

*На правах рукописи*



**Мартынов Александр Германович**

**ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИЕ КРАУНФТАЛОЦИАНИНАТЫ  
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

02 00 01 – Неорганическая химия  
02 00.04 – Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук



Москва – 2008

**Работа выполнена в Институте Общей и Неорганической Химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук и в Институте Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук**

**Научные руководители:**

**Академик РАН  
Цивадзе Аслан Юсупович**

**доктор химических наук  
Горбунова Юлия Германовна**

**Официальные оппоненты:**

**Д.х.н., профессор  
Томилова Лариса Годвиговна**

**Д.х.н., профессор  
Стужин Павел Анатольевич**

**Ведущая организация:**

**Институт Металлоорганической Химии  
им. Г.А. Разуваева РАН**

**Защита состоится « 5 » марта 2008 года в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.021.01 при Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 31.**

**С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ им. Н.С.Курнакова РАН, г. Москва, Ленинский проспект, 31.**

**Автореферат разослан « 4 » февраля 2008 года.**

**Ученый секретарь  
Диссертационного совета,  
кандидат химических наук**



**Н.Б. Генералова**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы Специфическое атомно-электронное строение фталоцианинового макроцикла обуславливает разнообразие уникальных физико-химических свойств как самого лиганда и его замещенных производных, так и координационных соединений на их основе. Благодаря этим свойствам, данные соединения нашли широкое применение в различных областях науки и техники.

Варьирование строения, и как следствие, свойств фталоцианинов возможно за счет введения функциональных заместителей на периферию макроциклов, а также благодаря образованию комплексов более чем 70 металлов Периодической системы.

Особенностью координационной химии редкоземельных элементов (РЗЭ) является их способность образовывать наряду с монофталоцианинатами также комплексы двух- и трехпалубного строения. В данных соединениях проявляется внутримолекулярное  $\pi$ - $\pi$  взаимодействие между ароматическими лигандами, а также f-f взаимодействие между f-электронами парамагнитных лантанидов в случае трехпалубных комплексов [*J Am Chem Soc*, **2002**, 124, 11440-11447]. Наличие таких взаимодействий приводит к возникновению уникальных физико-химических свойств, благодаря чему сэндвичевые комплексы могут быть перспективными компонентами новых оптических, электрохромных, проводниковых, сенсорных и магнитных материалов. Характеристики таких материалов определяются межмолекулярными взаимодействиями, которые зависят от взаимной ориентации молекулярных фрагментов.

Среди функционально-замещенных производных фталоцианинов особый интерес исследователей привлекают краунзамещенные фталоцианины. В присутствии катионов щелочных металлов они образуют супрамолекулярные ансамбли различной архитектуры в зависимости от природы рецептора и субстрата. Таким образом, становится возможным управление организацией упорядоченных супрамолекулярных ансамблей за счет направленного варьирования ориентации фталоцианиновых фрагментов относительно друг друга. Как следствие, реализуется направленное изменение электропроводящих, электрохромных, оптических и других важных для практики физико-химических свойств материалов на их основе. Так, например, в случае двухпалубных гомолептических краунфталоцианинатов введение катионов с размером, превосходящим размер полости краун-эфира, приводит к формированию нанотрубок, состоящих из протяженных одномерных супрамолекулярных агрегатов, в которых формируются каналы электронной и ионной проводимости.

Варьирование лигандов в составе сэндвичевых комплексов позволяет тонко управлять оптическими и редокс-свойствами молекулы в целом. Поэтому внимание исследователей наряду с гомолептическими комплексами также привлекают гетеролептические соединения, сочетающие в одной молекуле лиганды разной природы и обладающие новыми свойствами, не характерными для соответствующих

гомолептических аналогов В отличие от сравнительно хорошо изученных гетеролептических бисфталоцианинатов, данные по синтезу и свойствам гетеролептических трисфталоцианинатов ограничены Сведения о гетеролептических краунфталоцианинатах в литературе крайне немногочисленны, универсальные подходы к их синтезу не разработаны, отсутствуют рентгеноструктурные данные

Изучение супрамолекулярной организации систем на основе гетеролептических краунфталоцианинатов представляет значительный научный и практический интерес, так как обеспечивает перспективу создания уникальных упорядоченных наносистем неизвестного ранее типа и, следовательно, разработку на их основе принципиально новых электрохромных, сенсорных и оптических материалов В связи с этим, получение таких соединений и изучение их физико-химических свойств является перспективной, актуальной и необходимой задачей

**Цель работы** Разработка методов направленного синтеза двух- и трехлалубных гетеролептических краунфталоцианинатов ряда РЗЭ(III) (La, Sm, Tb, Dy, Tm, Y) Установление особенностей катион-индуцированной супрамолекулярной агрегации синтезированных комплексов с целью выявления взаимосвязи между строением рецептора и архитектурой образующегося супрамолекулярного агрегата

**Научная новизна.** Найден синтетические подходы к получению гетеролептических бисфталоцианинатов  $[(15C5)_4Pc]M(Pc)$ ,  $(Pc)^{2-}$  - фталоцианинат-дианион,  $[(15C5)_4Pc]^{2-}$  - тетра-15-краун-5-фталоцианинат-дианион,  $M=La, Sm, Dy, Tm$  Для синтеза комплексов с  $M=Sm, Dy, Tm$  был использован метод темплатного конструирования незамещенного лиганда на матрице ионов металлов в составе  $[(15C5)_4Pc]M(OAc)(DBU)_2$  Для синтеза  $[(15C5)_4Pc]La(Pc)$  была разработана оригинальная методика, основанная на продемонстрированной в данной работе низкой устойчивости трисфталоцианинатов данного элемента В результате реакции  $La(Pc)_2$  с  $H_2[(15C5)_4Pc]$  и  $La(OAc)_3$  был получен нестабильный комплекс  $[(15C5)_4Pc]La(Pc)La(Pc)$ , распадающийся с образованием целевого гетеролептического бисфталоцианината Данное соединение является первым описанным представителем гетеролептических бисфталоцианинатов лантана Продемонстрирована повышенная устойчивость к окислению анионных форм гетеролептических бисфталоцианинатов по сравнению с гомолептическими аналогами

Использование в описанной выше реакции  $M(OAc)_3$  ( $M=Sm, Tb, Dy, Tm, Y$ ) вместо  $La(OAc)_3$  позволило впервые разработать методики направленного синтеза новых гетеролептических трисфталоцианинатов состава  $(Pc)M[(15C5)_4Pc]M(Pc)$  и  $[(15C5)_4Pc]M[(15C5)_4Pc]M(Pc)$  Замена обладающего низкой устойчивостью  $La(Pc)_2$  на более стабильные бисфталоцианинаты  $M(Pc)_2$  ( $M=Sm, Dy, Tm, Y$ ) позволила получить новые комплексы состава  $[(15C5)_4Pc]M(Pc)M(Pc)$  Выходы комплексов зависят от металла-комплексобразователя и варьируются в пределах от 30% до 70%

Таким образом, было продемонстрировано, что бисфталоцианинаты РЗЭ(III) могут быть использованы в качестве доноров фталоцианинат-дианиона в синтезе гетеролептических трифталоцианинатов, направление реакции образования гетеролептических трехпалубных комплексов определяется стабильностью исходного бисфталоцианината. Показано, что  $\text{La}(\text{Pc})_2$  может быть использован как эффективный донор  $\text{Pc}^{2-}$  в синтезе гетеролептических трехпалубных комплексов вместо используемого гигроскопичного фталоцианината лития, что позволяет существенно сократить время реакции и увеличить выход соединений.

Все синтезированные соединения охарактеризованы набором физико-химических методов, проведен сравнительный анализ свойств соответствующих гомо- и гетеролептических комплексов.

Методом рентгеноструктурного анализа на примерах изомерных комплексов  $(\text{Pc})\text{Sm}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Sm}(\text{Pc})$  и  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Sm}(\text{Pc})\text{Sm}(\text{Pc})$  впервые установлены структуры краунзамещенных гетеролептических трифталоцианинатов. Показано, что различное расположение замещенных лигандов не оказывает существенного влияния на геометрические параметры комплексов (расстояния Sm-Sm, длины связей Sm-N, углы разворота макроциклических лигандов).

Сравнение электронных спектров поглощения (ЭСП) соответствующих  $\text{M}(\text{Pc})_2$ ,  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{M}(\text{Pc})$  и  $\text{M}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]_2$  позволило сделать вывод о несимметричном распределении спиновой плотности в гетеролептических бисфталоцианинатах начала ряда лантанидов. Показано, что в ЭСП краунзамещенных трифталоцианинатов форма и положение Q-полосы в значительной степени определяется металлом-комплексообразователем, в то время как форма и положение полосы Core зависит от количества и расположения электронодонорных краун-эфирных заместителей.

Все синтезированные трехпалубные комплексы охарактеризованы методом спектроскопии  $^1\text{H}$ -ЯМР. Анализ спектров  $^1\text{H}$ -ЯМР комплексов парамагнитных лантанидов в сравнении с соответствующими комплексами диамагнитного иттрия позволил установить преимущественно магнитно-дипольную природу лантанид-индуцированных сдвигов и впервые, в совокупности с данными РСА, сопоставить структуру комплексов в растворе и в кристалле. Установлены спектрально-структурные корреляции, позволяющие анализировать геометрические параметры комплексов в растворе.

Методами спектрофотометрического и  $^1\text{H}$ -ЯМР титрований были изучены процессы взаимодействия синтезированных соединений с солями щелочных металлов в растворе. Показано, что гетеролептические комплексы  $(\text{Pc})\text{M}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{M}(\text{Pc})$  не образуют супрамолекулярных агрегатов в связи со стерическим экранированием краун-эфирных заместителей внешними незамещенными лигандами. Гетеролептические комплексы, содержащие внешние краун-замещенные лиганды -  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{M}(\text{Pc})$  и  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{M}(\text{Pc})\text{M}(\text{Pc})$  образуют в присутствии катионов калия

кофациальные димеры состава  $[(\text{комплекс})_2 4\text{K}^+]$  Показано, что с увеличением размера металла-комплексобразователя возрастает экситонное взаимодействие между молекулярными блоками в составе супрамолекулярного димера Для двухпалубных комплексов впервые удалось установить расстояние между диполями момента перехода, характеризующее экситонное взаимодействие

В случае комплексов  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{M}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{M}(\text{Pc})$ , содержащих расположенные рядом краунзамещенные лиганды, наблюдается внутримолекулярное связывание ионов калия без образования супрамолекулярных олигомеров Такое протекание процесса сопровождается изменением геометрических параметров молекул рецепторов, что может быть положено в основу создания молекулярных переключателей, управляемых катионами металлов

**Практическая значимость работы.** Разработаны методы синтеза гетеролептических краунфталоцианинатов двух- и трехпалубного строения, в том числе, и принципиально новые подходы, позволяющие синтезировать комплексы, недоступные при использовании классических методов Установлены корреляции между строением комплексов в твердом состоянии и спектральными характеристиками в растворе Показана взаимосвязь между строением рецепторов и архитектурой и физико-химическими свойствами катион-индуцированных супрамолекулярных агрегатов на их основе Разработанные методы и найденные закономерности позволят направленно и с высокими выходами получать новые функционализированные гетеролептические фталоцианинаты РЗЭ(III) с целью создания на их основе новых материалов для электрохромных устройств, ионо- и оптоэлектроники, сенсоров, нелинейно-оптических материалов и др

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

-Разработка синтетических подходов к получению гетеролептических бисфталоцианинатов РЗЭ(III)

-Разработка синтетических подходов к получению гетеролептических трисфталоцианинатов с различным количеством и расположением краунзамещенных лигандов

-Спектрально-структурные корреляции на основе анализа физико-химических характеристик синтезированных комплексов различными методами (ЭСП,  $^1\text{H}$ -ЯМР- и ИК-спектроскопия, MALDI TOF масс-спектрометрия, PCA)

-Исследование процессов катион-индуцированной агрегации синтезированных рецепторов методами спектрофотометрического и  $^1\text{H}$ -ЯМР титрования

**Личный вклад автора.** Диссертантом выполнен весь объем экспериментальных исследований, обработка экспериментальных данных, анализ полученных результатов, сформулированы общие положения, выносимые на защиту, и выводы

**Апробация работы.** Результаты исследований были представлены на XX-XXIII Международных Чугаевских конференциях по координационной химии (Ростов-на-Дону, 2001 г, Киев, 2003 г, Кишинев, 2005 г; Одесса, 2007 г), III и IV Международных конференциях по химии порфиринов и фталоцианинов (Нью-Орлеан, США, 2004 г, Рим, Италия, 2006 г), II и IV Международных симпозиумах "Молекулярный дизайн и синтез супрамолекулярных архитектур» (Казань, 2002 г, 2006 г), V-VII Конференциях-школах по химии порфиринов и родственных соединений (Звенигород, 2002 г, Санкт-Петербург, 2005 г, Одесса, 2007 г), IX Международной конференции по химии порфиринов и их аналогов (Суздаль, 2003 г), XVII и XVIII Менделеевских съездах по общей и прикладной химии (Казань, 2003 г, Москва, 2007), III Международной конференции-школе по синтезу и строению супрамолекулярных соединений (Туапсе, 2004 г, 2006 г), X и XI Международных семинарах по соединениям включениям (Казань, 2005 г, Киев, 2007 г)

**Публикации.** Основное содержание работы опубликовано в 7 статьях и 17 тезисах докладов на Российских и Международных конференциях Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (проекты 02-03-33210 и 05-03-32984) и программ Российской Академии наук

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 115 наименований Работа изложена на 143 страницах печатного текста и содержит 66 рисунков, и 12 таблиц

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснованы актуальность темы диссертационной работы, выбор объектов исследования и сформулированы цели работы

**Глава 1. Обзор литературы** состоит из 5 глав и содержит литературные данные о методах синтеза, идентификации и физико-химических свойствах различных гомо- и гетеролептических фталоцианинатов РЗЭ Подробно проанализированы литературные данные по электронным и <sup>1</sup>H-ЯМР-спектрам Рассмотрены данные об особенностях супрамолекулярной химии гомолептических краунзамещенных фталоцианинатов металлов и процессах катион-индуцированной агрегации последних в растворах

**Глава 2. Экспериментальная часть** описывает использованные оригинальные методики синтеза прекурсоров и новых соединений и данные по их идентификации

Электронные спектры поглощения (ЭСП) в видимой и УФ областях регистрировали на спектрофотометре Cary-100 фирмы Varian Спектры <sup>1</sup>H-ЯМР записывались на спектрометре Bruker Avance-400 с рабочей частотой 400 МГц и

внутренней стабилизации по дейтерию при комнатной температуре<sup>1</sup> MALDI-TOF масс-спектры получены на спектрометрах Reflex-III и Ultraflex фирмы Bruker Daltonics<sup>2</sup> ИК-спектры регистрировали на Фурье-спектрометре Nexus фирмы Nicolet Рентгенодифракционные эксперименты проведены на дифрактометре "Bruker AXS SMART 1000", оборудованном CCD-детектором<sup>3</sup>

### Глава 3. Обсуждение результатов

#### 3.1 Синтез гомолептических краунфталоцианинатов

Ранее в лаборатории координационной химии щелочных и редких металлов были разработаны методы прямого синтеза краунзамещенных фталоцианинатов всей серии РЗЭ (за исключением Рm) В зависимости от условий взаимодействия  $H_2[(15C5)_4Pc]$  с солями РЗЭ (варьирование температуры кипения растворителя, природы соли и вводимого в реакцию основания) возможно направленное получение моно-, бис- и трисфталоцианинатов (Схема 1)

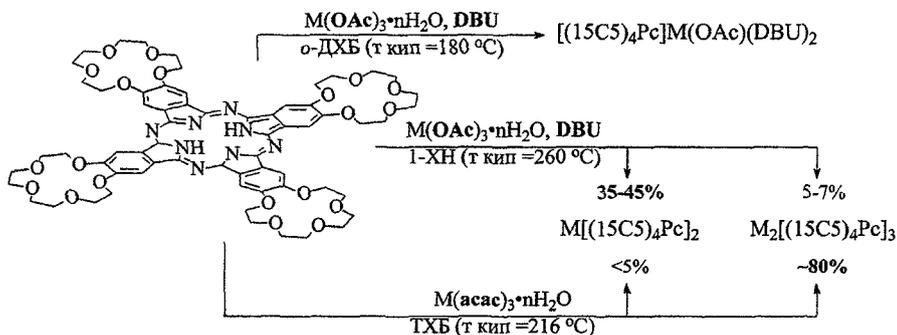


Схема 1 Направленный синтез краунфталоцианинатов РЗЭ(III)

Важно отметить, что в отсутствие основания - 1,8-диазбицикло[5.4.0]ундецена-7 (DBU) ацетаты РЗЭ(III) не реагируют с тетра-15-краун-5-фталоцианином в приведенных на схеме условиях, по-видимому, из-за недостаточной основности ацетат-аниона для отрыва внутренних протонов фталоцианинового лиганда. Ацетилацетон является слабой СН-кислотой, поэтому его анион является сильным основанием и способен самостоятельно отрывать протоны от  $H_2[(15C5)_4Pc]$  в отсутствие DBU

Нами установлено, что при взаимодействии солей РЗЭ с  $H_2[(15C5)_4Pc]$  увеличение размера металла-комплексобразователя приводит к изменению направления этих реакций и падению устойчивости моно- и трисфталоцианинатов

<sup>1</sup> Спектры <sup>1</sup>H-ЯМР записаны д х н С Г Сахаровым (ИОНХ РАН)

<sup>2</sup> Масс-спектры MALDI TOF записаны д х н А К Буряком (ИФХЭ РАН)

<sup>3</sup> Исследования РСА осуществлены в Центре Рентгеноструктурных Исследований (ИНЭОС РАН) д х н, проф С Е Нефедовым и к х н Ф М Долгушиным

Так, нами были изучены соответствующие реакции для солей лантана – элемента, обладающего максимальным размером в ряду РЗЭ. При взаимодействии  $\text{H}_2[(15\text{C5})_4\text{Pc}]$  и  $\text{La}(\text{асас})_3$  было зафиксировано образование  $\text{La}_2[(15\text{C5})_4\text{Pc}]_3$  (MALDI TOF масс-спектрометрия), однако в процессе очистки на нейтральной  $\text{Al}_2\text{O}_3$  наблюдалось полное разложение комплекса с образованием  $\text{H}_2[(15\text{C5})_4\text{Pc}]$  и  $\text{La}[(15\text{C5})_4\text{Pc}]_2$ . Методом гелипроникающей хроматографии на геле Вю-Beads SX1 был выделен индивидуальный трехпалубный комплекс, который оказался неустойчивым и разлагался в течение нескольких часов.

Использование методов ЭСП и масс-спектрометрии MALDI TOF для контроля за процессом разложения комплекса в  $\text{CHCl}_3$  позволило нам предположить гидролитический механизм данного процесса с участием следовых количеств воды в растворителе и сорбенте, использованных для хроматографии (Схема 2)

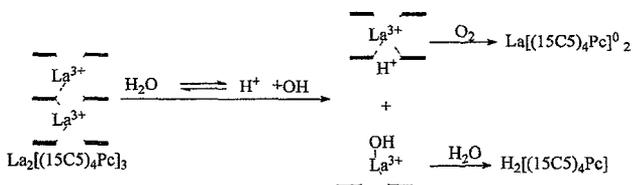


Схема 2. Механизм разложения комплекса  $\text{La}_2[(15\text{C5})_4\text{Pc}]_3$  по данным ЭСП и масс-спектрометрии MALDI TOF

Метод прямого синтеза был впервые использован нами для получения незамещенных сэндвичевых фталоцианинатов РЗЭ(III). Было показано, что отсутствие электронодонорных краун-эфирных заместителей приводит к понижению скорости образования сэндвичевых комплексов, а также их стабильности. Так, комплекс  $\text{Sm}_2(\text{Pc})_3$  разлагается на воздухе в процессе выделения, предположительно по механизму, аналогичному  $\text{La}_2[(15\text{C5})_4\text{Pc}]_3$ , тогда как  $\text{Sm}_2[(15\text{C5})_4\text{Pc}]_3$  устойчив на воздухе в течение неограниченного времени. Для комплекса  $\text{La}(\text{Pc})_2$  наблюдается незначительное разложение с образованием  $\text{H}_2(\text{Pc})$  при длительном (>2 мес.) хранении на воздухе.

### 3.2 Синтез гетеролептических краунзамещенных бисфталоцианинатов

Для синтеза гетеролептических бисфталоцианинатов  $[(15\text{C5})_4\text{Pc}]_2\text{M}(\text{Pc})$  ( $\text{M}=\text{Sm}$ ,  $\text{Dy}$ ,  $\text{Tm}$ ) был использован метод темплатного конструирования незамещенного лиганда на матрице иона металла, входящего в состав монофталоцианината  $[(15\text{C5})_4\text{Pc}]_2\text{M}(\text{OAc})(\text{DBU})_2$  (Схема 3). Данные соединения вводили в реакцию с фталонитрилом и DBU в смеси 1-ХН / *n*-BuOH (2/1 об.). Выходы комплексов самария, диспрозия и тулия составили 31%, 43% и 42% соответственно (Схема 3а).

Так как ион лантана обладает максимальным размером в ряду лантанидов, то его монофталоцианинат неустойчив и гетеролептический комплекс  $[(15\text{C5})_4\text{Pc}]_2\text{La}(\text{Pc})$  не может быть получен по описанной схеме. В связи с этим был разработан

оригинальный подход, основанный на низкой стабильности трехпалубных фталоцианинатов лантана. Было высказано предположение, что образование целевого гетеролептического бисфталоцианината возможно в результате распада гетеролептического трисфталоцианината лантана, содержащего краунзамещенный и незамещенный лиганды. Для синтеза соответствующего трехпалубного комплекса была проведена реакция между  $\text{La}(\text{Pc})_2$ ,  $\text{H}_2[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]$  и  $\text{La}(\text{acac})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . В результате, по данным ЭСП, зафиксировано образование комплекса  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{La}(\text{Pc})\text{La}(\text{Pc})$ , который далее разлагался в растворе с образованием  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{La}(\text{Pc})$  (выход – 32%) (Схема 3б). Полученный комплекс является первым описанным представителем гетеролептических бисфталоцианинатов лантана.

При хроматографическом разделении продуктов синтеза  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{M}(\text{Pc})$  на нейтральной  $\text{Al}_2\text{O}_3$  было обнаружено, что образующиеся в качестве побочных продуктов гомолептические комплексы  $\text{M}(\text{Pc})_2$  и  $\text{M}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]_2$  элюируются в виде нейтральных форм  $\text{MCl}_3$  и смесью  $\text{CHCl}_3 + 1.75\text{об.}\% \text{CH}_3\text{OH}$  соответственно, тогда как гетеролептические комплексы при движении по колонке меняли цвет с зеленого на синий и их хроматографическая подвижность существенно снижалась. ЭСП фракции, выделенной при элюировании смесью  $\text{CHCl}_3 + 10\text{об.}\% \text{CH}_3\text{OH}$ , соответствовал анионной форме гетеролептического бисфталоцианината. Окисление полученных анионных форм достигалось повторным хроматографированием на предложенном нами сорбенте -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с нанесенным  $\text{MnO}_2$ .

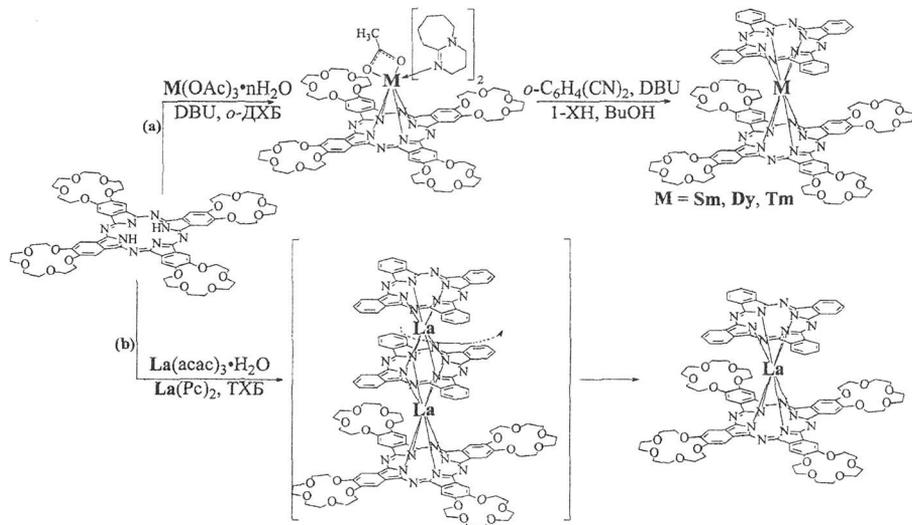


Схема 3. Синтез комплексов  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{M}(\text{Pc})$ ,  $\text{M} = \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Tm}$  (a) и  $\text{La}$  (b)

### 3.3 Синтез гетеролептических краунзамещенных трисфталоцианинатов

Исходя из полученных данных, было предположено, что замена  $\text{La}(\text{acac})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в реакции с  $\text{La}(\text{Pc})_2$  и  $\text{H}_2[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]$  на ацетилацетонаты других металлов позволит получить гетеролептические гетероядерные трисфталоцианинаты состава  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]_3\text{M}(\text{Pc})\text{La}(\text{Pc})$ , которые далее за счет элиминирования фрагмента  $\text{La}(\text{Pc})^+$  приведут к образованию гетеролептических бисфталоцианинатов  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]_2\text{M}(\text{Pc})$ . Были проведены соответствующие реакции  $\text{H}_2[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]$  и  $\text{La}(\text{Pc})_2$  с  $\text{M}(\text{acac})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Sm}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Y}$ ). Во всех случаях гетеролептические бисфталоцианинаты образовывались в следовых количествах, а основными продуктами были гомоядерные гетеролептические трисфталоцианинаты состава  $(\text{Pc})\text{M}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]_2\text{M}(\text{Pc})$  и  $[(15\text{C}5)_5\text{Pc}]_2\text{M}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]_2\text{M}(\text{Pc})$  (Схема 4). Выходы комплексов первого типа снижаются с уменьшением радиуса иона РЗЭ (23% при  $\text{M}=\text{Sm}$  и 10% при  $\text{M}=\text{Tm}$ ). Выходы соединений второго типа незначительно возрастают при переходе от самария к тулию (39% и 46% соответственно).

Можно предположить, что в условиях высокотемпературного синтеза происходит термодеструкция  $\text{La}(\text{Pc})_2$ , поскольку ион лантана обладает максимальным радиусом в ряду РЗЭ(III) и образует комплексы со сравнительно низкой устойчивостью. В результате образуется дианион  $\text{Pc}^{2-}$ , который далее реагирует с  $\text{M}(\text{acac})_3$  с образованием монофталоцианината, зафиксированного спектрально. Дальнейшие процессы приводят к образованию гетеролептических комплексов.

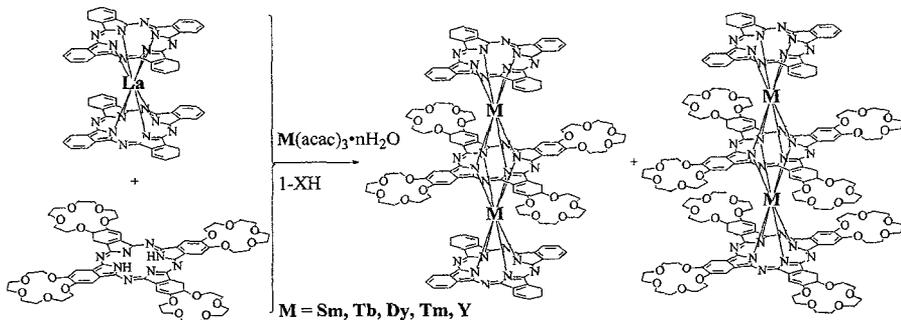


Схема 4. Синтез комплексов  $(\text{Pc})\text{M}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]_2\text{M}(\text{Pc})$  и  $[(15\text{C}5)_5\text{Pc}]_2\text{M}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]_2\text{M}(\text{Pc})$

Таким образом,  $\text{La}(\text{Pc})_2$  выступает в качестве донора  $\text{Pc}^{2-}$ , и является новым реагентом для синтеза гетеролептических сэндвичевых комплексов. В отличие от традиционного донора  $\text{Pc}^{2-}$  - фталоцианината лития -  $\text{Li}_2\text{Pc}$ , найденный нами реагент более устойчив, не гигроскопичен и не разлагается влагой воздуха.

Для того чтобы подтвердить предложенный механизм формирования гетеролептических трисфталоцианинатов в присутствии  $\text{La}(\text{Pc})_2$ , нами была проведена

реакция между более стабильными  $M(Pc)_2$  ( $M=Sm, Dy, Tm, Y$ ),  $H_2[(15C5)_4Pc]$  и  $M(acac)_3$  (Схема 5) Контроль за протеканием реакции методом ЭСП показал, что на первой стадии образуется монофталоцианинат  $[(15C5)_4Pc]M(acac)$ , который далее присоединяется к незамещенному бисфталоцианинату с образованием трехпалубного комплекса  $[(15C5)_4Pc]M(Pc)M(Pc)$

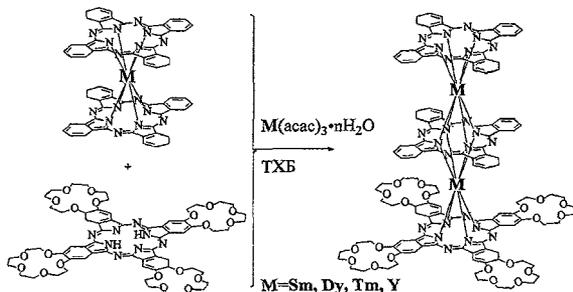


Схема 5 Синтез комплексов  $[(15C5)_4Pc]M(Pc)M(Pc)$

В качестве побочного процесса наблюдалось образование комплексов  $(Pc)M[(15C5)_4Pc]M(Pc)$  и  $[(15C5)_4Pc]M[(15C5)_4Pc]M(Pc)$ , которые могли получиться в результате деструкции исходных незамещенных бисфталоцианинатов и последующей реакции  $Pc^{2-}$  с соединениями, присутствующими в реакционной массе С уменьшением размера РЗЭ при переходе от самария к тулию выход комплекса  $[(15C5)_4Pc]M(Pc)M(Pc)$  увеличивается с 39% до 70% и уменьшается выход побочных продуктов, что обусловлено увеличением устойчивости сэндвичевых соединений РЗЭ с уменьшением размера металла-комплексобразователя

### 3.4 MALDI TOF масс-спектрометрическое исследование краунфталоцианинатов РЗЭ(III)

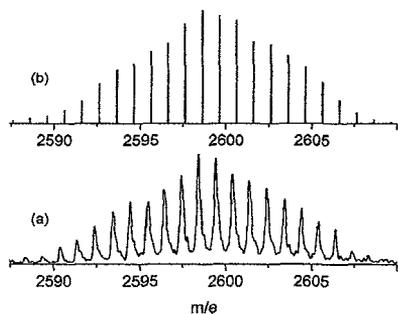


Рис 1. Экспериментальное (а) и расчетное (б) изотопные распределения тика молекулярного иона в масс-спектре MALDI TOF  $(Pc)Sm[(15C5)_4Pc]Sm(Pc)$  заместителей Кроме того, в процессе

масс-спектрометрического исследования метода MALDI TOF масс-спектрометрии был использован для подтверждения состава синтезированных соединений Совпадение молекулярных масс, а также характерных изотопных распределений молекулярных ионов с расчетными значениями является надежным подтверждением состава комплексов (Рис. 1), однако в случае изомерных гетеролептических комплексов не дает информации о расположении краун-эфирных заместителей

монофталоцианинатов наблюдается отрыв аксиальных лигандов, что не позволяет установить строение координационной сферы металла в составе комплекса. Поэтому, для определения строения комплексов необходимо применение других методов анализа.

### 3.5 Рентгеноструктурный анализ

Методом рентгеноструктурного анализа на примерах  $[(15C5)_4Pc]Sm(Pc)Sm(Pc)$  и  $(Pc)Sm[(15C5)_4Pc]Sm(Pc)$  впервые установлена структура изомерных гетеролептических трехпалубных краунфталоцианинатов (Рис. 2). Показано, что различное расположение электронодонорных краун-заместителей несущественно сказывается на геометрических параметрах комплексов (длины связей Sm-N, углы разворота макроциклических лигандов, Табл. 1). Изученные комплексы являются первыми структурно-охарактеризованными трисфталоцианинатами самария.

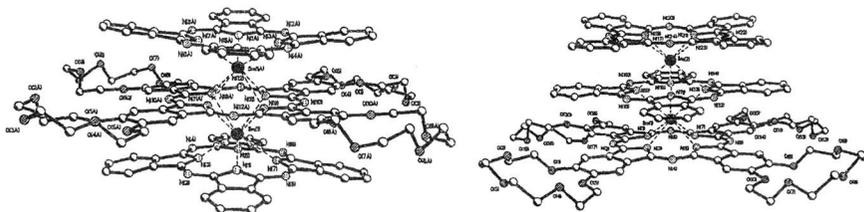


Рис. 2. Структура изомерных комплексов  $(Pc)Sm[(15C5)_4Pc]Sm(Pc)$  (1) и  $[(15C5)_4Pc]Sm(Pc)Sm(Pc)$  (2) по данным РСА

Табл. 1. Структурные характеристики изомерных комплексов (1) и (2) по данным РСА

Комплекс	Sm...Sm, Å	Sm-N <sub>внутр.</sub> , Å	Sm-N <sub>внеш.</sub> , Å	Разворот, °
(1)	3.5111(4)	2.613(3)-2.599(3)	2.372(3)-2.397(3)	43
(2)	3.530(1)	2.649(5)-2.656(5)	2.378(6)-2.393(6)	44.4
		2.603(5)-2.626(5)	2.387(5)-2.397(6)	43.5

### 3.6 <sup>1</sup>H-ЯМР исследование краунфталоцианинатов РЗЭ(III)

В спектрах <sup>1</sup>H-ЯМР монофталоцианинатов наблюдается сигнал резонанса ароматических протонов H<sub>Ar</sub>, 4 сигнала резонанса метиленовых протонов краун-эфирных заместителей и сигналы резонанса протонов аксиальных лигандов. Применение этого метода позволило установить наличие двух молекул DBU в координационной сфере металлов-комплексобразователей в составе краун-замещенных монофталоцианинатов.

Изучение бисфталоцианинатов РЗЭ(III) методом ЯМР затруднено вследствие наличия в молекуле неспаренного электрона, делокализованного по молекулярным орбиталим лигандов. В связи с этим, для регистрации спектров необходимо введение

восстановителя ( $N_2H_4$  или DBU), в присутствии которого образуются анионные формы с изoeлектронными лигандами

В спектрах  $^1H$ -ЯМР анионных форм гомолептических бисфталоцианинатов РЗЭ(III) также наблюдается синглет, соответствующий резонансу эквивалентных протонов  $H_{Ar}$ . Однако, в отличие от монофталоцианинатов, все протоны метиленовых групп краун-эфирных заместителей неэквивалентны вследствие того, что в каждой из групп  $CH_2$  один из протонов обращен в сторону другого лиганда, а другой – в противоположную сторону (*экзо*- и *эндо*), в результате в алифатической области спектра наблюдается удвоение количества сигналов. В гетеролептических комплексах  $[(15C5)_4Pc]M(Pc)$  также наблюдаются сигналы резонанса ароматических  $\alpha$ - и  $\beta$ -протонов незамещенного макроцикла.

В спектрах  $^1H$ -ЯМР гомолептических трехпалубных комплексов в ароматической области спектра наблюдается 2 сигнала с соотношением интегральных интенсивностей 2:1, относящиеся к резонансу ароматических протонов двух внешних и одного внутреннего макроцикла. Алифатическая область спектра еще более усложнена из-за увеличения количества типов магнитно-неэквивалентных метиленовых протонов в молекуле.

Метод спектроскопии  $^1H$ -ЯМР оказался очень информативным для установления количества и расположения краун-замещенных лигандов в молекулах гетеролептических трехпалубных краунфталоцианинатов (Рис. 3). Так, изомерные комплексы  $[(15C5)_4Pc]M(Pc)M(Pc)$  и  $(Pc)M[(15C5)_4Pc]M(Pc)$  могут быть идентифицированы по характерным наборам сигналов резонанса ароматических протонов (5 сигналов или 3 сигнала соответственно) и протонов краун-эфирных заместителей (8 сигналов или 4 сигнала соответственно) (Рис. 3б,с). Сравнение спектров  $^1H$ -ЯМР гомо- и гетеролептических трисфталоцианинатов позволяет сделать полное отнесение сигналов в каждом из спектров.

В спектрах ЯМР комплексов парамагнитных лантанидов сигналы резонанса протонов смещены относительно положения в спектрах изоструктурных комплексов диамагнитного иттрия (Рис. 3). Знак и величина лантанид-индуцированного сдвига (ЛИС,  $\Delta\delta^k = \delta_{Ln}^k - \delta_{Y}^k$ ) зависит от иона  $Ln^{3+}$  в составе комплекса и может достигать до -160 мд ( $M=Tb$ ). ЛИС сигналов резонанса определяется двумя эффектами – контактным ( $\delta^{kon} = F^H \langle S_z \rangle_{Ln}$ ) и псевдо-контактным или магнитно-дипольным ( $\delta^{dun} = G^H C_{Ln} B_2^0$ ), передающимися через связи и через пространство соответственно. Величины  $\langle S_z \rangle_{Ln}$  и  $C_{Ln} B_2^0$  характеризуют ион лантанида в составе комплексов и могут быть найдены в литературе. Величина  $G^H = (3\cos^2\theta - 1)R^{-3}$  ( $\theta$  – угол между главной осью молекулы и вектором, соединяющим рассматриваемый протон и ион металла,  $R$  – расстояние между протоном и ионом металла) является геометрическим параметром.

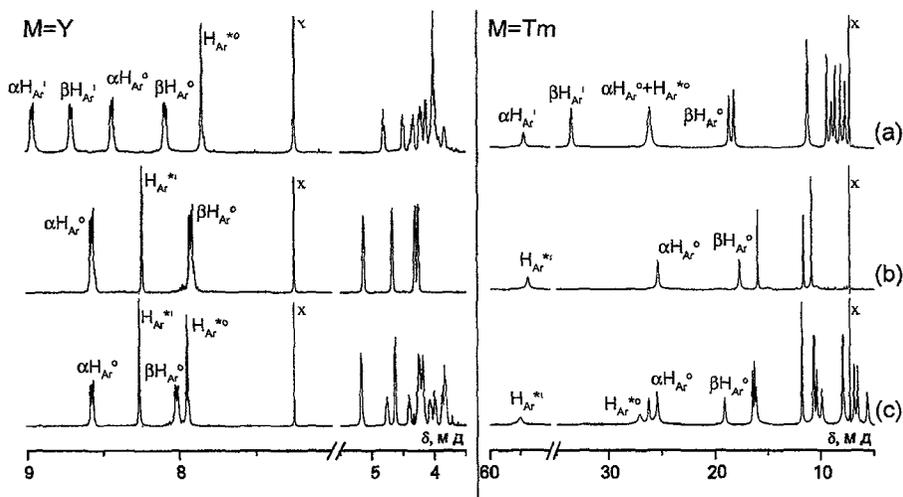


Рис. 3. Спектры  $^1\text{H}$ -ЯМР комплексов  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]_2\text{M}(\text{Pc})$  (a),  $(\text{Pc})\text{M}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]_2\text{M}(\text{Pc})$  (b) и  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]_2\text{M}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]_2\text{M}(\text{Pc})$  (c) в  $\text{CDCl}_3$  "x" – сигнал остаточного  $\text{CHCl}_3$

Показано, что величины относительных  $\Delta\delta^{\text{отн}} = \Delta\delta^k / \Delta\delta^j$  имеют постоянное значение для каждой пары  $\text{H}^k$  и  $\text{H}^j$  во всех сериях синтезированных комплексов различных лантанидов. Это является свидетельством преимущественно магнитно-дипольной природы ЛИС в рассматриваемых комплексах, а значит, ЛИС зависит от геометрических параметров молекул. Кроме того, постоянство значений  $\Delta\delta^{\text{отн}}$  во всех сериях изученных комплексов свидетельствует об их изоструктурности в растворе.

Для любых двух протонов  $k$  и  $j$  график, построенный в координатах  $(\Delta\delta^k / \langle S_z \rangle_{\text{Ln}}, \Delta\delta^j / \langle S_z \rangle_{\text{Ln}})$  для серии металлов Ln представляет собой прямую линию, описываемую уравнением (1)

$$\frac{\Delta\delta^j}{\langle S_z \rangle_{\text{Ln}}} = \left[ F^k - F^j \frac{G^k}{G_j} \right] + \frac{\Delta\delta^k}{\langle S_z \rangle_{\text{Ln}}} \frac{G^k}{G_j} \quad (1)$$

Тангенс угла наклона данной прямой равен отношению геометрических параметров для данной пары протонов  $\text{H}^k$  и  $\text{H}^j$ .

Для серии комплексов  $(\text{Pc})\text{M}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]_2\text{M}(\text{Pc})$  был проведен описанный графический анализ (Рис. 4). Полученные значения  $\text{tg}\alpha = G^k / G(\text{H}_{\text{Ar}}^{*k})$  сравнивали с данными  $G^k / G(\text{H}_{\text{Ar}}^{*k})$ , найденными из РСА для  $(\text{Pc})\text{Sm}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]_2\text{Sm}(\text{Pc})$ , а также со значениями  $\Delta\delta^{\text{отн}}$ .

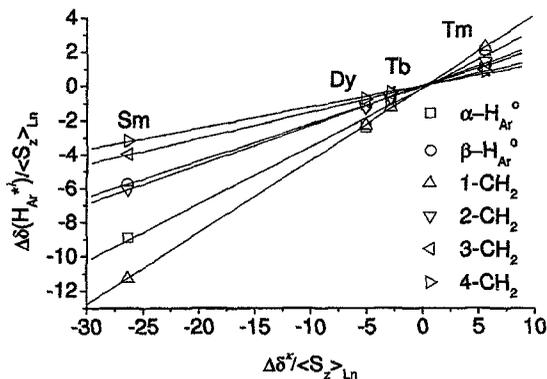


Рис. 4. График ( $\Delta\delta^k / \langle S_z \rangle_{Ln}$ ,  $\Delta\delta(H_{Ar}^{*i}) / \langle S_z \rangle_{Ln}$ ) для серии комплексов  $(Pc)M[(15C5)_4Pc]M(Pc)$

Результаты графического анализа и значения  $\Delta\delta^{omn}$  находятся в хорошем согласии друг с другом (Табл. 2). Однако, наблюдается некоторое расхождение полученных данных с данными РСА. Это расхождение может быть объяснено искажением структуры комплекса в кристалле по сравнению с раствором, вызванным эффектами кристаллической упаковки.

Табл. 2 Сравнение значений  $\Delta\delta^{omn}$  и  $G^k/G(H_{Ar}^{*i})$  по данным ЯМР и РСА для комплексов  $(Pc)M[(15C5)_4Pc]M(Pc)$

	M	$\alpha-H_{Ar}$	$\beta-H_{Ar}$	$H_{Ar}^{*1}$	1-CH <sub>2</sub>	2-CH <sub>2</sub>	3-CH <sub>2</sub>	4-CH <sub>2</sub>
$\frac{\Delta\delta^k}{\Delta\delta(H_{Ar}^{*i})}$	Sm	0,34	0,22	1	0,43	0,23	0,15	0,12
	Tb	0,38	0,23	1	0,45	0,25	0,16	0,14
	Dy	0,37	0,24	1	0,45	0,24	0,16	0,14
	Tm	0,36	0,22	1	0,40	0,25	0,16	0,15
$G^k/G(H_{Ar}^{*i})$ , ЯМР		0,34	0,22	1	0,42	0,23	0,15	0,12
$G^k/G(H_{Ar}^{*i})$ , РСА		0,48	0,21	1	0,53	0,24	0,15	0,14

### 3.7 Электронные спектры поглощения краунфталоцианинатов РЗЭ(III)

Вид ЭСП монофталоцианинатов РЗЭ(III) не зависит от металла комплексообразователя. В спектре наблюдается интенсивная Q-полоса (678 нм) с колебательными спутниками, а также полосы Sore и N.

В случае сэндвичевых комплексов размер металла определяет межпалубное расстояние, и как следствие, степень внутримолекулярного  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия. Уменьшение размера металла-комплексообразователя приводит к гипсохромному сдвигу всех полос в ЭСП двухпалубных комплексов и оказывает существенное влияние на относительные интенсивности полос в ЭСП.

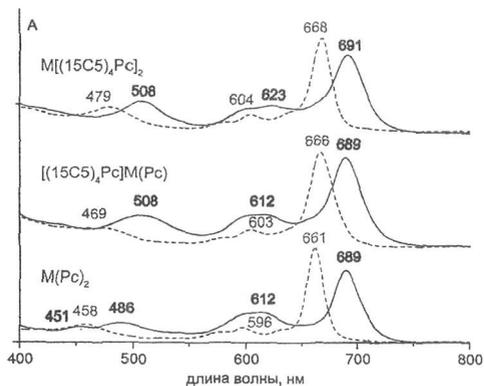


Рис. 5. Видимая область ЭСП гомо- и гетеролентических бисфталочианинатов лантана (—) и тулия (---)

неспаренный электрон делокализован по обоим макроциклам.

В ЭСП трехпалубных комплексов форма и положение Q-полосы зависит главным образом от металла-комплексобразователя. С уменьшением его размера растет расщепление Q-полосы на 2 компоненты. При этом форма и положение полосы Sore определяются количеством и расположением краун-замещенных лигандов в молекуле комплекса. Это позволяет, в совокупности с данными РСА и <sup>1</sup>H-ЯМР, установить однозначные спектрально-структурные корреляции и использовать область полосы Sore в качестве экспрессного маркера для определения строения вновь синтезированных соединений

### 3.7 Изучение катион-индуцированной агрегации краун-замещенных фталочианинатов РЗЭ(III) методом ЭСП

Для изучения катион-индуцированной агрегации краунфталочианинатов был использован метод спектрофотометрического титрования растворов рецепторов в хлороформе растворами бромида или ацетата калия в ацетоне или метаноле. Интерпретация наблюдаемых спектральных изменений проводилась в соответствии с теорией экситонного взаимодействия хромофоров Каша [Pure Appl. Chem., 1965, 11, 371-392].

При добавлении раствора КВг в ацетоне к растворам [(15C5)<sub>4</sub>Pc]M(OAc)(DBU) в СНCl<sub>3</sub> наблюдалось постепенное падение Q-полосы мономера и появление Q-полосы супрамолекулярного агрегата, сдвинутой гипсохромно с 678 до 640 нм. По аналогии с краунфталочианинатами двухвалентных элементов M[(15C5)<sub>4</sub>Pc] (M=Cu, Zn, Ni) данные спектральные изменения свидетельствуют об образовании кофациальных димеров. Для того чтобы перевести комплекс из мономерной формы в димерную, требуется избыток соли калия, значительно превосходящий

ЭСП синтезированных бисфталочианинатов лантанидов имеют типичный вид для нейтральных парамагнитных молекул состава [(L<sup>2-</sup>)M<sup>3+</sup>(L<sup>-</sup>)<sup>0</sup>, L=Pc, [(15C5)<sub>4</sub>Pc]. Сравнение ЭСП M(Pc)<sub>2</sub>, [(15C5)<sub>4</sub>Pc]M(Pc) и M[(15C5)<sub>4</sub>Pc]<sub>2</sub> (Рис. 5) позволяет сделать предположение о том, что в случае комплекса лантана, неспаренный электрон локализован на краунзамещенном лиганде, а зарядовая плотность — на незамещенном. В случае [(15C5)<sub>4</sub>Pc]M(Pc) (M=Sm, Dy, Tm)

стехиометрическое соотношение  $[KBr]/[комплекс]=1:2$ . Можно предположить, что краун-замещенный лиганд в составе монофталоцианината подвергается геометрическому искажению, что препятствует агрегации комплекса.

Благодаря наличию аксиальных лигандов (DBU),  $[(15C5)_4Pc]M(OAc)(DBU)_2$  обладают амфифильными свойствами и растворяются в воде. Спектры растворов комплексов в чистой воде, а также в водном растворе KBr свидетельствуют о незначительной степени агрегации молекул, благодаря чему эти комплексы могут найти применение в качестве фотосенсибилизаторов при проведении ФДТ онкологических заболеваний.

При переходе к комплексу  $[(15C5)_4Pc]M(Pc)$ , также содержащему один краун-замещенный лиганд взаимодействие с солями калия также приводит к образованию кофациальных супрамолекулярных димеров  $\{2[(15C5)_4Pc]M(Pc) \cdot 4KBr\}$  (Рис. 6).

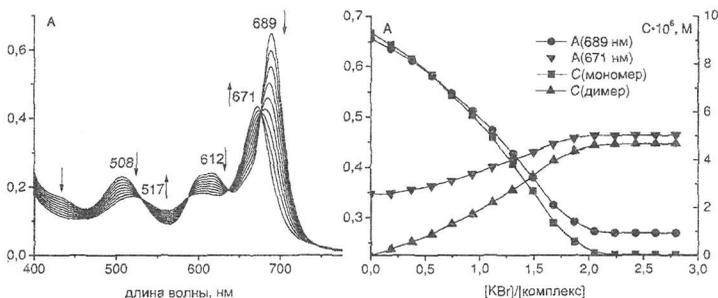


Рис. 6. Спектрофотометрическое титрование  $[(15C5)_4Pc]La(Pc)$  раствором KBr в ацетоне

По аналогии с литературными данными [J. Am. Chem. Soc., 1987, 109, 7433-7441], нами были вычислены расстояния между компонентами супрамолекулярных димеров (Табл. 3.) на основе соотношения между экситонным расщеплением Q-полосы и расстоянием между диполями момента перехода. Для этого было использовано соотношение между величиной экситонного расщепления  $V$ , квадратом длины диполя момента перехода  $-M^2$  и расстоянием  $R$  между диполями момента перехода в супрамолекулярном димере:

$$V=2 \cdot (v_m^Q - v_d^Q) = 1.16 \cdot 10^5 M^2 / R^3; \quad M^2 = (\epsilon_d \cdot \Delta_{1/2}^d) / (2513 \cdot G \cdot v_d)$$

Здесь  $\epsilon_d$  – коэффициент экстинкции Q-полосы димера,  $\Delta_{1/2}^d$  – полуширина Q-полосы димера,  $G$  – степень вырождения рассматриваемых состояний (в данном случае  $G=2$ ),  $v_d$  – волновое число максимума Q-полосы димера. Данные значения, а также величина  $R$  приведены в таблице 3.

В результате, показано, что увеличение ионного радиуса лантанида ведет к увеличению экситонного взаимодействия между компонентами супрамолекулярного димера.

Табл. 3. Анализ расстояний между диполями момента перехода в супрамолекулярных димерах  $\{2[(15C5)_4Pc]M(Pc) \cdot 4KBr\}$

M	$\lambda^Q_m$ , нм ( $lg\epsilon_m$ )	$\lambda^Q_d$ , нм ( $lg\epsilon_d$ )	$V$ , $cm^{-1}$	$\Delta^d_{1/2}$ , $cm^{-1}$	R, Å
La	688 (4.84)	671 (4.69)	736	756	4.3
Sm	675 (5.06)	663 (4.83)	536	810	5.4
Dy	668 (5.05)	658 (4.78)	455	837	5.6
Tm	666 (5.22)	657 (5.00)	456	1072	7.1

Аналогичным образом происходит супрамолекулярная димеризация гетеролептических трисфталоцианинатов  $[(15C5)_4Pc]M(Pc)M(Pc)$ . При этом также наблюдается зависимость величины гипсохромного сдвига Q-полосы от M. Величина  $\Delta\lambda^Q$  уменьшается от 11 нм (M=Sm) до 6 нм (M=Tm).

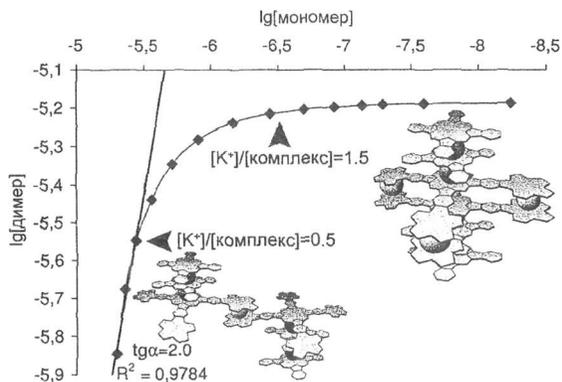


Рис. 7. График  $(lg[\text{мономер}]; lg[\text{димер}])$  для комплекса  $[(15C5)_4Pc]Sm(Pc)Sm(Pc)$  и строение образующихся на разных стадиях супрамолекулярных димеров

Для изучения механизма кофациальной димеризации комплексов  $[(15C5)_4Pc]M(Pc)$  и  $[(15C5)_4Pc]M(Pc)M(Pc)$  были построены графики зависимости логарифма концентрации димера —  $lg[\text{димер}]$  от  $lg[\text{мономер}]$  (Рис. 7). Полученные кривые имеют участки с различным углом наклона, соответствующие разным стадиям процесса. На интервале 0-0,5 экв.  $K^+$

тангенс угла наклона касательной к кривой равен 2, что свидетельствует о связывании одного иона калия двумя молекулами краунфталоцианината. При этом образуется некофациальный димер (“дверная петля”) с возможным вращением молекулярных фрагментов вокруг иона калия. Связывание следующего иона калия сопровождается перестройкой некофациального димера в кофациальный. Дальнейшее связывание ионов калия не приводит к перестройке димера и угол наклона кривой на графике стремится к нулю. Таким образом, установлено, что процесс димеризации характеризуется протекает с положительным кооперативным эффектом связывания ионов, заключающимся в предорганизации системы на первом этапе для дальнейшего формирования кофациального супрамолекулярного димера.

Добавление раствора  $KBr$  к растворам  $(Pc)M[(15C5)_4Pc]M(Pc)$  не сопровождается изменениями в ЭСП, что свидетельствует об отсутствии катион-индуцированной агрегации молекул данного типа рецепторов, по-видимому, из-за стерических препятствий, оказываемых внешними незамещенными лигандами.

По аналогии с двумя рассмотренными типами комплексов, для комплексов  $[(15C5)_4Pc]M[(15C5)_4Pc]M(Pc)$  можно было ожидать формирования супрамолекулярных димеров в присутствии ионов калия без участия внутренней палубы. Однако результаты спектрофотометрического титрования, а именно, bathochromное смещение Q-полосы (Рис. 8), свидетельствовали об образовании агрегатов другой архитектуры.

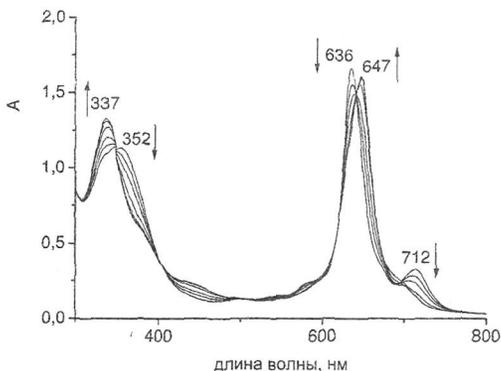


Рис. 8. Спектрофотометрическое титрование  $[(15C5)_4Pc]Tm[(15C5)_4Pc]Tm(Pc)$  раствором  $KBr$  в метаноле

Вид спектров супрамолекулярных агрегатов для данных соединений не зависит от  $M$  и величина bathochromного сдвига  $\Delta\lambda_{max}^Q$  увеличивается с уменьшением  $M$ , то есть наблюдается обратная зависимость от  $M$  по сравнению с  $[(15C5)_4Pc]M(Pc)$  и  $[(15C5)_4Pc]M(Pc)M(Pc)$ . Таким образом, данные соединения в присутствии катионов калия образуют другой тип агрегатов, для формирования которого необходимо наличие расположенных рядом краунзамещенных палуб. Для того,

чтобы определить строение таких агрегатов был использован метод  $^1H$ -ЯМР

### 3.8 Изучение катион-индуцированной агрегации краун-замещенных фталоцианинатов РЗЭ(III) методом спектроскопии $^1H$ -ЯМР

Формирование супрамолекулярных агрегатов с ионами  $K^+$  было изучено методом спектроскопии  $^1H$ -ЯМР на примерах  $[(15C5)_4Pc]Y(Pc)Y(Pc)$ ,  $[(15C5)_4Pc]Y[(15C5)_4Pc]Y(Pc)$ . Было проведено титрование растворов рецепторов в  $CDCl_3$  раствором  $KOAc$  в  $CD_3OD$ . Независимо, методом ЭСП было показано, что замена бромида калия на ацетат не влияет на спектр агрегата, а значит, и на его архитектуру.

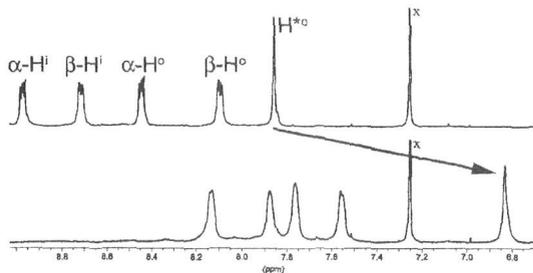


Рис. 9. Изменения в ароматической области спектра  $^1\text{H}$ -ЯМР  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]Y(\text{Pc})Y(\text{Pc})$  в  $\text{CDCl}_3$  при добавлении раствора  $\text{KOAc}$  в  $\text{CD}_3\text{OD}$

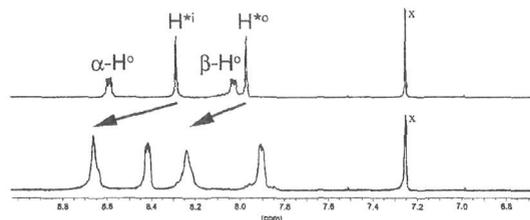


Рис. 10. Изменения в ароматической области спектра  $^1\text{H}$ -ЯМР  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]Y[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]Y(\text{Pc})$  в  $\text{CDCl}_3$  при добавлении раствора  $\text{KOAc}$  в  $\text{CD}_3\text{OD}$

расположенными рядом краун-эфирными фрагментами. Такой процесс должен сопровождаться изменением геометрических параметров молекулы, в частности, угла разворота краун-замещенных лигандов, что позволяет рассматривать подобные комплексы как компоненты молекулярных переключающих устройств, управляемых ионами щелочных металлов (Рис. 11).

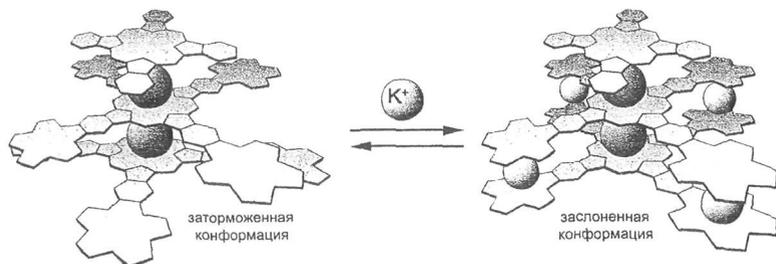


Рис. 11. Принцип действия молекулярного переключателя, управляемого катионами щелочных металлов, основанного на комплексах состава  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]M[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]M(\text{Pc})$

В случае комплекса, содержащего одну внешнюю краунзамещенную палубу, наблюдался сдвиг сигналов резонанса ароматических протонов с сильное поле (Рис. 9), что согласуется с предложенной кофациальной архитектурой супрамолекулярного димера.

При титровании раствора  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]Y[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]Y(\text{Pc})$  раствором  $\text{KOAc}$  наблюдалось смещение сигналов ароматических протонов в слабое поле (Рис. 10). Наблюдаемое спектральное изменение может соответствовать встраиванию катионов калия в полость между

## **ВЫВОДЫ**

- 1 Разработаны методы направленного синтеза двух- и трехпалубных гетеролептических краунфталоцианинатов ряда РЗЭ(III) и выявлены взаимосвязи между строением рецептора и образующегося супрамолекулярного агрегата в процессах катион-индуцированной супрамолекулярной агрегации синтезированных комплексов
- 2 Впервые получены гетеролептические бисфталоцианинаты, содержащие краунзамещенный и незамещенный лиганды ( $M = La, Sm, Dy, Tm$ ) Продемонстрирована повышенная устойчивость к окислению анионных форм гетеролептических бисфталоцианинатов по сравнению с гомолептическими аналогами Комплекс лантана является первым описанным представителем гетеролептических бисфталоцианинатов для данного элемента
- 3 Впервые синтезированы гетеролептические трисфталоцианинаты с различным количеством и расположением краунзамещенных лигандов Показано, что незамещенные бисфталоцианинаты РЗЭ могут выступать в качестве донора фталоцианинат-дианиона, являясь перспективной альтернативой традиционно-используемому фталоцианинату лития
- 4 Впервые методом РСА охарактеризована структура двух изомерных гетеролептических трехпалубных комплексов самария Установлено, что различное расположение краунзамещенной палубы в сэндвичевом комплексе не существенно сказывается на геометрических характеристиках комплексов
- 5 Проанализирована совокупность данных спектроскопии  $^1H$ -ЯМР для трисфталоцианинатов РЗЭ с использованием разложения лантанид-индуцированного сдвига на контактную и магнитно-дипольную составляющие Продемонстрировано преобладание магнитно-дипольной составляющей в величине ЛИС
- 6 Впервые установлены спектрально-структурные корреляции, позволяющие анализировать геометрические параметры комплексов в растворе
- 7 Установлена взаимосвязь между строением рецепторов и архитектурой образуемых ими катион-индуцированных супрамолекулярных агрегатов В случае комплексов, содержащих один внешний краунзамещенный лиганд, в присутствии катионов калия образуются кофациальные супрамолекулярные димеры
- 8 Впервые показано, что в случае трехпалубных комплексов, содержащих расположенные рядом краунзамещенные лиганды, возможно встраивание катионов между краун-эфирными заместителями соседних замещенных лигандов без образования супрамолекулярных олигомеров Данный процесс сопровождается изменением геометрических параметров комплексов, что перспективно для создания молекулярных переключателей, управляемых ионами щелочных металлов

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

- 1 Мартынов А Г, Горбунова Ю Г, Храпова И Г, Сахаров С Г, Цивадзе А Ю // Синтез и спектроскопическое исследование сэндвичевых двухпалубных комплексов лантана с тетра-15-краун-5-фталоцианином // *ЖНХ*, 2002, т 47, № 10, с 1616-1622
- 2 Мартынов А Г, Бирюкова И В, Горбунова Ю Г, Цивадзе А Ю // Супрамолекулярная агрегация сэндвичевых двухпалубных комплексов лантана с тетра-15-краун-5-фталоцианином // *ЖНХ*, 2004, Т 49, № 3, с 407-413
- 3 Горбунова Ю Г, Лапкина Л А, Мартынов А Г, Бирюкова И В, Цивадзе А Ю // Синтез, строение и координационные особенности краунфталоцианинатов редкоземельных элементов // *Координационная химия*, 2004, т 30, № 4, с 263-270
- 4 Martynov A G, Gorbunova Yu G, Tsvadze A Yu // Crown-substituted heteroleptic lanthanide diphthalocyaninates // *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2006, V 10, № 4-6, p 763
- 5 Martynov A G, Gorbunova Yu G // Heteroleptic phthalocyaninato-[tetra(15-crown-5)phthalocyaninato] lanthanides(III) double-deckers synthesis and cation-induced supramolecular dimerisation // *Inorg Chim Acta*, 2007, V 360, № 1 P 122-130
- 6 Martynov A G, Nefedova I V, Gorbunova Yu G, Tsvadze A Yu // Synthesis and chemical behavior of triple-decker lanthanum tetra-15-crown-5-phthalocyaninate // *Mendeleev Commun*, 2007, v 17, № 1, p 66-67
- 7 Martynov A G, Zubareva O V, Gorbunova Yu G, Sakharov S G, Nefedov S E, Dolgushin F M, Tsvadze A Yu // Diphthalocyaninatolanthanum as a new phthalocyaninato-dianion donor for the synthesis of heteroleptic triple-decker rare earth element crownphthalocyaninato complexes // *Eur J Inorg Chem* 2007, №30, p 4800-4807
- 8 Мартынов А Г, Горбунова Ю Г, Храпова И В, Цивадзе А Ю // Трехпалубный комплекс лантана с краунзамещенным фталоцианином // Тезисы XX международной Чугаевской конференции по координационной химии, Ростов-на-Дону, 25-29 июня 2001г, с 321-322
- 9 Мартынов А Г, Храпова И В, Горбунова Ю Г, Цивадзе А Ю // «Катион-индуцированная супрамолекулярная организация сэндвичевых двухпалубных комплексов лантана с тетра-15-краун-5-фталоцианином» // II Международный симпозиум "Молекулярный дизайн и синтез супрамолекулярных архитектур, Казань, 27-31 августа 2002 г, с 184
- 10 Мартынов А Г, Храпова И В, Горбунова Ю Г, Цивадзе А Ю // Индуцированная катионами щелочных металлов организация супрамолекулярных ансамблей тетра-15-краун-5-фталоцианината лантана // 5 конференция-школа по химии порфиринов и родственных соединений, Звенигород, 16-20 Сентября 2002 г, с 102
- 11 Мартынов А Г, Бирюкова И В, Горбунова Ю Г, Цивадзе А Ю // Особенности координационной химии комплексов элементов начала ряда лантанидов с тетра-15-краун-5-фталоцианином // Тезисы XXI международной Чугаевской конференции по координационной химии, Киев, 10-13 июня 2003г, с 304-305
- 12 Gorbunova Yu G, Lapkina L A, Biryukova I V, Martynov A G, Tsvadze A Yu // Synthesis and coordination feature of rare earth elements crownphthalocyaninates // V International Conference on f-elements // Geneva Switzerland 24-29 of August 2003, p 151
- 13 Martynov A G, Gorbunova Yu G, Tsvadze A Yu // Synthesis and spectroscopic characterization of samarium (III) complexes with tetra-15-crown-5-phthalocyanine // Тезисы докл XVII Мендел Съезда по общей и прикл Химии, Казань, 21-26 сентября 2003 Т 4, С 68
- 14 Мартынов А Г, Бирюкова И В, Горбунова Ю Г, Цивадзе А Ю // Влияние природы растворителя и аниона субстрата на особенности супрамолекулярной химии нейтрального ди-тетра-15-краун-5-фталоцианината лантана // Тезисы 9 международной конференции по химии порфиринов и их аналогов Суздаль 8-12 Сентября 2003 г, с 270-272
- 15 Горбунова Ю Г, Лапкина Л А, Бирюкова И В, Мартынов А Г, Бирин К П, Енакиева Ю Ю, Нефедов С Е, Жилев В И, Цивадзе А Ю // Макроциклические тетрапиррольные

- соединения от мономеров к полиядерным ансамблям // Тезисы II Международной конференции-школы по синтезу и строению супрамолекулярных соединений, Туапсе, 26 сентября – 1 октября 2004, с 18
- 16 Мартынов А Г, Горбунова Ю Г, Цивадзе А Ю // Синтез, редокс-свойства и супрамолекулярная химия сэндвичевых краун-фталоцианинатов самария //Тезисы VI школы-конференции молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений, Санкт-Петербург, 17-23 января 2005 г, с 66-67
- 17 Мартынов А Г, Горбунова Ю Г, Цивадзе А Ю //Симметричные и несимметричные 15-краун-5-замещенные дифталоцианинаты самария синтез, редокс-свойства и супрамолекулярная химия // Тезисы XXII Международной Чугаевской конференции по координационной химии, г Кишинев, 20-24 июня 2005 г, стр 427
- 18 Martynov A G, Gorbunova Yu G, Tsivadze A Yu //Potassium-induced aggregation of samarium (III) double-decker crown-phthalocyaninates // X<sup>th</sup> international seminar on inclusion compounds, Kazan, Russia, September 18-22, 2005, p 116
- 19 Martynov A G, Gorbunova Yu G, Tsivadze A Yu // The first example of heteroleptic lanthanum diphthalocyaninate synthetic approach and supramolecular dimerisation // IV<sup>th</sup> International symposium "Design and synthesis of Supramolecular architectures Kazan, Russia, May 13-17, 2006, p 115
- 20 Martynov A G, Gorbunova Yu G, Tsivadze A Yu // Heteroleptic sandwich crown-phthalocyaninates synthesis and supramolecular chemistry // International Summer School "Supramolecular Systems in Chemistry and Biology", Tuapse, Russia, September 25–29, 2006, p 43
- 21 Martynov A G, Zubareva O V, Saharov S G, Gorbunova Yu G, Tsivadze A Yu // Supramolecular chemistry of heteroleptic sandwich crownphthalocyaninates // XI International Seminar on Inclusion Compounds ISIC-11// Kyiv, Ukraine, June 10-15, 2007, p 146
- 22 Мартынов А Г, Зубарева О В, Сахаров С Г, Долгушин Ф М, Нефедов С Е, Горбунова Ю Г, Цивадзе А Ю // Спектрально-структурный анализ фталоцианинатов редкоземельных элементов с применением ЯМР-спектроскопии // VII Школа-конференция молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений, Одесса, Украина, 2007, с 56
- 23 Мартынов А Г, Зубарева О В, Горбунова Ю Г, Нефедов С Е, Долгушин Ф М, Цивадзе А Ю //Новые методы синтеза гетеролептических фталоцианинатов РЗЭ(III) // XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии // Одесса, Украина, 4-7 сентября 2007, с 518
- 24 Martynov A G, Zubareva O V, Sakharov S G, Gorbunova Yu G, Tsivadze A Yu // Heteroleptic sandwich yttrium and terbium crownphthalocyaninates synthesis and supramolecular chemistry // XVIII Mendeleev Congress on general and applied chemistry, Moscow, September 23-28, 2007, v 5, p 102



Подписано в печать 31 01 2008 г  
Печать трафаретная

Заказ № 43  
Тираж 100 экз

Типография «11-й ФОРМАТ»  
ИНН 7726330900  
115230, Москва, Варшавское ш, 36  
(495) 975-78-56, (499) 788-78-56  
[www.autoreferat.ru](http://www.autoreferat.ru)