

На правах рукописи



СКВОРЦОВ ИВАН АЛЕКСАНДРОВИЧ

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ PH-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ
ФЛУОРОФОРОВ НА ОСНОВЕ АЗААНАЛОГОВ
(СУБ)ФТАЛОЦИАНИНОВ**

02.00.03 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Иваново 2021

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследований и степень ее разработанности.

Важнейшей задачей современной органической химии является синтез и исследование новых органических соединений для создания на их основе функциональных материалов и устройств, позволяющих улучшить качество жизни, безопасность и здоровье человека. Перспективными и активно исследуемыми соединениями являются фталоцианины (Pc), а также их гетероциклические аналоги порфиразины (Pz), содержащие вместо бензольных колец ароматические электрон-дефицитные пятичленные халькогендиазольные, шестичленные пиразиновые и квазиароматические семичленные 1,4-дiazепиновые кольца. Данные красители, имеющие макроциклическую природу, мультифункциональны, благодаря своим уникальным особенностям. Во-первых, внимание исследователей привлекают их спектрально-люминесцентные свойства, как первооснова для создания препаратов для фотодинамической терапии онкологических заболеваний, сенсоров для изучения внутриклеточной кислотности (pH-сенсоры). Во-вторых, их электроно-донорные и электроно-акцепторные свойства, позволяющие создавать полупроводники как p-, так и n-типа для устройств органической фотовольтаики (OPVs). Поиск оптимальной донорно-акцепторной комбинации в архитектуре фотовольтаических ячеек для достижения максимума преобразования солнечной энергии является достаточно актуальной проблематикой.

Важной структурной особенностью тетрапиррольных порфиразиновых макроциклов является возможность тонкой настройки физико-химических параметров под конкретные применения за счет периферической функционализации макроцикла, а также его сокращения до трипиррольного – трехлепесткового субпорфиразина (*s*Pz). Введение заместителей в бензольные кольца Pc, и, особенно, замещение атомов углерода в их составе на атомы азота, приводит к сильному изменению спектральных, координационных, редокс-свойств, влияет на их сенсорные свойства и увеличивает их сродство к электрону. Предполагается, что эффект усиления электроно-акцепторных свойств будет присутствовать и в случае перехода от сокращенных конусообразных Pc – субфталоцианинов (*s*Pc) к их азааналогам – пиразин конденсированным субпорфиразином бора^{III} (Puz₃sPz). Однако, до настоящего момента в литературе имелась лишь одна публикация, посвященная синтезу и характеристике циклоалкил производных Puz₃sPz*, а возможности их использования в качестве pH-сенсоров и полупроводников n-типа для OPVs не исследовались.

Расширение шестичленных пиразиновых колец до семичленных 1,4-дiazепиновых фрагментов у соответствующих (*s*)Pz также является инструментом тонкой настройки физико-химических свойств целевого макроцикла. На протяжении последних 20-ти лет порфиразины с аннелированными diaзепиновыми фрагментами активно изучались как потенциальные материалы для сфер нелинейной оптики, органической электроники и медицины. Особое внимание исследователей по данному направлению было сфокусировано на изучении 6*H*-1*H* таутомеризма diaзепинового кольца или на модификации данного гетероцикла путем полного гидрирования связи -C=N- (тетрагидро-производные), что, в свою очередь, оказывало сильное влияние на спектрально-люминесцентные свойства тетрадiazепинопорфиразинов (TDzPz). Однако, субпорфиразины, содержащие аннелированные 1,4-дiazепиновые кольца, и

* Liebold, M. An experimental and computational study on isomerically pure, soluble azaphthalocyanines and their complexes and boron azasubphthalocyanines of a varying number of aza units. / M. Liebold, E. Sharikow, E. Seikel, L. Trombach, K. Harms, P. Zimcik, J. Sundermeyer // Organic and biomolecular chemistry. – 2018. – V. 16. – P. 35. – P. 6586-6599.

порфиразины с их частично гидрированными производными до настоящего времени не были известны.

Таким образом, анализ современного состояния исследований показывает, что **научно обоснованным** и **актуальным** как с фундаментальной, так и с практической точек зрения, является развитие путей структурной модификации макроциклов фталоцианинового типа с целью поиска новых соединений, перспективных для применения в качестве флуоресцентных сенсоров, фотосенсибилизаторов, а также акцепторов для органической электроники.

Цель работы: дизайн и синтез новой серии флуорофоров на основе пиразин-аннелированных субпорфиразинов бора^{III} с различными заместителями на периферии и в аксиальном положении, а также diazepin-аннелированных порфиразиноидов, в том числе с частично гидрированной -C=N-связью в 1,4-diazepinовом фрагменте, содержащих в качестве центрального атома элемент 13-й группы периодической системы (B-Al-Ga-In).

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

- 1) разработать методы синтеза новых соединений и охарактеризовать их с помощью широкого набора спектральных методов и метода рентгеноструктурного анализа;
- 2) выявить влияние азамещения в бензольных кольцах субфталоцианинов и частичного гидрирования периферических колец в diazepin-аннелированных порфиразинах на особенности их строения и физико-химических свойств.
- 3) впервые изучить влияние кислотности среды на спектрально люминесцентные свойства полученных макрогетероциклических соединений для оценки возможности их использования в качестве рН-сенсоров;
- 4) исследовать окислительно-восстановительные свойства азааналогов субфталоцианинов и оценить возможность их использования в качестве материалов, обладающих свойствами n-проводимости для нужд органической фотовольтаики.

Научная новизна:

В работе впервые осуществлены и оптимизированы методики синтеза серии трипиразиносубпорфиразинов бора^{III} с различными заместителями на периферии и в аксиальном положении, а также впервые получен субпорфиразин, содержащий в своем составе 1,4-diazepinовый фрагмент. Синтезированы новые порфиразины с аннелированными 6H- и 6,7-дигидро-1H-1,4-diazepinовыми кольцами, а также их металлопроизводные с Mg^{II}, Al^{III}, Ga^{III} и In^{III} в качестве центрального атома. Для полученных соединений изучено влияние строения макроцикла и периферических гетероциклических фрагментов на спектрально-люминесцентные, кислотно-основные и электрохимические свойства. Структура двух пиразин-аннелированных субпорфиразинов и динитрильного предшественника 6,7-дигидро-1H-1,4-diazepинопорфиразинов установлена методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Обнаружено проявление рН-управляемых эффектов фотоиндуцированного переноса электрона (PET) для субфталоцианинов и их пиразиновых аналогов с 4-диметиламинофеноксигруппами у атома бора и внутримолекулярного переноса заряда (ICT) для порфиразинов с 6,7-дигидро-1H-1,4-diazepinовыми фрагментами.

Теоретическая и практическая значимость:

Гексахлорзамещенный трипиразиносубпорфиразин имеет повышенное электронное сродство по сравнению со всеми известными представителями субфталоцианинового семейства и может рассматриваться как новый акцепторный материал нефуллеренового типа в архитектуре фотовольтаических ячеек. Аксиально модифицированные субфталоцианины и трипиразиносубпорфиразины обладают повышенной чувствительностью к слабокислым средам как в органическом растворителе, так и в водно-буферных растворах, что определяет перспективы использования данного типа макроциклов в качестве РЕТ управляемых рН-сенсоров для флуоресцентной диагностики. Порфиразины с аннелированными 6,7-дигидро-1*H*-1,4-дiazепиновыми фрагментами поглощают в ближней ИК-области (в диапазоне терапевтического окна), проявляют ИСТ эффект и могут рассматриваться в качестве потенциальных фотосенсибилизаторов с функцией рН-сенсора.

Методология и методы исследования:

В основе методологии настоящей работы лежит изучение реакций циклотри- и тетрамеризации пирозин-, 6*H*-1,4- и 6,7-дигидро-1*H*-1,4-дiazепин-2,3-дикарбонитрилов и их использования для синтеза соответствующих порфиразиноидов. В качестве методов исследования органических соединений использованы: рентгеноструктурный анализ монокристаллов, масс-спектрометрия с лазерной ионизацией, одно- и двумерная ¹H, ¹¹B, ¹³C, ¹⁹F ЯМР-спектроскопия, ИК-спектроскопия (таблетки с KBr и метод НПВО), УФ-видимая и флуоресцентная спектроскопия и др. Квантово-химические расчеты некоторых молекул были выполнены методом DFT с гибридным функционалом B3LYP с использованием трехэкспоненциальных электронно-поляризованных валентных базисов и методом TD DFT (функционал B3LYP с базисным набором pcseg-2).

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработка методов синтеза новых трипиразиносубпорфиразинов и оптимизация методов введения фенольных групп в аксиальное положение субфталоцианинов и их гексаазааналогов.
2. Синтез и характеристика новых порфиразинов с аннелированными 6*H*- и 6,7-дигидро-1*H*-1,4-дiazепиновыми кольцами.
3. Изучение специфического явления переключения фотоиндуцированного переноса электрона (РЕТ) в кислых или основных средах в органическом растворителе и в водно-буферных растворах для ряда трипиразиносубпорфиразинов и субфталоцианинов с 4-диметиламино- и 4-гидроксифенокси группами в аксиальном положении, а также эффекта переключения внутримолекулярного переноса заряда (ИСТ) в слабокислых средах для ряда порфиразинов с аннелированными 6,7-дигидро-1*H*-1,4-дiazепиновыми кольцами.
4. Выявление закономерностей «структура-свойство» при сравнении спектрально-люминесцентных, кислотно-основных, окислительно-восстановительных свойств субфталоцианинов и трипиразиносубпорфиразинов.

Степень достоверности и апробация результатов работы:

Степень достоверности результатов исследований подтверждается воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных с использованием современного комплекса оборудования (работоспособность приборов была проверена с использованием соответствующих стандартных процедур), физико-химических методов анализа, а также публикациями основных экспериментальных данных в рецензируемых журналах (Q1 и Q2), индексируемых в Scopus и WoS.

Результаты исследований были представлены и обсуждались на 10-й Международной конференции по порфиринам и фталоцианинам (ICPP-10, г. Мюнхен, Германия, 2018 год), на VIII Международной конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов (г. Туапсе, 2020 год), на 11-й Международной конференции по порфиринам и фталоцианинам (ICPP-11, дистанционно, 2021 год), на 8-м Международном симпозиуме «Органическая электроника высококоррелированных молекулярных систем» (г. Суздаль, 2018 год), на XIII Международной конференции «Синтез и применение порфиринов и их аналогов» (г. Кострома, 2019 год), на XI Международной школе-конференции молодых ученых по химии порфиринов и их аналогов (г. Иваново, 2017 год), на Всероссийской школе-конференции молодых ученых «Фундаментальные науки – специалисту нового века», студенческой научной конференции «Дни Науки в ИГХТУ» (г. Иваново, 2018 год), на Всероссийской школе-конференции молодых ученых "Фундаментальные науки – специалисту нового века» с международным участием (г. Иваново, 2020 год).

Настоящая работа выполнена в соответствии с индивидуальным планом научной работы, выполняемой на кафедре органической химии ИГХТУ и при поддержке стипендии Президента РФ для обучения за рубежом в 2018-2019 учебном году (приказ № 410), грантов РФФИ (№ 19-33-90276 и № 20-53-26004) и РНФ (№ 17-13-01522).

Публикации.

По материалам диссертации опубликовано 5 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК по специальности 02.00.03 – органическая химия, входящих в перечень Scopus и Web of Science [1-5], и 8 тезисов докладов на конференциях различного уровня.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии на всех этапах работы – в постановке цели и задач работы, литературном обзоре по теме исследования, планировании, выборе методологии и проведении экспериментов, обсуждении полученных результатов.

Объем и структура диссертации:

Диссертация изложена на 199 страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и приложения. Работа содержит 30 схем, 78 рисунков, 14 таблиц, список литературы, включающий 252 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

- 1. Литературный обзор.** В литературном обзоре проведен сравнительный анализ основных методов синтеза макроциклов (суб)фталоцианинового типа. Рассмотрены основные пути модификации и функционализации структуры, а также особенности физико-химических свойств рассматриваемых соединений (спектральных, электрохимических и фотофизических). На основании проведенного анализа, выяснилось, что среди методов функционализации периферии, в особенности для субфталоцианинов [sPc], достаточно мало или вовсе не изучен способ полной или частичной замены аннелированных бензольных колец на электрондефицитные пиразиновые или 1,4-дiazепиновые фрагменты. Исходя из этого сформулирован вывод о том, что направление, посвященное синтезу и изучению спектрально-люминесцентных, окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств новых порфиразиноидов с аннелированными пиразиновыми или 1,4-дiazепиновыми кольцами, является весьма актуальным.

2. **Экспериментальная часть.** В данной части приведены методики синтеза, очистки и спектральная характеристика (УФ-видимая; ИК; ^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{19}F ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии) всех полученных соединений, а также характеристики реактивов, приборов и методов, применяемых для исследования.

3. Обсуждение результатов

Синтез и характеристика трипиразиносубпорфиразинабор (III) хлоридов

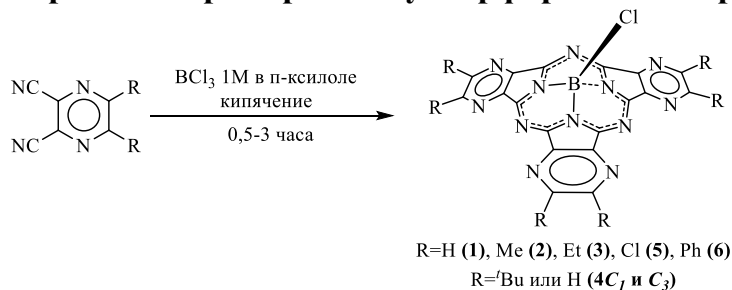


Схема 1

Синтез пиразин-аннелированных субпорфиразинов проводили путем циклотримеризации соответствующего пиразин-2,3-дикарбонитрила в присутствии BCl_3 (Схема 1). Поскольку BCl_3 как кислота Льюиса может участвовать в донорно-акцепторном взаимодействии с атомами азота в пиразиновых кольцах, мы использовали его в трехкратном избытке, то есть в эквимольном соотношении с пиразин-2,3-дикарбонитрилами (Схема 1). В результате циклотримеризации незамещенного пиразин-2,3-дикарбонитрила удалось получить незамещенный субпорфиразин **1** [1] с очень низким выходом ($\sim 0,3\%$). Гексаалкилзамещенные производные **2** и **3** образовывались лишь в следовых количествах, поэтому не были выделены и охарактеризованы в чистом виде. В случае три-*трет*-бутил замещенного субпорфиразина образуется смесь двух региоизомеров $4C_1$ и $4C_3$, которые были достаточно эффективно разделены методом жидкостной колоночной хроматографии и выделены с уже большими выходами (2,6% для $4C_3$ и 4,4% для $4C_1$) [5], в отличие от соединений **1-3**. Строение субпорифразинов $4C_1$ и $4C_3$ доказано на основании данных ^1H ЯМР спектроскопии. Гексахлор- **5** [4] и гексафенилзамещенные **6** [1] трипиразиносубпорфиразины бора^{III} получались с примерно одинаковыми выходами (6%).

С помощью медленной диффузии паров *n*-гексана в бензольный раствор **5** удалось вырастить монокристаллы бензольного сольвата. Полученные рентгеноструктурные данные свидетельствуют о том, что структура молекулы $[\text{Cl}_6\text{Pyz}_3\text{sPzVCl}]$ **5** имеет типичную для субфталоцианинов конусообразную форму (Рис. 1, а), а атом бора тетраэдрическое окружение и средними расстояниями B-Np 1,48 Å и B-Cl 1,86 Å. Молекулы бензола за счёт π -взаимодействий интеркалируются между соседними молекулами субпорфиразина, которые упорядочены в виде стопки по типу «голова к хвосту» (Рис. 1, б).

Отсутствие атомов водорода в макроцикле $[\text{Cl}_6\text{Pyz}_3\text{sPzVCl}]$ **5** является важным фактором, определяющим отличие его упаковки от субфталоцианинов. Присутствие электрон-дефицитных дихлорпиразиновых фрагментов увеличивает π -акцепторные свойства макроцикла и усиливает его способность к π - π -взаимодействию с донорными фрагментами в стопке. Это может быть полезно для улучшения электрофизических характеристик, например, подвижности носителей заряда, определяющих применение этих макроциклов в качестве функциональных материалов в органической электронике.

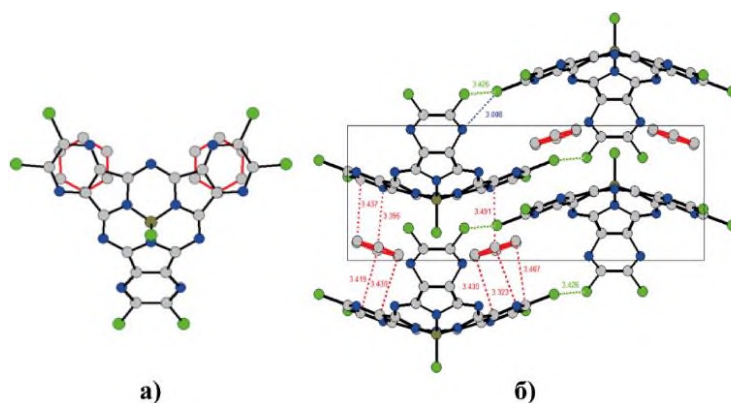


Рис. 1. а – молекулярная структура сольвата $[Cl_6Puz_3sPzVCl]$ **5**; б – упаковка в элементарной ячейке

Медленное испарение из раствора субпорфирина **6** в смеси бензола и ~10% гептана, привело к образованию тетрасольвата в виде красных игольчатых кристаллов $[Ph_6Puz_3sPzVCl] \times 4C_6H_6$, пригодных для рентгеноструктурного анализа. В элементарной ячейке находится centrosymmetric пара молекул субпорфирина **6**, сольватированная четырьмя парами молекул бензола (**Рис. 2, в**).

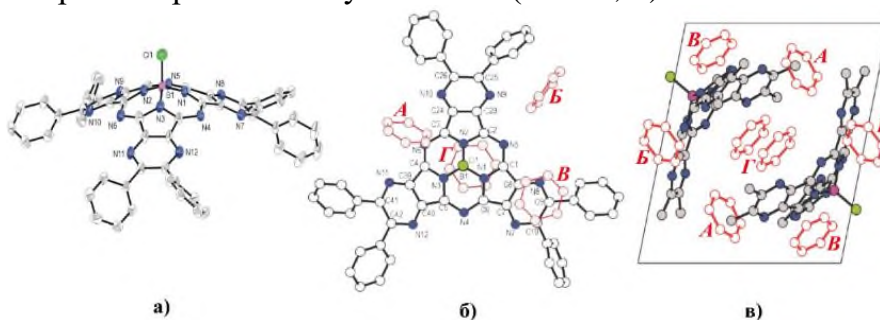


Рис. 2. Молекулярная структура $[Ph_6Puz_3sPz]$ **6** (а), бензольный тетрасольват (б) и молекулярная упаковка (в). Для ясности атомы водорода у бензольных колец (А, Б, В, Г) убраны

Аксиальная модификация субфталоцианинатов и трипиазиносубпорфиринов (III) хлоридов [2]

Для аксиальной модификации $[Ph_6Puz_3sPzVCl]$ **6** и $[Ph_6sPcVCl]$ **7** использовали два подхода. Первый основан на замещении хлора в соответствующем аксиально хлорированном макроцикле (**Схема 2, метод А, II**), который предварительно синтезируется, выделяется и очищается (**Схема 2, метод А, I**). Второй подход представляет собой однореакторный метод и заключается в циклотримеризации дикарбонитрилов с получением $[Ph_6Puz_3sPzVX]$ **6а-в**, $[Ph_6sPcVX]$ **7а-в**, $[sPcVX]$ **8а-в** ($X=Cl, OPhNMe_2, OPhOH, OPh$) в сочетании с последующей аксиальной модификацией в том же реакционном сосуде (**Схема 2, метод Б, III**).

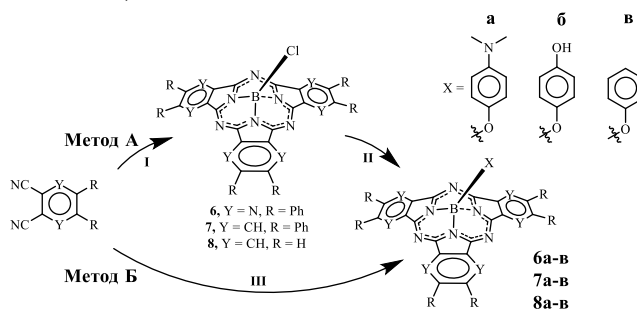


Схема 2

При использовании **метода Б**, в котором выделение и очистка промежуточного соединения пропускается, целевое соединение выделяется с выходом в три раза выше,

чем по методу А (10%). Поэтому, именно метод Б был использован для синтеза **6а-в** и соответствующих $[\text{Ph}_6\text{sPcBX}]$ **7а-в** [2]. Синтез известных $[\text{sPcBX}]$ **8а-в** был осуществлен также одnoreакторным методом аксиальной модификации [2].

Спектрально-люминесцентные и электрохимические свойства субфталоцианинатов и трипиразиносубпорфиразаинатов (Ш) хлоридов

Из-за наличия фенильных заместителей на периферии, как дополнительных систем электронного π -сопряжения, в ЭСП соединения **6** Q-полоса (550 нм) смещена bathochромно (на 20-25 нм) относительно незамещенного **1** и гексахлорированного **5** про-

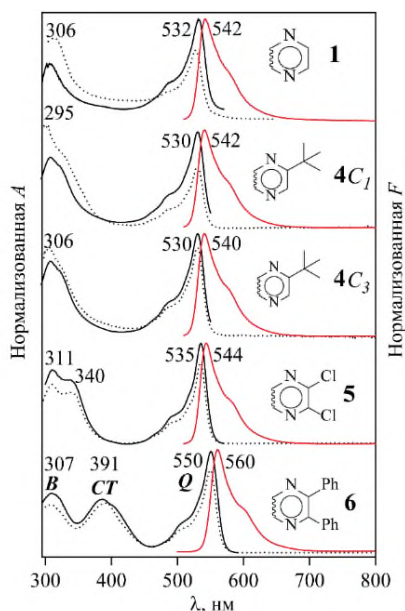


Рис. 3. Спектры испускания (красный), возбуждения (черный) и поглощения (точечный) для соединений **1** в ТГФ, **4C₁** и **C₃**, **5** и **6** в CH_2Cl_2

изводных (**Рис. 3**). Наличие дополнительной полосы у **6**, наблюдаемой между полосами В и Q, обусловлено переносом заряда (СТ-полоса) между периферийными фенильными группами и π -электрон-дефицитным порфиразиновым макроциклом, на что указывают квантово-химические расчеты, выполненные методом TD DFT.

Полосы, наблюдаемые в спектрах флуоресценции, являются зеркальным отображением Q-полос в соответствующих спектрах возбуждения, а значения Стокса сдвига (9-10 нм) указывают лишь на незначительные геометрические перестроения молекул в возбужденных состояниях. Квантовые выходы флуоресценции Φ_F^S определяли с помощью относительного метода с использованием родамина 6G в качестве стандарта. Значение Φ_F^S для **1** (0,15 в ТГФ) вдвое ниже, чем для **4C₁** и **C₃** и **6** (**Таблица 1**). Для субпорфиразинов **4C₁** и **C₃**, **5** и **6** спектры поглощения и возбуждения флуоресценции практически совпадают по характеру и соотношению полос (черные точечные и сплошные линии на **Рис. 3**). Наблюдаемое различие в этих спектрах для соединения

1 свидетельствует о наличии эффектов агрегации, которые также могут способствовать гашению флуоресценции. Эффективность флуоресценции для **4C₃** и **6** сопоставима с величиной Φ_F^S для незамещенного субфталоцианина **8** (**Таблица 1**).

Таблица 1. Спектральные и фотофизические данные изученных в данной работе трипиразиносубпорфиразинов **1**, **4**, **5**, **6** и ряда известных субфталоцианинов **8-10**

Соединение	Р-ль	Спектральные данные λ , нм			Фотофизические данные			
		В	СТ	Q	λ_{em}	$\Delta\lambda$	Φ_F^S	τ_F , нс
$[\text{sPcBCl}]$ 8	Бензол	307		564	573	9	0,25	3,3
$[\text{Pyz}_3\text{sPzBCl}]$ 1 *	ТГФ	306		531	542	11	0,15	
$[\text{Bu}_3\text{sPcBCl}]$ 9C₁ и C₃	Бензол	306		570	580	10	0,16	2,8
$[\text{Bu}_3\text{Pyz}_3\text{sPzBCl}]$ 4C₁ *	CH_2Cl_2	295		530	542	12	0,37	$2,74 \pm 0,004$
$[\text{Bu}_3\text{Pyz}_3\text{sPzBCl}]$ 4C₃ *	CH_2Cl_2	306		530	540	10	0,28	$2,70 \pm 0,005$
$[\text{Cl}_6\text{sPcBCl}]$ 10 *	CH_2Cl_2	314		571	580	9	0,37	$2,71 \pm 0,003$
$[\text{Cl}_6\text{Pyz}_3\text{sPzBCl}]$ 5 *	CH_2Cl_2	308, 340		535	544	11	0,20	$2,54 \pm 0,004$
$[\text{Ph}_6\text{Pyz}_3\text{sPzBCl}]$ 6 *	CH_2Cl_2	308	391	548	560	12	0,29	$2,57 \pm 0,003$

* – определено в данной работе, в качестве стандарта использовался родамин 6 G.

Квантовый выход для гексахлорзамещенного субпорфиразина **5** ($\Phi_F^S = 0,20$) ниже, чем для гексафенилзамещенного **6**, что обусловлено эффектом хлора, как тяжелого атома. Интересно, что менее симметричный региоизомер **4C₁** демонстрирует более высокий квантовый выход флуоресценции, чем симметричный **4C₃** ($\Phi_F^S = 0,37$ и $0,28$, соответственно). Это может быть связано с меньшей эффективностью интеркомбинационной конверсии. Региоизомер **4C₁** имеет самый высокий квантовый выход флуоресценции среди всех известных субпорфиразинов с аннелированными пиразинowymi кольцами **1**, **5** и **6** (Таблица 1).

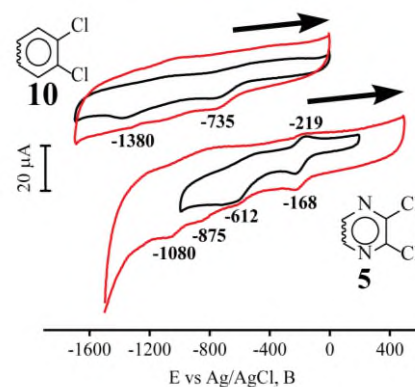
Экспериментальные данные, свидетельствующие о влиянии периферического хлорирования и гексаазазамещения в субфталоцианине на акцепторные свойства макроцикла были получены с помощью метода циклической вольтамперометрии (ЦВА) для растворов соединений **5-7** и **10** в ацетонитриле (MeCN) (1 мМ), содержащем 0,1 М перхлората тетрабутиламмония (Bu₄NClO₄) в качестве фонового электролита. Значения первого восстановительного потенциала, определенные в ходе электрохимических измерений, использовались для оценки энергии НСМО для субпорфиразинов **5-7** и субфталоцианина **10** (Таблица 2), что являлось важным критерием для оценки их акцепторных свойств как потенциальных молекулярных органических полупроводников.

$$E_{\text{НСМО}}(\text{ЦВА}) = (1,19 \pm 0,08) (E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+) - (E_{1/2}^{\text{red}})^1) - (4,78 \pm 0,17) \quad (1)$$

Оценка энергии НСМО по величине потенциала первого восстановления $E_{1/2}^1$, определенного методом цикловольтамперометрии ($E_{\text{НСМО}}(\text{ЦВА})$) с использованием корреляционного уравнения (1), хорошо согласуется со значениями, рассчитанными методом DFT для **5**, **6** и для субфталоцианина [Cl₆PC] **10** (Таблица 2).

Таблица 2. Восстановительные потенциалы субпорфиразинов **5**, **6** и субфталоцианинов **10** и **7**; значения энергий НСМО; сравнение ЦВА растворов **5** и **10** в MeCN (справа)

Соединение	λ_Q , нм	Потенциал, В		$E_{\text{НСМО}}$, эВ		
		E_{red}^1	Р-ль	ЦВА	DFT	ΔE_{opt}
[Cl ₆ Pyz ₃ sPzBCl] 5	535	-0,20 ^a	MeCN	-4,02	-4,00	2,31
[Cl ₆ sPcBCl] 10	571	-0,74 ^a	MeCN	-3,38	-3,37	2,17
[Ph ₆ Pyz ₃ sPzBCl] 6	550	-0,81 ^a	MeCN	-3,29	-3,29	2,25
[Ph ₆ sPcBCl] 7	581	-0,99 ^b	MeCN	-3,12		



^a – определено относительно Ag/AgCl, ^b – определено относительно НКЭ.

Полученные методом ЦВА результаты свидетельствуют о том, что азамещение в бензольных кольцах субфталоцианинов, особенно в сочетании с периферическим хлорированием, сильно облегчает восстановление субпорфиразинового макроцикла и позволяет достигать самого высокого электронного сродства и, тем самым, сильных акцепторных свойств в семействе красителей субфталоцианинового типа.

Влияние среды на спектрально-люминесцентные свойства субфталоцианинов и трипиразиносубпорфиразинов бора (III) с различными аксиальными заместителями

1) Влияние кислотности среды на электронные спектры поглощения в растворах органических растворителей. Для исследуемых субфталоцианинов и субпорфиразинов в средах с повышенной кислотностью наблюдается лишь обратимое кислотно-основное взаимодействие с *мезо*-атомами азота и/или атомами азота пиразиновых фрагментов. Мы выполнили сравнительное исследование спектральных свойств *трет*-бутил-, гексахлорзамещенных субфталоцианинов (**9** и **10**, соответственно) и их пиразиновых аналогов **4C₁** и **4C₃**, **5** и **6** в кислых средах. В случае субфталоцианинов во время спектрофотометрического титрования в системе CH₂Cl₂-CF₃COOH-H₂SO₄ последовательно протонируются три *мезо*-атома азота, причем в CF₃COOH для *трет*-бутилзамещенного [Bu₃sPcVCl] **9** наблюдается две стадии протонирования а для гексахлорзамещенного [Cl₆sPcVCl] **10** только одна (Рис. 4, II)

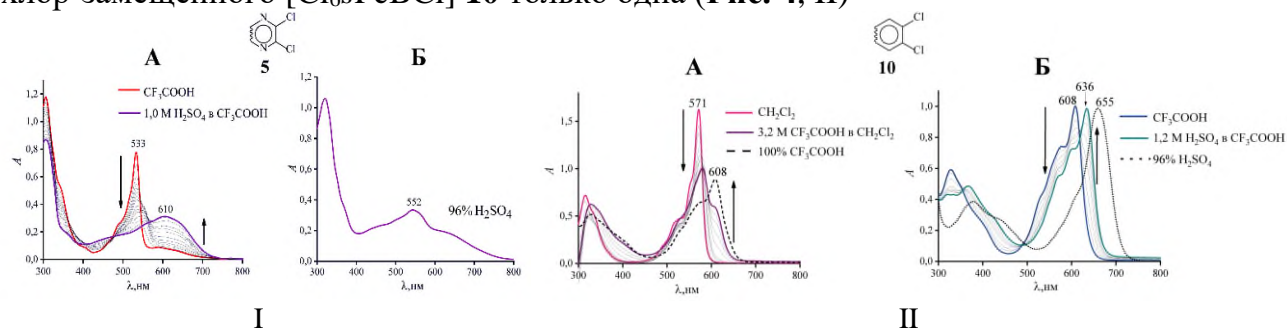


Рис. 4. I-спектральные изменения, наблюдаемые для растворов [Cl₆Pyz₃sPzVCl] **5** в CF₃COOH-H₂SO₄ (А) и в 96% H₂SO₄ (Б); II-спектральные изменения, наблюдаемые для растворов [Cl₆sPcVCl] **10** в CH₂Cl₂-CF₃COOH (А) и в CF₃COOH-H₂SO₄ (Б)

Введение шести электроотрицательных атомов азота в бензольные кольца субфталоцианина сильно снижает основность *мезо*-атомов азота. В случае *трет*-бутил- и фенилзамещенных субпорфиразинов **4** и **6** в 100% CF₃COOH протонируется только один *мезо*-атом азота, что приводит к батохромному сдвигу Q-полосы на ~40 нм. При добавлении H₂SO₄ в кислотно-основное взаимодействие вступают и атомы азота пиразиновых фрагментов и в ЭСП появляется широкая полоса поглощения. В случае гексахлорзамещенного субпорфиразина **5** основность *мезо*-атомов азота дополнительно снижена за счет -I эффекта атомов хлора. В отличие от субпорфиразинов **4** и **6** положение Q-полосы в спектре [Cl₆Pyz₃sPzVCl] **5**, записанном в 100% CF₃COOH, и общая спектральная картина аналогичны ЭСП в нейтральном растворителе CH₂Cl₂. Это свидетельствует о том, что атомы азота ни в *мезо*-положениях, ни в пиразиновых кольцах не участвуют в процессе протонирования в CF₃COOH. Их протонирование начинается лишь в сильнокислой среде CF₃COOH-H₂SO₄ одновременно с пиразиновыми атомами азота, что приводит к появлению новой широкой полосы в ЭСП с максимумом 610 нм (Рис. 4, I). Можно полагать, что при этом образуется частица [Cl₆(PyzH⁺)₃sPzVCl]H⁺. В 96% H₂SO₄ максимум Q-полосы наблюдается при 552 нм, что позволяет предположить, что *мезо*-атомы азота макроцикла не протонированы. Это можно связать со снижением их основности вследствие двукратного протонирования пиразиновых колец с образованием частицы [Cl₆(Pyz(H⁺)₂)₃sPzVCl].

2) Влияние кислотности среды на спектры флуоресценции в растворах органических растворителей. В то время как гексаазазамещение в бензольных кольцах фенилзамещенного субфталоцианина приводит к гипсохромному сдвигу максимумов длин-

новолновой полосы в спектрах поглощения (и испускания), введение вместо аксиального хлора в молекулы субфталоцианинов или субпорфиразинов арилокси групп оказывает незначительное влияние на их ЭСП. Однако кислотно-основные взаимодействия с участием аксиальных 4-диметиламинофенокси- или 4-гидрокси групп практически не влияют на спектры поглощения, но могут оказывать влияние на спектры флуоресценции за счет эффекта переключаемого фотоиндуцированного переноса электрона (PET). Максимумы спектров испускания аксиально модифицированных субфталоцианинов и субпорфиразинов смещаются на 10 нм по сравнению с максимумами спектров поглощения и мало зависят от аксиальной группы (Таблица 1). Однако интенсивность полос эмиссии и значения квантовых выходов флуоресценции (Φ_F^S) в серии аксиально модифицированных субфталоцианинов и трипиразиносубпорфиразинов в среде ацетона существенно различались в зависимости от строения аксиального заместителя и типа макроциклического ядра (Таблица 3). Соединения **6-8** с аксиальными хлором или фенокси-группой выступали в качестве соединений сравнения и обладали относительно высокими значениями Φ_F^S до 0,35.

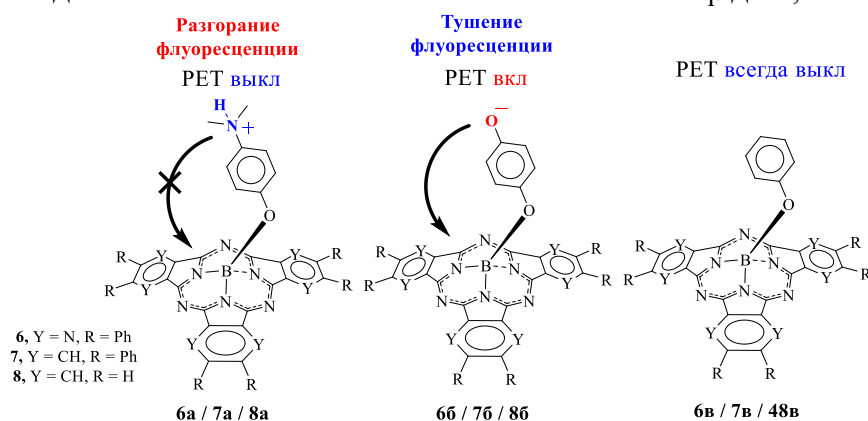


Схема 3. Общие принципы блокирования/активации PET у аксиально модифицированных [Ph₆PuZ₃S₂PzBX] **6a-в**, [Ph₆S₂PcBX] **7a-в** и [sPcBX] **8 a-в**

Для детального исследования переключения PET были проведены эксперименты по спектрофотометрическому титрованию и измерены спектры как поглощения, так и флуоресценции для соединений **6a**, **7a** и **8a**, содержащих аксиальную 4-диметиламинофенокси группу (Схема 3). Для соединений сравнения **6в**, **7в** и **8в** существенных спектральных и фотофизических изменений не наблюдалось (Таблица 3). Добавление трифторуксусной кислоты (CF₃COOH) к растворам **6a**, **7a** и **8a** в ацетоне приводило к увеличению Φ_F^S более чем на два порядка (Таблица 3). Равновесные константы ассоциации K_A , определенные методом наименьших квадратов по зависимости концентрации трифторуксусной кислоты от Φ_F^S в ацетоне, составляли 400, 1000 и 1540 M⁻¹ для **6a**, **7a** и **8a**, соответственно. Данные результаты показали, что **6a**, **7a** и **8a** могут использоваться для флуоресцентной индикации изменения pH-среды в кислых средах.

Таблица 3. Спектральные и фотофизические данные аксиально хлорированных и модифицированных соединений **6а**, **7а** и **8а**

Соединение	λ_Q (log ϵ), нм ТГФ	λ_{em} , нм ацетон	Φ_F^S (Выкл) ацетон	Φ_F^S (Вкл) ацетон + 0,03М CF ₃ COOH
[Ph ₆ Pyz ₃ SzPzBzCl] 6	550 (4,76)	562	0,32	
[Ph ₆ Pyz ₃ SzPzBzOPhNMe ₂] 6а	550 (4,17)	563	<0,001	0,12
[Ph ₆ Pyz ₃ SzPzBzOPhOH] 6б	550 (4,53)	562	0,11	
[Ph ₆ Pyz ₃ SzPzBzOPh] 6в	550 (4,65)	562	0,13	
[Ph ₆ SzPzBzCl] 7	584 (4,93)	593	0,35	
[Ph ₆ SzPzBzOPhNMe ₂] 7а	581 (5,01)	590	<0,001	0,17
[Ph ₆ SzPzBzOPhOH] 7б	581 (5,14)	590	0,29	
[Ph ₆ SzPzBzOPh] 7в	582 (5,02)	591	0,28	
[sPzBzCl]	565 (5,01 ^а)	570	0,23	
[sPzBzOPhNMe ₂]	565 (4,85 ^б)	570	<0,001	0,17
[sPzBzOPhOH]	563 (4,50 ^а)	567	0,44	
[sPzBzOPh]	563 (4,50 ^а)	569	0,18	

3) | **Сенсорные свойства в водных растворах.** Соединения **6а**, **7а** и **8а** с 4-диметиламинофенокси-группой в аксиальном положении сохраняли свою способность к переключению РЕТ эффекта в водных растворах (буфер Бриттон-Робинсона). В качестве солюбилизирующей системы использовали микроэмульсии (Рис. 5, Г). Спектры поглощения всех исследованных соединений в смеси с микроэмульсиями были практически идентичны ЭСП, снятым в ацетоне (Рис. 5, А). Никаких значительных изменений в положении и форме Q-полос в зависимости от pH буферного раствора не наблюдалось. Характер и положение полос в спектрах испускания соединений сравнения **6в**, **7в** и **8в** также не зависели от pH буферных растворов, а квантовые выходы флуоресценции имели значение 0,13-0,16. Для **6а**, **7а** и **8а** при более кислой pH (pH < 4) РЕТ отключался за счет протонирования донорного центра аксиального заместителя, и, как следствие, наблюдалось резкое увеличение интенсивности флуоресценции. У соединения **8а** в микроэмульсиях $pK_A = 2,95$; у соединений **6а**, **7а** $pK_A < 2$.

Достаточно эффективная флуоресценция аксиально протонированных субфталоцианинов и субпорфиразинов **6а**, **7а** и **8а** в воде по сравнению с некоторыми коммерчески используемыми сенсорами (например, Oregon-Green 488 или Cl-Nerf) открывает перспективы для дальнейших исследований структурно нового класса pH-сенсоров *in vitro*.

4) **Влияние основности среды на спектрально-люминесцентные свойства в растворах органических растворителей** Для серии **6б**, **7б** и **8б** содержащих 4-гидроксифенокси группу, ожидалась активация РЕТ и гашение флуоресценции в осно-

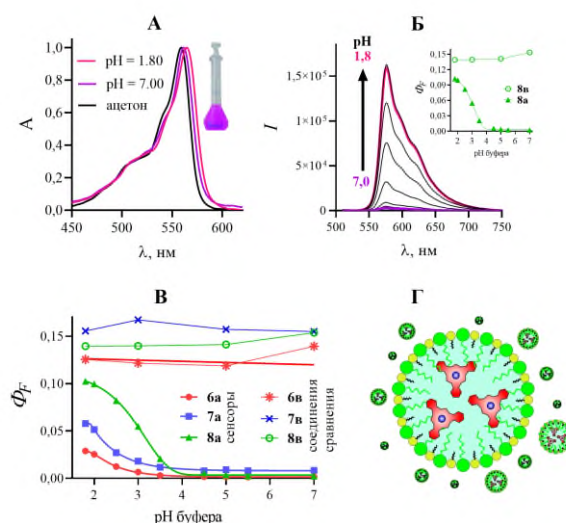


Рис. 5. (А) ЭСП **8а** в ацетоне и в буферных растворах (1 μ М); (Б) спектры эмиссии **8а** в буферах с различным pH; На вставке: зависимость Φ_F^S **8а** и **8в** от pH буфера; (В) зависимость Φ_F^S **6а**, **7а** и **8а** (сенсоры) и **6в**, **7в** и **8в** (соединения сравнения) в микроэмульсиях от pH буфера; (Г) схематическое изображение микроэмульсии

вных средах вследствие образования фенолята (Схема 3). Интенсивность флуоресценции на самом деле существенно падала при добавлении основания (DBU), однако данный эффект оказался связан с деструкцией макроцикла в присутствии оснований.

Синтез и исследование порфиразиноидов с 1,4-дiazепиновыми фрагментами

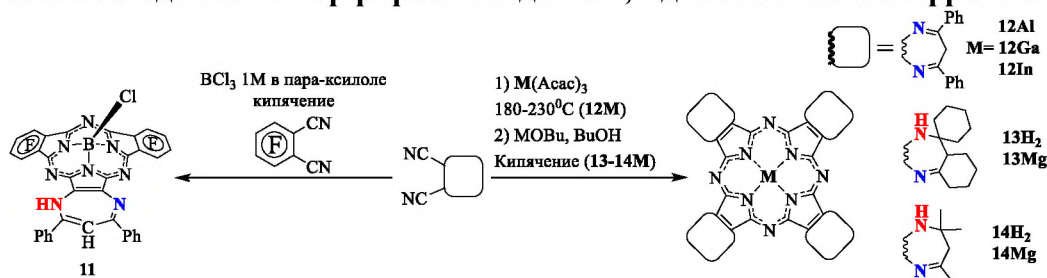
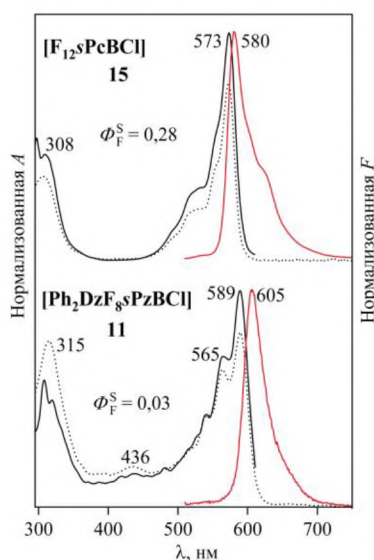


Схема 4

В отличие от трипиазиносубпорфиразинов, получающихся при



возбуждения (черный) и поглощения (точечный) для $[\text{F}_{12}\text{sPcBCl}]$ **15** (сверху) и $[\text{Ph}_2\text{DzF}_8\text{sPzBCl}]$ **11** (снизу)

циклотримеризации пиразин-2,3-дикарбонитрилов в присутствии эквимольного количества 1M BCl_3 в пара-ксилоле, синтез симметричных тридiazепиносубпорфиразинов из 5,7-дифенил-6H-1,4-дiazепин- и 6,7-дигидро-1H-1,4-дiazепин-2,3-дикарбонитрилов не удалось реализовать, как в схожих условиях, так и меняя стехиометрию реагентов. При этом следует отметить, что 5,7-дифенил-6H-1,4-дiazепин-2,3-дикарбонитрил легко вступает в темплатную циклотетрамеризацию при сплавлении с солями металлов 13 группы периодической системы – ацетилацетонатами алюминия^{III}, галлия^{III} или индия^{III}, давая симметричные металлопорфиразины $[\text{Ph}_8\text{TDzPzM}]$ **12Al**, **12Ga**, **12In** (Схема 4). На основе 6,7-дигидро-1H-1,4-дiazепин-2,3-дикарбонитрилов порфиразинаты Al, Ga или In аналогичным образом синтезировать не удалось, но в реакции с алкоголятами лития и магния на основе данных нитрилов были впервые получены и исследованы безметалльные макроциклы (**13H₂** и **14H₂**) и производные с Mg (**13Mg** и **14Mg**) [3] (Схема 4).

С другой стороны, с помощью статистической циклизации 5,7-дифенил-6H-1,4-дiazепин-2,3-дикарбонитрила и тетрафторфталонитрила синтезирован несимметричный субпорфиразин **11** (A₂B типа, Схема 4).

Наличие diaзепинового кольца в структуре соединения **11** оказалось существенным. Значение квантового выхода флуоресценции субпорфиразина **11** составляет 0,03, что в 9 раз ниже, чем для симметричного перфторированного субфталоцианина (0,28) (Рис. 6). На основании ¹H ЯМР-спектроскопии было установлено, что diaзепиновое кольцо в составе макроцикла **11** находится в 1H-форме, в отличие от порфиразинов **12Al**, **12Ga** и **12In**, для которых наблюдалась 6H-таутомерная форма 1,4-diazепина.

Для метильного производного 6,7-дигидро-1*H*-1,4-дiazепин-2,3-дикарбонитрила был выращен монокристалл, структуру которого подтвердили с помощью метода РСА (Рис. 7). В элементарной ячейке наблюдается образование двух типов водородных связей с участием атомов азота diaзепиновых колец, все из которых находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. При этом, данные РСА позволили сделать заключение, что атомы N1 и N6 являются атомами пиррольного типа ($\angle C9-N1-C3$ и $\angle C13-N6-C19 = 125-126^\circ$), а N2 и N5 – пиридинового типа, $\angle C7-N2-C5$ и $\angle C15-N5-C17 = 122-123^\circ$).

Присутствие этих двух типов атомов азота приводит к сильной поляризации π -хромофора и смещает максимумы Q-полосы в ближнюю ИК-область (710–740 нм для комплексов Mg^{II} и 750–770 нм для **13H₂** и **14H₂**). Diazепиновые фрагменты, участвуя во внутримолекулярном переносе заряда (ICT), сильно гасят флуоресценцию. Спектрофотометрическое титрование, измерения ¹H ЯМР-спектров (Рис. 8) и квантово-химическое моделирование показывают, что протонирование diaзепиновых колец, происходит по атомам азота пиридинового типа, выключает эффект ICT и приводит к разгоранию интенсивности флуоресценции в 2–4 раза (Рис. 8, В).

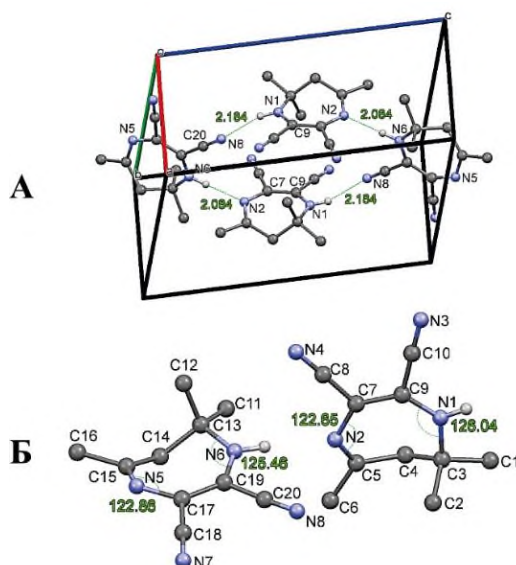


Рис. 7. А- упаковка молекул в элементарной ячейке; Б- молекулярная структура монокристалла метильного производного 6,7-дигидро-1*H*-1,4-дiazепин-2,3-дикарбонитрила

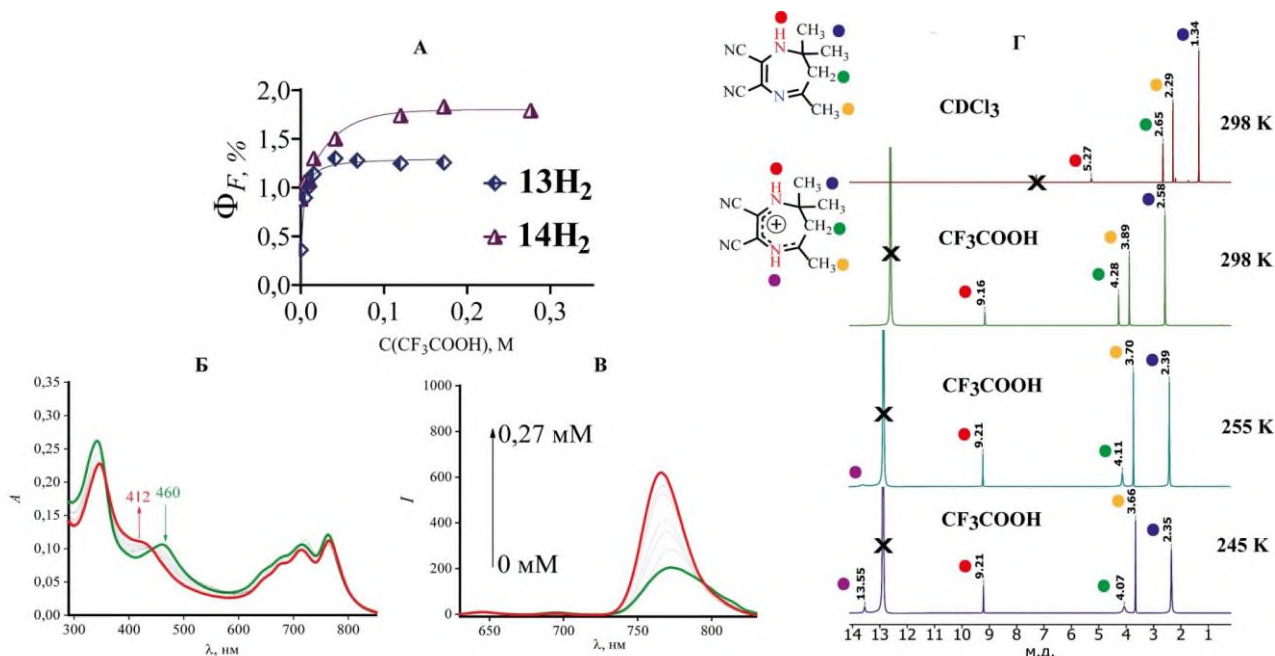


Рис. 8. Изменения в ЭСП (Б) и спектрах излучения (В) порфиразинов **13H₂** и **14H₂** при добавлении CF_3COOH к раствору в CH_2Cl_2 . На вставках показаны зависимости квантовых выходов флуоресценции Φ_F^S (А). Сравнение ¹H ЯМР спектров в $CDCl_3$ и в CF_3COOH при различных температурах (Г), записанные для предшественника порфиразина **14H₂**. Сигналы растворителя помечены крестиком, примеси – треугольником

Заключение

1. Впервые получена и охарактеризована серия трипиразиносубпорфиразинов с различными заместителями на периферии и у центрального атома бора^{III}. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что гексахлор и гексафенилзамещенные, обладая выраженными π -акцепторными свойствами, образуют сольваты с бензолом за счет слабого $\pi\pi$ взаимодействия.

2. Установлено, что комбинация гексаазамещения с периферийным хлорированием сильно снижает основные свойства *мезо*-атомов азота и увеличивает электронное сродство субфталоцианинового макроцикла, ($E_{1/2}(\text{Red}) = -0,20 \text{ В (Ag/AgCl)}$), что позволяет рассматривать гексахлоритрипиразиносубпорфиразин в качестве перспективного акцептора для органической электроники.

3. Установлено, что для субфталоцианинов и трипиразиносубпорфиразинов, содержащих у атома бора 4-диметиламинофеноксигруппу, проявляется эффект фотоиндуцированного переноса электрона (PET), выключение которого в слабокислых средах приводит к разгоранию флуоресценции. Показаны перспективы их применения как рН-сенсоров *in vitro*.

4. Впервые получены порфиразинойды с аннелированным 6*H*-1,4-дiazепиновым фрагментом и элементами 13 группы в качестве центрального атома. Показано, что 1,4-дiazепиновый цикл сконденсированный с несимметричным октафтордибензосубпорфиразином бора(III) существует в форме 1*H*-таутомера, а не в 6*H*-форме, типичной для арилзамещенных тетра(1,4-дiazепино)порфиразинов, содержащих Al, Ga, In и другие центральные атомы.

5. С использованием методов PCA, ¹H ЯМР спектроскопии изучено строение 6,7-дигидро-1*H*-1,4-дiazепин-2,3-дикарбонитрилов и установлено, что атомы азота как имино (-N=), так и амино (-NH-) групп включены в сопряженную квазиароматическую систему и могут рассматриваться как пиридиновый и пиррольный, соответственно. Показано, что в кислой среде протонируется только атом азота имино-группы.

6. Впервые получены порфиразины с аннелированными 6,7-дигидро-1*H*-дiazепиновыми фрагментами и установлено, что протонирование атомов азота иминогрупп diaзепиновых колец, наблюдаемое в слабокислых средах, приводит к выключению эффекта внутримолекулярного переноса заряда (ICT). Это позволяет рассматривать данные макроциклы, поглощающие в ближней ИК области, как перспективные фотосенсибилизаторы и рН-чувствительные флуоресцентные материалы.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

Результаты выполненной работы открывают перспективы для синтеза серии порфиразинойдов с аннелированными пиразиновыми и 1,4-дiazепиновыми кольцами, дальнейшего изучения их биологических свойств на клеточных культурах *in vitro* и исследования их фотоэлектрических свойств.

Рекомендуется расширить линейку пиразин-2,3-дикарбонитрилов и 1,4-дiazепин-2,3-дикарбонитрилов для направленного синтеза на их основе соответствующих (суб)порфиразинов симметричного и несимметричного строения. Актуально исследование их физико-химических свойств, определяющих пути практического применения данного семейства макрогетероциклов.

Список научных публикаций по теме диссертационного исследования

1. Stuzhin, P.A. Subphthalocyanine azaanalogues–Boron (III) subporphyrazines with fused pyrazine fragments / P.A. Stuzhin, I.A. Skvortsov, Y.A. Zhabanov, N.V. Somov, O.V. Razgonyaev, I.A. Nikitin, O.I. Koifman // *Dyes and Pigments*. - 2019. - V. 162. - P. 888-897.

2. **Skvortsov, I.A.** pH-sensitive subphthalocyanines and subazaphthalocyanines / **I.A. Skvortsov**, P. Zimcik, P.A. Stuzhin, V. Novakova // Dalton Transactions. - 2020. - V. 49. - N. 32. - P. 11090-11098.
3. Skvortsov, I.A. Porphyrazines with annulated diazepine rings. 5. Near-IR-absorbing tetrakis (6, 7-dihydro-1 H-1, 4-diazepino) porphyrazines and effects of acid solvation on their spectral properties / I.A. Skvortsov, A.M. Fazlyeva, I.A. Khodov, P.A. Stuzhin // New Journal of Chemistry. - 2020. - V. 44. - N. 42. - P. 18362-18371.
4. **Skvortsov, I.A.** Subphthalocyanine-type dye with enhanced electron affinity: Effect of combined azasubstitution and peripheral chlorination / **I.A. Skvortsov**, U.P. Kovkova, Y.A. Zhabanov, I.A. Khodov, N.V. Somov, G.L. Pakhomov, P.A. Stuzhin // Dyes and Pigments. - 2021. - V. 185.
5. Panteleev, A.S. tert-Butyl substituted hexaazasubphthalocyanine: Synthesis, isolation of C 1 and C 3 regioisomers and their spectral-luminescence study / A.S. Panteleev, **I.A. Skvortsov**, O.I. Koifman, P.A. Stuzhin // J. Porphyrins Phthalocyanines. - 2021.

Тезисы докладов на конференциях

1. **Skvortsov, I.A.** Near-IR absorbing tetradiazepinoporphyrazines bearing 6,7-dihydro-1H-1,4-diazepine fragments / **I.A. Skvortsov**, P.A. Stuzhin // XI Международная Школа-Конференция Молодых Ученых по Химии Порфиринов и их Аналогов. Иваново (Россия), 19-23 сентября, 2017. С. 139.
2. **Скворцов, И.А.** Синтез и исследование гетероциклических азааналогов субфталоцианинов бора (III) / **И.А. Скворцов**, О.В. Разгоняев, П.А. Стужин // Всероссийская Школа-Конференция Молодых Ученых «Фундаментальные науки – специалисту нового века». Студенческая научная конференция «Дни науки в ИГХТУ». Иваново, 16-28 апреля, 2018. С. 178.
3. **Skvortsov, I.A.** Synthesis and Characterization of Azaanalogs of Boron(III) Subphthalocyanines / **I.A. Skvortsov**, O.V. Razgonyaev, A.A. Popov, N.V. Somov, P.A. Stuzhin // 10-th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines. Munich (Germany), 1-6 July, 2018, С. 587.
4. **Skvortsov, I.A.** Synthesis and study of subporphyrazines fused with pyrazine fragments / **I.A. Skvortsov**, U.P. Kovkova, I.A. Khodov, P.A. Stuzhin // 8th International Workshop "Organic Electronic of Highly-Correlated Molecular Systems". Suzdal (Russia), 23-25 September, 2018, С. 30.
5. **Skvortsov, I.A.** Synthesis and photophysical features of subazaphthalocyanines / **I.A. Skvortsov**, V. Novakova, P. Zimcik, P.A. Stuzhin // XIII International Conference "Synthesis and Application of Porphyrins and Their Analogues". Kostroma region (Russia), 24-27 June, 2019. С. 79.
6. **Скворцов, И.А.** Дизайн, синтез и фотофизические свойства pH-чувствительных субазафталоцианинов / **И.А. Скворцов**, В. Новакова, П. Зимчик, П.А. Стужин // Всероссийская Школа-Конференция Молодых Ученых "Фундаментальные науки – специалисту нового века" с международным участием". Иваново, 20-24 апреля, 2020. С. 66.
7. **Скворцов, И.А.** pH-чувствительные субфталоцианины и субазафталоцианины / **И.А. Скворцов**, П. Зимчик, В. Новакова, П.А. Стужин // VIII Международная конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов. Туапсе (Россия). 20-24 сентября, 2018. С. 86.
8. Фазлыева, А.М. Синтез и физико-химические свойства алкилзамещенных 6,7-дигидро-1H-1,4-дiazепинопорфиразинов / А.М. Фазлыева, **И.А. Скворцов**, П.А. Стужин // VIII Международная конференция по физической химии краун-

соединений, порфиринов и фталоцианинов. Туапсе (Россия). 20-24 сентября, 2018. С. 116.

Благодарности

Выражаю глубокую благодарность своему научному руководителю д.х.н., профессору Павлу Анатольевичу Стужину за предоставленную возможность работать над интересными идеями и проектами, за всестороннюю помощь и поддержку на всех этапах реализации данной работы; всему коллективу Кафедры органической химии ИГХТУ и всем студентам лаборатории синтеза и исследования порфиразиноидов; к.х.н., с.н.с. Г.Л. Пахомову (Институт физики микроструктур РАН, отдел технологии наноструктур и приборов) за ценные и мудрые советы; доценту В. Новаковой и профессору П. Зимчику (Факультет Фармации в Градец-Кралове, Карлов Университет, Чешская Республика, лаборатория азафталоцианинов) за помощь в проведении фотофизических измерений; сотрудникам Кафедры аналитической химии ИГХТУ – к.х.н., доценту В.В. Черникову и к.х.н., н.с. О.Н. Крутовой; к.х.н., доценту Кафедры физики ИГХТУ Ю.А. Жабанову за проведение квантово-химических расчетов; к.ф.-м.н., доценту Н.В. Сомову (ННГУ, Кафедра кристаллографии и экспериментальной физики) за проведение рентгено-структурного анализа монокристаллов; к.ф.-м.н., с.н.с. И.А. Ходову (ИХР РАН), к.х.н., н.с. Г.А. Киракосян (ИОНХ РАН), д.х.н., в.н.с. Кафедры ХиТВМС ИГХТУ В.В. Александрийскому и профессору И. Кунешу (Факультет Фармации в Градец-Кралове, Карлов Университет, Чешская Республика, Кафедра неорганической и органической химии) за регистрацию ЯМР-спектров; сотрудникам Кафедры неорганической химии ИГХТУ за предоставленную возможность исследования люминесцентных свойств; сотрудникам ЦКП ИГХТУ за выполнение масс-спектрометрического анализа.