IV</sup>]]<sup>0</sup> (нейтральная форма). «пл» – «плечо».



**Рис. 5.** Спектры нейтральных форм **12a-g** в ближней ИК области в CCl<sub>4</sub>.



**Рис. 6.** Зависимость степени расщепления Q-полосы в восстановленной форме (A) и положения полосы IV в нейтральной форме (B) от ионного радиуса Ln<sup>III</sup> для **12a-g**.

Степень расщепления Q-полосы в анионных формах (<sup>t</sup>BuPhDzPz)<sub>2</sub>Ln<sup>III</sup> выше по сравнению с соответствующими Pc<sub>2</sub>Ln, что согласуется с наличием более сильных взаимодействий между макроциклами в составе тетрадиазепинопорфиразинового сэндвичевого комплекса. Кроме того, наблюдается гипсохромный сдвиг полосы IV в ЭСП нейтральных форм (<sup>t</sup>BuPhDzPz)<sub>2</sub>Ln<sup>III</sup> по сравнению с соответствующими Pc<sub>2</sub>Ln, достигающий в случае комплекса La 352 нм, что также согласуется с более сильными межлигандными взаимодействиями в (<sup>t</sup>BuPhDzPz)<sub>2</sub>Ln.

ЭСП реакционной массы комплекса церия **12f** полностью соответствует ЭСП комплексов [[<sup>t</sup>BuPhDzPz)<sub>2</sub>Ln<sup>III</sup>]]H (Рис. 4А), свидетельствуя о том, что степень окисления иона церия в первоначально образующемся комплексе равна +3.

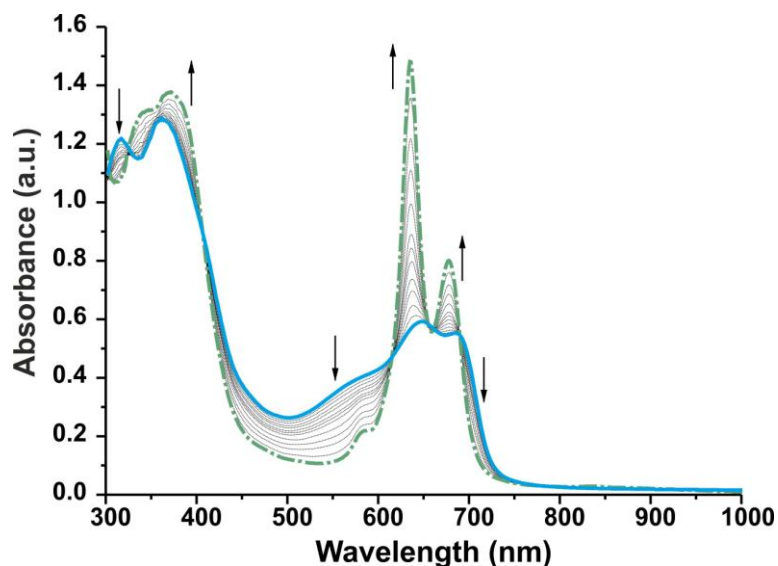


Рис. 7. Спектральные изменения для **12f** после добавления ДБУ в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . ( $[\text{ДБУ}] = 0\text{--}56$  мМ).

Стабильность полученных двухпалубных сэндвичевых комплексов РЗЭ в восстановленной форме, обозначенной  $[(^i\text{BuPhDzPz})_2\text{Ln}^{\text{III}}]\text{H}$ , позволила получить ЯМР спектры хорошего качества без добавления восстанавливающих агентов, необходимых в случае дифталоцианинатов РЗЭ. Полное отнесение сигналов протонов в спектрах полученных комплексов **12a-g** удалось выполнить с привлечением двумерных методик COSY и NOESY (Таблица 4, Рис. 8). Аномально сильный слабopольный сдвиг сигналов аксиальных протонов  $\text{H}^{\text{ax}}$  (4.69–5.15 м.д.) по сравнению с соответствующим динитрилом **1** (1.95 м.д.), наблюдаемый также в  $^1\text{H}$  ЯМР спектре лиганда **8** (4.70 м.д.), подтверждает существование водородных связей между  $\text{H}^{\text{ax}}$  протонами  $\text{CH}_2$  групп диазепиновых циклов одной молекулы порфиразина и  $\text{N}^{\text{meso}}$  атомами соседней молекулы порфиразина в составе сэндвичевого комплекса.

Таблица 4.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\delta$ , м.д.) лиганда **8** и двухпалубных комплексов **12a-g** в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

Соединение	$\text{H}^{\text{o-Ar}}$	$\text{H}^{\text{m-Ar}}$	$\text{H}^{\text{eq}}$	$\text{H}^{\text{ax}}$	$\text{H}^{\text{iBu}}$	$\text{H}^{\text{H}_2\text{O}}$	NH
<b>8</b>	7.99	7.46	6.10	4.70	1.50	2.10–2.60	-3.95
<b>12a</b>	7.99	7.48	6.02	5.15	1.50	2.70	-
<b>12b</b>	21.20	14.24	33.75	67.44	5.51	6.50	-
<b>12c</b>	-17.29	-5.43	-45.83	-113.08	-6.20	-7.00	-
<b>12d</b>	9.00	8.02	8.42	10.01	1.82	3.02	-
<b>12e</b>	6.41	6.65	2.55	-2.94	1.01	2.10	-
<b>12f</b>	8.05	7.52	6.18	5.13	1.52	2.34	-
<b>12g</b>	7.98	7.47	6.05	4.69	1.50	2.86	-

Обнаружена зависимость величины химического сдвига  $\text{H}^{\text{ax}}$  протонов от ионного радиуса РЗЭ. Так, уменьшение ионного радиуса при переходе от  $\text{La}^{\text{III}}$  (115 пм) к  $\text{Lu}^{\text{III}}$  (98 пм) приводит к уменьшению расстояния между лигандами в комплексах  $(^i\text{BuPhDzPz})_2\text{Ln}$  и, следовательно, к усилению водородного связывания, вызывая слабopольный сдвиг  $\text{H}^{\text{ax}}$  протонов с 4.69 до 5.15 м.д., соответственно (Таблица 4). В свою очередь, сигналы  $\text{H}^{\text{ax}}$  протонов двухпалубного комплекса  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  (97 пм) наблюдаются при 5.13 м.д., что предполагает близкую степень межлигандных взаимодействий в комплексах  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  и  $\text{Lu}^{\text{III}}$ . Однако  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  комплекс отличается от  $\text{Lu}^{\text{III}}$  аналога положением сигналов  $\text{H}^{\text{eq}}$  протонов в  $^1\text{H}$  ЯМР спектре (6.18 vs. 6.02 м.д.), а также корреляциями, проявляемыми в NOESY спектре протонами молекул воды. Такие

Однако в результате очистки **12f** был выделен в нейтральной диамагнитной форме  $(^i\text{BuPhDzPz})_2\text{Ce}^{\text{IV}}$ , содержащей ион церия в степени окисления +4, что подтверждается совокупностью данных ЭСП (Рис. 7, сплошная линия), ЯМР и ИК спектроскопии. Кроме того, в сравнении с  $[(^i\text{BuPhDzPz})_2\text{Ln}^{\text{III}}]\text{H}$  в ЭСП нейтральной формы  $[(^i\text{BuPhDzPz})_2\text{Ce}^{\text{IV}}]^0$  обнаружен значительный сольватохромный эффект, который, по-видимому, обусловлен более заметным влиянием природы растворителя на степень внутримолекулярных взаимодействий.

отличия указывают на структурную неэквивалентность комплексов  $\text{Lu}^{\text{III}}$  и  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ , несмотря на близость ионных радиусов лантанидов в исследуемых соединениях  $[(^t\text{BuPhDzPz}^{2-})_2\text{Lu}^{3+}]\text{H}$  и  $[(^t\text{BuPhDzPz}^{2-})_2\text{Ce}^{4+}]^0$ , что также согласуется с данными ЭСП.

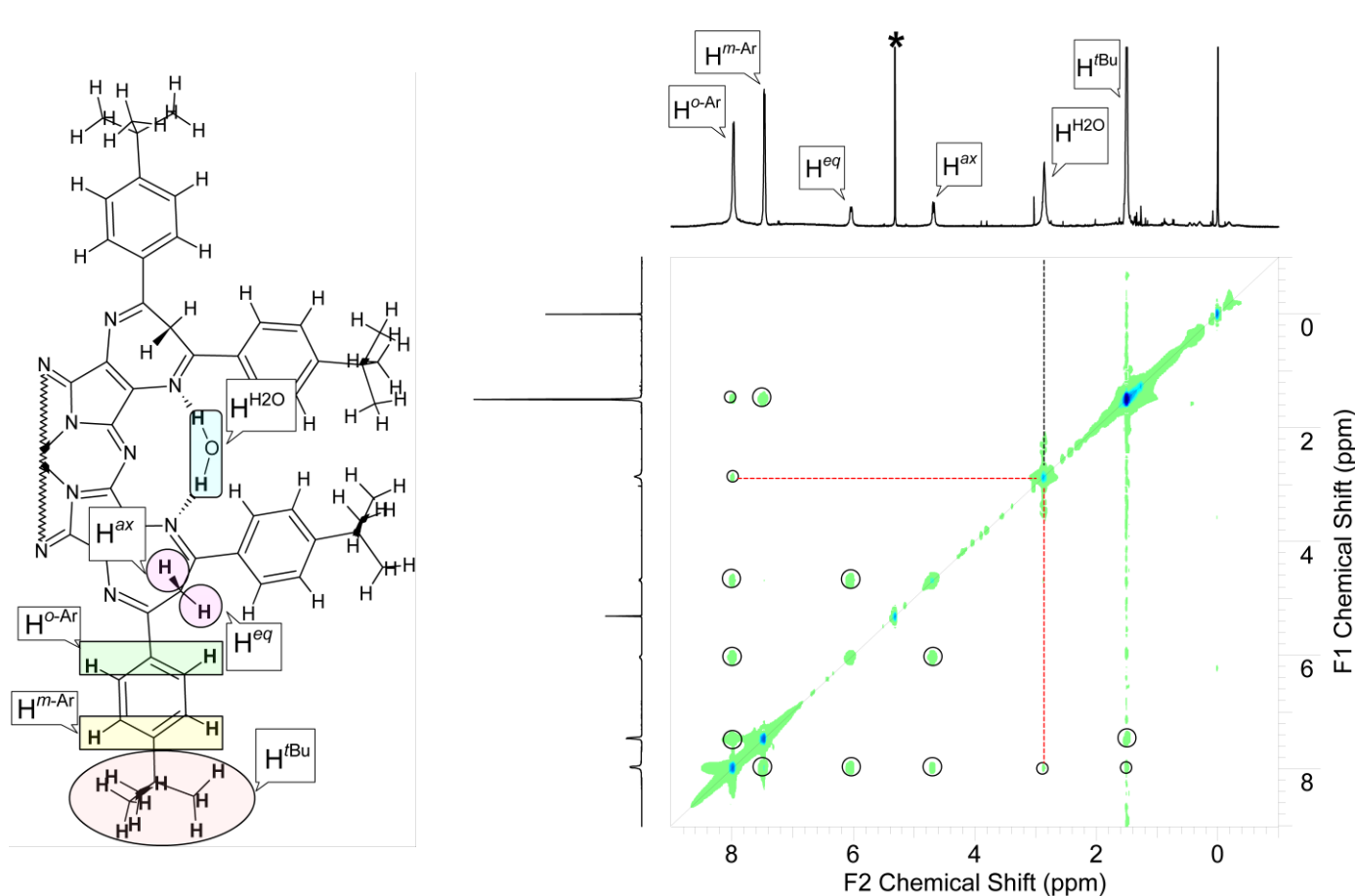


Рис. 8.  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOESY спектр  $(^t\text{BuPhDzPz})_2\text{La}^{\text{III}}$  в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

$^1\text{H}$  ЯМР спектры  $(^t\text{BuPhDzPz})_2\text{Ln}^{\text{III}}$  с парамагнитными ионами демонстрируют характерные лантанид-индуцированные сдвиги (LIS) сигналов протонов, в случае Er и Eu – в слабое поле, а в случае Dy и Nd – в сильное поле (Таблица 4). При этом величина сдвига зависит от природы РЗЭ: Er и Dy индуцируют сильный сдвиг, в то время как Eu и Nd – слабый. Стоит отметить, что при переходе от диамагнитного комплекса **12a** ( $\text{Lu}^{\text{III}}$ ) к парамагнитным комплексам **12b-e**  $\text{H}^{\text{eq}}$  протоны подвергаются более сильному LIS в сравнении с  $\text{H}^{\text{o-Ar}}$  протонами, несмотря на одинаковое расстояние до Ln иона, что хорошо согласуется с расчетной геометрией сэндвичевых комплексов, где все diazepиновые гетероциклы имеют одинаковую конформацию, при которой диастереотопные протоны направлены к иону РЗЭ. LIS эффект также наблюдается в случае протонов молекул воды, что указывает на вхождение воды в структуру сэндвичевого комплекса. Небольшая величина данного сдвига (Таблица 4), в свою очередь, предполагает незначительное влияние парамагнитного эффекта Ln вследствие экранирования Ln центра  $^t\text{BuPhDzPz}$  макроциклами согласно с DFT расчетами.

Электрохимические исследования комплексов  $(^t\text{BuPhDzPz})_2\text{Ln}^{\text{III}}$  **12a-e**, **12g** проводили методами ЦВА и КВВА в диапазоне потенциалов от -2.0 до 2.0 В (отн. НКЭ). Потенциалы восстановления изученных комплексов представлены в Таблице 5. Характерный вид редокс-переходов (Рис. 9) аналогичен фталоцианинам сэндвичевого типа и включает в себя шесть лиганд-центрированных квазиобратимых редокс-процессов: два окислительных и четыре восстановительных. В сравнении с соответствующими дифталоцианинатами РЗЭ наблюдается значительный сдвиг (в среднем на 0.25 В) всех потенциалов восстановления в сторону положительных значений, что свидетельствует об электроноакцепторной природе diazepиновых фрагментов, облегчающих восстановление и осложняющих окисление



комплексов. По этой же причине редокс-переход  $L_2Ln^{2+}/L_2Ln^+$  (аналог которого обычно наблюдается для дифталоцианинов) отсутствует в доступном окне потенциалов, по-видимому, из-за его сдвига в область потенциалов выше 2 В (отн. НКЭ), что коррелирует с гипсохромным смещением полосы IV относительно дифталоцианиновых аналогов.

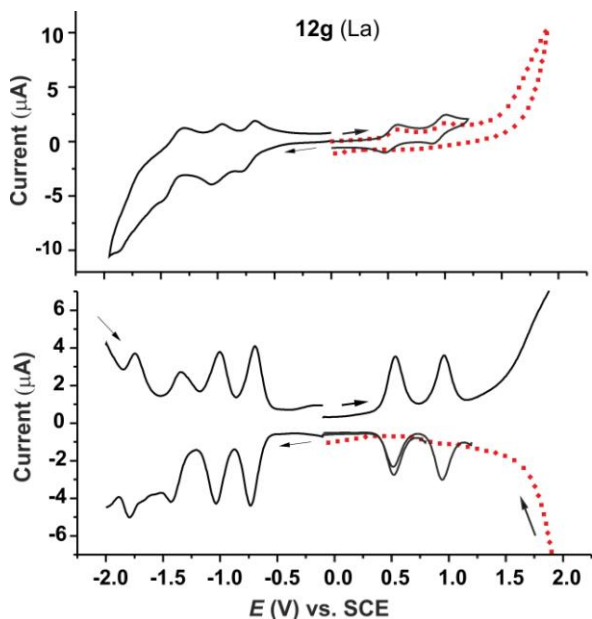
**Таблица 5.** Потенциалы редокс-переходов лиганда **8** и комплексов **12a-g** в *o*-ДХБ.

	$E_{1/2}$ отн. НКЭ (отн. $Fc^+/Fc$ ), В <sup>a</sup>									
	$L_2Ln^{4+}/L_2Ln^{5-}$ <sup>b</sup>	$L_2Ln^{3+}/L_2Ln^{4+}$	$L_2Ln^{2+}/L_2Ln^{3+}$	$L_2Ln^{\cdot-}/L_2Ln^{2-}$	$Ln^{4+}/Ln^{3+}$	$L_2Ln/L_2Ln^{\cdot-}$	$L_2Ln^+/L_2Ln$	$L_2Ln^{2+}/L_2Ln^+$	$\Delta E_{1/2}$ <sup>c</sup>	$\Delta E'_{1/2}$ <sup>d</sup>
<b>8</b> <sup>e</sup>	-	-0.45 (-1.13)	-0.68 (-1.36)	-1.10 (-1.78)	-	0.90 (0.22)	1.35 (0.67)	-	0.45	2.00
<b>12a</b>	-1.98 (-2.62)	-1.37 (-2.01)	-1.06 (-1.70)	-0.68 (-1.32)	-	0.34 (-0.30)	0.76 (0.12)	-	0.42	1.02
<b>12b</b>	-1.84 (-2.48)	-1.35 (-1.99)	-1.09 (-1.73)	-0.73 (-1.37)	-	0.36 (-0.28)	0.79 (0.15)	-	0.43	1.09
<b>12c</b>	-1.87 (-2.51)	-1.34 (-1.98)	-1.07 (-1.71)	-0.71 (-1.35)	-	0.41 (-0.23)	0.83 (0.19)	-	0.42	1.12
<b>12d</b>	-1.83 (-2.47)	-1.33 (-1.97)	-1.05 (-1.69)	-0.71 (-1.35)	-	0.41 (-0.23)	0.85 (0.21)	-	0.44	1.12
<b>12e</b>	-1.79 (-2.43)	-1.31 (-1.99)	-1.06 (-1.70)	-0.73 (-1.37)	-	0.48 (-0.16)	0.93 (0.29)	-	0.45	1.21
<b>12f</b> <sup>e</sup>	-	-1.47 (-2.15)	-1.05 (-1.73)	-0.72 (-1.40)	-0.02 (-0.70)	0.85 (0.17)	1.36 (0.68)	-	0.51	1.24
<b>12g</b>	-1.76 (-2.40)	-1.38 (-2.02)	-1.01 (-1.65)	-0.71 (-1.35)	-	0.53 (-0.11)	0.98 (0.34)	-	0.45	1.24

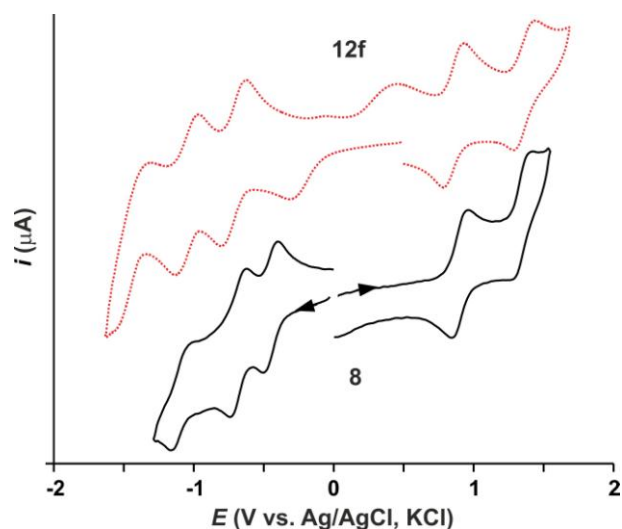
<sup>a</sup>  $E_{1/2}(Fc^+/Fc) = 0.64$  В. <sup>b</sup>  $L = {}^tBuPhDzPz$ . <sup>c</sup>  $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}(L_2Ln^+/L_2Ln) - E_{1/2}(L_2Ln/L_2Ln^{\cdot-})$ .

<sup>d</sup>  $\Delta E'_{1/2} = E_{1/2}(L_2Ln/L_2Ln^{\cdot-}) - E_{1/2}(L_2Ln^{\cdot-}/L_2Ln^{2-})$ . <sup>e</sup>  $E_{1/2}$  отн.  $Ag/AgCl/KCl_H$  (отн.  $Fc^+/Fc$ );  $E_{1/2}(Fc^+/Fc) = 0.68$  В.

Электрохимическое поведение комплекса  $({}^tBuPhDzPz)_2Ce^{IV}$  (**12f**) изучено с помощью ЦВА в диапазоне потенциалов от -1.9 до 1.7 В (отн.  $Ag/AgCl/KCl$ ) в сравнении со свободным лигандом **8**. Полученные данные (Рис. 10, Таблица 5) отчетливо демонстрируют появление дополнительного редокс-перехода по металлу  $Ce^{IV/III}$ . Обнаружено, что данный переход характеризуется медленной кинетикой электронного транспорта вследствие экранирования поверхности электрода объемными лигандами и значительной структурной перегруппировки сэндвичевой молекулы.



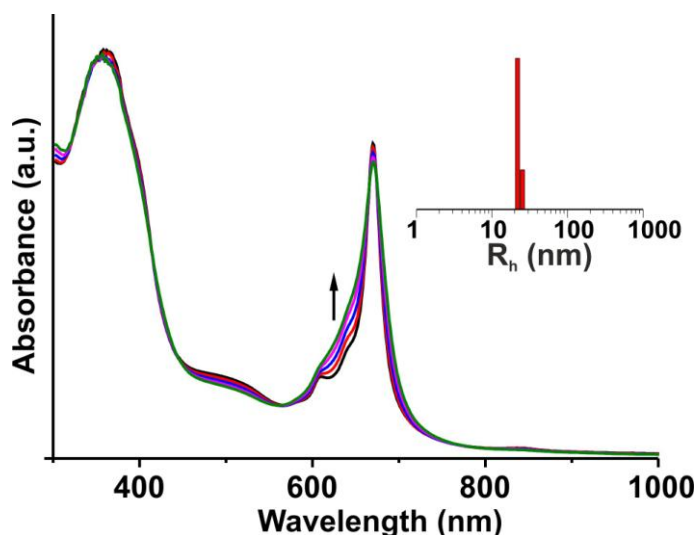
**Рис. 9.** ЦВА и КВВА комплекса **12g**.



**Рис. 10.** ЦВА лиганда **8** и комплекса **12f**.

Параметр  $\Delta E_{1/2}$  (Таблица 5) изменяется в более узком диапазоне (0.42–0.45 В) по сравнению с соответствующими фталоцианиновыми аналогами (0.38–0.45 В для *трет*-бутилзамещенных комплексов) и в среднем выше аналогичного параметра для нафталоцианинов (0.31–0.34 В). Такие значения  $\Delta E_{1/2}$  отражают перспективные полупроводниковые свойства  $(^{i}\text{BuPh})_2\text{DzPz}_2\text{Ln}^{\text{III}}$ . Разность между потенциалами переходов  $\text{L}_2\text{Ln}^-/\text{L}_2\text{Ln}^{2-}$  и  $\text{L}_2\text{Ln}/\text{L}_2\text{Ln}^-$  –  $\Delta E'_{1/2}$ , соответствует величине зазора HOMO-LUMO восстановленной формы. При переходе от **12a** к **12g** величина  $\Delta E'_{1/2}$  возрастает на 0.22 В, что согласуется с гипсохромным сдвигом полосы  $Q_2$  (Таблица 3) и свидетельствует об уменьшении степени взаимодействия между макроциклами с увеличением радиуса РЗЭ. Диапазон значений  $\Delta E'_{1/2}$  для изученных комплексов соответствует аналогичному диапазону у фтало- и нафталоцианинов.

Термическая стабильность полученных комплексов изучена на примере соединений **12a** и **12g**. Природа РЗЭ не оказывает значительного влияния на характер разложения комплекса, что выражается в практически идентичных результатах TG-MS. Согласно данным масс-спектрометрии, до 100 °С происходит потеря сорбированной образцами из воздуха воды ( $m/z$  17 и 18), вслед за которой начинается процесс дегидратации комплекса с выделением кристаллизационной воды. В инертной атмосфере (Ar) комплексы начинают разлагаться при нагревании свыше 300 °С, в то время как разложение комплексов на воздухе начинается уже при 250 °С. Полученные результаты свидетельствуют о высокой термической стабильности комплексов  $(^{i}\text{BuPh})_2\text{DzPz}_2\text{Ln}$ , сопоставимой с термостабильностью замещенных дифталоцианинатов РЗЭ.



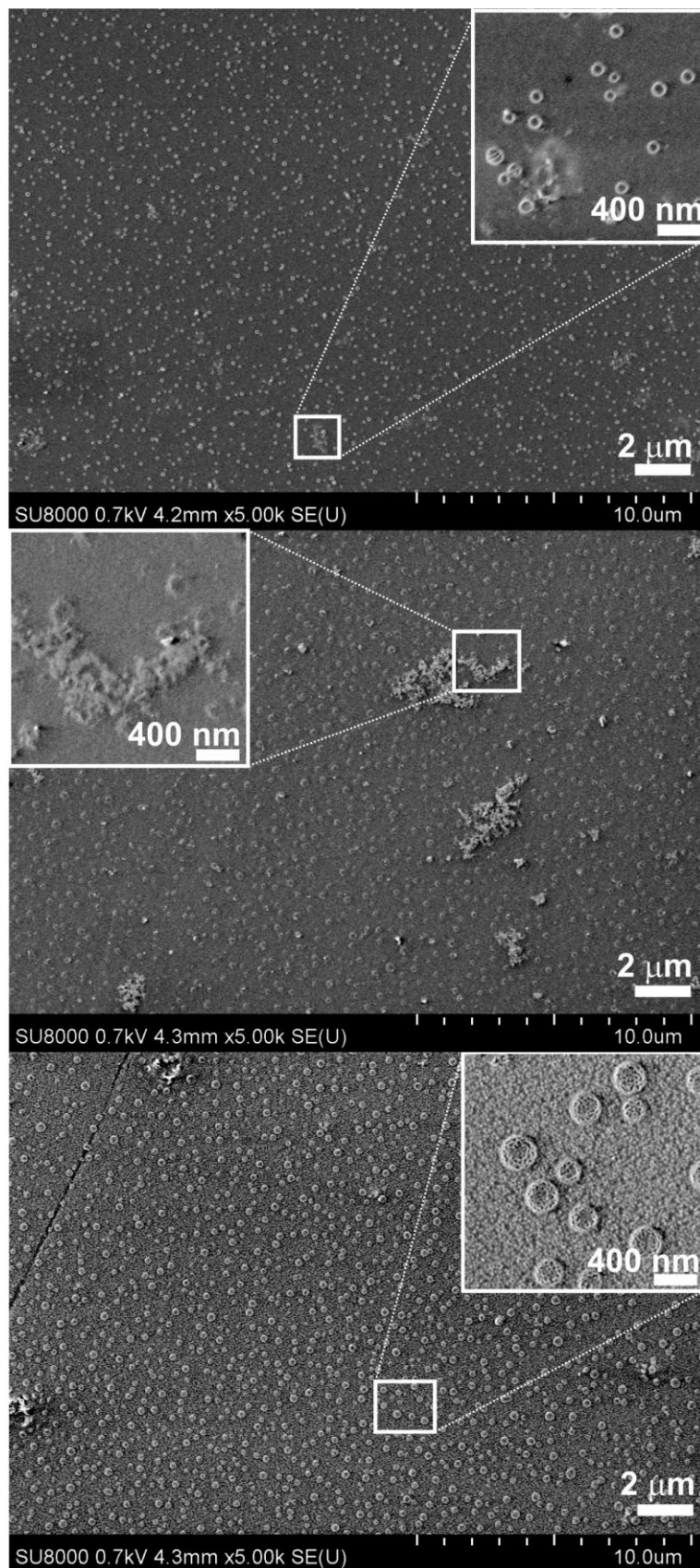
**Рис. 11.** Спектральные изменения, наблюдаемые в процессе агрегации нейтральной формы **12g** в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Вставка: результаты DLS для **12g** ( $C = 1 \cdot 10^{-4}$  М).

эксперимента). Агрегация нейтральной формы также сопровождается значительным падением интенсивности ЭПР сигнала. Установлено, что склонность нейтральных форм  $(^{i}\text{BuPh})_2\text{DzPz}_2\text{Ln}^{\text{III}}$  к агрегации в растворе обусловлена возможностью переориентации внутримолекулярных водородных связей посредством инверсии diazepinových фрагментов во внешнюю сферу сэндвичевого комплекса с образованием межмолекулярных водородных связей.

Восстановленные формы комплексов **12**, согласно данным ЭСП, не проявляют склонность к агрегации в растворе, в то время как в конденсированной фазе они эффективно формируют супрамолекулярные структуры посредством дисперсионных взаимодействий. Исследование их пленок с помощью сканирующей электронной микроскопии показало зависимость морфологии твердой фазы от радиуса РЗЭ. Образующиеся пленки имеют гранулярную

Обнаружено, что ЭСП нейтральной формы, полученной в системе  $\text{I}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , подвергается значительному уширению преимущественно в области гипсохромного плеча Q-полосы, что соответствует образованию агрегатов Н-типа (Рис. 11). Данный процесс является кинетическим и зависит от природы РЗЭ. Исследование свежеприготовленных нейтральных форм комплексов **12a**, **12d** и **12g** с помощью метода динамического светорассеяния выявило образование наночастиц со средним гидродинамическим радиусом  $R_h \approx 20$  нм (около 30 молекул из расчета радиуса одной молекулы 6.62 Å, определенного из DOSY

текстуру с размером гранул, достигающим 30 нм в диаметре (Рис. 12). Наногранулы, в свою очередь, способны к формированию более сложных структур сферической формы, размер которых увеличивается от 100 до 400 нм при переходе от **12a** (Lu) к **12g** (La).



**Рис. 12.** FE-SEM изображения пленок, образуемых комплексами **12a** (верх), **12d** (центр) и **12g** (низ).

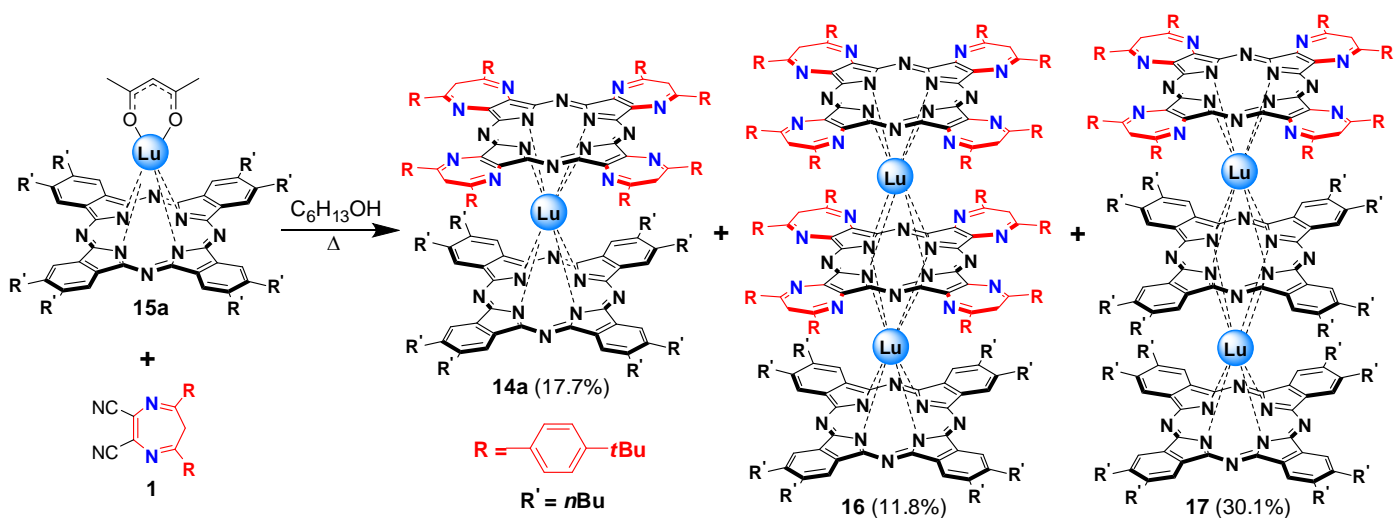
Таким образом, установлено, что характер агрегационных процессов в  $({}^{\text{tBuPh}}\text{DzPz})_2\text{Ln}$  определяется не только наличием/отсутствием растворителя, но и редокс-состоянием комплексов.

### Гетеролептические комплексы РЗЭ на основе тетрадиазепинопорфиразина и фталоцианина

Согласно литературным данным, к наиболее эффективным методам синтеза гетеролептических комплексов РЗЭ с фталоцианинами относятся: 1) реакция монофталоцианината РЗЭ с соответствующим динитрилом; 2) реакция монофталоцианината РЗЭ со свободным лигандом, т.н. метод «raise-by-one-story». На примере комплекса лютеция нами были опробованы оба метода.

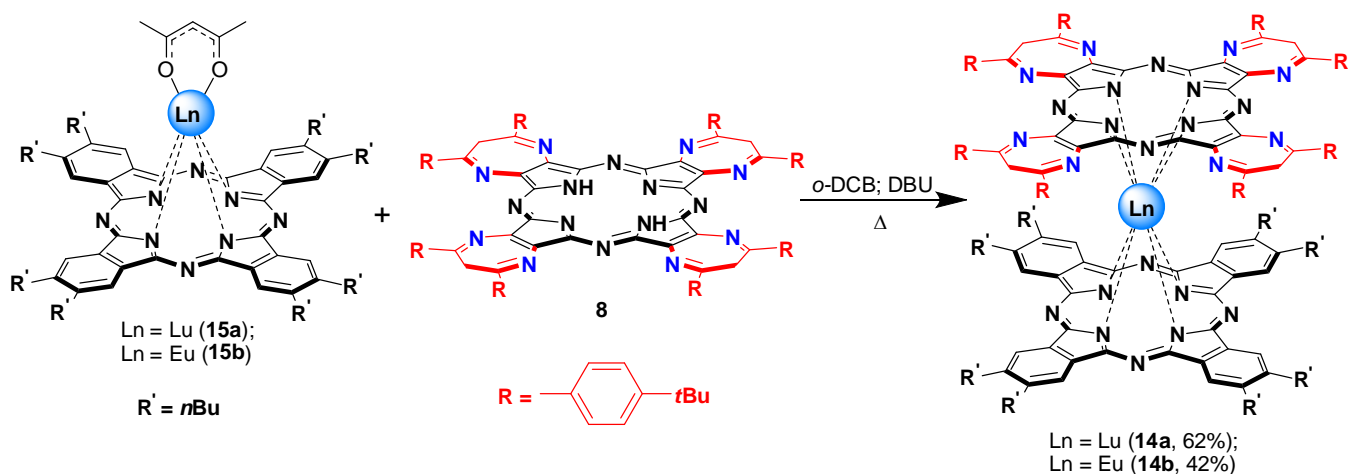
Первоначально синтез гетеролептического комплекса лютеция  $({}^{\text{tBuPh}}\text{DzPz})({}^{\text{Bu}}\text{Pc})\text{Lu}$  (**14a**) осуществляли взаимодействием монофталоцианината лютеция **15a** и диазепинового нитрила **1** (Схема б). Условия синтеза были подобраны с учетом специфики темплатной макроциклизации диазепиновых нитрилов – реакцию осуществляли в кипящем *n*-гексиле спирте без добавки основания (ДБУ). Данный метод оказался низкоселективным и привел к получению смеси продуктов с 17.7% выходом целевого соединения **14a**. В качестве побочных продуктов были выделены и спектрально охарактеризованы гетеролептические трехпалубные комплексы  $({}^{\text{tBuPh}}\text{DzPz})_2({}^{\text{Bu}}\text{Pc})\text{Lu}_2$  (**16**) и  $({}^{\text{tBuPh}}\text{DzPz})_2({}^{\text{Bu}}\text{Pc})_2\text{Lu}_2$  (**17**). Факт их образования открывает перспективу дальнейших синтетических исследований.

Схема 6.



Реакцию по методу «raise-by-one-story» в случае фталоцианинов, как правило, проводят в ТХБ или высококипящих спиртах. Однако в нашем случае гетеролептический двухпалубный комплекс **14a** удалось получить в относительно мягких условиях по сравнению с фталоцианинами. Взаимодействием тетрадиазепинопорфиразинового лиганда **8** и монофталоцианината лютеция **15a** в *o*-ДХБ в присутствии ДБУ комплекс лютеция **14a** был получен практически селективно с выходом 62% (Схема 7). Выход комплекса европия **14b**, также полученного данным методом, составил 42%. Таким образом, условия селективного синтеза гетеролептических двухпалубных комплексов  $({}^{tBuPh}DzPz)({}^{Bu}Pc)Ln$  оказались аналогичны найденным для гомолептических бис(тетрадиазепинопорфиразинатов) РЗЭ, что указывает на определяющее значение диазепинопорфиразиновой составляющей при формировании данных комплексов.

Схема 7.



Спектральные свойства полученных гетеролептических комплексов **14a,b** согласуются с их двухпалубным строением. Аналогично гомолептическим бис(тетрадиазепинопорфиразинатам) РЗЭ комплексы **14a,b** были выделены в восстановленной форме  $[({}^{tBuPh}DzPz)({}^{Bu}Pc)Ln^{III}]H$  (Рис. 13А, Таблица 6). Однако полученная восстановленная форма более склонна к окислению по сравнению с  $[({}^{tBuPh}DzPz)_2Ln^{III}]H$ , поэтому гораздо легче переходит в соответствующую нейтральную форму (Рис. 13В, Таблица 6). В связи с этим для стабилизации восстановленной формы в растворе использовалась добавка восстановителя ( $Et_3N$ ).

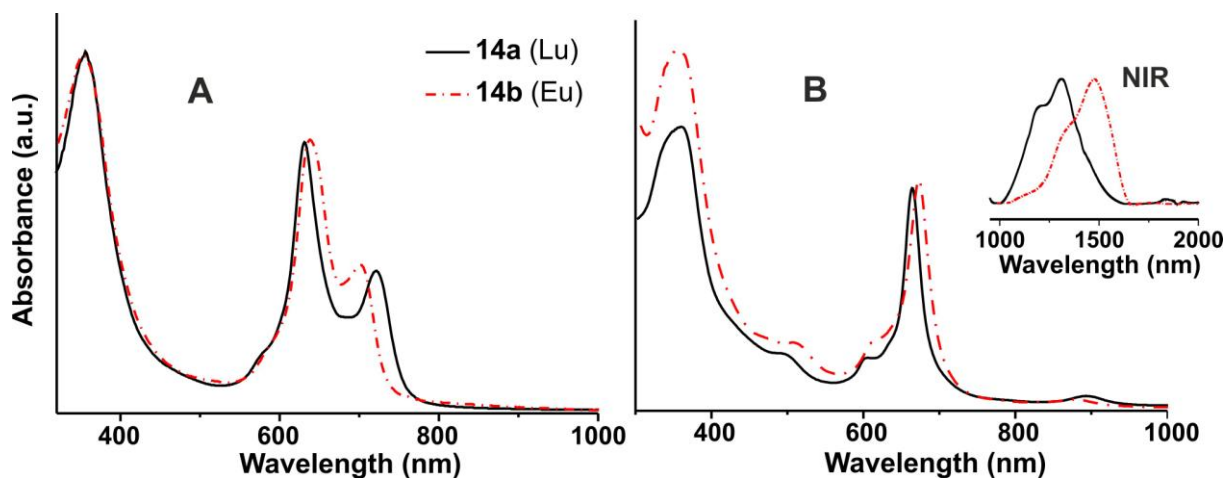
Нейтральные формы гетеролептических комплексов, обозначенные  $[({}^{tBuPh}DzPz)({}^{Bu}Pc)Ln^{III}]^0$ , в отличие от  $[({}^{tBuPh}DzPz)_2Ln^{III}]^0$  характеризуются наличием довольно четко выраженной полосы BV при 490–510 нм, что подтверждает их  $\pi$ -радикальную природу. Наблюдается

также характерное для радикальных форм поглощение в ближней ИК области (Рис. 13В, вставка NIR).

**Таблица 6.** Данные ЭСП в УФ, видимой и ближней ИК области для **14a,b** в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Соед.	$\lambda_{\max}$ , нм ( $I/I_{\max}$ )							
	Восстановленная форма [( <sup>t</sup> BuPhDzPz)( <sup>Bu</sup> Pc)Ln <sup>III</sup> ]H			Нейтральная форма [( <sup>t</sup> BuPhDzPz)( <sup>Bu</sup> Pc)Ln <sup>III</sup> ] <sup>0</sup>				
	V(Cope)	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	V(Cope)	BV	Q	RV	IV
<b>14a</b> (Lu)	356 (1.00)	631 (0.75)	721 (0.39)	360 (1.00)	491 (0.20)	608кс, 664 (0.78)	893 (0.05)	1206пл, 1311
<b>14b</b> (Eu)	354 (1.00)	638 (0.77)	701 (0.41)	357 (1.00)	510 (0.19)	618кс, 673 (0.64)	879 (0.03)	1328пл, 1478

\* «кс» – колебательный спутник, «пл» – плечо

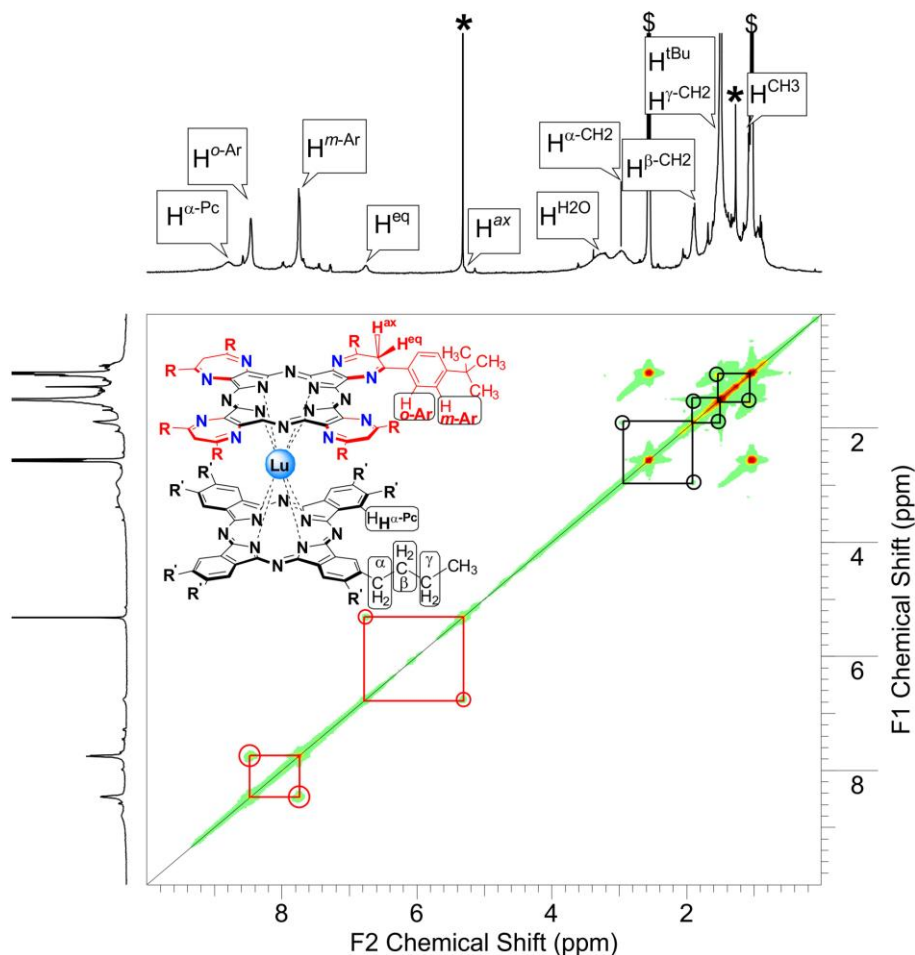


**Рис. 13.** ЭСП восстановленных (А) и нейтральных (В) форм (<sup>t</sup>BuPhDzPz)(<sup>Bu</sup>Pc)Ln<sup>III</sup> в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

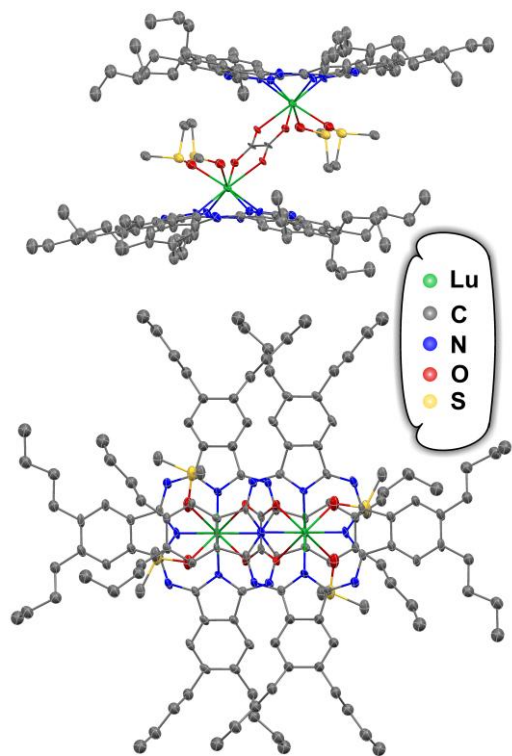
Как и в случае соответствующих гомолептических комплексов, в ЭСП **14a,b** прослеживаются закономерности, определяемые величиной ионного радиуса РЗЭ (Рис. 13, Таблица 6). В целом, по характеру спектральных свойств полученные гетеролептические комплексы занимают промежуточное положение относительно соответствующих гомолептических производных.

ЭСП полученных трехпалубных гетеролептических комплексов (<sup>t</sup>BuPhDzPz)<sub>2</sub>(<sup>Bu</sup>Pc)Lu<sub>2</sub> (**16**) и (<sup>t</sup>BuPhDzPz)(<sup>Bu</sup>Pc)<sub>2</sub>Lu<sub>2</sub> (**17**) по форме соответствуют ЭСП классических трифталоцианинатов РЗЭ, однако характеризуются значительным уширением. При этом обнаружено, что характер ЭСП комплекса **17** зависит от природы растворителя.

В ЯМР спектрах гетеролептических комплексов **14** наблюдаются сигналы протонов как фталоцианинового, так и тетрадиазепинопорфиразинового макроциклов. Для стабилизации восстановленной формы и получения <sup>1</sup>H ЯМР спектра приемлемого качества в раствор комплекса в CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в качестве восстанавливающего агента добавляли Et<sub>3</sub>N. Отнесение сигналов протонов с привлечением двумерной корреляционной методики <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY на примере **14a** приведено на Рис.14. В сравнении с гомолептическим комплексом (<sup>t</sup>BuPhDzPz)<sub>2</sub>Lu сигнал протонов *трет*-бутильной группы Н<sup>tBu</sup> остался при 1.5 м.д., в то время как сигналы ароматических и диастереотопных протонов претерпели заметный сдвиг в слабое поле. Как и в случае гомолептических бис(тетрадиазепинопорфиразинов) РЗЭ, наличие значительного слабopольного сдвига сигнала Н<sup>ax</sup> протона предполагает присутствие в **14a** межлигандного водородного связывания, что объясняет относительно мягкие условия синтеза гетеролептических комплексов, аналогичные условиям получения (<sup>t</sup>BuPhDzPz)<sub>2</sub>Ln. В свою очередь, наблюдаемый слабopольный сдвиг сигналов ароматических протонов связан с



**Рис. 14.**  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY спектр гетеролептического комплекса **14a** в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  с добавкой 0.5%  $\text{Et}_3\text{N}$ . «\$» – сигналы  $\text{Et}_3\text{N}$ ; «\*» – сигналы  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и воды в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .



**Рис. 15.** Кристаллическая структура координационного димера **18**.

отсутствием во фталоцианиновой палубе комплементарных арильных заместителей, способных экранировать ароматические протоны диазепиновой палубы, как это происходит в случае гомолептических комплексов  $(^t\text{BuPh})_2\text{DzPz}_2\text{Lu}$ .

Полученные данные ЯМР наряду с ЭСП демонстрируют, что физико-химические свойства гетеролептических сэндвичевых комплексов РЗЭ имеют усредненный характер относительно соответствующих гомолептических аналогов, испытывая влияние как фталоцианиновой, так и диазепинопорфиразиновой составляющей. Таким образом, показано, что варьирование макроциклов, входящих в состав сэндвичевого комплекса, а также центрального иона

РЗЭ позволяет управлять свойствами получаемых гетеролептических комплексов и, следовательно, создавать материалы с заданными характеристиками.

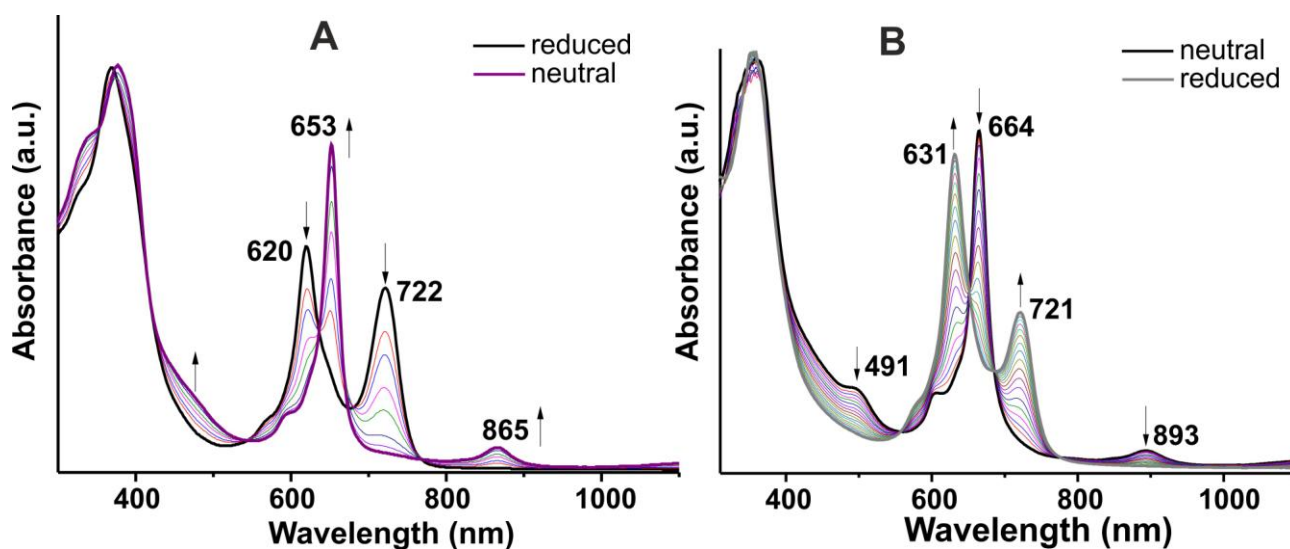
Попытка вырастить пригодный для РСА монокристалл **14a** путем нагревания комплекса в растворе ДМСО, с последующим медленным охлаждением, привела к неожиданным результатам. РСА показал, что нагревание **14a** в ДМСО на воздухе приводит к его частичной диссоциации с образованием координационного димера октабутилзамещенного монофталоцианината лютеция **18**, в котором сшивка макроциклов осуществляется через оксалат-дианион посредством координационных связей (Рис. 15). При этом координационная сфера лютеция в полученном димере сохраняет симметрию квадратной антипризмы, а ее насыщение происходит за счет молекул ДМСО. Координационную сферу формируют три типа связей: 1) пиррольный атом азота – лютеций (2.361 Å); 2) атом кислорода оксалата – лютеций (2.345 Å); 3) атом кислорода ДМСО – лютеций (2.302 Å). Ион лютеция выходит из

плоскости макроцикла на 1.296 Å. Макроциклы в димере **18** располагаются параллельно и соосно, со сдвигом друг относительно друга на 3.950 Å. Расстояние между плоскостями макроциклов составляет 6.99 Å, что свидетельствует о том, что ароматические системы макроциклов изолированы и не взаимодействуют друг с другом. Это первый структурно охарактеризованный фталоцианиновый димер такого типа. Механизм его образования представляет несомненный интерес и требует дальнейших исследований.

### Перспективы практического применения полученных сэндвичевых комплексов

Введение 1,4-дiazепиновых гетероциклов в состав порфиразинового макроцикла приводит к появлению дополнительных внутри- и межмолекулярных взаимодействий (водородных связей) в сэндвичевых комплексах  $({}^t\text{Bu}^{\text{Ph}}\text{DzPz})_2\text{Ln}$ , обуславливающих их склонность к специфической агрегации, что позволяет предложить  $({}^t\text{Bu}^{\text{Ph}}\text{DzPz})_2\text{Ln}$  в качестве перспективных блоков для создания супрамолекулярных систем. Благодаря обнаруженной склонности  $({}^t\text{Bu}^{\text{Ph}}\text{DzPz})_2\text{Ln}$  к сохранению взаимной ориентации палуб с углом поворота  $45^\circ$  вне зависимости от природы РЗЭ, они также представляют собой перспективные материалы для исследования магнитных свойств. Кроме того, обнаруженный лантанид-индуцированный сдвиг протонов молекул воды, входящих в структуру сэндвичевого комплекса, а также стабильность к диссоциации комплексов начала ряда РЗЭ делает  $({}^t\text{Bu}^{\text{Ph}}\text{DzPz})_2\text{Ln}$  привлекательными соединениями для создания МРТ контрастов.

Исследование процессов химического окисления-восстановления на примере полученных лютециевых комплексов  $({}^t\text{Bu}^{\text{Ph}}\text{DzPz})_2\text{Lu}$  и  $({}^t\text{Bu}^{\text{Ph}}\text{DzPz})({}^{\text{Bu}}\text{Pc})\text{Lu}$  (Рис. 16) продемонстрировало возможность протекания обратимых редокс-процессов с ярко выраженными спектральными изменениями, что, наряду с более высокой стабильностью к окислению по сравнению с фталоцианиновыми аналогами, предполагает потенциал использования данных соединений в качестве составляющих электрохромных устройств.



**Рис. 16.** Спектральные изменения при окислении  $({}^t\text{Bu}^{\text{Ph}}\text{DzPz})_2\text{Lu}$  парами  $\text{Br}_2$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (A) и при восстановлении  $({}^t\text{Bu}^{\text{Ph}}\text{DzPz})({}^{\text{Bu}}\text{Pc})\text{Lu}$  под действием  $\text{Et}_3\text{N}$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (B).

Выраженные спектральные изменения, сопровождающие редокс-процессы по металлу в случае  $({}^t\text{Bu}^{\text{Ph}}\text{DzPz})_2\text{Ce}$  (Рис. 7), нехарактерные для фталоцианиновых аналогов, делают данный комплекс перспективным объектом для практического применения, в частности, в качестве сенсора.

## ВЫВОДЫ

1. Разработан эффективный метод синтеза ранее неизвестных гомолептических комплексов РЗЭ сэндвичевого строения на основе тетрадиазепинопорфиразинов. Показано преимущество использования в качестве исходных соединений свободных лигандов. Установлено, что селективное образование комплексов  $({}^t\text{BuPhDzPz})_2\text{Ln}$  ( $\text{Ln} = \text{Lu}, \text{Er}, \text{Dy}, \text{Eu}, \text{Nd}, \text{Ce}, \text{La}$ ) в относительно мягких условиях по сравнению с фталоцианиновыми аналогами обусловлено склонностью тетрадиазепинопорфиразинов к межлигандным взаимодействиям посредством водородного связывания. Кроме того, полученные комплексы начала ряда РЗЭ проявили повышенную устойчивость к диссоциации в растворе в сравнении с соответствующими дифталоцианинатами РЗЭ.
2. Разработаны синтетические подходы к получению двухпалубных гетеролептических комплексов РЗЭ на основе тетрадиазепинопорфиразина и фталоцианина. Впервые получены и спектрально охарактеризованы гетеролептические трехпалубные комплексы лютеция.
3. Найдены оптимальные условия получения свободных тетрадиазепинопорфиразиновых лигандов: наиболее эффективным оказался метод демеаллирования соответствующих магниевых комплексов. Впервые синтезирован тетракис{5,7-бис[2'-(4-бромфенил)этилен]-6H-1,4-дiazepино}[2,3-*b,g,l,q*]порфиразинат магния, структура которого установлена методом РСА. Это первый пример РСА арилэтилензамещенного diazepинопорфиразина.
4. На основе совокупности полученных данных РСА и квантово-химических расчетов установлена природа межмолекулярных взаимодействий в 1,4-diazepинопорфиразинах. Обнаружено присутствие двух типов водородного связывания с участием непланарных diazepиновых фрагментов: межлигандного взаимодействия  $\text{C}-\text{H}^{\text{ax}}\cdots\text{N}^{\text{meso}}$  и взаимодействия лиганд-вода  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}^{\text{Dz}}$ . Именно формирование межлигандных водородных связей обуславливает высокую стабильность тетрадиазепинопорфиразиновых димеров, а также сэндвичевых комплексов РЗЭ начала ряда на их основе.
5. На примере 5,7-бис[2'-(4-бромфенил)этилен]-6H-1,4-diazepин-2,3-дикарбонитрила разработан эффективный метод синтеза арилэтилензамещенных 1,4-diazepин-2,3-дикарбонитрилов с электроакцепторными заместителями. Обнаружено, что 1,4-diazepин-2,3-дикарбонитрилы способны к циклотетрамеризации путем автокатализа.
6. С применением широкого набора современных физико-химических методов установлены закономерности «структура – свойство» в ряду полученных соединений: исследовано влияние аннелированных diazepиновых гетероциклов, а также величины ионного радиуса лантанида на спектральные, электрохимические и агрегационные свойства синтезированных бис(тетрадиазепинопорфиразинатов) РЗЭ.
7. Установлено, что комплекс церия  $[({}^t\text{BuPhDzPz})_2\text{Ce}^{\text{IV}}]^{0}$  в отличие от  $[({}^t\text{BuPhDzPz})_2\text{Ln}^{\text{III}}]\text{H}$  проявляет значительный сольватохромный эффект в растворе и имеет отличительные особенности в ЯМР спектрах, обусловленные более сильным искажением непланарных diazepиновых фрагментов вследствие присутствия иона РЗЭ в степени окисления +4.
8. Установлено, что сэндвичевые комплексы  $({}^t\text{BuPhDzPz})_2\text{Ln}$  проявляют склонность к специфической агрегации, характер которой определяется не только наличием/отсутствием растворителя, но и редокс-состоянием комплексов. Методом динамического светорассеяния показано, что гидродинамический радиус образующихся наноструктур в растворе нейтральных форм составляет в среднем 20 нм. Исследование



микроструктуры пленок методом сканирующей электронной микроскопии показало, что комплексы в восстановленной форме способны к формированию более сложных структур сферической формы, размер которых зависит от типа РЗЭ и увеличивается от 100 до 400 нм при переходе от Lu к La, соответственно.

9. Электрохимические исследования  $({}^t\text{Bu}^{\text{Ph}}\text{DzPz})_2\text{Ln}$  показали, что наблюдается значительный сдвиг (в среднем на 0.25 В) всех потенциалов восстановления в сторону положительных значений относительно соответствующих дифталоцианинатов РЗЭ, что свидетельствует об электроноакцепторной природе диазепиновых фрагментов и, соответственно, более высокой стабильности к окислению. В случае комплекса  $({}^t\text{Bu}^{\text{Ph}}\text{DzPz})_2\text{Ce}^{\text{IV}}$  наблюдается появление дополнительного редокс-перехода по металлу  $\text{Ce}^{\text{IV/III}}$ .
10. Методами ТГ и ДТГ продемонстрирована высокая термическая стабильность комплексов  $({}^t\text{Bu}^{\text{Ph}}\text{DzPz})_2\text{Ln}$  вплоть до 250 °С на воздухе и 300 °С в инертной атмосфере, что важно для их практического применения.
11. Показано, что нагревание  $({}^t\text{Bu}^{\text{Ph}}\text{DzPz})({}^{\text{Bu}}\text{Pc})\text{Lu}$  в ДМСО на воздухе приводит к его частичной диссоциации с образованием согласно РСА координационного димера монофталоцианината лутеция. Это первый пример структурно охарактеризованного фталоцианинового димера такого типа.
12. Продемонстрированы перспективы применения полученных сэндвичевых комплексов для создания современных функциональных материалов.

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

- 1 **Tarakanova, E.N.** Sandwich-type bis(tetradiazepinoporphyrazinato) rare earth complexes: crucial role of intramolecular hydrogen bonding / E.N. Tarakanova, S.A. Trashin, A.O. Simakov, T. Furuyama, A.V. Dzuban, L.N. Inasaridze, P.A. Tarakanov, P.A. Troshin, V.E. Pushkarev, N. Kobayashi, L.G. Tomilova // Dalton Trans. – 2016. – Vol. 45. – P. 12041–12052.
- 2 Tarakanov, P.A. 5,7-Bis(2'-arylethenyl)-6H-1,4-diazepine-2,3-dicarbonitriles: synthesis, and experimental and theoretical evaluation of the effects of substituents at 5,6,7-positions on the molecular configuration and spectral properties / P.A. Tarakanov, A.O. Simakov, A.V. Dzuban, V.I. Shestov, **E.N. Tarakanova**, V.E. Pushkarev, L.G. Tomilova // Org. Biomol. Chem. – 2016. – Vol. 14. – P. 1138–1146.
- 3 **Tarakanova, E.N.** Cerium bis(tetradiazepinoporphyrazinate): synthesis and peculiarities of spectral and electrochemical behavior / E.N. Tarakanova, O.A. Levitskiy, T.V. Magdesieva, P.A. Tarakanov, V.E. Pushkarev, L.G. Tomilova // New J. Chem. – 2015. – Vol. 39. – P. 5797–5804.
- 4 **Tarakanova, E.N.** Stable lanthanum(III) and neodymium(III) sandwich-type complexes based on porphyrazine with annulated diazepine rings / E.N. Tarakanova, S.A. Trashin, P.A. Tarakanov, V.E. Pushkarev, L.G. Tomilova // Dyes Pigm. – 2015. – Vol. 117. – P. 61–63.
- 5 **Tarakanova, E.N.** The first synthesis of sandwich-type complex based on tetradiazepinoporphyrazine ligand / E.N. Tarakanova, P.A. Tarakanov, V.E. Pushkarev, L.G. Tomilova // J. Porphyrins Phthalocyanines. – 2014. – Vol. 18. – P. 149–154.
- 6 **Tarakanova, E.** Tetradiazepinoporphyrazine-based sandwich-type rare earth complexes / E. Tarakanova, P. Tarakanov, V. Pushkarev, L. Tomilova // Book of Abstracts of the Ninth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-9). Nanjing, China, 2016. – P. 275.
- 7 **Тараканова, Е.Н.** Новые гомо- и гетеролептические сэндвичевые комплексы РЗЭ на основе тетрадиазепинопорфиразина / Е.Н. Тараканова, П.А. Тараканов, В.Е. Пушкарёв, Л.Г. Томилова // Сборник тезисов XII Международной конференции «Синтез и применение порфиринов и их аналогов» (ICPC-12) и X Школы молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений. Костромская область, Россия, 2016. – С. 73.
- 8 Тараканов, П.А. 5,7-Бис(2-арилвинил)-6H-1,4-диазепин-2,3-дикарбонитрилы: синтез, физико-химические свойства, квантово-химические расчеты / П.А. Тараканов, А.О. Симаков, А.В. Дзюбан, В.И. Шестов, **Е.Н. Тараканова**, В.Е. Пушкарёв, Л.Г. Томилова // Сборник тезисов Второго Междисциплинарного Симпозиума по Медицинской, Органической и Биологической Химии – МедОргБиоХим2015 (МОБИ-Хим2015). Крым, Россия, 2015. – С. 80.
- 9 **Тараканова, Е.Н.** Двухпалубные сэндвичевые комплексы тетрадиазепинопорфиразина с лантанидами: синтез, исследование строения и свойств / Е.Н. Тараканова, С.А. Трашин, П.А. Тараканов, В.Е. Пушкарёв, Л.Н. Инасаридзе, А.О. Симаков, Л.Г. Томилова // Сборник тезисов Второго Междисциплинарного Симпозиума по Медицинской, Органической и Биологической Химии – МедОргБиоХим2015 (МОБИ-Хим2015). Крым, Россия, 2015. – С. 89.
- 10 **Тараканова, Е.Н.** Синтез двухпалубного сэндвичевого комплекса церия на основе тетрадиазепинопорфиразинового лиганда / Е.Н. Тараканова, П.А. Тараканов, В.Е. Пушкарёв, Л.Г. Томилова // Сборник тезисов Всероссийской Молодёжной научной школы-конференции "Актуальные проблемы органической химии". Шерегеш, Россия, 2015. – С. 177.
- 11 **Tarakanova, E.** Synthesis of sandwich-type complexes with rare earth elements based on tetradiazepinoporphyrazine ligand / E. Tarakanova, P. Tarakanov, V. Pushkarev, L. Tomilova // Book of Abstracts of the Eighth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-8). Istanbul, Turkey, 2014. – P. 723.
- 12 **Тараканова, Е.Н.** Синтез и свойства бис{тетракис(5,7-ди(4-*трет*-бутилфенил)-6H-1,4-диазепино)[2,3-*b,g,l,q*]порфиразината} лантана / Е.Н. Тараканова, П.А. Тараканов, В.Е. Пушкарёв, Л.Г. Томилова // Сборник тезисов XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Казань, Россия, 2014. – С. 440.