СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 547.979.733

СТУПЕНЧАТЫЙ МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ РЕНИЙ(V)ПОРФИРИНА С ПИРИДИНОМ И ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОГО КОМПЛЕКСА

© 2019 г. Н. Г. Бичан^{*a*}, Е. Н. Овченкова^{*a*}, Т. Н. Ломова^{*a*,*}

^аИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия * e-mail: tnl@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 19.07.2018 г.

Методами химической термодинамики и УФ-, видимой, ИК-, ¹Н ЯМР- и масс-спектрометрии изучена сложная реакция (5,15-*бис*(4'-метоксифенил)-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтилпорфинато)(оксо)(хлоро)рения(V) (О=Re(Cl)Р) с пиридином (Ру) и химическое строение продукта. Установлена природа, стехиометрия и определены количественные параметры двухсторонних ступенчатых реакций в ходе сложной реакции. На первой стадии имеет место обратимое замещение иона Cl⁻ молекулой пиридина с константой K_1 , равной (4.7 ± 1.1) × 10² л/моль с образованием катионного комплексного соединения [O=Re(Py)P]⁺Cl⁻, на второй – обратимое присоединение двух молекул пиридина ([O=Re(Py)₃P]⁺Cl⁻) с константой $K_2 = (0.10 \pm 0.03) \, \pi^2$ /моль². Изученная реакция является модельной по отношению к процессам в самособирающихся системах на основе металлопорфиринов и пиридильных производных наноформ углерода для формирования активных слоев с фотоиндуцированным разделением зарядов в гибридных солнечных элементах.

Ключевые слова: замещенный рений(V)порфирин, пиридин, донорно-акцепторная система, термодинамика образования, химическое строение, спектральные свойства **DOI:** 10.1134/S004445371904006X

Металлоорганические соединения со связями М-О и М-N привлекают широкое внимание как активные промежуточные соединения в биологически важных реакциях [1, 2] и успешно используются в качестве эффективных катализаторов во многих промышленных процессах [3, 4]. Высокое окислительное состояние металла в катализаторе позволяет проводить реакцию в условиях "открытых колб", без необходимости строгого исключения воздуха и влаги [5]. Богатая координационная химия рения используется в дизайне радиофармацевтических препаратов [6-8], поскольку его изотопы ¹⁸⁶Re и ¹⁸⁸Re испускают излучение. Рений также широко используется в качестве нерадиоактивной модели технеция, которая находит применение в ядерной медицине [9].

В литературе описывается синтез, свойства и применение соединений рения с карбенами [10], гетероциклическими молекулами [5, 11, 12], каликсаренами [6], порфиринами [10, 13–15]. Разнообразные возможности модификации соединений рения делают их перспективными платформами для формирования на их основе супрамолекулярных [16, 17], µ-оксодимерных систем и комплексов с координированным по пероксо-типу молекулярным кислородом [15, 16, 18]. Возможность вариации аксиальных групп в экваториальных макроциклических комплексах рения делает их перспективными в сенсорике [19], катализе [13] и фотодинамической терапии, где соединения рения уже были испытаны и зарекомендовали себя [20, 21]. Замешение и присоединение различных групп по аксиальной оси высокозарядных оксопорфириновых комплексов рения существенно влияет на их основные спектральные характеристики, устойчивость по связям Re–N [22], способность образовывать π -катион радикальные формы, взаимодействовать с молекулярным кислородом [10, 15]. Дальнейшее развитие указанных областей химии рения требует изучения физической химии его соединений, в частности реакционной способности к субстратам различной природы, и механизмов сложных реакций с их участием.

Настоящая работа посвящена исследованию реакций (5,15-*бис*(4'-метоксифенил)-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтилпорфинато)(ок-со)(хлоро)рения(V) (O=Re(Cl)P)



с пиридином (Ру). Реакция металлопорфирина (МР) с Ру рассматривается как простая модель самосборки в донорно-акцепторных системах на основе металлопорфиринов и пиридильных производных таких наноформ углерода, как фуллерены [23, 24]. Порфирин-фуллереновые супрамолекулы, как уже подтверждено экспериментальными исследованиями по гашению флуоресценции и расчетами [25], проявляют свойство фотоиндуцированного переноса электрона (РЕТ, photoinduced electron transfer) и могут "работать" в качестве активных слоев гибридных солнечных элементов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

(5.15-бис(4'-Метоксифенил)-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтилпорфинато)(оксо)(хлоро)рений(V), О=Re(Cl)Р был получен из (5,15бис(4'-метоксифенил)-3,7,13,17-тетраметил-2,8, 12.18-тетраэтилпорфинато)(оксо)(фенокси) рения(V) (O=Re(PhO)P), предварительно синтезированного реакцией H₂ReCl₆ с соответствующим порфирином согласно методике [26], пропусканием через его раствор в CH₂Cl₂ газообразного HCl в течение 10 мин. За это время цвет раствора менялся с зелено-желтого на винно-красный. Порфирин синтезирован [27] и любезно предоставлен для исследований профессором А.С. Семейкиным. Выход (O=Re(Cl)P) близок к 100%. Электронный спектр поглощения (ЭСП) (CH_2Cl_2), λ_{макс}, нм (lg ε): 687 (3.15), 633 (3.48), 526 (3.95), 355 (4.52). ¹Н ЯМР спектр (CDCl₃), м. д., *J*, Гц: 10.81 (c, 2H, CH_{мезо}), 8.16 (д, 2H, H_o , J = 8.3); 8.08 (д, 2H, $H_o, J = 8.3$; 7.73 (KB, 1H, $H_M, J = 8.3$); 7.55 (KB, 1H, H_{M} , J = 7.3; 7.39 (M, 2H, H_{M}); 4.18 (M, 8H, $-CH_{2}$ -); 2.76 (r, 12H, CH_{3Et} , J = 7.3); 2.20 (c, 6H, p-OCH₃); 1.96 (T, 12H, CH₃, Me, J = 7.6). Macc-спектр (MALDI TOF): *m/z* 891.35 [M-Cl]⁺. Вычислено для C₄₆H₄₈ReN₄O₃ 891.12.

Синтез и свойства 1'-N-метил-2'-(пиридин-4ил)пирролидино[3',4':1,2][60]фуллерена описаны ранее [25].

Ру ("ч. д. а") высушивали в течение двух суток над гранулами КОН, затем перегоняли ($t_{\text{кип}} = 115.3^{\circ}$ С). Толуол осушали гидроксидом калия и перед использованием перегоняли ($t_{\text{кип}} =$

110.6°С). Содержание воды определяли титрованием по Фишеру, оно не превышало 0.01%.

Реакцию O=Re(Cl)P с Ру исследовали в дихлорметане спектрофотометрическим методом молярных отношений при 298 К. Готовили серию растворов в CH₂Cl₂ с постоянной концентрацией O=Re(Cl)P (2.03×10^{-5} моль/л) и различными концентрациями пиридина (8.23×10^{-5} — 11.17 моль/л). Константы равновесия реакций с Ру (K) определяли по уравнению для трехкомпонентной равновесной системы методом наименьших квадратов (HK) с использованием программы Microsoft Excel

$$K = \frac{(A_{\rm i} - A_0) / (A_{\infty} - A_0)}{1 - (A_{\rm i} - A_0) / (A_{\infty} - A_0)} \times \frac{1}{\left(C_{\rm Py} - C_{\rm O=Re(Cl)P}^0 \frac{A_{\rm i} - A_0}{A_{\infty} - A_0}\right)^n},$$
(1)

где $C_{\rm Py}$, $C_{\rm O=Re(Cl)P}^{0}$ – начальная концентрация Ру и O=Re(Cl)P в дихлорметане соответственно; A_0, A_i , A_{∞} – оптические плотности на рабочей длине волны для рений(V)порфирина, равновесной смеси при определенной концентрации Ру и продукта реакции. Относительная ошибка в определении *K* не превышала 30%. Стехиометрический коэффициент при Ру (*n* в уравнении (1)) определяли как тангенс угла наклона прямой lg(I_i) = $f(\lg C_{\rm Py})$, где I_i – "индикаторное" отношение ($A_i - A_0$)/($A_{\infty} - A_i$).

ЭСП, ИК-, флуоресцентные, ¹Н ЯМР- и массспектры зарегистрированы, соответственно, на спектрофотометре Agilent 8453, спектрометрах VERTEX 80v, "Avantes" AvaSpec-2048, AVANCE-500 (Bruker, Германия) и Shimadzu Confidence.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для изучения реакций O=Re(Cl)P с Ру в качестве растворителя был выбран дихлорметан, так как он обладает хорошей растворяющей способностью и химической инертностью по отношению к данному комплексу. Выбор спектрофотометрии в качестве метода исследования обусловлен тем, что электронные спектры поглощения



Рис. 1. Изменение ЭСП О=Re(Cl)P ($C_{O=Re(Cl)P} 2.03 \times 10^{-5}$ моль/л) с добавками пиридина $8.23 \times 10^{-5} - 2.23 \times 10^{-2}$ моль/л (а) и $2.23 \times 10^{-2} - 11.17$ моль/л (б). На выносках – соответствующие кривые спектрофотометрического титрования, полученные на рабочих длинах волн 526 (а) и 463 (б) нм.

порфириновых комплексов рения(V) очень точно отражают окислительное состояние Re и чувствительны к смене аксиальных групп. Так, в работах [14, 26] для порфиринов рения(V) состава O=Re(X)P было проведено сравнение электронных спектров поглощения при смене ковалентно присоединенных X-лигандов и установлено разные соотношение интенсивностей полос в области 350-460 нм и положение полосы переноса заряда в области 440-550 нм.

На рис. 1 представлены ЭСП О=Re(Cl)Р в смесях дихлорметан-Ру в зависимости от концентрации Ру при 298 К и соответствующие кривые титрования. Использовался широкий диапазон концентраций Ру (8.23×10^{-5} -11.17 моль/л). Отчетливо выделяются два семейства спектральных кривых, в которых сохраняются изобестические точки (рис. 1). Первая серия полос наблюдается при $C_{\rm Pv} = 8.23 \times 10^{-5} - 2.23 \times 10^{-2}$ моль/л. Здесь происходят небольшие изменения спектра – уменьшается оптическая плотность полосы переноса заряда при 526 нм и появляется новое поглощение в области 480 нм, несколько понижается интенсивность полосы Соре при 355 нм. Вторая серия полос при $C_{Pv} = 2.23 \times 10^{-2} - 11.17$ моль/л характеризуется существенными изменениями ЭСП. Поглощение в области 480 нм растет более интенсивно с гипсохромным смещением максимума до 463 нм, в области 405 нм появляется новое поглощение, а интенсивность полосы Соре снижается с 0.7 до 0.45 единиц оптической плотности.

Наличие изобестических точек в обеих сериях кривых и результат спектрофотометрического титрования в пределах каждой из серий вместе с изучением тенденций изменения ЭСП при разбавлении растворов по пиридину показывают, что реакция О=Re(Cl)P с Ру в дихлорметане протекает в две обратимые стадии.

Анализ зависимостей lg I–lg C_{Py} (рис. 2) позволяет определить число молекул Ру, участвующих в равновесии. Для первой стадии (концентрации Ру 8.23 × 10⁻⁵–2.23 × 10⁻² моль/л), равновесие в которой устанавливается сразу после смешивания растворов O=Re(Cl)P и Ру, определено стехиометрическое соотношение O=Re(Cl)P : Ру 1 : 1 и константа равновесия K_1 , равная (4.7 ± 1.1) × 10² л/моль, что позволяет записать левую часть равновесия (2). Правая часть записывается с учетом изучения изменений ЭСП в ходе титрования и данных работ [14, 28, 29] по влиянию замещения/присоединения аксиальных лигандов в оксопорфириновых комплексах O=M^V(X)P, где М – W, Mo, Re.

$$O = \operatorname{Re}(\operatorname{Cl})P + \operatorname{Py} \xleftarrow{K_{1}} O = \operatorname{Re}(\operatorname{Cl})(\operatorname{Py})P.$$
(2)



Рис. 2. Зависимости lg *I* от lg $C_{\rm Py}$ для реакции O=Re(Cl)P с добавками пиридина 8.23 × 10⁻⁵ – 2.23 × × 10⁻² моль/л (R^2 = 0.97, tg α = 0.91) (*I*) и 2.23 × 10⁻² – 11.17 моль/л (R^2 = 0.98, tg α = 2.09) (*2*) при 298 K.

561

	V, см ⁻¹			
	D	$[O=Re(Py)_3P]^+$	Отнесение	
O = Re(CI)P	Ру	· Cl [_]	1101100	
3065			v(C-H) _{Ph}	
3030		3031		
	2956	2963	ν (C–H) _{Pv}	
	2910	2930		
2873		2871	ν(C–H) алкиль-	
2856		2854	ных групп	
	1633	1637	колебания	
	1581		кольца Ру	
1608		1609	ν (C=C)	
1570		1571		
1512		1512		
	1482	1487	$\nu(C-N)_{Py}$	
1460		1455	ν (C=N)	
1441		1441	$\delta(C-H)$	
	1438	1398	$\nu(C-N)_{Pv}$	
1379		1378	v(C-N)	
1290		1288	δ(С-Н) метино-	
1249		1245	вых групп	
	1217	1174	ν (C–H) _{Pv}	
	1147			
1104		1104	δ(C-H)	
1058				
	1069		$\delta(C-H)_{Pv}$	
	1031		5	
	991			
1026			ν(C _β -C) алкиль-	
982		981	ных групп	
963		962	v(Re=O)	
826			γ (C-H)	
846				
790		790		
749		750		
723		720		
	748	(00)	$\delta(C-H)_{Py}$	
	704	698		
	603	<i></i>		
		542	$v(\text{Re}-N_{\text{Py}})$	
464		471	v(Re-N)	
379			v(Re–Cl)	

Таблица 1. ИК-спектры в КВг

Вторая стадия (концентрации Ру 2.23×10^{-2} – 11.17 моль/л) характеризуется временем достижения равновесия 10–15 мин, значительно с меньшей константой K_2 , равной (0.10 ± 0.03) л²/моль² и стехиометрическим соотношением O=Re(Cl)P : Ру 1 : 2 (рис. 16)

$$O=Re(Cl)(Py)P + 2Py \xleftarrow{k_2} [O=Re(Py)_3P]^+ Cl^-. (3)$$

Структура продукта реакции (3) подтверждена данными ИК- и ¹Н ЯМР-спектроскопии, излагаемыми ниже.

Известно, что аксиальное связывание оказывает существенное влияние на колебательные частоты металлопорфириновых молекул [23]. В нашем случае, при присоединении трех молекул Ру к O=Re(Cl)P наибольшие изменения, а именно низкочастотный сдвиг на 2–5 см⁻¹, претерпевают скелетные колебания макроцикла (ν (C=N), δ (C–H) метиновых групп), что разумно связать с изменением положения атома металла в плоскости макроцикла [23]. Также на этот факт указывает высокочастотный сдвиг ν (Re–N) на 5 см⁻¹. Колебания же периферийных заместителей макроцикла (фенильные и алкильные группы) остаются практически неизменными (табл. 1).

В ИК-спектре продукта реакции (3) $[O=Re(Py)_3P]^+Cl^-$ наблюдаются новые сигналы координированного Ру при 2963, 2930, 1637, 1487, 1398, 1174 и 698 см⁻¹, отсутствующие в спектре исходного комплекса, и претерпевающие сдвиг на 4–40 см⁻¹ по сравнению с колебаниями чистого Ру (табл. 1). Новый сигнал при 542 см⁻¹ предположительно соответствует связи Re–N_{Py} [30]. Наличие в ИК-спектре продукта сигнала при 962 см⁻¹, соответствующего v(Re=O), подтверждает химическую природу [O=Re(Py)_3P]⁺Cl⁻.

O=Re(Cl)P имеет ¹Н ЯМР-спектр, характерный для диамагнитных МР, с четко разделенными сигналами (Экспериментальная часть) и хорошо согласуется с литературными данными [26]. Введение Ру (в концентрации, приводящей к об- $[O=Re(Py)_{3}P]^{+}Cl^{-})$ разованию в раствор O=Re(Cl)P в CDCl₃ сопровождается появлением трех новых сигналов протонов пиридинового кольца при 8.58, 7.62 и 7.24 м.д., которые претерпевают небольшой сильнопольный сдвиг (0.04-0.06 м.д.) по сравнению с сигналами некоординированного пиридина [31]. Аксиальное присоединение Ру приводит к смещению (по сравнению со спектром O = Re(Cl)P в CDCl₃) в сильное поле сигналов мезо-протонов макроцикла (на 0.06 м.д.) и сигналов орто-протонов фенильных заместителей (≈ на 0.1 м.д.), тогда как протоны –ОСН₃ группы смещаются в слабое поле (≈ на 0.1 м.д.). Такие сдвиги сигналов протонов макроцикла в составе порфирин-пиридиновой супрамолекулы $[O=Re(Pv)_{3}P]^{+}Cl^{-}$ можно объяснить уменьшением эффекта кольцевого тока порфиринового макроцикла за счет появления дополнительного положительного заряда на атоме Re при присоединении молекул Ру.

	÷ •	
Уравнение реакции	K_n , л/моль	Источник
$O = Re(Cl)P + Py \xleftarrow{K_1} O = Re(Cl)(Py)P$	$(4.7 \pm 1.1) \times 10^2$	
$O = Re(Cl)(Py)P + 2Py \xleftarrow{K_2} [O = Re(Py)_3P]^+Cl^-$	(0.10 ± 0.03) л ² /моль ²	
$O=W(OH)TPP + Py \xleftarrow{K_{\perp}} O=W(OH)(Py)TPP$	$(1.33 \pm 0.22) \times 10^4$	[25]
$O=W(OH)(Py)TPP + Py \xleftarrow{K_2} [O=W(Py)_2TPP]^+OH^-$	$(8.42 \pm 1.58) \times 10^3$	
$[O=W(Py)_2TPP]^+OH^- + Py + H_2O \xleftarrow{K_3} [(OH)W(Py)_3TPP]^{2+} 2OH^-$	89 ± 13	
$O=Mo(OH)TPP + Py \xleftarrow{K_1} [O=Mo(Py)TPP]^+OH^-$	$(9.1 \pm 1.2) \times 10^3$	[26]
$[O=Mo(Py)TPP]^+OH^- + Py + H_2O \xleftarrow{K_2} [(OH)Mo(Py)_2TPP]^+ 2OH^-$	39.3 ± 5.2	
$[(OH)Mo(Py)_{2}TPP]^{+} 2OH^{-} + Py \xleftarrow{K_{3}} [Mo(Py)_{3}TPP]^{3+} 3OH^{-}$	1.0 ± 0.1	

Таолица 2. Количественные параметры реакции металлопорфиринов с пиридином в толуо	Таблица 2.	Количественные па	раметры реакций	металлопорфи	ринов с пи	рилином в то.	пуоле
--	------------	-------------------	-----------------	--------------	------------	---------------	-------

Обозначения: К_n – ступенчатая константа равновесия.

Сравнение констант равновесия K_1 и K_2 показывает, что присутствие в первой координационной сфере O=Re(Cl)(Py)P одной молекулы Ру препятствует дальнейшему связыванию Ру на второй стадии процесса. Вытеснение Cl⁻ из координационной сферы комплекса O=Re(Cl)(Py)P и присоединение еще двух молекул Ру протекает во времени.

Таким образом, в ходе реакции O=Re(Cl)P с Ру из раствора могут быть выделены два пиридин-содержащих соединения рений(V)порфирина – O=Re(Cl)(Py)P и [O=Re(Py)_3P]⁺Cl⁻, электронные спектры поглощения для которых различаются положением и соотношением интенсивности полос. ЭСП O=Re(Cl)(Py)P в CH₂Cl₂ ($\lambda_{\text{макс.}}$, нм) – 353 (I), 484 (плечо), 518 (II) (II > I), [O=Re(Py)_3P]⁺Cl⁻ – 409 (I), 461 (II), 545 (III) (II > I > III).

Сравнение свойств полученной донорно-акцепторной системы с ранее изученными аналогами на основе оксопорфириновых комплексов с отличающимися набором заместителей и центральным атомом металла (табл. 2) позволило сделать вывод об относительной устойчивости полученных порфирин-пиридиновых комплексов. Как видно из табл. 2, реакция оксо-координированных MP (M = Re, W, Mo) с Ру представляет собой сложный процесс и заканчивается во всех случаях образованием донорно-акцепторных комплексов стехиометрического состава 1:3. Реакция О=Re(Cl)Р характеризуется более низкими значениями констант равновесия по сравнению с аналогичными реакциями О=W(OH) ТРР и О=Mo(OH) ТРР. Последовательность изменения величин К повторяет ряд изменения ковалентного радиуса W (162 пм), Мо (154 пм) и Re (151 пм) [32]. Однако данная корреляция, возможно, случайная, так как резко изменяется природа ступенчатых реакций МР с Ру. Если реакция О=Re(Cl)P с Ру не затрагивает имеющуюся в составе молекулы оксо-группу, то в случае комплексов Мо и W последняя становится реакционным центром на второй и третьей стадии, соответственно, реакции с Ру. Установленная зависимость между константами устойчивости порфирин-пиридиновых супрамолекул и природой металла порфириновой составляющей донорно-акцепторного комплекса может быть использована при разработке и синтезе донорноакцепторных систем с прогнозируемой устойчивостью, что является важным фактором при оптимизации химических структур соединений для создания на их основе гибридных материалов каталитических систем, сенсоров, фотоактивных компонентов для фотовольтаических устройств.

Образование устойчивого донорно-акцепторного соединения рений(V)порфирина с первой молекулой Ру позволяет предложить полученные данные для использования при создании донорно-акцепторных диад металлопорфиринов с пиридильными производными наноуглерода. В работе [16] количественно изучен процесс самоорганизации в системах 5-монофенил-2,3,7,8, 12,13,17,18-октаэтилпорфинато)(оксо)(феноксо) рений(V)-2'-(пиридин-4-ил)-5'-(пиридин-2-ил)-1'-(пиридин-3-илметил)-2',4'-дигидро-1'Н-пирроло[3',4':1,2][С₆₀-*I*_h] [5, 6]фуллерен – дихлорметан, заканчивающийся образованием катионного донорно-акцепторного 1:1 комплекса с лигандом PhO⁻ во внешней координационной сфере. Подобные порфирин-фуллереновые диады обладают свойством переноса электрона от донора (макроцикл) к акцептору (фуллереновый фрагмент) при фотовозбуждении (РЕТ). Для флуоресцирующих металлопорфиринов (комплексы марганца(III), молибдена(V) и др.) свойство РЕТ обнаруживается по тушению флуоресценции при образовании донорно-акцепторного комплекса [25, 33]. Предварительное тестирование комплекса



Рис. 3. Электронные спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) в дихлорметане при 298 К O=Re(Cl)P (*I*), его комплекса с PyC₆₀ (*2*) и PyC₆₀ (*3*). $C_{O=Re(Cl)P} = 2.13 \times 10^{-5}$ моль/л (*1*, *2*), $C_{PyC_{60}} = 8.32 \times 10^{-5}$ моль/л (*2*, *3*). λ_{exc} 525 (*1*, *2*) и 395 (*3*) нм.

рения O=Re(Cl)P на координирующую способность в отношении акцептора 1'-N-метил-2'-(пиридин-4-ил)пирролидино[3',4':1,2][60]фуллерена (PyC_{60})



с помощью электронной спектроскопии поглощения и флуоресценции показывает положительный результат - образование донорно-акцеторного порфирин-фуллерена в среде CH₂Cl₂. Несмотря на менее выраженные изменения в ЭСП О=Re(Cl)Р в присутствии избытка замещенного фуллерена по сравнению с пиридином, а именно незначительные рост интенсивности полосы при 355 нм и гипсохромное смешение полосы переноса заряда (до 524 нм, рис. 3а), образование донорно-акцепторного комплекса и перераспределение заряда в нем можно зафиксировать по значительному падению интенсивности флуоресценции свободного замещенного фуллерена по сравнению со связанным металлопорфирином (рис. 3б) фуллереном.

Дополнительный аргумент в пользу расширения возможностей дизайна фотоактивных супрамолекул с использованием рений(V)порфиринов дает ссылка на результаты по модификации титанового фотоанода пленками донорно-акцептроных комплексов на основе *d*-металлов, в том числе рения, которые показывают увеличение конверсии световой энергии [25, 34] в присутствии модификаторов.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований". Спектры флуоресценции сняты к.х.н. Губаревым Ю.А., которому авторы выражают благодарность. Синтез пирролидинил[60]фуллерена выполнен в рамках гранта РФФИ 16-03-00578.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Leeladee P., Jameson G.N.L., Siegler M.A., Kumar D. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 4668.
- 2. Leung S.K.-Y., Tsui W.-M., Huang J.-S., Che C.-M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 16629.
- Abbina S., Bian S., Oian C., Du G. // ACS Catal. 2013. V. 3. P. 678.
- Man W.-L., Lam W.W.Y., Yiu S.-M., Lau T.-C. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 15336.
- Gryca I., Machura B., Shul'pina L.S., Shul'pin G.B. // Inorg. Chim. Acta. 2017. V. 455. P. 683.
- 6. Van Bommel K.J.C., Verbom W., Hulst P., Kooijman H., et al. // Inorg. Chem. 2000. V. 39. P. 4099.
- 7. John E., Thakur M.L., De Fulvio J., McDevitt M.R., et al. // J. Nucl. Med. 1993. V. 34. P. 260.
- 8. *Jürgens S., Herrmann W.A., Kühn F.E.* // J. Organomet. Chem. 2014. V. 751. P. 83.
- 9. Van Bommel K.J.C., Verboom W., Kooijman H., Spek A.L. et al. // Inorg. Chem. 1998. V. 37. P. 4197.
- 10. *Бичан Н.Г., Тюляева Е.Ю., Ломова Т.Н. //* Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. С. 1530.
- 11. *Shi C., Jia G.* // Coord. Chem. Rev. 2013. V. 257. P. 666.
- 12. Bernardo J.R., Sousa S.C.A., Florindo P.R., Wolff M., et al. // Tetrahedron. 2013. V. 69. P. 9145.

- Toganoh M., Fujino K., Ikeda S., Furuta H. // Tetrahedron Lett. 2008. V. 49. P. 1488.
- 14. Bichan N.G., Tyulyaeva E.Yu., Khodov I.A., Lomova T.N. // J. Mol. Struct. 2014. V. 1061. P. 82.
- 15. Бичан Н.Г., Тюляева Е.Ю., Ломова Т.Н. // Журн. неорг. химии. 2014. Т. 59. С. 1692.
- 16. Бичан Н.Г., Тюляева Е.Ю., Ломова Т.Н., Семейкин А.С. // Журн. орган. химии. 2014. Т. 50. С. 1376.
- Santosh G., Ravikanth M. // Inorg. Chim. Acta. 2005. V. 358. P. 2671.
- 18. Lomova T.N., Mozhzhukhina E.G., Tyulyaeva E.Yu., Bichan N.G. // Mend. Commun. 2012. V. 22. P. 196.
- Ramdass A., Sathish V., Velayudham M., Thanasekaran P. et al. // Inorg. Chem. Com. 2013. V. 35. P. 186.
- Jurisson S.S., Lydon J.D. // Chem. Rev. 1999. V. 99. P. 2205.
- Jia Z., Deng H., Pu M., Luo Sh. // J. Nucl. Med. Mol. Imaging. 2008. V. 35. P. 734.
- 22. *Тюляева Е.Ю., Бичан Н.Г., Ломова Т.Н. //* Журн. неорган. химии. 2013. С. 1522.
- 23. Овченкова Е.Н., Клюева М.Е., Ломова Т.Н. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. С. 1490.

- 24. Ovchenkova E.N., Bichan N.G., Semeikin A.S., Lomova T.N. // Macroheterocycles. 2018. V. 11. № 1. P. 79.
- 25. Ovchenkova E.N., Bichan N.G., Kudryakova N.O. et al. // Dyes and Pigments. 2018. V. 153. P. 225.
- 26. *Тюляева Е.Ю., Бичан Н.Г., Ломова Т.Н., Семейкин А.С. //* Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. С. 1585.
- 27. Lubimova T.V., Syrbu S.A., Semeikin A.S. // Macroheterocycles. 2016. V. 9. P. 141.
- Типуеина М.Ю., Ломова Т.Н. // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. С. 1285.
- 29. Типугина М.Ю., Ломова Т.Н., Моторина Е.В. // Координац. химия. 2005. Т. 31. С. 380.
- Veryn M.G., Trujillo L.D.C., Piro O.E., Güida J.A. // J. Mol. Struct. 2014. V. 1076. P. 160.
- 31. Fulmer G.R., Miller A.J.M., Sherden N.H., Gottlieb H.E. et al. // Organometallics. 2010. V. 29. P. 2176.
- 32. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Revés M., et al. // Dalton Trans. 2008. V. 21. P. 2832.
- 33. *Motorina E.V., Lomova T.N., Klyuev M.V.* // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. P. 426.
- Bichan N.G., Ovchenkova E.N., Kudryakova N.O. et al. // Abstract X International Conference "Kinetics and Mechanism of crystallization" International Symposium "Smart Materials". Suzdal. 1–6 July. 2018. P. 422.