

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ СЭНДВИЧЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ХРОМОФОРЫ 5-(2-ХИНОЛИЛ)ТЕТРАБЕНЗОПОРФИРИНА И ФТАЛОЦИАНИНА

© 2020 г. А. И. Коптяев, М. И. Базанов, Н. Е. Галанин*

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
153000, Россия, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7
*e-mail: nik-galanin@yandex.ru

Поступила в редакцию 12 января 2020 г.
После доработки 24 марта 2020 г.
Принята к публикации 24 марта 2020 г.

Взаимодействием фталимида с ацетатом цинка получен ранее неизвестный трехзвенный продукт конденсации – 3-[(*E,Z*)-{(*E,Z*)-3-[(1-гидрокси-1-метил-1*H*-изоиндол-3-ил)метил]изоиндолин-1-илиден}-метил]-1*H*-изоиндол-1-он. Нагреванием его с 2-метилхинолином и оксидом цинка с последующей обработкой серной кислотой осуществлен синтез 5-(2-хинолил)тетрабензопорфирина, на основе которого получены гетеролигандные сэндвичевые комплексы лантана, неодима, гадолиния, эрбия и лютеция, содержащие также фрагмент фталоцианина. Спектральные свойства и термоустойчивость сэндвичевых комплексов линейно зависят от ионных радиусов металлов. Комплексы более склонны к окислению, чем дифталоцианинаты лантанидов.

Ключевые слова: фталимид, тетрабензопорфирин, фталоцианин, лантаниды, комплексы, синтез, свойства.

DOI: 10.31857/S0514749220050109

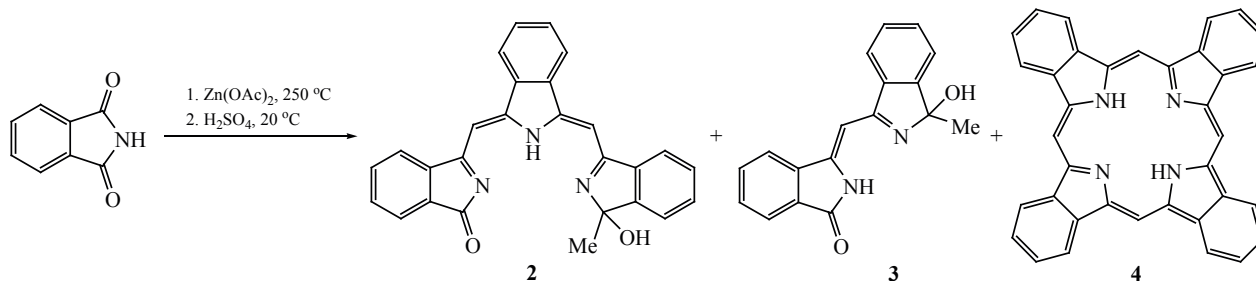
Сэндвичевые комплексы редкоземельных элементов с тетрапиррольными лигандами являются уникальными по своему строению соединениями, представляющими как теоретический, так и практический интерес. Они могут быть использованы в качестве материалов для сенсорики [1, 2], оптических лимитеров [3], электрохромных материалов [4], красителей для пассивной синхронизации мод лазеров [5] и в других областях.

Ранее нами сообщалось о синтезе и свойствах сэндвичевых комплексов лантанидов, содержащих хромофоры фталоцианина и различных *мезо*-замещенных тетрабензопорфиринов [6–8]. Настоящая работа является продолжением исследований и касается синтеза и зависимости спектральных и

электрохимических свойств, а также термической устойчивости новых сэндвичевых комплексов лантанидов (La, Nd, Gd, Er, Lu), содержащих фрагменты 5-(2-хинолил)тетрабензопорфирина (**1**) и фталоцианина, от ионных радиусов металлов.

Для синтеза порфирина **1** в качестве исходного соединения использован ранее неизвестный трехзвенный продукт конденсации фталимида с ацетатом цинка – 3-[(*E,Z*)-{(*E,Z*)-3-[(1-гидрокси-1-метил-1*H*-изоиндол-3-ил)метил]изоиндолин-1-илиден}метил]-1*H*-изоиндол-1-он (**2**), полученный нагреванием фталимида с ацетатом цинка при 250°C в течение 1 ч с последующей обработкой реакционной массы серной кислотой (схема 1).

Схема 1.



Соединение **2** было выделено из смеси продуктов конденсации колоночной хроматографией, его выход составил 20%. Кроме него, из реакционной массы выделены известные [9] (*E,Z*)-3-[(1-гидрокси-1-метил-1*H*-изоиндол-3-ил)метил]-изоиндолин-1-он (**3**) и тетрабензопорфирин (**4**) с выходами, соответственно, 15 и 3%.

Соединение **2** представляет собой вещество красного цвета, растворимое в полярных органических растворителях. Его состав и строение подтверждено элементным анализом, данными масс-спектрометрии LDI-TOF, ЯМР ^1H и электронной спектроскопии.

В масс-спектре соединения **2**, измеренном в режиме регистрации отрицательных ионов, присутствует интенсивный сигнал иона $[M - \text{H}]^-$ при 416.33 Да, изотопное распределение которого близко к теоретическому. В спектре ЯМР ^1H соединения **2**, измеренном в CDCl_3 , присутствуют 2 синглета при 9.73 и 9.53 м.д., соответствующие резонансу протона иминогруппы; группа мультиплетов в области 8.01–7.48 м.д., соответствующая резонансу 12 протонов бензольных колец; мультиплеты при

7.22–7.16 м.д. и 7.12–6.98 м.д. характеризуют резонанс 2 протонов в *мезо*-положениях; синглет при 1.68 м.д. соответствует резонансу протона гидроксигруппы, а синглет при 1.27 м.д. – резонансу 3 протонов метильного заместителя. Расщепление сигнала протона иминогруппы и сложный характер резонанса протонов бензольных колец может свидетельствовать о существовании соединения **2** в растворе в нескольких таутомерных формах (*Z,Z*-, *E,Z*- и *E,E*-таутомеры). Электронный спектр поглощения соединения **2** (рис. 1, кривая 1) содержит 4 основных полосы поглощения при 534, 500, 469 и 354 нм. Относительно узкие и интенсивные полосы в видимой области обуславливают его ярко-красную окраску в растворе.

Спектр флуоресценции соединения **2** в бензоле (рис. 1, кривая 2) является зеркальным отображением спектра поглощения и характеризуется полосами при 670, 604, 567 и 529 нм. Стоксов сдвиг весьма значителен и достигает 67 нм, что связано, вероятно, с большим числом степеней свободы молекулы и значительными потерями энергии при внутренней конверсии.

Синтез 5-(2-хинолил)тетрабензопорфина (**1**) осуществляли взаимодействием соединения **2** с 2-метилхинолином в присутствии оксида цинка при кипении реакционной массы в течение 4 ч с последующей обработкой ее серной кислотой. Кроме порфина **1**, в ходе процесса образуется незначительное количество незамещенного тетрабензопорфина **4**. Один из возможных путей образования порфиринов **1** и **4** представлен на схеме 2.

Вероятно, в условиях синтеза на первой стадии происходит частичный гидролиз соединения **2** с образованием 2 продуктов – двухзвенного продукта **3** и 3-метилизоиндолин-1-она (**5**) (необходимая для гидролиза вода содержится как примесь

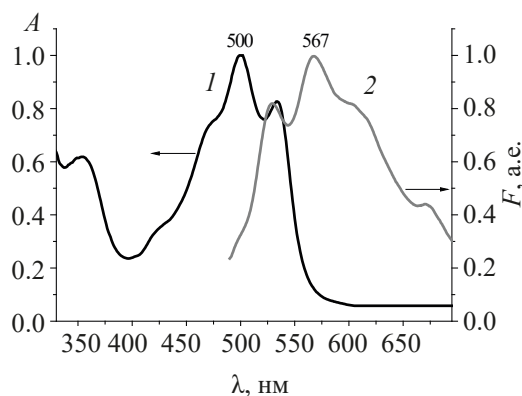
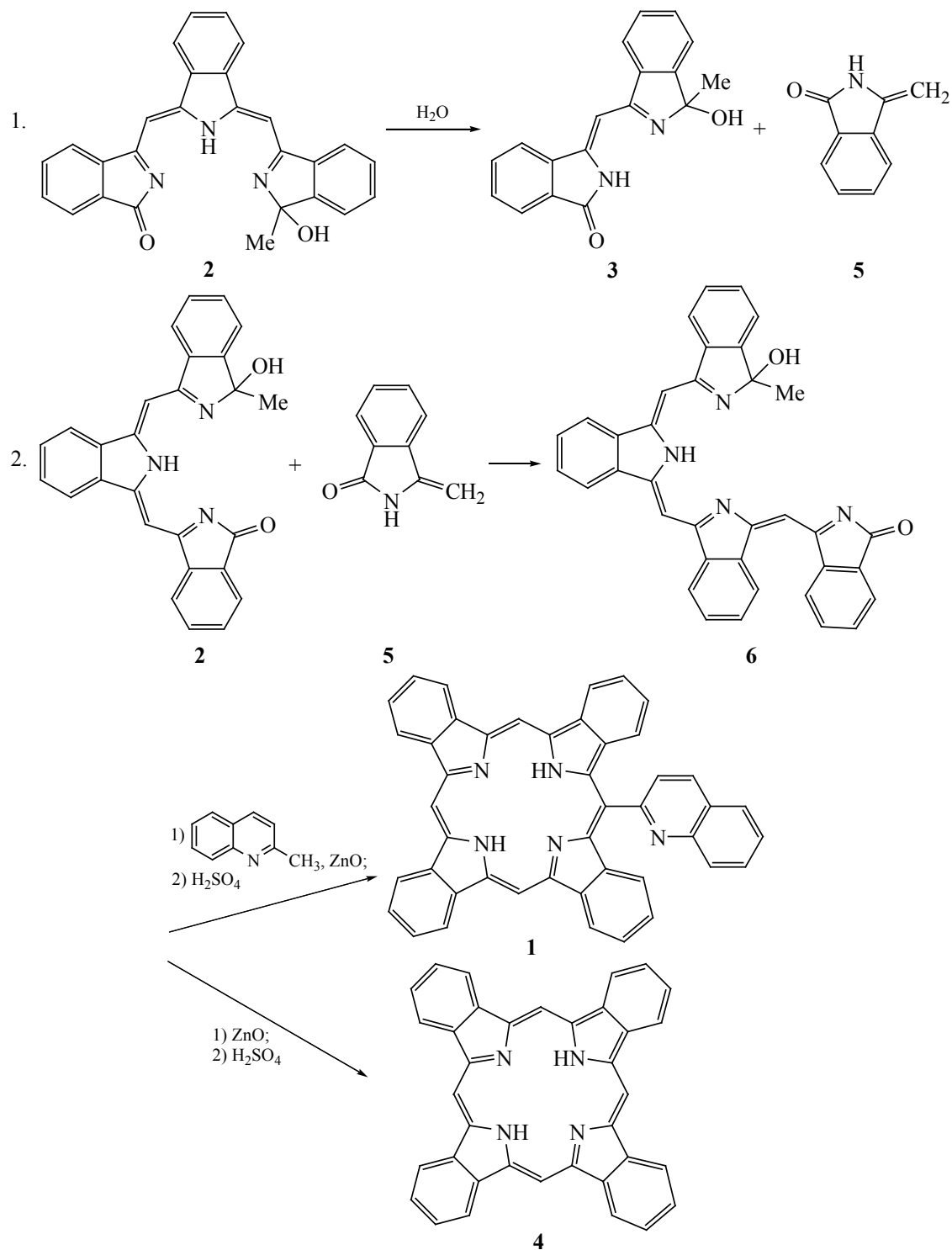


Рис. 1. Электронный спектр поглощения (1) и флуоресценции (2) соединения **2** в бензоле.

Схема 2.



в реагентах). На второй стадии при конденсации соединений **2** и **5** образуется нециклический четырехзвенный продукт **6**, который реагирует затем с 2-метилхинолином с образованием порфирина

1. Параллельным направлением реакции является внутримолекулярная циклизация соединения **6** с образованием тетрабензопорфирина **4**. Важно отметить, что в масс-спектре реакционной массы

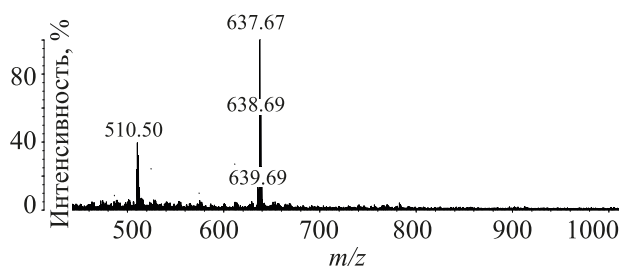


Рис. 2. Масс-спектр (LDI-TOF) реакционной массы после деметаллирования.

после деметаллирования (рис. 2) присутствуют сигналы при 510 и 637 Да, соответствующие молекулярным ионам соединений **4** и **1**, но отсутствуют сигналы молекулярных ионов порфиринов с числом *мезо*-заместителей более одного. Мы связываем это со значительными стерическими затруднениями их образования.

Выделение 5-(2-хинолил)тетрабензопорфирина **1** из реакционной массы и его очистку проводили

методом колоночной хроматографии. Разделение порфиринов **1** и **4** не вызывает затруднений вследствие низкой растворимости последнего в малополярных органических растворителях. Выход соединения **1** после очистки составил 30%, его спектральные свойства совпадают с известными [10].

Сэндвичевые гетеролигандные комплексы **7–11** получали по одnoreакторной (*one-pot*) схеме. Навеску порфирина **1** растворяли в хинолине, добавляли 20%-ный мольный избыток хлорида лантанида и нагревали при кипении 2 ч, затем к реакционной массе добавляли трехкратный избыток фталонитрила и кипятили еще 4 ч. В результате на первой стадии процесса образовывались однопалубные 5-(2-хинолил)тетрабензопорфирилаты лантанидов, которые затем реагировали с фталонитрилом (схема 3).

По окончании процесса в каждом случае реакционную массу переносили в 10%-ный раствор

Схема 3.

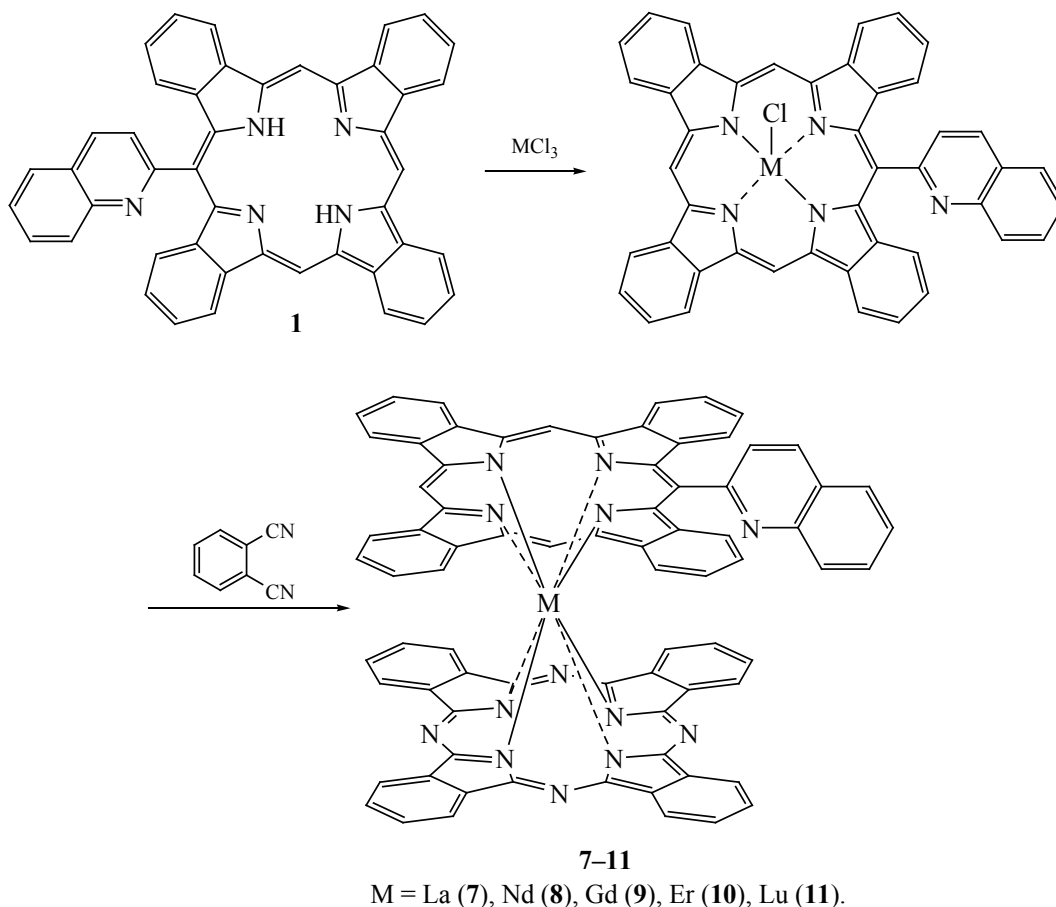


Таблица 1. Данные масс-спектров MALDI-TOF комплексов **7–11** для ионов $[M + H]^+$.

Соединение (M)	Найдено, Да	Вычислено, Да
7 (La)	1287.58	1287.28
8 (Nd)	1292.62	1292.28
9 (Gd)	1306.86	1306.29
10 (Er)	1316.91	1316.30
11 (Lu)	1323.91	1323.31

гидроксида калия в 50%-ном водном 2-пропанол и отгоняли хиолин с водяным паром, при этом избыток фталонитрила подвергался щелочному гидролизу, а комплексы **7–11** выпадали в осадок. Их отфильтровывали, промывали водой, сушили и хроматографировали на колонке для отделения от побочно образующихся дифталоцианинатов лантанидов. Выходы комплексов находятся в пределах 54–65%. Их состав и строение подтверждены данными элементного анализа, масс-спектрометрии и колебательной спектроскопии.

В масс-спектрах синтезированных соединений присутствуют сигналы ионов $[M + H]^+$, значения m/z которых близки к рассчитанным (табл. 1).

Близкое в каждом случае к теоретическому характерное изотопное расщепление сигналов анализируемых ионов подтверждает строение сэндвичевых комплексов. Важно отметить, что в масс-спектрах реакционных масс в области высоких массовых чисел отсутствуют сигналы, кото-

рые соответствовали бы трехпалубным комплексам различного состава, что свидетельствует о высокой селективности реакции комплексообразования.

ИК спектры комплексов **7–11** схожи между собой по характеру и содержат ряд общих полос, среди которых характеристическими являются полосы в областях 877–885, 1054–1062, 1111–1116, 1362–1368, 1442–1452 и 1488–1500 см^{-1} , характеризующие скелетные колебания изоиндольных фрагментов, а также при 1256–1290 и 1313–1323 см^{-1} , относящиеся, соответственно, к колебаниям фрагментов радикалов тетрабензопорфирина (ТВР[•]) и фталоцианина (Pc[•]). Отнесение полос проведено на основании литературных данных [11–14], их положения приведены в табл. 2.

Установлено, что положения полос, характеризующих колебания фрагментов радикалов тетрабензопорфирина и фталоцианина, зависят от ионных радиусов металлов, причем эти зависимости,

Таблица 2. Характеристичные полосы (см^{-1}) в ИК спектрах комплексов **7–11**.

Комплекс					Отнесение
7 (La)	8 (Nd)	9 (Gd)	10 (Er)	11 (Lu)	
877	877	879	883	885	Скелетные колебания изоиндольных фрагментов
1054	1056	1060	1058	1062	
1111	1111	1113	1113	1116	
1290	1284	1261	1259	1256	ТВР [•]
1313	1317	1319	1322	1323	Pc [•]
1362	1361	1365	1368	1362	Скелетные колебания изоиндольных фрагментов
1442	1444	1446	1452	1452	
1488	1494	1500	1494	1490	

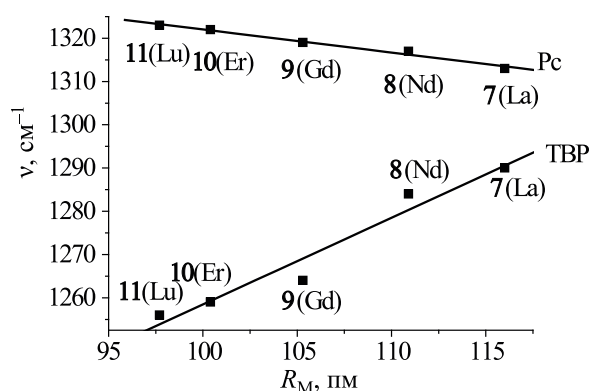


Рис. 3. Зависимости положения полос в ИК спектрах комплексов 7–11 от ионных радиусов металлов.

как и в случае дифталоцианинатов лантанидов [14], близки к линейным (рис. 3).

Положения полос, соответствующих скелетным колебаниям изоиндолных фрагментов, либо не зависят от ионных радиусов металлов (полосы при 1054–1062, 1362–1368 и 1490–1500 cm^{-1}), либо эти зависимости имеют экстремальный характер (полосы при 877–885, 1111–1116 и 1442–1452 cm^{-1}). Такие спектральные характеристики не характерны для дифталоцианинов и обусловлены, по нашему мнению, присутствием в составе комплексов фрагмента мезо-хинолилзамещенного тетрабензопорфирина. Этот хромофор в комплексах 7–11 может иметь различную степень искажения, на которую одновременно влияют ионный радиус металла и возмущающее воздействие заместителя, что и сказывается на положении полос в спектрах.

Известно, что сэндвичевые фталоцианиновые комплексы лантанидов в основном состоянии существуют в нейтрально-радикальной «зеленой» форме, но могут быть легко восстановлены, например, гидразингидратом до анионной «синей» формы [15–17]. Эти формы могут быть идентифицированы методом электронной спектроскопии.

Электронные спектры поглощения комплексов 7–11 в CHCl_3 представлены на рис. 4а.

Все они в длинноволновой области содержат интенсивные полосы Q при 687–662 нм с колебательными спутниками при 610–599 нм. В области 484–454 нм в спектрах присутствуют полосы средней интенсивности, характерные для «зеленых» форм сэндвичевых комплексов. В спектрах поглощения комплексов лантана 7 и лютеция 11 наблюдаются также полосы при 418 и 434 нм, отсутствующие в спектрах комплексов 8–10. Эти полосы соответствуют полосам B тетрабензопорфирина, а их наличие можно объяснить особенностями геометрического строения соединений 7 и 11, включающих ионы металлов соответственно с максимальным и минимальным ионными радиусами.

В спектрах поглощения комплексов 7–11, измеренных в ДМФА с добавкой 1% гидразингидрата (рис. 4б), наблюдается гипсохромный сдвиг максимумов полос Q до 635–614 нм, а также расщепление этих полос на две компоненты, причем с уменьшением ионного радиуса металла при переходе от лантана к лютецию степень расщепления

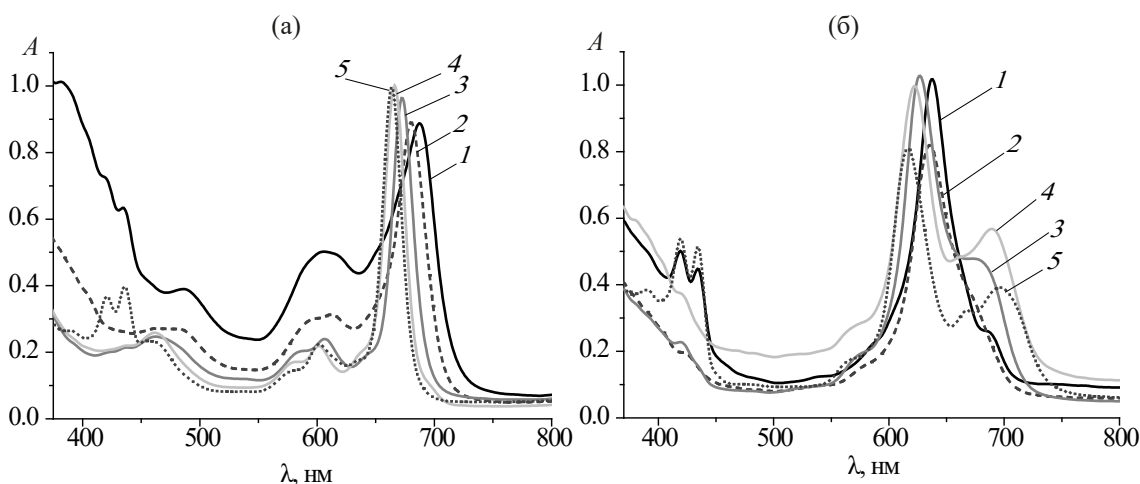


Рис. 4. Электронные спектры поглощения комплексов 7 – 1, 8 – 2, 9 – 3, 10 – 4, 11 – 5. (а) – в CHCl_3 , (б) – в ДМФА + 1%-ный $\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

увеличивается. При восстановлении комплексов гидразингидратом полосы в области 484–454 нм исчезают, что свидетельствует о переходе соединений 7–11 в анионные «синие» формы.

Установлено, что максимумы полос Q в электронных спектрах поглощения как «зеленых», так и «синих» форм комплексов 7–11 линейно зависят от ионных радиусов металлов, входящих в их состав (рис. 5).

Подобная зависимость характерна и для других гетеролигандных комплексов порфиринов – фталоцианиновые лантаниды [18].

Электрохимические свойства сэндвичевых комплексов лантанидов с тетрапиррольными лигандами тесно связаны с их термостабильностью и фотостабильностью, фотофизическими, фотохимическими и спектральными свойствами. Об электрохимических характеристиках различных гетеролигандных порфиринов-фталоцианиновых комплексов лантанидов сообщается, например, в работах [19, 20]. В то же время информация об электрохимических свойствах гетеролигандных комплексов лантанидов, содержащих хромофоры тетрабензопорфирина и фталоцианина, в литературе не обнаружена.

В настоящей работе комплексы 7–11 были изучены методом циклической вольтамперометрии. Циклические $I-E$ кривые регистрировали в водно-щелочном растворе в области потенциалов 0.5–1.5 В на установке и по методике, подробно описанных в литературе [21, 22]. Все комплексы в указанном интервале потенциалов демонстрируют 3 квазиобратимых одноэлектронных восстановления и одно квазиобратимое одноэлектронное окисление. Полученные результаты представлены в табл. 3. Значения потенциалов окисления (E_{Ox}^1) и восстановления (E_{Red}^{1-3}) были рассчитаны как полусуммы потенциалов прямых и обратных процессов окисления – восстановления.

Анализ полученных данных позволяет утверждать, что по сравнению с дифталоцианинатами лантанидов, содержащими те же металлы [23], синтезированные комплексы значительно легче окисляются и труднее восстанавливаются. В то же время значения $\Delta E_{1/2}$, рассчитанные как разности потенциалов первого окисления и первого восста-

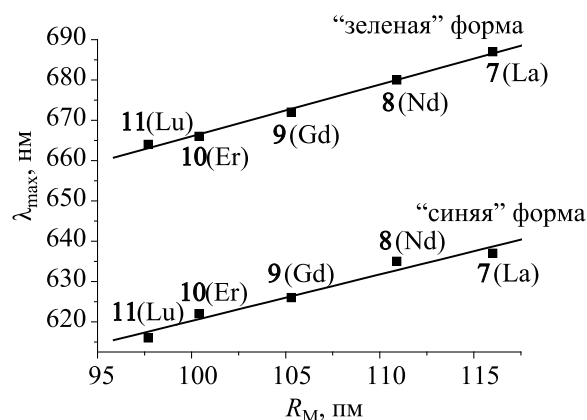


Рис. 5. Зависимость максимумов полос Q от ионных радиусов металлов в электронных спектрах поглощения «зеленых» и «синих» форм комплексов 7–11.

новления и соответствующие энергетическому зазору между высшей занятой (НОМО) и полужанятой (SOMO) молекулярными орбиталями, близки к таковым для аналогичных дифталоцианинов [23].

Термическая устойчивость соединений показывает границы применимости их в различных процессах, проходящих при повышенных температурах. В этой связи нами была исследована термическая устойчивость комплексов 7–11 в атмосфере аргона. Результаты термического анализа в виде кривых термогравиметрии представлены на рис. 6.

Из полученных данных следует, что разложение комплексов протекает по сложному механизму. На кривых можно выделить 2 участка. На первой стадии в области температур 200–400°C происходит отщепление от комплексов либо фрагментов мезо-замещенного тетрабензопорфирина (комплексы 10, 11), либо только мезо-хинолильных заместителей (соединения 7–9). На второй стадии в интервале температур 300–600°C происходит полная деструкция комплексов с разрушением их органической части. Важно отметить, что при увеличении ионных радиусов металлов термическая устойчивость комплексов заметно возрастает. Зависимость температуры начала разложения комплексов от ионных радиусов лантанидов представлена на рис. 7.

Она имеет линейный характер для всех соединений, кроме комплекса лютеция 11. Вероятно, это связано с особенностями строения последнего из-за минимального ионного радиуса лютеция, след-

Таблица 3. Электрохимические параметры комплексов 7–11^a.

Комплекс (M)	E_{Ox}^1 , В	E_{Red}^1 , В	E_{Red}^2 , В	E_{Red}^3 , В	$\Delta E_{1/2}$, В ^b
7 (La)	0.20	-0.23	-1.05	-1.20	0.43
8 (Nd)	0.18	-0.34	-1.09	-1.25	0.52
9 (Gd)	0.16	-0.37	-1.10	-1.31	0.53
10 (Er)	0.25	-0.12	-1.03	-1.39	0.37
11 (Lu)	0.27	-0.14	-1.10	-1.31	0.41

^a Значения потенциалов показаны относительно Ag/AgCl электрода.

^b $\Delta E_{1/2} = E_{\text{Ox}}^1 - E_{\text{Red}}^1$.

ствием чего является максимальное искажение плоскостного строения хромофоров. Очевидно, что чем более искажена молекула, тем менее она устойчива к действию высоких температур.

Таким образом, синтезирован ряд новых сэн-двичевых гетеролигандных комплексов лантанидов, содержащих хромофоры 5-(2-хинолил)тетрабензопорфирина и фталоцианина. Установлена линейная зависимость положения полос в электронных и колебательных спектрах комплексов от ионных радиусов металлов. По сравнению с дифталоцианинами лантанидов полученные соединения более склонны к окислению.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ полученных соединений выполнен на приборе FlashEA 1112 CHNS-O Analyzer (США). Масс-спектры (LDI-TOF, без матрицы, MALDI-TOF, матрица – 4-гидроксиазобензол-2-карбоновая кислота, 98%, Sigma-

Aldrich) зарегистрированы на приборе Shimadzu AXIMA Confidence (Япония), ИК спектры – на спектрофотометре Avatar 360 FT-IR (США) в области 400–4000 см⁻¹ в тонких пленках, спектр ЯМР ¹H – на приборе Bruker Avance-500 (Германия) (500.13 МГц) в CDCl₃ (25°C, внутренний стандарт – ТМС). Электронные спектры поглощения измерены на спектрофотометре Helios Zeta (США) в кварцевых прямоугольных кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм при 25°C. Спектр флуоресценции измерен на спектрофлуориметре Shimadzu RF-6000 (Япония) ($\lambda_{\text{возб}}$ 490 нм). Для спектральных измерений использовали хлороформ, ДМФА и бензол квалификации «хч», полученные от фирмы «Экос-1» (Российская Федерация).

3-[(E,Z)-{(E,Z)-3-[(1-Гидрокси-1-метил-1H-изоиндол-3-ил)метил]изоиндолин-1-илиден}-метил]-1H-изоиндол-1-он (2). Смесь 15.0 г

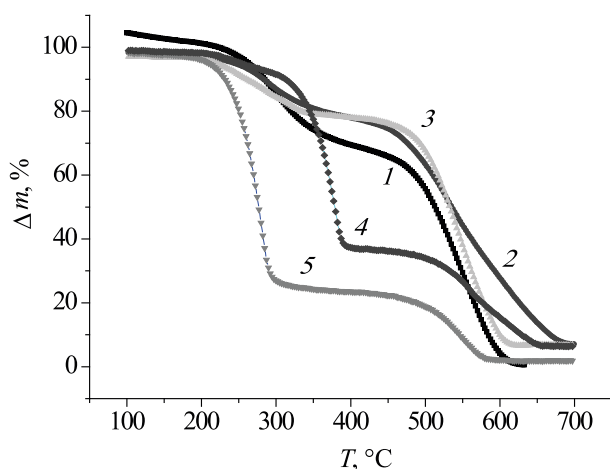


Рис. 6. Термограммы комплексов 7 – 1, 8 – 2, 9 – 3, 10 – 4, 11 – 5.

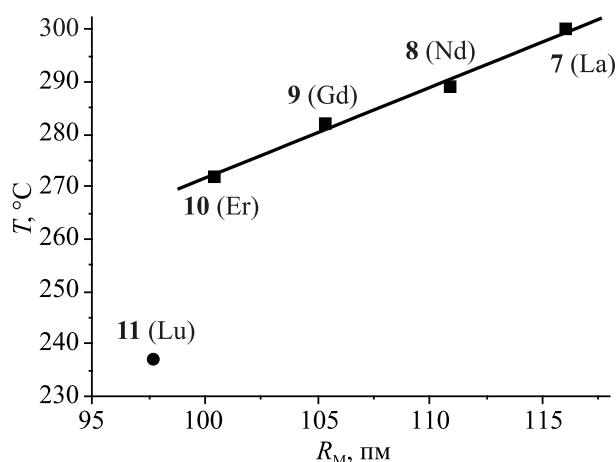


Рис. 7. Зависимость температур начала термической деструкции комплексов 7–11 от ионных радиусов металлов.

(0.1 моль) фталимида и 22.0 г (0.1 моль) дигидрата ацетата цинка нагревали до 250°C и выдерживали при этой температуре в течение 1 ч, после чего реакционную массу охлаждали, растворяли в 150 мл серной кислоты, перемешивали 1 ч, выливали в 500 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой до pH 7 и сушили. Остаток растворяли в этилацетате и хроматографировали на колонке, заполненной силикагелем 60 (Merck) (элюент гексан–этилацетат, 1:3), собирая основную ярко-красную зону. Выход 2.8 г (20%). Темно-красное вещество, растворимое в хлороформе, ацетоне, этаноле, малорастворимое в бензоле. УФ-спектр (бензол), $\lambda_{\text{макс}}$, нм (lg ϵ): 534 (4.92), 500 (5.01), 469 (4.90), 354 (4.89). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 9.73 с, 9.53 с (1H), 8.01–7.48 м (12H), 7.22–7.16 м (1H), 7.12–6.98 м (1H), 1.68 с (1H), 1.27 с (3H). Масс-спектр (LDI-TOF), m/z : 416.33 [$M - \text{H}$] $^-$. Найдено, %: C 77.81; H 4.66; N 9.95. $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: C 77.68; H 4.59; N 10.07. M 417.15.

5-(2-Хинолил)тетрабензопорфирин (1). Смесь 1.0 г (2 ммоль) соединения **2**, 0.3 г (3 ммоль) оксида цинка и 5 мл (40 ммоль) 2-метилхинолина нагревали при кипении 4 ч, охлаждали, растворяли в 50 мл серной кислоты, выдерживали при температуре 20°C в течение 1 ч, затем раствор разбавляли 300 мл воды, выпавший осадок отфильтровывали, промывали на фильтре последовательно 150 мл 10%-го раствора аммиака, 100 мл воды и сушили. Остаток растворяли в хлороформе и хроматографировали на колонке, заполненной силикагелем 60 (Merck) (элюент – хлороформ), собирая основную зеленую зону. Выход 0.35 г (30%). Темно-зеленое вещество, хорошо растворимое в бензоле, хлороформе, ацетоне. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($A/A_{\text{макс}}$): 665 (0.19), 615 (0.24), 608 (0.25), 601 (0.23), 568 (0.12), 432 (1.00), 418 (0.79), 389 (0.25). Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z : 637.67 [M] $^+$.

Сэндвичевые комплексы 7–11 (общая методика). В раствор 50 мг (0.08 ммоль) порфирина **1** в 20 мл хинолина вносили 0.1 ммоль гексагидрата хлорида лантанида, нагревали при кипении 2 ч, к реакционной массе добавляли 120 мг (0.96 ммоль) фталонитрила и выдерживали при кипении еще 4 ч. Реакционную массу охлаждали, вносили в 150 мл 10%-ного раствора гидроксида калия в

50%-ном водном 2-пропаноле и отгоняли хинолин с водяным паром. Выпадавшие осадки отфильтровывали, промывали 50 мл воды и сушили. Остатки растворяли в хлороформе и хроматографировали на колонке, заполненной силикагелем 60 (Merck) (элюент хлороформ–ацетон, 100:1), собирая первую зеленую зону. Растворитель удаляли, полученные комплексы сушили в течение 5 ч при температуре 110°C.

[5-(2-Хинолил)тетрабензопорфиринато]-[фталоцианинато]лантан (7). Выход 66 мг (65%), темно-зеленый порошок, хорошо растворим в бензоле, хлороформе, ДМФА. УФ-спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (lg ϵ), в хлороформе: 687 (4.93), 606 (4.70), 486 (4.55), 434 (4.79), 419 (4.91), 359 (5.03); в ДМФА + 1%-ный $\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 685 (4.48), 637 (5.07), 434 (4.71), 419 (4.76), 358 (4.91). Найдено, %: C 72.01; H 3.35; N 13.87. $\text{C}_{77}\text{H}_{41}\text{LaN}_{13}$. Вычислено, %: C 71.85; H 3.21; N 14.15.

[5-(2-Хинолил)тетрабензопорфиринато]-[фталоцианинато]неодим (8). Выход 60 мг (59%), темно-зеленый порошок, хорошо растворим в бензоле, хлороформе, ДМФА. УФ-спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (lg ϵ) в хлороформе: 680 (5.03), 612 (4.58), 465 (4.51), 358 (4.92); в ДМФА + 1%-ный $\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 678 (4.58), 635 (4.99), 423 (4.37), 358 (4.76). Найдено, %: C 71.88; H 3.47; N 13.90. $\text{C}_{77}\text{H}_{41}\text{NdN}_{13}$. Вычислено, %: C 71.55; H 3.20; N 14.09.

[5-(2-Хинолил)тетрабензопорфиринато]-[фталоцианинато]гадолиний (9). Выход 55 мг (54%), темно-зеленый порошок, хорошо растворим в бензоле, хлороформе, ДМФА. УФ-спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (lg ϵ) в хлороформе: 672 (5.07), 606 (4.47), 462 (4.48), 358 (4.76); в ДМФА + 1%-ный $\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 673 (4.76), 626 (5.10), 419 (4.44), 358 (4.79). Найдено, %: C 71.01; H 3.22; N 13.11. $\text{C}_{77}\text{H}_{41}\text{GdN}_{13}$. Вычислено, %: C 70.84; H 3.17; N 13.95.

[5-(2-Хинолил)тетрабензопорфиринато]-[фталоцианинато]эрбий (10). Выход 60 мг (58%), темно-зеленый порошок, хорошо растворим в бензоле, хлороформе, ДМФА. УФ-спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (lg ϵ) в хлороформе: 666 (5.10), 602 (4.43), 462 (4.51), 357 (4.80); в ДМФА + 1%-ный $\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 689 (4.85), 622 (5.09), 420 (4.67), 357 (4.98). Найдено, %: C 71.20; H 3.54; N 13.20. $\text{C}_{77}\text{H}_{41}\text{ErN}_{13}$. Вычислено, %: C 70.30; H 3.14; N 13.84.

[5-(2-Хинолил)тетрабензопорфиринато]-[фталоцианинато]лютеций (11). Выход 62 мг (60%), темно-зеленый порошок, хорошо растворим в бензоле, хлороформе, ДМФА. УФ-спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (lg ϵ) в хлороформе: 664 (5.09), 602 (4.44), 456 (4.46), 436 (4.69), 421 (4.66), 358 (4.74); в ДМФА + 1%-ный $\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 696 (4.68), 616 (4.99), 434 (4.80), 419 (4.82), 358 (4.77). Найдено, %: С 71.03; Н 3.41; N 13.54. $\text{C}_{77}\text{H}_{41}\text{LuN}_{13}$. Вычислено, %: С 69.89; Н 3.12; N 13.76.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Simpson T.R.E., Cook M.J., Petty M.C., Thorpe S.C., Russel D.A. *Analyst*. **1996**, *121*, 1501–1505. doi 10.1039/AN9962101501
- Krier A., Parr T., Davidson K., Collins R.A. *Adv. Mater.* **1996**, *6*, 203–209. doi 10.1002/(SICI)1099-0712(199607)6:4<203::AID-AMO241>3.0.CO;2-%23
- Ceyhan T., Yağlıoğlu G., Ünver H., Salih B., Erbil M.K., Elmali A., Bekaroğlu Ö. *Macroheterocycles*. **2008**, *1*, 44–49.
- Lukyanets E.A., Pukhtina E.V., Ulanova L.A., Kovaleva M.A. *Appl. Radiat. Isotop.* **1996**, *47*, 1541–1546. doi 10.1016/S0969-8043(96)00206-0
- Баленко В.Г., Калия О.Г., Киркин А.Н., Лукьянец Е.А., Мизин В.М., Попов М.Б., Теплякова Н.В., Томилова Л.Г., Черных Е.В. *Квант. электрон.* **1989**, *16*, 615–616. [Balenko V.G., Kaliya O.G., Kirkin A.N., Lukyanets E.A., Mizin V.M., Popov M.B., Teplyakova N.V., Tomilova L.G., Chernykh E.V. *Sov. J. Quant. Electron.* **1989**, *19*, 406.] doi 10.1070/QE1989v019n03ABEH007871
- Галанин Н.Е., Якубов Л.А., Шапошников Г.П. *ЖОрХ.* **2008**, *44*, 928–933. [Galanin N.E., Yakubov L.A., Shaposhnikov G.P. *Russ. J. Org. Chem.* **2008**, *44*, 921–926.] doi 10.1134/S1070428008060237
- Галанин Н.Е., Шапошников Г.П. *ЖОХ.* **2012**, *82*, 681–687. [Galanin N.E. Shaposhnikov G.P. *Russ. J. Gen. Chem.* **2012**, *82*, 764–769.] doi 10.1134/S1070363212040275
- Галанин Н.Е., Якубов Л.А., Пахомов Г.Л., Шапошников Г.П. *ЖОрХ.* **2011**, *47*, 767–770. [Galanin N.E., Yakubov L.A., Pakhomov G.L., Shaposhnikov G.P. *Russ. J. Org. Chem.* **2011**, *47*, 771–777.] doi 10.1134/S1070428011050186
- Kopranenkov V.N., Makarova E.A., Lukyanets E.A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1988**, *24*, 394–398. doi 10.1007/BF00478857
- Галанин Н.Е., Кудрик Е.В., Лебедев М.Е., Александрыйский В.В., Шапошников Г.П. *ЖОрХ.* **2005**, *41*, 306–311. [Galanin N.E., Kudrik E.V., Lebedev M.E., Aleksandriiskii V.V., Shaposhnikov G.P. *Russ. J. Org. Chem.* **2005**, *41*, 298–303.] doi 10.1007/s11178-005-0161-7
- Ostendorp G., Homborg H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1222–1230. doi 10.1002/zaac.19966220720
- Bian Y., Zhang Y., Ou Z., Jian J. *Handbook of Porphyrin Science. 14*. Eds. K. Kadish, R. Smith, R. Guilard. New York: World Scientific Publishing Co. Inc. **2011**, 249–460. doi 10.1142/7878-vol14
- Lu F., Bao M., Ma C., Zhang X., Arnold D.P., Jiang J. *Spectrochim. Acta A.* **2003**, *59*, 3273–3286. doi 10.1016/S1386-1425(03)00158-6
- Wei J., Li X., Xiao C., Lu F. *Vib. Spectrosc.* **2017**, *92*, 105–110. doi 10.1016/j.vibspec.2017.06.002
- Chang A.T., Marchon J.C. *Inorg. Chim. Acta.* **1981**, *53*, L241–L243. doi 10.1016/S0020-1693(00)84810-0
- Ślota R., Dyrda G., Hofer M., Mele G., Bloise E., del Sole R. *Molecules.* **2012**, *17*, 10738–10753. doi 10.3390/molecules170910738
- Томилова Л.Г., Дюмаев К.М., Ткаченко О.П. *Изв. АН, Сер. хим.* **1995**, *44*, 425–430. [Tomilova L.G., Dyumaev K.M., Tkachenko O.P. *Russ. Chem. Bull.* **1995**, *44*, 410–415.] doi 10.1007/BF00702376
- Birin K.P., Gorbunova Y.G., Tsivadze A.Yu. *Macroheterocycles.* **2010**, *3*, 210–217. doi 10.6060/mhc2010.4.210
- Lu F., Sun X., Li R., Liang D., Zhu P., Choi C.-F., Ng D.K.P., Fukuda T., Kobayashi N., Bai M., Ma C., Jiang J. *New J. Chem.* **2004**, *28*, 1116–1122. doi 10.1039/b404998e
- Wang R., Li R., Li Y., Zhang X., Zhu P., Lo P.-C., Ng D.K.P., Pan N., Ma C., Kobayashi N., Jiang J. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1475–1485. doi 10.1002/chem.200500733
- Filimonov D.A., Alekseeva S.V., Bazanov M.I., Koifman O.I., Kokorin M.S. *Macroheterocycles.* **2018**, *11*, 52–58. doi 10.6060/mhc151204b

22. Berezina N.M., Klueva M.E., Bazanov M.I. *Macroheterocycles*. **2017**, *10*, 308–312. doi 10.6060/mhc170507b
23. Zhu P., Lu F., Pan N., Arnold D., Zhang S., Jiang J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 510–517. doi 10.1002/ejic.200300509

Synthesis and Properties of Heteroligand Sandwich Complexes of Lantanides, Containing Chromophores 5-(2-Quinoly)tetrabenzoporphyrin and Phthalocyanine

A. I. Koptyaev, M. I. Bazanov, and N. E. Galanin*

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000, Russia, Ivanovo, Sheremetevskaya ul. 7

*e-mail: nik-galanin@yandex.ru

Received January 12, 2020; revised March 24, 2020; accepted March 24, 2020

The interaction of phthalimide with zinc acetate yields a previously unknown three-unit condensation product – 3-[(*E,Z*)-{(*E,Z*)-3-[(1-hydroxy-1-methyl-1*H*-isoindol-3-yl)methylene]isoindolin-1-ylidene}methyl]-1*H*-isoindol-1-one. By heating it with 2-methylquinoline and zinc oxide, followed by treatment with sulfuric acid, 5-(2-quinoly)tetrabenzoporphyrin was synthesized, based on which heteroligand sandwich complexes of lanthanum, neodymium, gadolinium, erbium, and lutetium were also obtained, which also contained a phthalocyanine fragment. The spectral properties and thermal stability of sandwich complexes linearly depend on the ionic radii of metals. Complexes are more prone to oxidation than lanthanide dipthalocyanines.

Keywords: phthalimide, tetrabenzoporphyrin, phthalocyanine, lanthanides, complexes, synthesis, properties