


**Федеральный исследовательский центр проблем  
химической физики и медицинской химии РАН**


**Назаров Дмитрий Игоревич**


**Порфирины в дизайне анионных и координационных  
функциональных соединений**

04.06.01 – Химические науки  
1.4.4 – Физическая химия (02.00.04)

**Научный доклад об основных результатах научно-  
квалификационной практики**

Научный руководитель  / докт. хим. наук, зав. лабораторией  
Конарев Дмитрий Валентинович

Рецензент  / канд. хим. наук, старший научный сотрудник  
Юданова Евгения Ивановна

Рецензент  / канд. хим. наук, старший научный сотрудник  
Тулибаева Галия Зайнетдиновна

**Черноголовка, 2024**

## Актуальность работы

В последние десятилетия исследователями различных стран мира осуществляется усиленное изучение различных макрогетероциклических соединений, а именно – порфиринов, фталоцианинов и их аналогов. Порфирины — это природные и синтетические тетрапиррольные соединения, формально — производные порфина, макроцикла, образованного четырьмя пиррольными ядрами, соединенными по  $\alpha$ -положениям четырьмя метиловыми группами. Их можно легко модифицировать как замещением на периферии, так и внедрением ионов различных металлов в центральную полость. Это делает порфирины уникальными строительными блоками для разработки самых различных функциональных соединений, которые имеют множество применений в качестве полимеров, сенсоров, материалов для магнитного упорядочения, светособирающих материалов, катализаторов, красителей, материалов для солнечных элементов, оптоэлектроники и медицины.

Порфирины как и все многоядерные ароматические углеводороды способны образовывать как катион-радикалы, так и анион-радикалы. Окисление или восстановление порфиринов и их родственных соединений создает неспаренный электрон на макроцикле, который может участвовать в магнитных взаимодействиях или обеспечивает высокую проводимость. Работы по исследованию окисления порфиринов ведутся уже давно, однако работы по восстановлению порфиринов, с получением продуктов реакции в виде кристаллов, до настоящего времени не известны. Это связано с сильно отрицательными потенциалами восстановления порфиринов, что осложняет работу с ними и требуют особых условий по их восстановлению.

Анион-радикальные соединения порфиринов могут обладать высокой проводимостью при перекрывании  $\pi$ -орбиталей или обладать перспективными магнитными свойствами, что может реализоваться в стопочных структурах или структурах со слоистым или цепочечным расположением анионов порфина.

Кроме того, указанные выше макроциклы способны образовывать различные координационные комплексы с металлами, образуя молекулярные системы с интересными магнитными свойствами.

К ним возможно введение дополнительных компонентов в макроциклические соединения с целью образования гибридов, что представляет особый интерес, поскольку дает широкие возможности для настройки свойств желаемых материалов. В качестве таких компонентов могут быть использованы органические карбонилсодержащие красители. Эти

$\pi$ -сопряженные органические молекулы являются важными красителями и пигментами, а также эффективными полупроводниковыми материалами, и компонентами батарей.

### **Цель и задачи диссертационной работы:**

**Цель работы** заключалась в изучение процессов восстановления порфиринов и металлопорфиринов и получении различных координационных комплексов на их основе с изучением их физико-химических свойств.

Основные **задачи** состояли в следующем:

1. Разработка способов восстановления порфиринов и металлопорфиринов и получения комплексов порфиринов в анионном радикальном и дианионном состояниях.
2. Разработка способов получения координационных гибридов металлопорфиринов с высокоспиновыми атомами металлов с другими красителями такими как тиюиндиго, пентаценхинон, виолантрон и фталоцианин.
3. Разработка способов получения координационных полимеров порфиринов, в которых макроцикл находится в нейтральном или анионном состояниях.
4. Отработке методов получения качественных монокристаллов этих соединений.
5. Выяснении особенностей этих соединениях порфиринов методами ИК и оптической спектроскопии, ЭПР, SQUID магнетометрии и рентгеноструктурного анализа.

### **Научная новизна.**

1. Впервые было изучено восстановление безметалльного, Cu(II), Ni(II), Fe(II) тетрафенилпорфиринов и тетракис(пентафторфенил)порфирина. Получены их анионные соли с cryptand(Cs<sup>+</sup>) или Bu<sub>3</sub>MeP<sup>+</sup> в качестве противоионов. Показано что при одноэлектронном восстановлении безметалльных порфиринов образуется анион-радикальное состояние. Восстановление {Cu<sup>II</sup>(TPP<sup>2-</sup>)<sup>0</sup> сосредоточено исключительно на макроцикле, обеспечивающее образование TPP<sup>4-</sup>. Показано, что одноэлектронное восстановление {Ni<sup>II</sup>(TPP<sup>2-</sup>)<sup>0</sup> металлоцентрировано с образованием анионов {Ni<sup>I</sup>(TPP<sup>2-</sup>)<sup>-</sup> при 100 (2) К с неспаренным спином S = 1/2, локализованным на Ni<sup>I</sup>. При увеличении температуры в соли происходит температурный дублет

квартетный переход спинового состояния и образуется  $\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{TPP}^{3-})\}^-$ . А восстановление  $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPP}^{2-})\}^0$  только металлоцентрировано с образованием анионов  $\{\text{Fe}^{\text{I}}(\text{TPP}^{2-})\}^-$  по аналогии с железным фталоцианином.

2. Впервые были получены координационные гибриды тетрафенилпорфирина Mn с такими лигандами как изовиолантрон<sup>2-</sup>, пентаценхинон, тиоиндиго<sup>•-</sup> и  $\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{triazole})_2(\text{Pc})\}^{2-}$ , а также тетрафенилпорфиринов Fe(III) и In(III) с дианином тиоиндиго. Были изучены их физико-химические свойства. Наиболее интересным является тот факт, что в соли тетрафенилпорфирина Mn(II) с  $\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{triazole})_2(\text{Pc})\}^{2-}$ , благодаря использованию парамагнитного лиганда, наблюдается сильный антиферромагнитный обмен между высоко- и низкоспиновыми ядрами  $\text{Mn}^{\text{II}}$  с  $J_1 = -35,2 \text{ см}^{-1}$ , обеспечивающее упорядочение спинов и образование высокоспиновой системы при низких температурах. А в соли тетрафенилпорфирина Mn с тиоиндиго при различных двугранный угол между мостиком и плоскостями макроциклов наблюдается различные магнитные свойства. Таким образом, спиновое состояние мостика и двугранный угол между мостиком и плоскостями макроцикла имеют решающее значение для магнитной связи спинов внутри сборок.
3. Впервые получены двухмерные координационные полимеры, в которых нейтральные, анион-радикальные и дианионные порфирины координируют ионы лантаноидов (Tb, Dy).

### **Теоретическая и практическая значимость.**

Были впервые получены анион-радикальные состояния тетрафенилпорфиринов и тетракис(пентафторфенил)порфирина. Выявлено что восстановление макроциклов сопровождается появлением новых низкоэнергетических полос поглощения при 867-880 нм, что является важнейшим признаком восстановления порфиринового макроцикла. Был разработан новый метод получения анионов металлопорфиринов, позволяющий впервые изучить их молекулярную структуру, оптические и магнитные свойства в твердом состоянии. Некоторые из этих анионов демонстрируют интересное явление, такое как магнитные переходы из низкоспинового состояния в высокоспиновое, связанные с переносом заряда от металла к макроциклу.

Был разработан метод получения координационных комплексов макрогетероциклов металлов с карбонилсодержащими органическими красителями. Эти результаты показывают, что координационные комплексы

макрогетероциклов металлов с карбонилсодержащими органическими красителями являются удобной основой для получения материалов с желаемой структурой и свойствами. Предложенный метод получения мультихромофорных гибридов открывает большие перспективы, так как широкий спектр как макроциклов металлов, так и органических красителей с различными окислительно-восстановительными и оптическими свойствами могут реагировать таким образом, что может обеспечить потенциально полезные супрамолекулярные сборки.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Основные результаты работы были представлены на XXVII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020», секция "Химия", Москва, Россия, 10-27 октября 2020 года; Международный конгресс по химии гетероциклических соединений «KOST-2021», Сочи, Россия, 12-16 октября 2021 года; XXXIV симпозиум “Современная химическая физика”, Туапсе, Россия, 16 - 25 сентября 2022; XX Молодежная научная конференция ИХС РАН, 5 - 6 декабря 2022 г., г. Санкт-Петербург; VII Всероссийской студенческой конференции «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКОЕ ОБРАЗОВАНИЕ XXI ВЕКА», 28 - 31 марта 2023 г., г. Санкт-Петербург; XIII КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ по общей и неорганической химии, 3-7 апреля 2023 г., г. Москва; XXIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов -2023» секция "Химия", Москва, Россия, 10-21 апреля 2023 года; 61-я Международная научная студенческая конференция (МНСК-23), 17-26 апреля 2023 г, г. Новосибирск; The 18th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2023), Nanjing, China, September 10-14, 2023.

**Публикации.** Опубликовано 13 работ, в том числе 4 статей в зарубежных научных изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых Web of Science, и 9 тезисов докладов в сборниках российских и международных конференций.

Диссертант принимал непосредственное участие в работах, выполнявшихся в лаборатории перспективных полифункциональных материалов ФИЦ ПХФ и МХ РАН в рамках проекта РНФ 17-13-01215 «Анионные, анион-радикальные и координационные соединения восстановленных фталоцианинов металлов с перспективными проводящими, магнитными и оптическими свойствами», проекта РНФ 21-13-00221 «Дизайн магнитных и проводящих соединений на основе анион-радикальных мультидентантных

пи-сопряженных лигандов (фуллерены, металломакроциклы, красители, гексаазатринафтилен) и парамагнитных d- и f-металлов», гранта Президента Российской Федерации МК-460.2020.3 «Координационные соединения восстановленных производных фталоцианинов с органическими красителями» и проекта РНФ 21-73-10207 «Координационные соединения восстановленных химически модифицированных порфиразинов».

**Личный вклад автора.** Диссертант принимал активное участие в поиске и анализе литературы по теме исследования. Совместно с научным руководителем зав. лабораторией, д.х.н. Конаревым Д.В. были сформулированы задачи исследования, разработаны методы синтеза кристаллов, проведены исследования магнитных свойств с использованием ЭПР спектроскопии в интервале 4-400 К и СКВИД-магнитометра в интервале 1.9-300К, обработка и обсуждение полученных результатов.

Все включенные в диссертацию соединения порфиринов и металлопорфиринов в виде моно- или поликристаллов получены лично автором или при его непосредственном участии. Автором была выполнена подготовка образцов, обработка и обсуждение полученных результатов. Самостоятельно проведены исследования и обработка спектров оптических свойств с использованием спектроскопии в ИК- и УФ-видимой-БИК области. Самостоятельно проведена интерпретация результатов экспериментов, выполненных рентгеноструктурным анализом.

Исследование кристаллических структур полученных соединений было выполнено в Институте Физики Твёрдого тела РАН С.С. Хасановым и А.В. Кузьминым. Исследование образцов на ЭПР-спектрометре и СКВИД-магнитометре проводилось Д.В. Конаревым и М.А. Фараоновым в Киотском университете в лаборатории проф. А. Отсуки. Теоретические расчеты методом DFT проведены А.Ф. Шестаковым из Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН. Автор выражает искреннюю благодарность А.Л. Литвинову за неоценимую помощь в организации и выполнении этой работы.

## Содержание работы

**Во введении** обоснована актуальность темы исследования и степень её новизны, сформулированы цель и основные задачи исследования.

**В литературном обзоре** обобщены и проанализированы основные литературные данные по синтезу, оптическим и окислительно-восстановительным свойствам порфиринов, расписаны различные методы восстановления макроциклов. Рассмотрены уже полученные в литературе

анионные соединения порфиринов алюминия в растворе, и возможности функционализации порфиринов. Так же проанализированы основные литературные данные по координационным комплексам этих соединений и возможности по образованию координационных полимеров.

**В экспериментальной части** описаны основные приборы и оборудование, методы подготовки растворителей и используемые исходные компоненты, методики измерения ИК-, оптических и УФ-спектров, методики получения кристаллических образцов комплексов, а также методы установление их состава.

**В обсуждении результатов** изложены и обсуждены условия синтеза, строение, физико-химические свойства, ИК-, оптическая, УФ- спектроскопия комплексов восстановленных порфиринов и координационных соединений на их основе. Обсуждены особенности восстановления этих соединений в зависимости от центрального атома. А также рассмотрены особенности различных магнитных взаимодействий в зависимости от мостикового компонента и двухгранного угла между компонентами в координационных соединениях металлопорфиринов.

### 1. Восстановление тетрафенилпорфирина и тетраakis(пентафторфенил)порфирина.

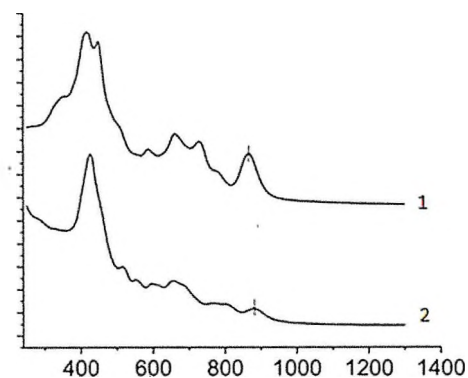
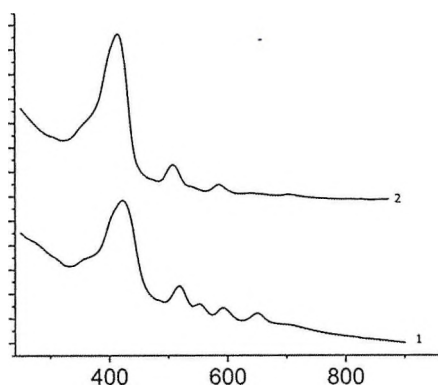


Рис.1. Спектры  $H_2TPP$  (1) и  $H_2T(F_5Ph)P$  (2).

Рис.2. Спектры  $\{H_2TPP^{\bullet-}\}$  (1) и  $\{H_2T(F_5Ph)P^{\bullet-}\}$  (2)

Были получены две анион-радикальные соли следующих состояний: {криптант[2.2.2](Cs<sup>+</sup>)} {H<sub>2</sub>TPP<sup>•-</sup>} (1) и {криптант[2.2.2](Cs<sup>+</sup>)} · {H<sub>2</sub>T(F<sub>5</sub>Ph)P<sup>•-</sup>} · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> (2)

Электронные спектры первичных порфиринов H<sub>2</sub>T(R)P (R = Ph, F<sub>5</sub>Ph) и их солей 1-2 представлены на рисунках 1 и 2 соответственно. Исходные порфирины имеют полосы Soret при 415-434 нм, проявляющиеся как одна полоса, и несколько более слабых Q-полос при 512-684 нм (рис. 1). Для порфиринов не наблюдается полос поглощения с длиной волны выше 700 нм. Образование анион-радикалов сопровождается изменением спектров. Наиболее интенсивной полоса в спектре — это полоса Soret и она слабо

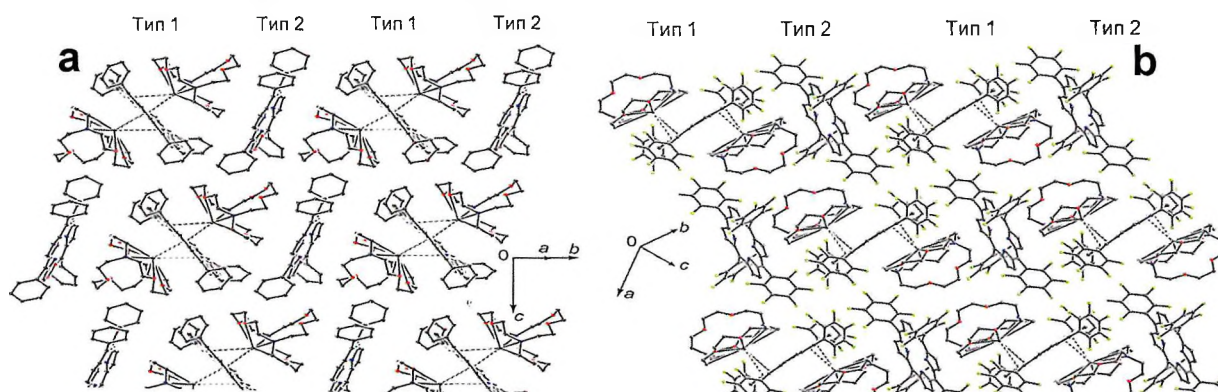
смещается к меньшим энергиям на 3-7 нм (табл.1). Этот сдвиг происходит в противоположном направлении по сравнению с восстановленными фталоцианинами, нафталоцианинами и порфиразинами, демонстрирующими заметное синее смещение как Sore, так и Q-полос при восстановлении. Полоса Sore представляет собой одну линию в спектре 1, и она разделена на три полосы в спектре 2 (табл.1). Спектры солей показывают примерно такое же количество Q-полос в видимом диапазоне, как и для первичных порфиринов, которые, однако, в некоторых случаях смещаются до 40 нм (табл.1). Наиболее характерной особенностью спектров солей 1-2 является появление новых полос в ближней ИК области с положениями пиков при 880 и 867 нм (для 1 и 2, соответственно, табл.1).

Табл.1. Полосы поглощения исходных веществ и полученных анион радикальных солей

Порфирины	Полоса Sore	Q-полоса	Полосы в ближней ИК
$H_2TPP$	422	518, 552, 593, 650	
$H_2TPP^{\bullet-}$ в 1	429	515, 550, 601, 657	768, 799, 880
$H_2T(F_5Ph)P$	415	508, 587, 704	
$H_2T(F_5Ph)P^{\bullet-}$ в 2	352, 418, 449	515, 586, 662, 728	777, 867

Появление новых полос в ближней ИК области является наиболее важным признаком образования макроциклических анион-радикалов, которые могут демонстрировать новые переходы от частично занятой однократно-занятой молекулярной орбитали (ОЗМО) на орбитали с более высокими энергиями.

Кристаллические структуры анион-радикальной соли (1) были решены при 109, 260 и 300 К, а (2) - при 106 К. Соли имеют триклинную элементарную ячейку. В обоих случаях состав указывает на соотношение катионов и порфиринов в этих солях 1:1. Существует статистический беспорядок атомов водорода в центре макроцикла в 1 и для одного из двух независимых  $H_2T(F_5Ph)P^{\bullet-}$  в 2.

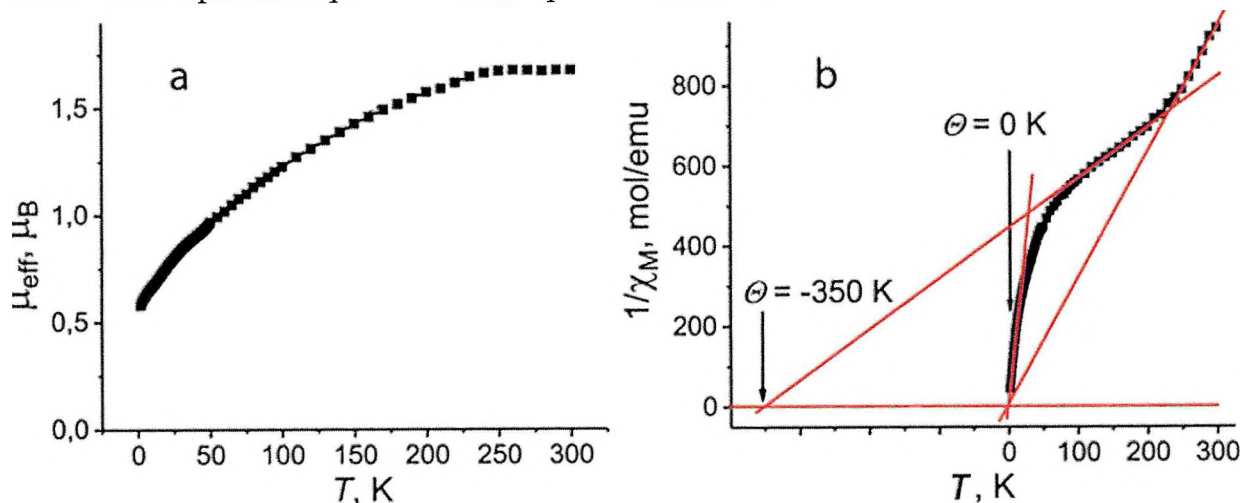




**Рис.3.** Кристаллические структуры солей **1** при 109 К (А) и **2** при 106 К (Б), в которых макроциклы типа 1 проявляют тесные контакты с катионами срутанд[2.2.2] ( $\text{Cs}^+$ ), тогда как макроциклы типа 2 расположены далеко от катионов

В **1** четыре катиона {криптанд[2.2.2]( $\text{Cs}^+$ )} окружают каждый анион-радикал  $\text{H}_2\text{TRP}^{\bullet-}$ . Два катиона, приближающиеся вплотную к макроциклам типа-1 и расположены точно над центром  $\text{H}_2\text{TRP}^{\bullet-}$  (рис. 3а). Макроциклы типов 1 и 2 также окружены двумя и четырьмя катионами соответственно, которые приближаются близко к фенильным заместителям  $\text{H}_2\text{TRP}^{\bullet-}$ . Два типа анион-радикалов  $\text{H}_2\text{TRP}^{\bullet-}$  в **1** имеют явно различное катионное окружение (рис. 3а).

Макроциклы типа 1 в **2** окружены только двумя катионами (по сравнению с солью **1** где их 4) {криптанд[2.2.2]( $\text{Cs}^+$ )} с более длинными расстояниями Cs-P(плоскость) 3.42 Å. Кроме того, эти катионы заметно смещены от центра макроцикла порфирина в сторону фтор-фенильных заместителей  $\text{H}_2\text{T}(\text{F}_3\text{Ph})\text{P}^{\bullet-}$  (Рис.3б). Это свидетельствует о существенном сдвиге отрицательной электронной плотности на фторные заместители. Анион-радикалы  $\text{H}_2\text{T}(\text{F}_3\text{Ph})\text{P}^{\bullet-}$  2-го типа окружены четырьмя {криптанд[2.2.2]( $\text{Cs}^+$ )} катионами. Эти катионы расположены далеко от плоскости порфирина, но приближаются близко к фторным заместителям  $\text{H}_2\text{T}(\text{F}_3\text{Ph})\text{P}^{\bullet-}$  (рис. 3б). Таким образом, благодаря существенному переносу электронной плотности на фтор-заместители электростатическое взаимодействие  $\text{H}_2\text{T}(\text{F}_3\text{Ph})\text{P}^{\bullet-}$  типов 1 и 2 с катионным окружением может быть более равномерным в **2** по сравнению с **1**.



**Рис. 4.** Температурные зависимости: а – эффективного магнитного момента поликристалла **1**; (б) обратная молярная магнитная восприимчивость **1**

Эффективный магнитный момент соли **1** равен 1,67  $\mu\text{B}$  при 300 К (рис. 4а), что указывает на вклад одного спина  $S = 1/2$  на формульную единицу (расчетное значение для системы с одним невзаимодействующим спином  $S = 1/2$  составляет 1,73  $\mu\text{B}$ ). Обратная молярная магнитная восприимчивость

линейна в диапазоне 240–300 К, что указывает на поведение Кюри при почти нулевой температуре Вейсса (рис. 4б). Отсутствие магнитного взаимодействия между  $\text{H}_2\text{TPP}^{\cdot-}$  интерпретируется большими расстояниями и отсутствием эффективного  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия между соседними макроциклами, тогда как отчетливая особенность наблюдается в нижнем температурном диапазоне (см. ниже).

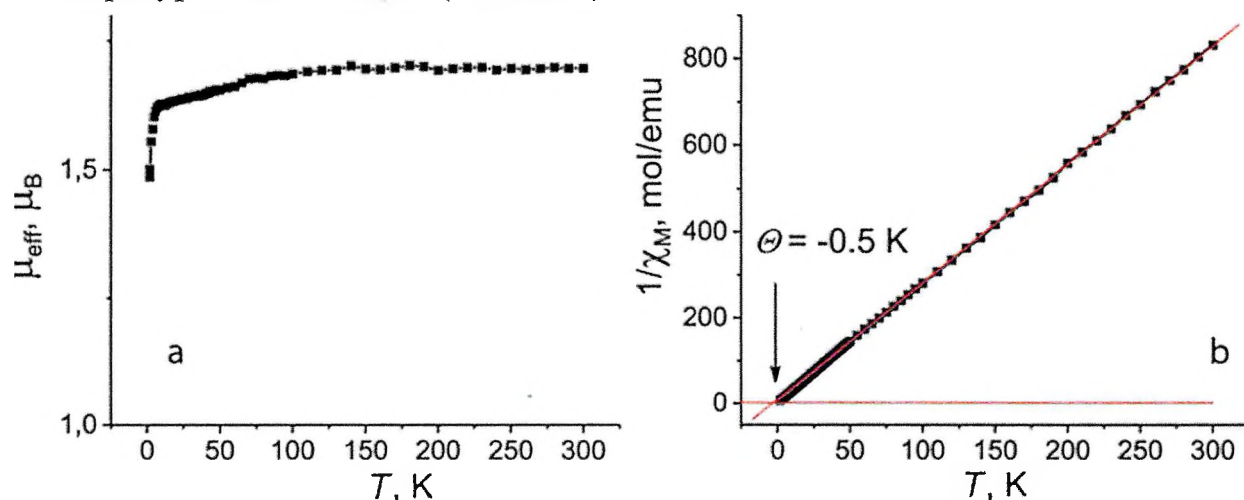


Рис. 5. Температурные зависимости эффективного магнитного момента (а) и обратной молярной магнитной восприимчивости (б) соли 2

Эффективный магнитный момент **2** составляет 1,63  $\mu\text{B}$  при 300 К (рис. 5а), что указывает на вклад одного спина  $S = 1/2$  на формульную единицу (расчетное значение составляет 1,73  $\mu\text{B}$ ). Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости линейна и подчиняется закону Кюри–Вейсса без существенных отклонений в диапазоне 1,9–300 К. Поэтому для **2** не ожидается отчетливой модуляции электронной структуры. Температура Вейсса для **2** составляет всего  $-0,5$  К (рис. 5б), что указывает на отсутствие заметной магнитной связи между  $\text{H}_2\text{T}(\text{F5Ph})\text{P}^{\cdot-}$ . Причиной этого также являются большие расстояния между  $\text{H}_2\text{T}(\text{F5Ph})\text{P}^{\cdot-}$ . Магнитный момент несколько уменьшается в **2** ниже 100 К, что можно объяснить слабой антиферромагнитной связью спинов.

## 2. Восстановление металлопорфиринов.

Табл. 2. Составы комплексов 3 – 6.

N	Компоненты
3	$\{\text{cryptand}(\text{Cs}^+)\}_2\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{TPP}^{4-})\}^{2-}$
4	$\{\text{cryptand}(\text{Cs}^+)\}\{\text{Ni}(\text{TPP})\}^- \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$
5	$(\text{Bu}_3\text{MeP}^+)\{\text{Ni}(\text{TPP})\}^- \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$
6	$(\text{Bu}_3\text{MeP}^+)\{\text{Fe}^{\text{I}}(\text{TPP}^{2-})\}^- \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$

Благодаря восстановлению исходные тетрафенилпорфиринов  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Fe}(\text{II})$  были получены 4 анионные соли составов 3-6 представленных в

таблице 2. Для этого исходные тетрафенилпорфирины Cu(II), Ni(II), Fe(II) смешивали с  $(Cs^+)(C_{14}H_{10}^-)$  и криптаном или катионом трибутилметилфосфонием в толуоле.

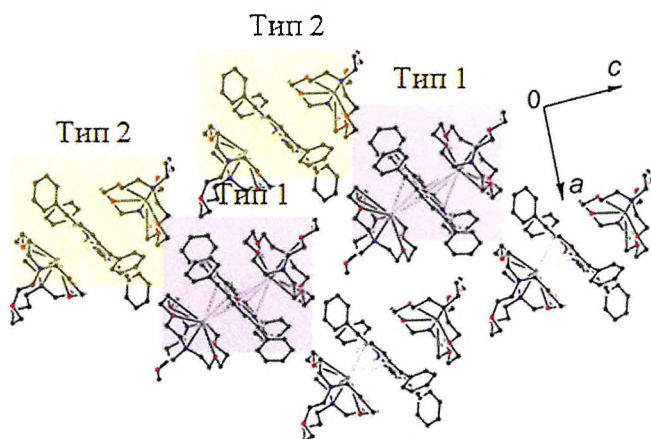


Рис. 6. Кристаллическая структура  $\{cryptand(Cs^+)\}_2\{Cu^{II}(TPP^{4-})\}^{2-}$  (3)

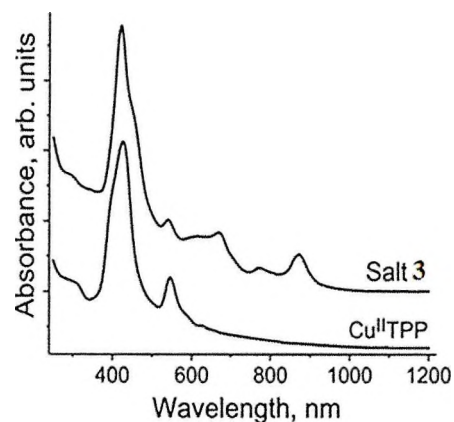


Рис. 7. Электронный спектр соли 3

Соль 3 имеет соотношение  $\{криптан(Сs^+)\} : CuTPP = 2 : 1$ , и, следовательно, порфирин металла находится в дианионном состоянии. В соли 3 присутствуют два независимых дианиона  $\{Cu^{II}(TPP^{4-})\}^{2-}$ , которые имеют различное катионное окружение. Для анионов типа 1 два иона  $Cs^+$  очень близко подходят к плоскости дианиона  $\{Cu^{II}(TPP^{4-})\}^{2-}$  с расстояниями между  $Cs^+$  и 24-атомной плоскостью порфирина 3,119 и 3,125 Å (рис. 6). Другой же дианион (типа 2) также окружен двумя катионами  $\{криптан(Сs^+)\}$ , но эти катионы имеют разные конформации, поскольку один ион  $Cs^+$  вытесняется из криптанда, а другой ион  $Cs^+$  располагается точно в центр криптанда. В результате расстояния между двумя ионами  $Cs^+$  и 24-атомной плоскостью порфирина различны (3,037 и 5,393 Å). Тем не менее такое различие в катионном окружении двух  $\{Cu^{II}(TPP^{4-})\}^{2-}$  не может обеспечить диспропорционирование заряда как это было с анион-радикальной солью  $H_2TPP$ .

В электронном спектре соли 3 (рис. 7) полоса Соре при 426 нм практически сохраняет свое положение в спектре 1, но появляется новая полоса в виде плеча около  $\sim 450$  нм. Одна более высокоэнергетическая Q-полоса сохраняет свое положение, но появляются две новые Q-полосы при 615 и 670 нм. Так же наблюдается появление новых полос поглощения в ближней ИК области при 770, 870 нм. Появление которых является важным признаком восстановления макроцикла, поскольку заселение LUMO макроцикла допускает новые переходы из этого состояния. к расположенным выше орбиталям.

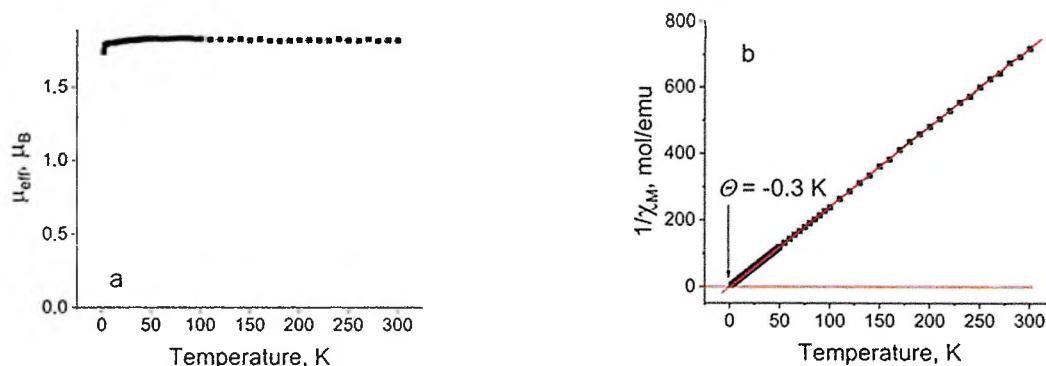


Рис. 8. Температурные зависимости эффективного магнитного момента (а) и обратной молярной магнитной восприимчивости (б) соли 3

Эффективный магнитный момент соли 3 получился равным  $1,82 \mu_B$  при 300 К, что указывает на вклад одного спина  $S = 1/2$  на формульную единицу что соответствует расчетному значению (расчетное значение для одного независимого  $S = 1/2$  спина составляет  $1,73 \mu_B$ ). Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости линейна практически во всем исследованном диапазоне температур, что позволяет определить температуру Вейсса  $-0,3 \text{ К}$ , что указывает на парамагнитное поведение единицы. Это можно объяснить локализацией спиновой плотности на  $\text{Cu (II)}$  атомы и большие расстояния между ними ( $12.9 \text{ \AA}$ ).

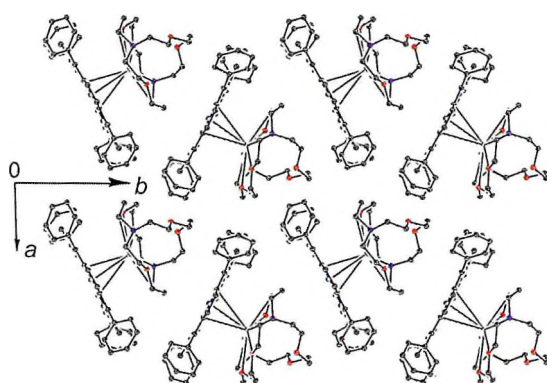


Рис. 6. Кристаллическая структура  $\{\text{cryptand}(\text{Cs}^+)\}\{\text{Ni}(\text{TPP})\}^- \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  (4)

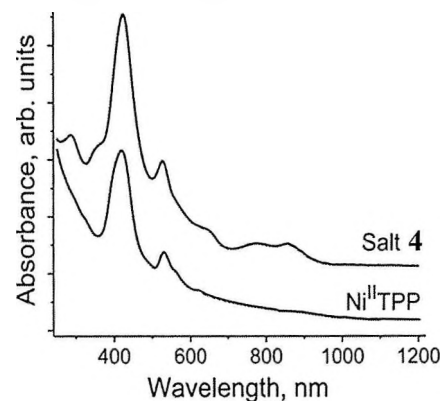


Рис. 7. Электронный спектр соли 4

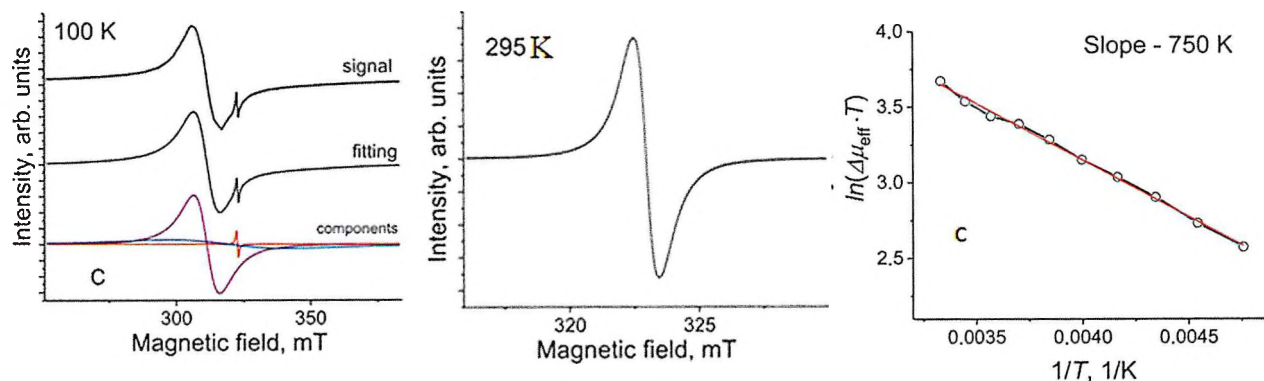
Кристаллические структуры соли (4) были исследована при температуре  $100(2) \text{ К}$  после медленного охлаждения кристаллов. Попытки решить эти кристаллические структуры при более высоких температурах (например, при  $250 \text{ К}$ ) не увенчались успехом из-за сильного разупорядочения молекул растворителя вместе с катионами. В структуре 4 имеется только один независимый анион  $\{\text{Ni}^{\text{I}}(\text{TPP}^{2-})\}^-$ . Ионы  $\text{Cs}^+$  вытесняются из криптанда и вплотную подходят к поверхности порфирина. Моноанионы  $\{\text{Ni}^{\text{I}}(\text{TPP}^{2-})\}^-$  изолированы в соли, поскольку все контакты  $\text{C}-\text{S}$  между ними превышают  $3,55 \text{ \AA}$ .

Изучив различные значения длин связей С-С в макроцикле из данных рентгено-структурного анализа можно сделать вывод, что для соли **3** происходит восстановление макроцикла (так как появляется чередование длин связей), а в солях **4,5,6** происходит металлцентрированное восстановление при  $T=100\text{K}$ , так как длины связей С-С по сравнению с исходными металлопорфиринами практически не изменяются или изменяются в пределах ошибки измерения.

На электронном спектре образование соли **4** (рис. 7) сопровождается небольшим сдвигом в синий цвет полосы Core и Q полос. Появление новых полос на 772-774 и 850-854 (максимум) нм подтверждает, что НСМО макроцикла заселяется при комнатной температуре что противоречит рентгеноструктурным данным.

Эффективный магнитный момент соли **2** составляет  $1,76 \mu\text{B}$  при 150 К. Это соответствует вкладу одного спина  $S = 1/2$  на порфирин. Магнитный момент практически не зависит от температуры при понижении температуры ниже 150 К, а температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости линейна в диапазоне 150-7 К. Расчетная температура Вейсса  $-5 \text{ K}$  указывает на слабую антиферромагнитную связь спинов из-за отсутствия прямых p-p-взаимодействий между  $\{\text{Ni}^{\text{I}}(\text{TPP}^{2-})\}^-$  в **4**.

Эффективный магнитный момент увеличивается примерно выше 150 К до  $1,86 \mu\text{B}$  при 300 К, и выше этой температуры наблюдается отклонение от закона Кюри-Вейсса.



ЭПР соли **4** при  $T=100\text{K}$

ЭПР соли **4** при  $T=100\text{K}$

Рис. 8

Спектры ЭПР **4** позволяют определить, где локализован спин  $S = 1/2$ , поскольку потенциально он может располагаться на макроцикле в  $\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{TPP}^{3-})\}^-$  или на атоме  $\text{Ni}^{\text{I}}$  в  $\{\text{Ni}^{\text{I}}(\text{TPP}^{2-})\}^-$ . Оба аниона имеют близкие магнитные моменты, поскольку в обоих случаях только один спин  $S = 1/2$  вносит вклад в магнитную восприимчивость. В ЭПР соли **4** при  $T=100 \text{ K}$  наблюдается одна широкая полоса, относящаяся с  $\text{Ni}(\text{I})$ , и одна узкая приписываемая аниону макроцикла, но ее интегральная площадь составляет всего 0,1% от общей площади пика. При комнатной же температуре

наблюдается только узкий пик относящийся к аниону макроцикла. Тем самым мы делаем вывод что в соли 4 происходит температурный дублет четвертный переход спинового состояния. И по графику (рис.8) Зависимость натурального логарифма изменения эффективного магнитного момента, умноженного на температуру, от обратной температуры находим значение энергии этого перехода как 750К.

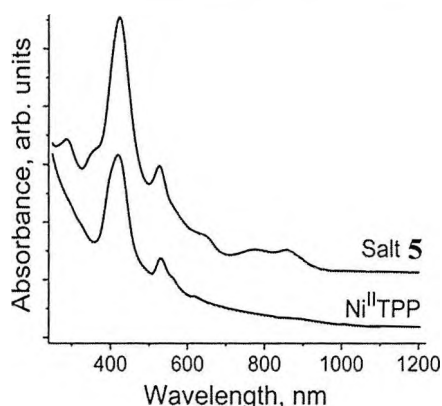


Рис. 9. Электронный спектр соли 5

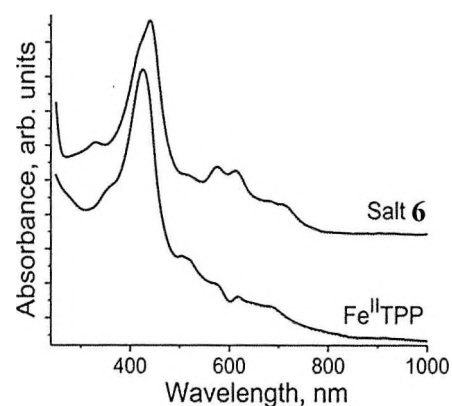


Рис. 10. Электронный спектр соли 6

Для соли 5 наблюдаются аналогичные эффекты, как и в соли 4. А для соли 6 исходя из данных рентгеноструктурного анализа и электронных спектров (нет появления полос в области 800 нм) происходит металл центрированное восстановление. К сожалению, из-за низких выходов солей 5 и 6 (связанных с низкой растворимости соли в толуоле), их свойства не были исследованы.

## 2.Координационные комплексы металлопорфиринов.

Табл. 3. Составы координационных комплексов 7 – 12.

N	Компоненты
7	$(\text{Ti}^{\bullet-}) \cdot \{[\text{Mn}^{\text{II}}\text{TPP}]^0 \cdot [\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPP}]^+\} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$
8	$(\text{Ti}^{\bullet-}) \cdot \{[\text{Mn}^{\text{II}}\text{TPP}]^0 \cdot [\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPP}]^+\} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$
9	$(\text{Ti}^{2-}) \cdot \{[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPP}]^+\}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$
10	$(\text{Ti}^{2-}) \cdot \{[\text{In}^{\text{III}}\text{TPP}]^+\}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$
11	$[\text{cryptand}(\text{K}^+)]_2 \cdot [(\text{isoviolanthrone}^{2-}) \cdot \{\text{Mn}^{\text{II}}\text{TPP}\}_2]^{2-} \cdot 5\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$
12	$[(\text{pentacenequinone}^0) \cdot \{\text{Mn}^{\text{II}}\text{TPP}\}_2]^0 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$
13	$[\text{cryptand}(\text{Na}^+)]_2 \cdot [(\text{Mn}^{\text{II}}(\text{triazole}^-)_2\text{Pc}) \cdot \{\text{Mn}^{\text{II}}\text{TPP}\}_2]^{2-} \cdot 5\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$
14	$(\text{H}_2\text{TPyP})[\text{Tb}(\text{TMHD})_3]_2 \cdot 2.84\text{C}_6\text{H}_{14}$

Молекулярные структуры солей (7)-(10) представляет собой сэндвичи, состоящий из двух порфириновых макроциклов и одной тиоиндигогруппы, отличающие от друг друга в основном величиной двугранного угла между плоскостями тиоиндиго и порфирина. В составе солей 7 и 8 имеются два различных марганца со степенями окисления 2 и 3 связанных анион-радикальной формой тиоиндиго. В солях же с Fe и In металлы одинаковые со степень окисления +3 связанные через дианион тиоиндиго.

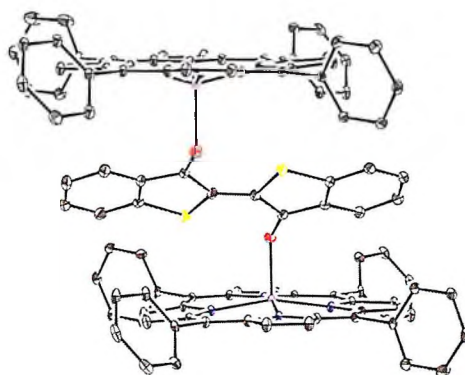


Рис. 11. Общий вид молекулярной структуры сендвичей

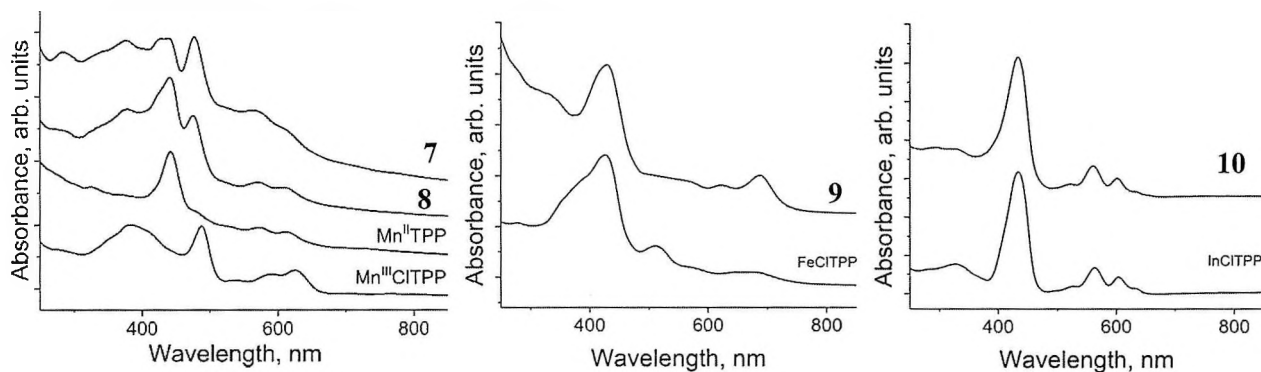


Рис. 12. Электронный спектр солей (7)-(10)

В электронных спектрах соли 7 и 8 присутствуют полосы поглощения как  $Mn^{II}$  так и  $Mn^{III}$  что указывает на то, что исходный марганец (III) был частично восстановлен до формы марганца (II). Спектры соединений 9 и 10 близки к спектрам исходных металлопорфиринов.

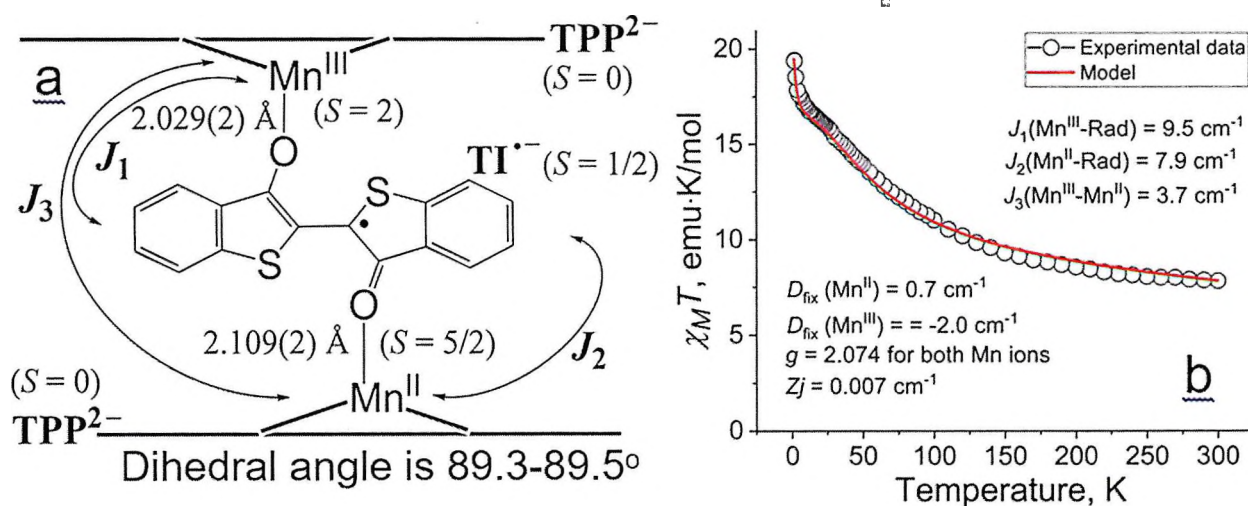


Рис. 13. Схема комплекса(a) и значения  $\chi_M T$ (b) соли 7

Для образцов были проведены магнитные измерения. Как эффективный магнитный момент, так и значения  $\chi_M T$  соли 7 увеличиваются с понижением температуры, указывая на ферромагнитную связь спинов внутри изолированного сендвича. Наибольшее значение  $\chi_M T$  достигается при 1,9 К и составляет 19,37 эме\*К/моль (12,40  $\mu_B$ ), что немного выше теоритической системе со спиновым состоянием  $S = 10/2$  (теоретическое

значение 10,95  $\mu\text{B}$ ). Именно такая магнитная система образуется при ближнем ферромагнитном выравнивании трех спинов, наблюдаемых внутри изолированных сэндвичей.

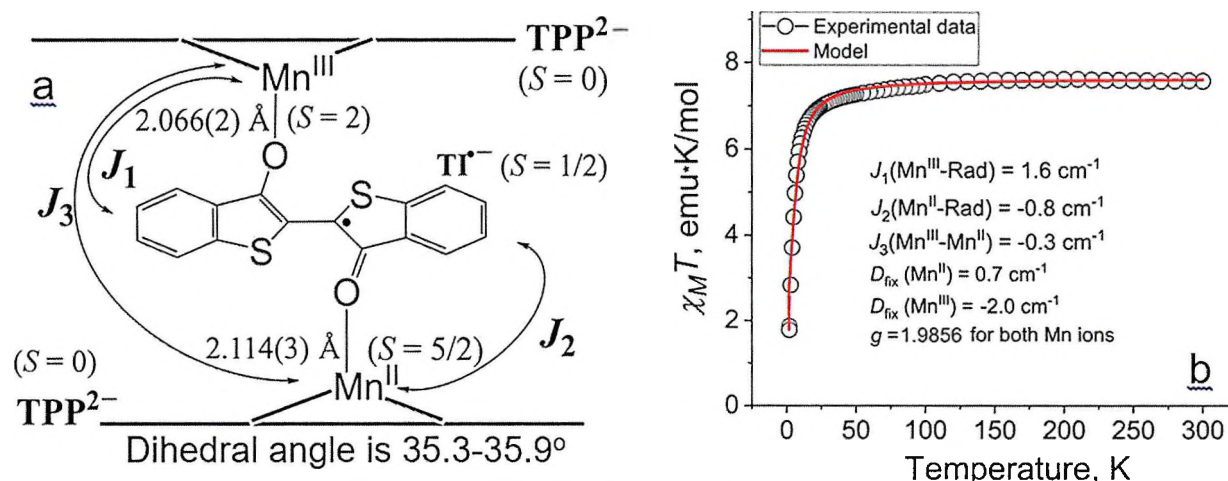


Рис. 13. Схема комплекса(a) и значения  $\chi_{\text{M}}T$ (b) соли 8

Комплекс 8 имеет ту же магнитную систему, что и 7, поскольку содержит три невзаимодействующих спина  $S = 5/2$ , 2 и  $1/2$ . Эффективный магнитный момент 2 составляет 7,78  $\mu\text{B}$  (значение  $\chi_{\text{M}}T$  составляет 7,58 эму·К/моль) на сборку при 300 К (рис. 13b). Однако 8 показывает другое магнитное поведение при охлаждении взаимосвязанную с другим двухгранным углом между лигандом и порфирином. Величина  $\chi_{\text{M}}T$  остается постоянной вплоть до 100 К. Затем наблюдается уменьшение значения с последующим резким падением ниже 20 К. Полученная температура Вейсса - 2 К указывает лишь на слабую антиферромагнитную связь спинов в 8.

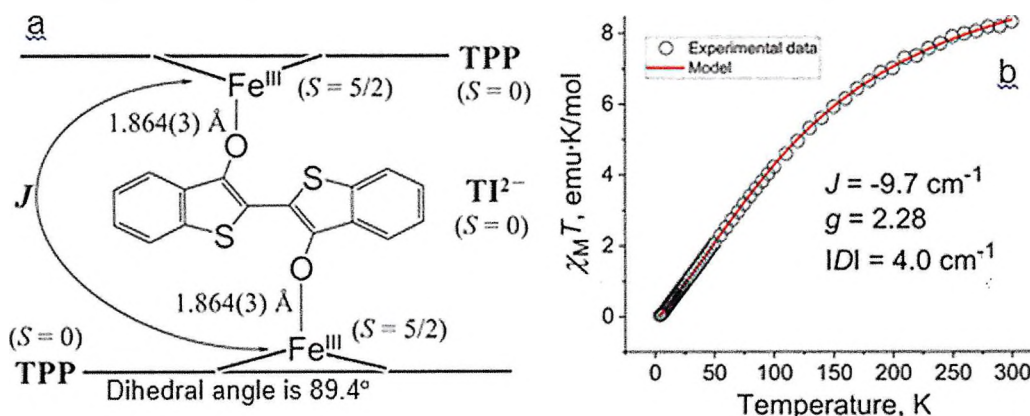


Рис. 13. Схема комплекса(a) и значения  $\chi_{\text{M}}T$ (b) соли 9

Эффективный магнитный момент соли 9 с железом при 300 К близок к значению рассчитанному для системы два невзаимодействующих спинов  $S = 5/2$ , что указывает на наличие двух парамагнитных центров у атомов высокоспинового железа (III).  $\chi_{\text{M}}T$  демонстрируют непрерывное довольно быстрое уменьшение при охлаждении, что указывает на антиферромагнитную связь спинов. Значение эффективного магнитного



момента принимает значение нуля при 3 К, что указывает на антиферромагнитное упорядочение спинов. Величина обменного взаимодействия, посчитанная программой phi, указывает на достаточно сильную связь центров  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , несмотря на их изоляцию диамагнитной формой тиюиндиго.

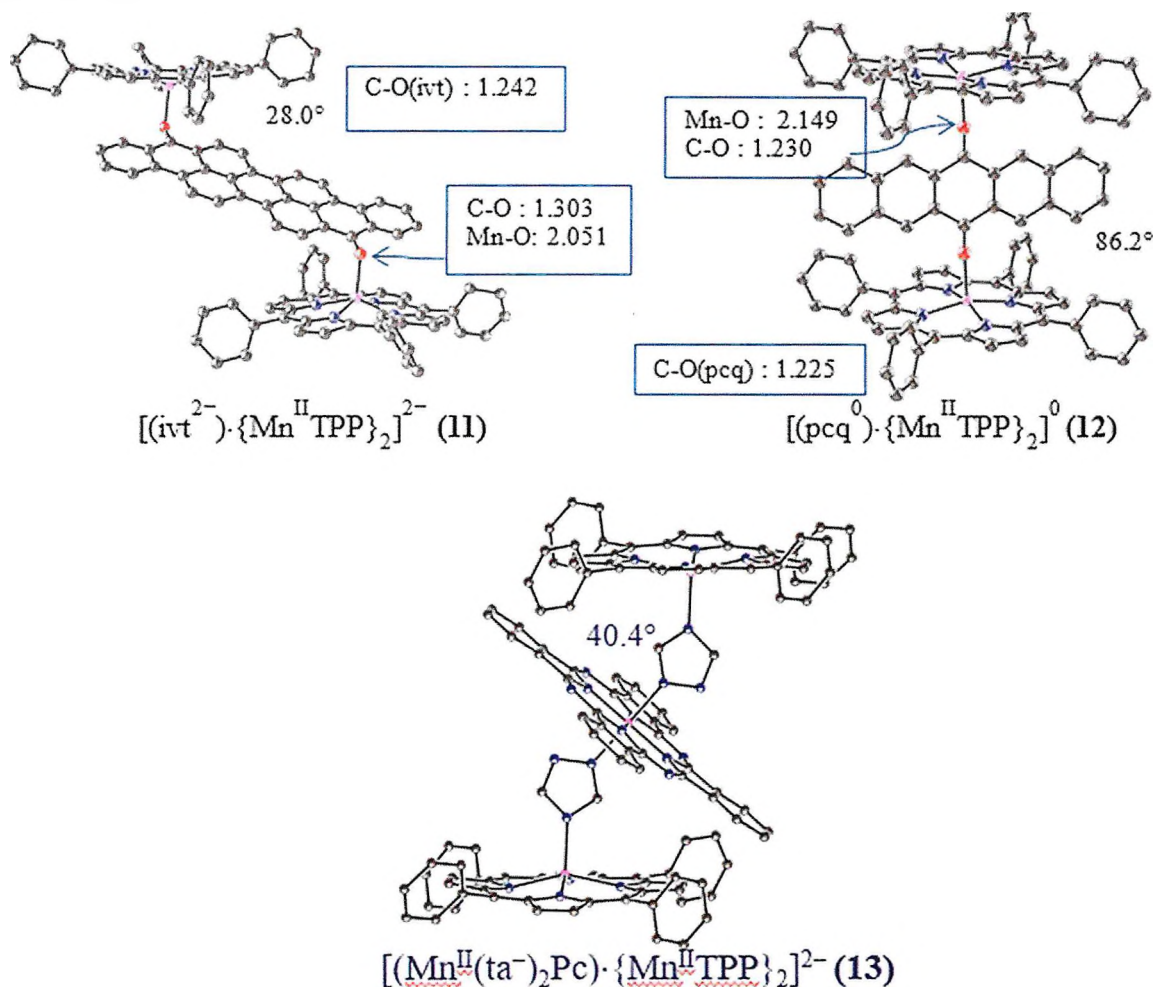


Рис. 14. Молекулярные структуры комплексов 11-13

Молекулярные структуры всех трех комплексов представляют собой сэндвичи, состоящие из двух порфириновых макроциклов и одной молекулы лиганда в различных анионных состояниях. Плоскости порфиринов в которых параллельны друг другу, но с различными двугранными углами между плоскостями порфирина и лиганда. В соли 1 наблюдается существенное удлинение C-O связи до 1,303(7) Å по сравнению с исходном нейтральном изовиолантроном что свидетельствует восстановление исходного виолантрона. В соли 2 же наоборот значение длины связи C-O практически совпадает со значение нейтрального пентаценхинона, что свидетельствует об окислении исходного дианионна до нейтрального состояния, восстанавливая исходный марганец 3 до марганца 2. Сравнение длин связей Mn-O в солях 1 и 2 так же подтверждает более сильную координацию изовиолантрона относительно пентаценхинона.

Электронный спектр соли 11 полосами поглощения в ближнем ИК так же подтверждает наличие в нем виолантрона в дианионном состоянии. Спектре соли 12 подтверждается восстановление исходного марганца 3 до марганца 2, ввиду различных пиков поглощения у них. Спектр 13 представляет собой суперпозицию полос поглощения исходных  $Mn^{II}TPP$  и  $Mn^{II}Pc$ .

Для всех образцов были проведены магнитные измерения. Значения  $\chi_{MT}$  для соли 1 (8,80 эме·К/моль) и 2 (8,92 эме·К/моль) при 300 К является очень близким к теоретическому значению для системы их двух невзаимодействующими спинов  $S = 5/2$  (8,76 эме·К/моль). Что свидетельствует о том, что в системах 1 и 2 находятся два высокоспиновых атома марганца (II), связанные через диамагнитные лиганды. Низкие значение обменного взаимодействия свидетельствуют о слабом магнитном обмене в солях 1 и 2, вызванных большими расстояниями между атомами марганца (14,316 Å в 1 и 9,712 Å в 2) и диамагнетизмом лигандов.

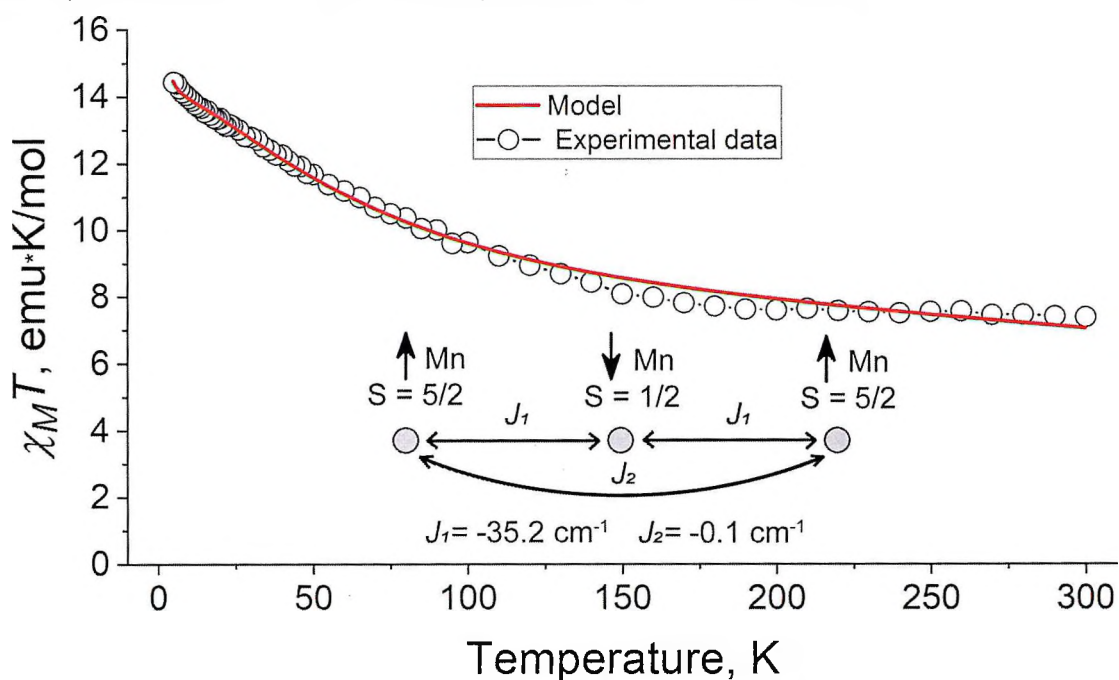


Рис.15 значение  $\chi_{MT}$  для комплекса 13

Для комплекса 13 значение  $\chi_{MT}$  (7,39 эме·К/моль) при 300 К, несколько ниже значения для системы с тремя невзаимодействующими спинами (9,11 эме·К/моль). Эта величина  $\chi_{MT}$  практически постоянна примерно до 150 К, затем наблюдается ее увеличение, что свидетельствует об упорядочении спинов и образовании высокоспиновой системы. Таким образом в системе наблюдается сильная антиферромагнитная связь между высоко- и низкоспиновыми ядрами  $Mn^{II}$  с  $J_1 = -35,2 \text{ см}^{-1}$ , которая обеспечивает параллельное расположение спинов высокоспинового

марганца(II), расположенных антипараллельно спину центрального низкоспинового  $Mn^{II}$ , которая реализуется при низких температурах.

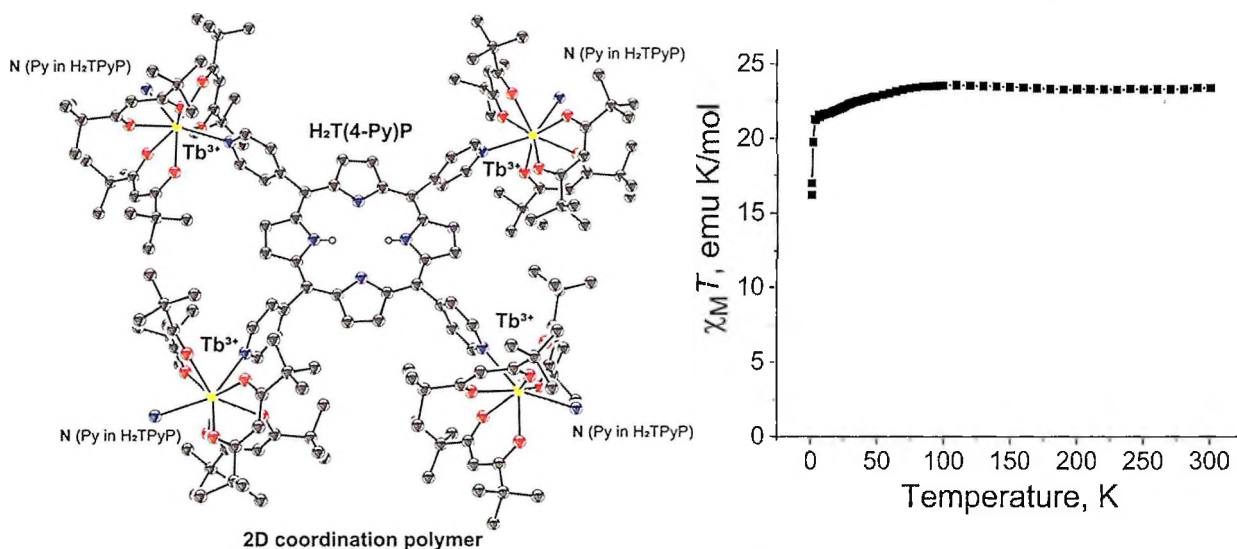


Рис.16. Кристаллическая структура и значение  $\chi_{MT}$  для комплекса 14

Так же был впервые получен координационный супрамолекулярный 2D-полимера  $H_2TPyP$  с  $Tb(TMHD)_3$  (14). Комплекс содержит нейтральные порфириновые макроциклы и высокоспиновые парамагнитные ионы  $Tb^{III}$  имеющие слабую антиферромагнитную связаны в соответствии с достаточно большими расстояниями между ними. Вследствие немного искаженного октаэдрического окружения ионов металлов  $Tb$  в нем не наблюдаются свойства мономолекулярных магнитов.

Кроме этого были получены различные координационные полимеры  $H_2, Cu$  ( $TPyP$ ) с такими лантаниды как  $Tb, Dy, Gd$  ( $tmhd$ )<sub>3</sub>, в которых макроцикл находится в различных анионных состояниях, а именно в анион-радикальном и дианионном состояниях. Получены структуры этих соединений, недавно были померены их оптические и магнитные свойства, но к сожалению пока не проведена обработка этих данных.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые путем восстановления тетрафенилпорфирина, тетракис(пентафторфенил)порфирина и тетрафенилпорфиринов  $Cu(II), Ni(II), Fe(II)$  анион-радикалом антрацена с  $cryptand$  или  $Vu_3MeP^+$  в качестве противоионов были получены анионные соли (1)-(6).
2. Показано что в  $H_2TPP^{2-}$  при уменьшении температуры происходит диспропорционирование и наблюдается образование нейтрального и дианионного порфиринового макроцикла. Восстановление  $Cu^{II}(TPP^{2-})^0$  сосредоточено исключительно на макроцикле, приводящее к образованию  $TPP^{4-}$ . Показано, что одноэлектронное восстановление  $\{Ni^{II}(TPP^{2-})\}^0$  металлоцентрировано с образованием анионов  $\{Ni^I$

(TPP<sup>2-</sup>)<sup>-</sup> при 100 (2) К с неспаренным спином  $S = 1/2$ , локализованным на Ni<sup>I</sup>. При увеличении температуры свыше 150К в соли **4** происходит температурный дублет квартетный переход спинового состояния ведущий к образованию {Ni<sup>II</sup>(TPP<sup>3-</sup>)<sup>-</sup>} с энергии этого перехода равна 750К.

3. Был разработан способ получения координационных гибридов металлопорфиринов с высокоспиновыми атомами металлов с карбонилсодержащими красителями и впервые были получены координационные комплексы (7)-(13) тетрафенилпорфиринов Mn, Fe, In с такими лигандами как тиоиндиго, изовиолантрон<sup>2-</sup>, пентаценхинон и {Mn<sup>II</sup>(triazole)<sub>2</sub>(Pc)}<sup>2-</sup>.
4. Продемонстрировано что в соединениях **7** и **8** в зависимости от величины двухгранного угла между плоскостями лиганда и порфирина наблюдается различное упорядочение спинов при понижении температуры. Показано что в соли **11** изовиолантрон находится в дианионном состоянии, а в синтезе соли **12** происходит восстановление исходного Mn<sup>III</sup>ClTPP до Mn<sup>II</sup> и оба компонента находятся в нейтральном состоянии. А в комплексе **13**, благодаря использованию парамагнитного лиганда, наблюдается сильный антиферромагнитный обмен между высоко- и низкоспиновыми ядрами Mn<sup>II</sup> с  $J_1 = -35,2 \text{ см}^{-1}$ , обеспечивающее упорядочение спинов и образование высокоспиновой системы со спиновым состоянием 9/2 реализуемое при 2К.
5. Впервые были получены двухмерные координационные полимеры на основе тетрапиридилпорфирина, в которых нейтральные, анион-радикальные и дианионные порфирины координируют ионы лантаноидов (Tb, Dy).

#### ПУБЛИКАЦИИ

*Статьи (Web of Science) – 4*

1. Konarev D.V., Kuzmin A.V., Khasanov S.S., Shestakov A. F., Nazarov D.I., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Lyubovskay R. N. Radical anions of free-base tetraphenyl- and tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrins. Effect of substituents on the properties of the salts and charge disproportionation in {cryptand[2.2.2](Cs+)}{H<sub>2</sub>TPP<sup>•-</sup>}// Eur. J. Inorg. Chem. 2020(27), 2615-2623.
2. Nazarov D.I., Andronov M.G., Kuzmin A.V., Khasanov S.S., Yudanov E.I., Shestakov A. F., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H. and Konarev D.V. Macrocyclic- and metal-centered reduction of metal

tetraphenylporphyrins where metal is copper(II), nickel(II) and iron(II)// Dalton Trans., 2021,50, 15620-15632.

3. Nazarov D.I., Faraonov M.A. Faraonov, Kuzmin A.V., Khasanov S.S., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H. and Konarev D.V. Crystalline paramagnetic supramolecular 2D-polymer of the tetra(4-pyridyl)porphyrin and terbium(iii) complex. Dalton Trans., 2022,51, 16921-16925
4. Nazarov D.I., Faraonov M.A. Faraonov, Kuzmin A.V., Khasanov S.S., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H. and Konarev D.V. Tuning the magnetic interaction between manganese porphyrins in the coordination  $2\text{Mn}^{\text{II}}\text{TPP}\cdot\text{L}$  assemblies, where L is 6,13-pentacenequinone, isoviolanthrone<sup>2-</sup> and the  $\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{triazole})_2(\text{Pc})\}^{2-}$  dianion. A key role of a linker (L) in magnetic exchange. Dyes and Pigments, 223, April 2024, 111926

#### *Тезисы – 9*

1. Назаров Д.И., Фараонов М.А. Соединения производных порфиразинов металлов с органическими красителями, XXVII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020», 10-27 октября 2020 года.
2. Назаров Д.И., С.С. Хасанов С.С., А.В. Кузьмин А.В., Конарев Д.В. Соединения восстановленных тетрафенилпорфиринатов металлов (Cu(II), Ni(II), Fe(II)). Международный конгресс по химии гетероциклических соединений «KOST-2021», Сочи, Россия, 12-16 октября 2021 года;
3. Назаров Д.И., Фараонов М.А., Конарев Д.В. Строение и свойства монодепротонированного транс-*H*Indigo– аниона. XXXIV симпозиум “Современная химическая физика”, Туапсе, Россия, 16 - 25 сентября 2022;
4. Д.И. Назаров; М.А. Фараонов; Д. В. Конарев. Функциональные соединения на основе восстановленных порфиринов. XX Молодежная научная конференция ИХС РАН, 5 - 6 декабря 2022 г., г. Санкт-Петербург;
5. Назаров Д.И., Фараонов М.А., Конарев Д. В. Функциональные соединения на основе порфиринов. VII Всероссийской студенческой конференции «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКОЕ ОБРАЗОВАНИЕ XXI ВЕКА», 28 - 31 марта 2023 г., г. Санкт-Петербург;
6. Назаров Д.И., Фараонов М.А., Конарев Д. В. Кристаллические комплексы на основе восстановленных порфиринов. XIII

КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ по общей и неорганической химии, 3-7 апреля 2023 г., г. Москва;

7. Назаров Д. И., Фараонов М.А., Конарев Д. В. Строение и свойства монодепротонированного транс- $\text{HIndigo}^-$  аниона. XXIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов -2023» секция "Химия", Москва, Россия, 10-21 апреля 2023 года;
8. Назаров Д.И. Кристаллические комплексы на основе анионов транс- $\text{H}_2\text{Indigo}$ . 61-я Международная научная студенческая конференция (МНСК-23), 17-26 апреля 2023 г, г. Новосибирск;
9. Nazarov D.I., Konarev D.V, Shestakov A.F, Khasanov S.S. Reduced metal tetraphenylporphyrins and hexahemiphyrazines: synthesis, crystal structures and magnetic properties. The 18th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2023), Nanjing, China, September 10-14, 2023.