

На правах рукописи



Половкова Марина Александровна

**Гетероядерные комплексы редкоземельных элементов с
фталоцианинами**

02.00.01 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Москва-2012

**Работа выполнена в Федеральном Государственном Бюджетном
Учреждении Науки Институте Общей и Неорганической Химии
им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук**

- Научный руководитель:** доктор химических наук
Горбунова Юлия Германовна
- Официальные оппоненты:** Пасынский Александр Анатольевич
доктор химических наук, профессор,
заведующий сектором химии обменных
кластеров, Институт общей и
неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН
- Стужин Павел Анатольевич
доктор химических наук, профессор
кафедры органической химии,
Ивановский государственный химико-
технологический университет
- Ведущая организация:** Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки Институт
металлоорганической химии им. Г.А.
Разуваева РАН (г. Нижний Новгород)

Защита состоится « 06 » июня 2012 года в 13 часов на заседании диссертационного совета Д 002.021.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки 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 «05» мая 2012 года.

Ученый секретарь
Диссертационного совета,
кандидат химических наук



Н.Б. Генералова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Направленный синтез соединений с заданными физико-химическими характеристиками является приоритетным направлением развития современной химии. Многочисленные исследования в этом направлении посвящены изучению химии тетрапиррольных соединений (порфирины, фталоцианины). Благодаря особенностям строения макроциклической ароматической системы фталоцианинаты металлов проявляют высокую химическую и термическую стабильность, уникальные оптические, электрохимические и фотохимические свойства, что обуславливает их широкое практическое применение.

В последние десятилетия активно развивается химия сэндвичевых (двух- и трехпалубных) тетрапиррольных макроциклических соединений. Известно, что особенностью координационной химии редкоземельных элементов (РЗЭ) является возможность образования наряду с монофталоцианинатами также сэндвичевых комплексов. Такие соединения за счет наличия нескольких макроциклических колец, способных к обратимым редокс-превращениям, перспективны как компоненты многоцветных электрохромных дисплеев, сенсоров, проводниковых материалов. В 2002 году было впервые показано, что трехпалубные фталоцианинаты РЗЭ также могут быть использованы в качестве молекулярных магнетиков.

Варьирование природы металлов в составе биядерных трехпалубных фталоцианинатов, в том числе и получение гетероядерных комплексов, может позволить тонко управлять физико-химическими характеристиками соединений и функциональных молекулярных материалов на их основе. Однако сведения о направленном синтезе, строении и свойствах гетероядерных трехпалубных фталоцианинатов ограничены. Таким образом, значительный интерес представляет поиск эффективных подходов к синтезу трехпалубных гетероядерных фталоцианинатов - перспективных компонентов полифункциональных материалов.

В качестве основных (модельных) объектов нашего исследования были выбраны незамещенный H_2Pc и тетра-15-краун-5-замещенный фталоцианины $H_2[(15C5)_4Pc]$. Введение краун-эфирных заместителей в макроцикл фталоцианина позволяет управлять физико-химическими характеристиками супрамолекулярных ансамблей, полученных на его основе, благодаря уникальной способности к катион-индуцированной сборке в растворах, что может привести, например, к получению переключаемых устройств нового поколения.

Цель работы. Разработка направленного эффективного метода синтеза гетероядерных гетеролептических трисфталоцианинатов РЗЭ (III) (Nd, Eu, Gd Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Y), определение особенностей их строения и спектральных свойств в зависимости от природы металла-комплексообразователя.

Научная новизна работы. Разработан синтетический подход к получению гетероядерных гетеролептических трисфталоцианинатов РЗЭ(III), заключающийся в использовании незамещенного бисфталоцианината лантана $\text{La}(\text{Pc})_2$ в качестве донора дианиона Pc^{2-} в реакции ацетилацетоната одного металла с замещенным бисфталоцианинатом второго металла. Метод характеризуется высокой эффективностью (выходы $\sim 70\%$) и скоростью протекания реакции (10-20 минут).

На основании предложенного подхода впервые синтезированы ряды гетероядерных гетеролептических трисфталоцианинатов изомерного строения $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Ln}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Y}(\text{Pc})$ и $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Y}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Ln}(\text{Pc})$ (Ln=Nd, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb). Выявлены закономерности влияния природы металла-комплексообразователя на состав образующихся продуктов. Установлено, что в случае комплексов неодима и европия, как представителей начала ряда лантанидов, выходы целевых соединений снижаются из-за термодеструкции сэндвичевых соединений, связанной с увеличением ионного радиуса металла.

Аналогичный метод синтеза был использован для получения неописанных ранее комплексов, содержащих в своем составе одновременно два парамагнитных центра с разным количеством f-электронов $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Tb}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Tm}(\text{Pc})$ и $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Tm}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Tb}(\text{Pc})$, а также $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Dy}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Gd}(\text{Pc})$ и $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Gd}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Dy}(\text{Pc})$.

Найдены подходы к выделению в индивидуальном виде и идентификации синтезированных соединений методами ЭСП, ЯМР-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии. Выявлены особенности ЯМР спектров комплексов парамагнитных РЗЭ и их зависимости от лантанид-индуцированных сдвигов.

Разработаны методики выращивания монокристаллов гетероядерных комплексов иттербий - иттрий $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Yb}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Y}(\text{Pc}) \times 20\text{CHCl}_3$ и туллий-иттрий - $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Tm}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Y}(\text{Pc}) \times 15\text{CHCl}_3$. Методом РСА показано, что переход от комплекса Yb-Y к Tm-Y не приводит к существенному изменению геометрии молекул, а лишь незначительно изменяются длины связей металл-азот и углы разворота палуб друг относительно друга. Полученные монокристаллы содержат в

кристаллической решетке несколько десятков сольватных молекул хлороформа, что является типичным для сэндвичевых краун-замещенных фталоцианинатов РЗЭ. Результаты РСА полностью согласуются со строением комплексов в растворах, полученным на основании анализа данных ЯМР-спектроскопии.

На примере тетра-(4,5-дибутоксифталоцианина и 2,3-нафталоцианина продемонстрирована универсальность разработанной методики для получения гетероядерных трехпалубных гетеролептических комплексов РЗЭ с другими тетрапиррольными соединениями. Благодаря проведенным экспериментам впервые установлено образование трехпалубного гетероядерного комплекса лютеций - тербий, содержащего одну фтало- и две нафталоцианиновые палубы – $[(^t\text{Bu})_4\text{Nc}]\text{Lu}[(^t\text{Bu})_4\text{Nc}]\text{Tb}(\text{Pc})$.

Впервые показано, что использование в исследуемой реакции бис(тетра-15-краун-5)фталоцианината лантана в качестве источника фталоцианинат-аниона позволяет получать гетероядерные гетеролептические трисфталоцианинаты с терминальной краун-замещенной палубой $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{M}(\text{Pc})\text{M}'(\text{Pc})$.

Практическая значимость работы. Разработан высокоселективный метод синтеза гетероядерных гетеролептических трисфталоцианинатов РЗЭ (III), характеризующийся высокой эффективностью и высокой скоростью протекания реакции. Данный подход позволяет направленно получать гетероядерные комплексы, содержащие как один, так и два парамагнитных центра в молекуле трисфталоцианината, которые можно использовать для создания новых полифункциональных материалов. Особенно перспективным представляется применение гетероядерных комплексов для разработки активных компонентов новых молекулярных магнитных материалов, в том числе с переключаемыми свойствами за счет супрамолекулярной сборки.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Синтетические подходы к получению гетероядерных гетеролептических трисфталоцианинатов РЗЭ(III), в том числе содержащих в своем составе два различных парамагнитных лантанида
- Выделение в индивидуальном виде и идентификация гетероядерных гетеролептических трисфталоцианинатов РЗЭ(III) методами ЭСП, ЯМР-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии
- Строение гетероядерных гетеролептических трисфталоцианинатов РЗЭ(III) в растворах и твердом виде

- Применение разработанного подхода к получению гетероядерных гетеролептических комплексов РЗЭ(III) с различными тетрапиррольными лигандами (тетра-(4,5-дибутоксифталоцианин и 2,3-нафталоцианин)
- Использование бис(тетра-15-краун-5)фталоцианината лантана в качестве источника фталоцианинат-дианиона в исследуемой реакции

Личный вклад автора. Диссертантом выполнен основной объем экспериментальных исследований, их обработка и анализ, сформулированы положения, выносимые на защиту и выводы.

Апробация работы. Результаты исследований представлены на V Международном симпозиуме "Молекулярный дизайн и синтез супрамолекулярных архитектур» (Казань, 2009), Международной школе-конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов (Туапсе, 2009, 2010 гг.), XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011).

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 1 статье в реферируемом журнале и 5 тезисах докладов на Российских и Международных конференциях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (проекты №08-03-00835 и 11-03-00968), программы Президиума РАН «Направленный синтез неорганических веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе».

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 144 наименования. Работа изложена на 125 страницах печатного текста и содержит, 44 рисунков, и 15 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

Глава 1. Обзор литературы состоит из 3-х глав и содержит литературные данные о методах синтеза, идентификации и физико-химических свойствах различных фталоцианинатов РЗЭ. Особое внимание уделяется обсуждению методов синтеза гетероядерных и гетеролептических сэндвичевых фталоцианинатов РЗЭ, а также особенностям их строения и

спектральных свойств. Подробно проанализированы литературные данные, описывающие подходы к идентификации комплексов на основе анализа электронных и ЯМР-спектров.

Глава 2. Экспериментальная часть В данной главе описаны использованные экспериментальные методы, приведены оригинальные методики синтеза новых соединений и данные по их идентификации.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) в видимой и УФ областях регистрировали на спектрофотометре Cary-100 фирмы Varian в кварцевых прямоугольных кюветах толщиной 1-10 мм. Спектры ЯМР записывали на спектрометрах Bruker Avance-II с рабочей частотой 300.13 МГц и Bruker Avance-III с рабочей частотой 600.13 МГц и внутренней стабилизацией по дейтерию при комнатной температуре¹. MALDI TOF масс-спектры получены на спектрометре Ultraflex фирмы Bruker Daltonics в режиме положительных ионов с использованием рефлектомода с напряжением на мишени 20 мВ². В качестве матриц использованы 2,5-дигидроксibenзойная кислота и 4-гидроксикоричная кислота. Рентгенодифракционные эксперименты проведены на дифрактометре “Bruker APEX II”, оборудованном CCD-детектором³.

Глава 3. Обсуждение результатов

Ранее было показано, что при взаимодействии незамещенного бисфталоцианината лантана $\text{La}(\text{Pc})_2$ с ацетилацетонатами металлов ($\text{M}=\text{Nd}$, Sm , Eu , Tb - Yb , Y) в кипящем (260 °C) 1-хлорнафталине (1-ХН) происходит быстрая количественная генерация *in situ* монофталоцианината $(\text{Pc})\text{Ln}(\text{acac})$, который далее в присутствии тетра-15-краун-5-фталоцианина и $\text{Ln}(\text{acac})_3$ образует гетеролептические **гомоядерные** трехпалубные комплексы (А. Г. Мартынов et al. *Eur. J. Inorg. Chem*, **2007**, 4800; А. Г. Мартынов и др., *Журн. Неорган. Химии*, **2010**, 359). Такой подход был использован нами для разработки эффективного метода синтеза **гетероядерных** гетеролептических трехпалубных фталоцианинатов различных редкоземельных элементов.

3.1. Синтез прекурсоров

На первом этапе работы по разработанным ранее методикам были синтезированы краунзамещенные бисфталоцианинаты $\text{M}^*[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]_2$

¹ Спектры ЯМР записаны к.х.н. К.П. Бириным (ИФХЭ РАН)

² Масс-спектры MALDI TOF получены к.х.н. Ю.Ю. Енакиевой и А.А. Синельщиковой (ИФХЭ РАН)

³ Рентгеноструктурные исследования осуществлены д.х.н., проф. С.Е. Нефедовым (ИОНХ РАН)

указанного ряда металлов $M^* = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Y}$ в реакции тетра-15-краун-5-фталоцианина с ацетатами РЗЭ в кипящем 1-хлорнафталине в присутствии DBU (рис.1).

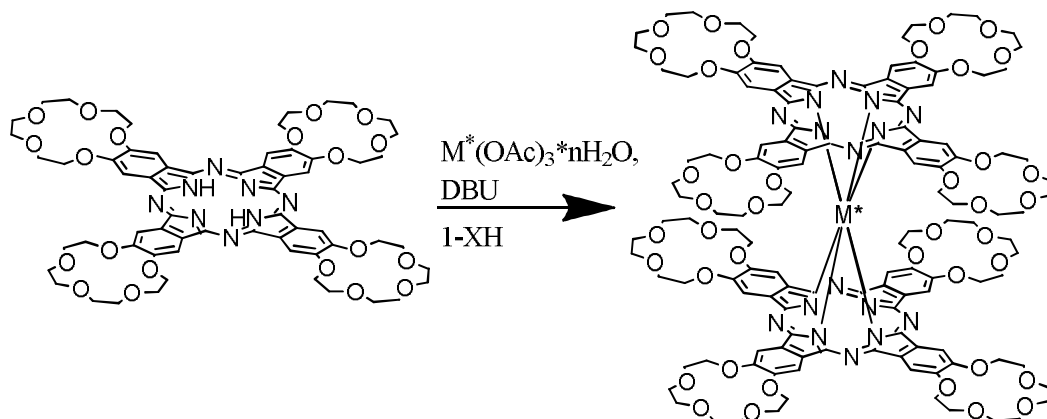


Рис.1 Синтез комплексов $M^* [(15C5)_4Pc]_2$,
 $M^* = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Y}$

Незамещенный бисфталоцианинат лантана получали взаимодействием свободного фталоцианина с ацетилацетонатом лантана в 1-хлорнафталине в присутствии DBU. После хроматографической очистки выход целевого LaPc_2 составил 52%.

3.2 Синтез гетероядерных гетеролептических трисфталоцианинатов

Согласно литературным данным, в условиях продолжительного высокотемпературного синтеза гетеролептических и гетероядерных трисфталоцианинатов наблюдается образование побочных продуктов, вызванное термодеструкцией исходных соединений и продуктов реакции. В связи с этим, основной задачей исследования был подбор оптимальных условий реакции, при которых образование целевых соединений протекало бы направленно, с максимально возможной скоростью.

Как упоминалось выше, использование незамещенного бисфталоцианината лантана, $\text{La}(\text{Pc})_2$ в синтезе гетеролептических трисфталоцианинатов позволяет существенно сократить время реакций по сравнению с применявшимся ранее фталоцианинатом лития $\text{Li}_2(\text{Pc})$. Поэтому предварительно синтезированные бис(тетра-15-краун-5)фталоцианинаты лантанидов вводили в реакцию с $\text{La}(\text{Pc})_2$ и ацетилацетонатом иттрия (рис.2). Для получения изомерных комплексов использовали бис(тетра-15-краун-5)фталоцианинат иттрия, незамещенный фталоцианинат лантана и ацетилацетонат другого лантанида. Реакции проводили в кипящем 1-хлорнафталине.

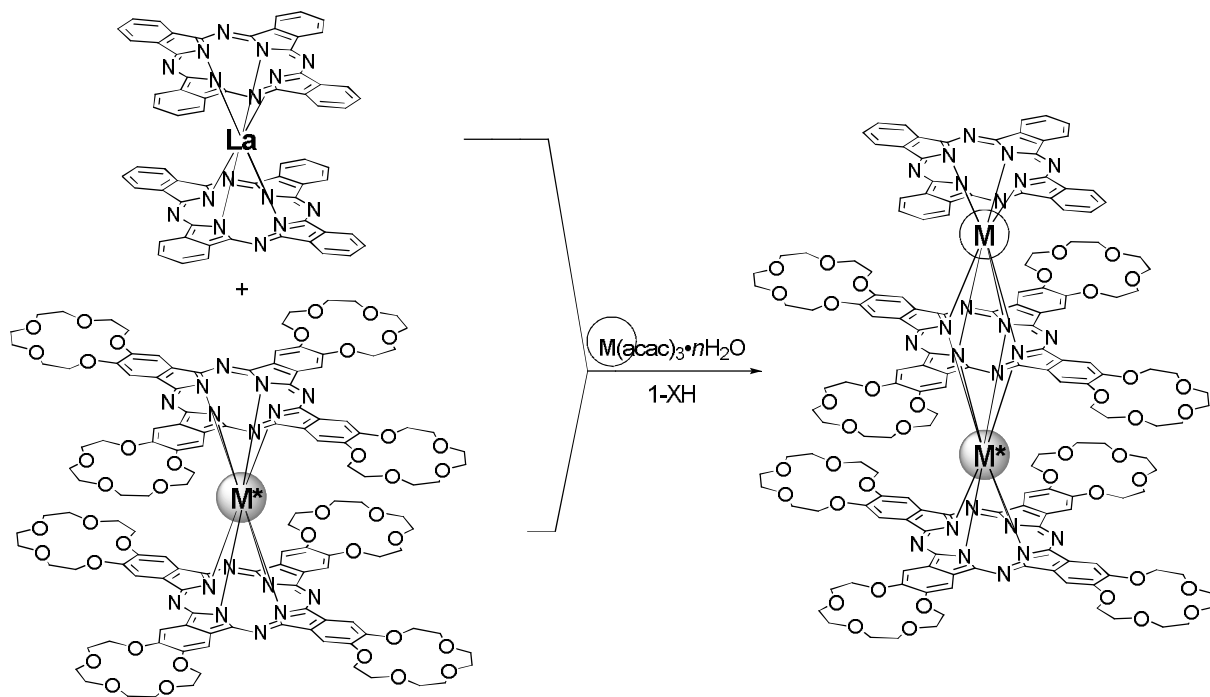


Рис.2 Схема синтеза комплексов $[(15C5)_4Pc]M^*[(15C5)_4Pc]MPc$
 $M^* \neq M$ - Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Y

Контроль за протеканием реакции осуществляли методом электронной спектроскопии поглощения. В большинстве случаев уже через 10 минут кипячения реакционной массы наблюдалось исчезновение полос поглощения исходных реагентов с одновременным появлением полосы поглощения продуктов реакции.

Методом колоночной хроматографии на нейтральной Al_2O_3 градиентным элюированием смесью $CHCl_3-CH_3OH$ (0-2 об.%) были выделены целевые гетероядерные комплексы. Выходы гетероядерных трисфталоцианинатов в оптимизированных условиях приведены в таблице 1. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о том, что выходы целевых гетероядерных комплексов зависят от устойчивости прекурсоров, используемых в исследуемой реакции. Так установлено, что в случае реакции с использованием бис(тетра-15-краун-5)фталоцианинатов неодима и европия, как представителей начала ряда лантанидов, выходы целевых соединений значительно уменьшаются. Увеличение ионного радиуса лантанида снижает устойчивость сэндвичевых комплексов, что приводит к присутствию в реакционной массе наряду с незамещенным фталоцианинат-дианином также тетра-15-краун-5-замещенного фталоцианинат-дианиона. Это, в свою очередь, способствует образованию большого количества возможных комбинаций из структурных фрагментов и, как результат – смеси различных продуктов реакции.

Таблица 1. Выходы целевых гетероядерных трисфталоцианинатов в оптимизированных условиях реакции

| $[(15C5)_4Pc]M^*[(15C5)_4Pc]MPc$ | | | |
|----------------------------------|-----|---------------|-------|
| M^* | M | Время реакции | Выход |
| Y | Nd | 10 мин. | 35% |
| | Eu | 10 мин. | 48% |
| | Tb | 10 мин. | 67% |
| | Dy | 10 мин. | 64% |
| | Ho | 15 мин. | 74% |
| | Er | 15 мин. | 59% |
| | Tm | 10 мин. | 57% |
| | Yb | 10 мин. | 75% |
| Nd | Y | 20 мин. | 18% |
| Eu | | 15 мин. | 29% |
| Tb | | 10 мин. | 87% |
| Dy | | 10 мин. | 64% |
| Ho | | 15 мин. | 60% |
| Er | | 15 мин. | 46% |
| Tm | | 15 мин. | 73% |
| Yb | | 20 мин. | 61% |

С точки зрения разработки новых молекулярных магнетиков большой интерес представляет синтез гетероядерных трисфталоцианинатов, содержащих в своем составе одновременно несколько парамагнитных ионов лантанидов с различным количеством f-электронов. В связи с этим мы применили разработанный подход для синтеза трисфталоцианинатов с двумя парамагнитными центрами (тербий-туллий и диспрозий-гадолиний). По аналогии с изомерными комплексами лантанид-иттрий, после хроматографической очистки целевые комплексы были выделены с высокими выходами (табл.2) и охарактеризованы набором физико-химических методов.

Необходимо отметить, что выходы полученных в работе комплексов существенно превышают выходы гетероядерных трисфталоцианинатов, описанных ранее. Существенное увеличение эффективности синтеза достигается благодаря использованию незамещенного бисфталоцианината

лантана в качестве донора фталоцианинат-дианиона, что позволяет сократить время реакций с многих часов (3-10 ч) до 10-20 минут, и тем самым уменьшить образование продуктов термодеструкции и увеличить в разы выходы целевых комплексов (60-80%).

Таблица 2. Выходы целевых гетероядерных (2 парамагнитных металлоцентра) трисфталоцианинатов в оптимизированных условиях реакции

| $[(15C5)_4Pc]M^*[(15C5)_4Pc]MPc$ | | | |
|----------------------------------|-----|---------------|-------|
| M^* | M | Время реакции | Выход |
| Tb | Tm | 15 мин. | 66% |
| Tm | Tb | 15 мин. | 76% |
| Dy | Gd | 10мин. | 52% |
| Gd | Dy | 10мин. | 61% |

3.3 MALDI TOF масс-спектрометрическое исследование гетероядерных трисфталоцианинатов PЗЭ(III)

Метод MALDI TOF масс-спектрометрии был использован для подтверждения состава синтезированных соединений. Совпадение молекулярных масс, а также характеристичных изотопных распределений молекулярных ионов с расчетными значениями является надежным подтверждением состава комплексов, однако в случае изомерных гетероядерных комплексов не дает информации о взаимном расположении атомов гетерометаллов в соединении.

Рассмотрим пример MALDI TOF масс-спектра образца реакционной массы синтеза трисфталоцианината тербия и иттрия (рис.3а). Масс-спектр свидетельствует, что основным продуктом реакции является целевой трисфталоцианинат, содержащий два разных металла. Это соединение было выделено в индивидуальном виде колоночной хроматографией на окиси алюминия градиентным элюированием смесью хлороформ-метанол. MALDI TOF масс-спектры образцов фракций с хроматографической колонки также представлены на рисунке 3.

Установлено, что одна из фракций (рис.3d) содержит целевое вещество в индивидуальном виде.

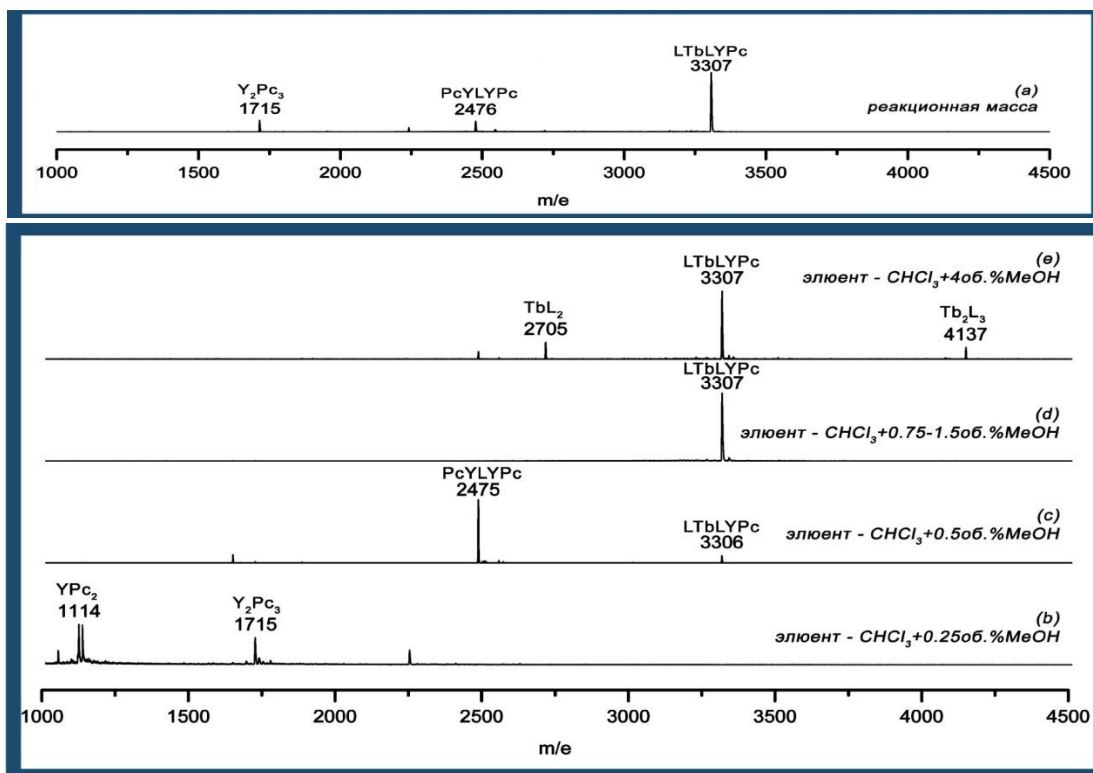


Рис.3 (a) MALDI TOF масс-спектр реакционной массы полученной в результате взаимодействия $Tb[(15C5)_4Pc]_2$, $La(Pc)_2$ и $Y(acac)_3 \cdot nH_2O$; (b-e) MALDI TOF масс-спектры индивидуальных хроматографических фракций; $L = [(15C5)_4Pc]$

Как видно из рисунка, нам также удастся выделять и охарактеризовать побочные комплексы, которые могут образоваться в результате термодеструкции исходных бисфталоцианинатов. Обнаружено, что при использовании более стабильных комплексов конца ряда лантанидов образование побочных продуктов реакции уменьшается.

3.4 Спектральные свойства комплексов $[(15C5)_4Pc]M^*[(15C5)_4Pc]MPc$

Было установлено, что общий вид электронных спектров поглощения гетероядерных и гомоядерных трисфталоцианинатов практически совпадает (рис. 4). Спектр состоит из расщепленной Q-полосы в области 630-640 нм и 700-720 нм и полосы Core в области 350 нм. Расщепление Q-полосы увеличивается с уменьшением ионного радиуса Ln^{3+} . При этом Q-полосы гетероядерных комплексов занимают промежуточное положение между Q-полосами гомоядерных аналогов, а спектры изомерных комплексов практически совпадают.

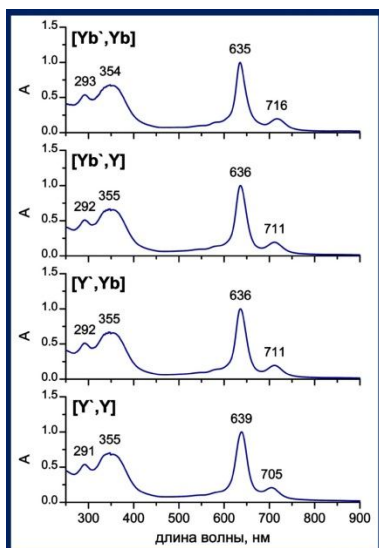


Рис.4 ЭСП гомо- и гетероядерных комплексов
 $[(15C5)_4Pc]M^*[(15C5)_4Pc]M(Pc)$,
 $M^*, M = Y, Yb$

Таким образом, метод ЭСП, также как и MALDI TOF масс-спектрометрия не дает представления о взаимном расположении ионов металлов в молекуле, поскольку полосы поглощения в электронном спектре для изомерных соединений совпадают. Однако в совокупности с данными других физико-химических методов, ЭСП является экспрессным методом определения строения и чистоты вновь синтезированных соединений.

В результате анализа данных ЭСП рядов изомерных гетероядерных комплексов нами было установлено, что положение максимумов Q-полос в электронных спектрах поглощения их растворов в хлороформе зависит линейно от радиусов ионов лантанидов, находящихся между палубами⁷ и определяющими π-π взаимодействие макроциклических лигандов (рис.5).

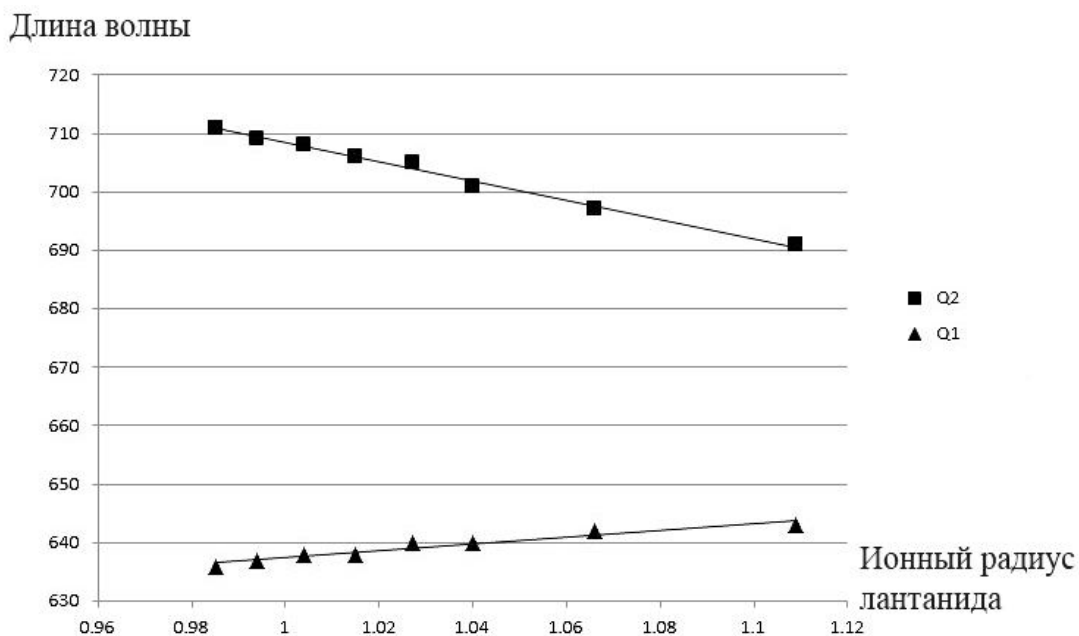


Рис.5 Зависимость положения Q-полос в ЭСП растворов комплексов $[(15C5)_4Pc]M[(15C5)_4Pc]Y(Pc)$, $M = Nd, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$ в хлороформе от ионного радиуса лантанида

3.5 Исследование строения гетероядерных трехядерных фталоцианинатов в растворе методом спектроскопии ^1H -ЯМР

В ^1H -ЯМР спектрах парамагнитных комплексов сигналы резонанса протонов оказываются смещенными относительно их положения в спектрах диамагнитных аналогов. Характеристикой такого смещения является лантанид-индуцированный сдвиг (ЛИС). Его знак и величина определяются как природой лантанида, так и взаимным расположением иона M^{3+} и рассматриваемых протонов. С увеличением расстояния между ионом M^{3+} и определяемым протоном величина лантанид-индуцированного сдвига уменьшается, в связи с этим, в гетероядерных комплексах наибольшие значения ЛИС будут наблюдаться у протонов лигандов, непосредственно связанных с парамагнитным ионом. Поэтому, спектроскопия ^1H -ЯМР может быть использована для того, чтобы идентифицировать изомерные комплексы, содержащие в своем составе одновременно различные ионы - $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{M}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Y}(\text{Pc})$ и $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Y}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{M}(\text{Pc})$.

В спектрах исследуемых комплексов присутствуют сигналы резонанса α - и β -ароматических протонов внешнего незамещенного фталоцианинового кольца (α -, β - H_{Ar}^0), ароматических протонов внешнего и внутреннего краунзамещенных лигандов ($\text{H}_{\text{Ar}}^{*i,0}$), а также 8 пар сигналов, соответствующих резонансу экзо- и эндо-протонов метиленовых групп краун-эфирных фрагментов (Рис.6). Относительные интегральные интенсивности всех наблюдаемых сигналов одинаковы.

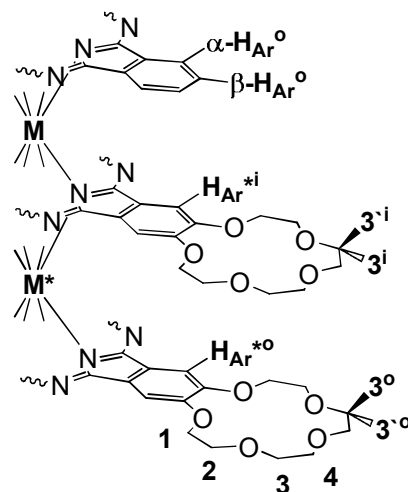


Рис.6 Обозначения протонов, использованные для отнесения ^1H -ЯМР спектров гетероядерных краунфталоцианинатов

На примерах изомерных комплексов $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Yb}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Y}(\text{Pc})$ и $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Y}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Yb}(\text{Pc})$ было показано, что метод спектроскопии ^1H -ЯМР позволяет надежно устанавливать строение гетероядерных соединений (Рис.7). Полное отнесение сигналов резонанса протонов удастся осуществить с применением двумерной спектроскопии ^1H - ^1H COSY (Рис.8).

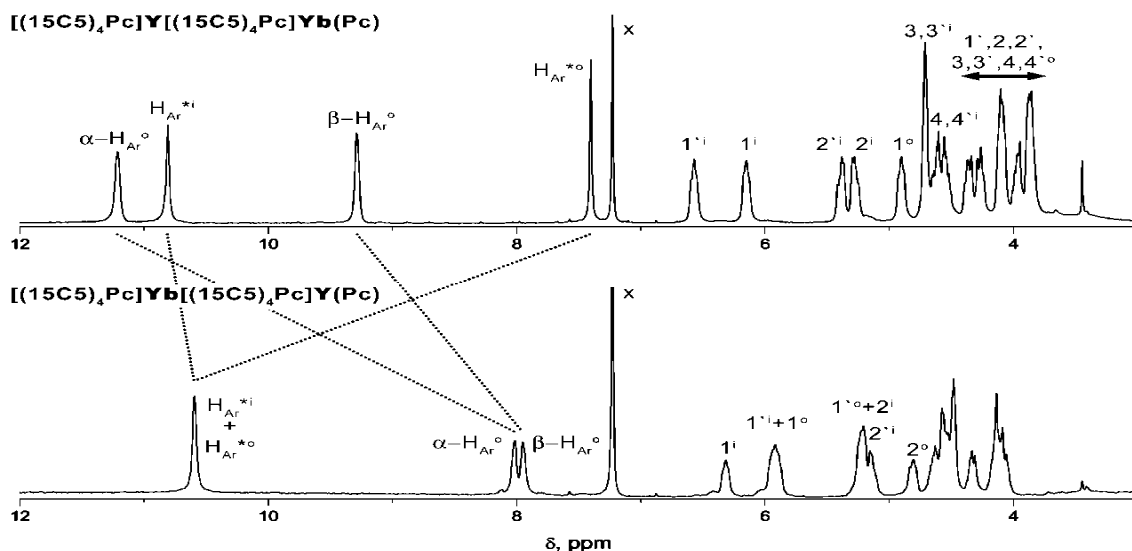


Рис. 7 Спектры ^1H -ЯМР изомерных комплексов $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Yb}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Y}(\text{Pc})$ и $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Y}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Yb}(\text{Pc})$ в CDCl_3 , (x – сигнал остаточных протонов CHCl_3)

Линейная корреляция в спектрах COSY позволяет выявлять протоны соединенные между собой системой ковалентных связей, наличие соответствующих кросс-пиков на плоскости указывает на связь протонов между собой в молекуле, что облегчает отнесение ЯМР спектра.

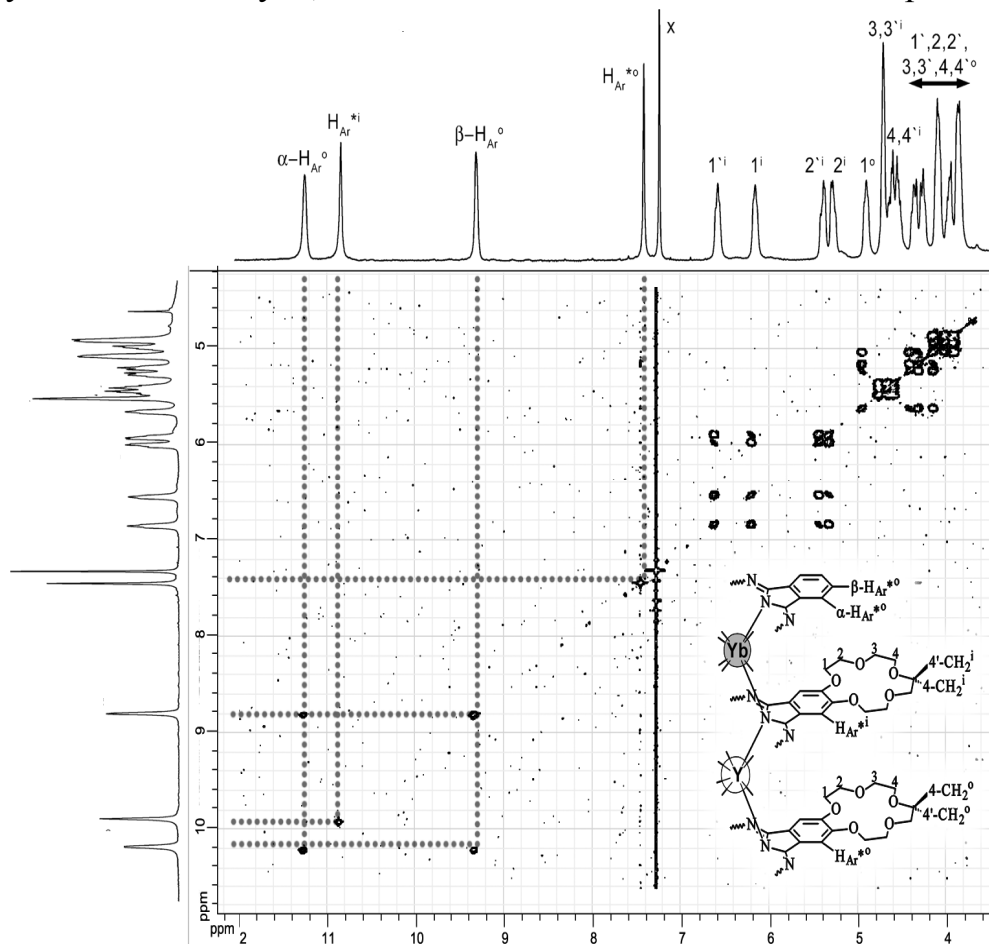


Рис. 8 Спектр ^1H - ^1H COSY комплекса $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Yb}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Yb}(\text{Pc})$, CHCl_3

Аналогичным образом было сделано отнесение сигналов резонанса протонов во всех изомерных гетероядерных гетеролептических трисфталоцианинатах Y-M (таблица 3). Было показано, что особенностью ^1H -ЯМР спектров гетероядерных комплексов тербий-иттрий является значительное разнонаправленное смещение сигналов резонанса протонов. В результате, в спектрах комплексов наблюдаются как сигналы, смещенные в слабое поле (до +25 м.д.), так и в сильное поле (до -70 м.д.).

Таблица 3. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^1H для растворов гетероядерных трисфталоцианинатов в дейтерохлороформе

| H_p | $\alpha-H_{Ar}^o$ | $\beta-H_{Ar}^o$ | H_{Ar}^{*i} | H_{Ar}^{*o} | 1^i | $1^{i'}$ | 1^o | $1^{o'}$ |
|--|-------------------|------------------|---------------|---------------|--------|----------|--------|----------|
| [[15C5] ₄ Pc]Y[[15C5] ₄ Pc]M(Pc), [Y*, M] | | | | | | | | |
| Y*,Nd | 5.62 | 6.64 | 4.69 | 8.65 | - | - | - | - |
| Y*,Eu | 10.39 | 8.70 | 10.39 | 7.59 | 6.06 | 6.36 | - | - |
| Y*,Tb | -71.43 | -34.07 | -71.43 | 24.55 | -28.12 | -42.18 | - | 9.05 |
| Y*,Dy | -34.03 | -13.25 | -31.42 | 16.39 | -11.27 | -18.20 | - | 6.76 |
| Y*,Ho | -9.71 | -3.02 | -9.71 | - | - | -6.93 | - | - |
| Y*,Er | 27.23 | 15.47 | 27.23 | 3.41 | 12.34 | 16.87 | - | - |
| Y*,Tm | 31.42 | 17.83 | 30.98 | 4.20 | 14.03 | 19.22 | - | - |
| Y*,Yb | 11.21 | 9.29 | 10.81 | 7.40 | 6.15 | 6.57 | 4.90 | 4.09 |
| H_p | $\alpha-H_{Ar}^o$ | $\beta-H_{Ar}^o$ | H_{Ar}^{*i} | H_{Ar}^{*o} | 1^i | $1^{i'}$ | 1^o | $1^{o'}$ |
| [[15C5] ₄ Pc]M*[[15C5] ₄ Pc]Y(Pc), [M*, Y] | | | | | | | | |
| Nd*,Y | 9.30 | 8.09 | 4.92 | 4.92 | - | - | - | - |
| Eu*,Y | 7.99 | 8.19 | 10.27 | 10.1 | 6.03 | 5.66 | 5.73 | 5.08 |
| Tb*,Y | 24.82 | 9.18 | -70.65 | -71.07 | -33.79 | -22.3 | -29.76 | -19.66 |
| Dy*,Y | 16.8 | 8.66 | -30.88 | -31.45 | 14.369 | -8.51 | -12.44 | -7.48 |
| Ho*,Y | 11.26 | 8.05 | -6.31 | -6.68 | -1.59 | - | -1.083 | - |
| Er*,Y | 5.04 | 7.75 | 25.31 | 25.31 | 13.5 | 10.91 | 12.49 | 9.89 |
| Tm*,Y | 4.83 | 7.70 | 30.07 | 29.79 | 15.81 | 12.46 | 14.55 | 11.25 |
| Yb*,Y | 8.01 | 7.94 | 10.59 | 10.59 | 6.51 | 5.91 | 5.91 | 5.2 |

Нетривиальной является задача определения строения гетероядерных комплексов, в состав которых входит два парамагнитных металла. Как было показано выше, даже наличие одного парамагнитного и одного диамагнитного иона в молекуле (Tb-Y) приводит к расширению спектрального окна до 95 м.д. Отнесение же сигналов ЯМР комплексов, содержащих два парамагнитных лантанида с различным знаком ЛИС является отдельной задачей, требующей как сложной математической обработки, так и привлечения дополнительных спектральных данных. В связи с этим на примере комплекса тербий-туллия нами было сделано отнесение резонансных сигналов только ароматических протонов (таблица 4).

Таблица 4. Отнесение сигналов резонанса ароматических протонов в спектрах ЯМР ^1H растворов $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Tb}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Tm}(\text{Pc})$ и $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Tm}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Tb}(\text{Pc})$ в CDCl_3

| H | $\text{H}_{\text{Ar}}^{*i}$ | $\text{H}_{\text{Ar}}^{*o}$ | $\alpha\text{-H}_{\text{Ar}}^o$ | $\beta\text{-H}_{\text{Ar}}^o$ |
|----------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| [Tb*,Tm] | -48.10 | -72.55 | 45.82 | 19.86 |
| [Tm*.Tb] | -59.12 | 46.13 | -75.30 | -34.55 |

На рисунке 9 приведены ^1H -ЯМР спектры изомерных комплексов $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Tb}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Tm}(\text{Pc})$ и $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Tm}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Tb}(\text{Pc})$ в CDCl_3 . Введение в молекулу двух парамагнитных ионов (Tb-Tm) приводит к еще большему расширению спектрального окна до 130 м.д.

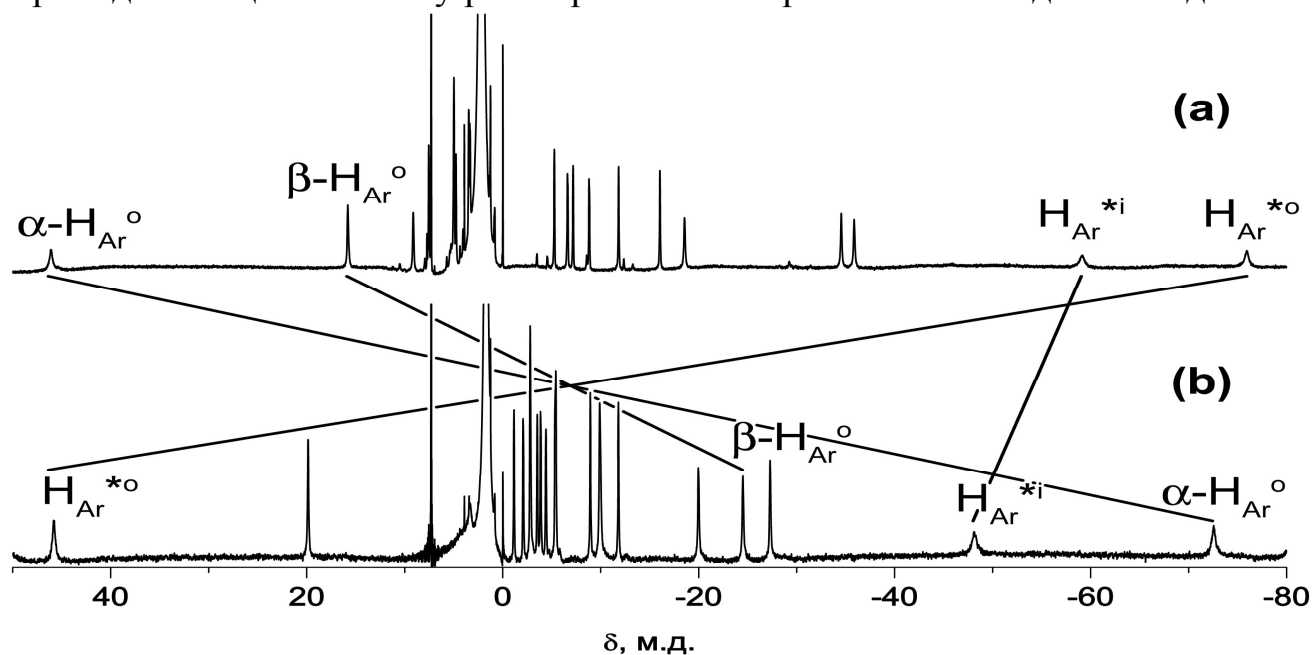


Рис.9 Спектры ^1H -ЯМР изомерных комплексов $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Tb}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Tm}(\text{Pc})$ и $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Tm}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Tb}(\text{Pc})$ в CDCl_3 , (x – сигнал остаточных протонов CHCl_3)

Таким образом, в спектрах ^1H -ЯМР гетероядерных комплексов, содержащих два парамагнитных лантанида с различным знаком ЛИС, наибольшие значения ЛИС относятся к сигналам резонанса протонов $\text{H}_{\text{Ar}}^{*0}$ и $\alpha\text{-H}_{\text{Ar}}^0$. Важно отметить, что при переходе от комплекса $[\text{Tb}^*, \text{Tm}]$ к изомерному комплексу $[\text{Tm}^*, \text{Tb}]$ величины этих ЛИС фактически «меняются местами».

Вместе с тем, сигналы резонанса ароматических протонов центрального лиганда $\text{H}_{\text{Ar}}^{*1}$, связанного с двумя ионами парамагнитных лантанидов, характеризуются меньшими значениями ЛИС по сравнению с $\text{H}_{\text{Ar}}^{*0}$ и $\alpha\text{-H}_{\text{Ar}}^0$, то есть с протонами внешних палуб, каждая из которых связана только с одним ионом парамагнитного лантанида. Такое уменьшение ЛИС происходит из-за того, что протоны $\text{H}_{\text{Ar}}^{*1}$ попадают в область пространства, в которой дипольные компоненты ЛИС каждого из лантанидов имеют разный знак. Величина этого ЛИС изменяется существенно меньше при переходе от $[\text{Tb}^*, \text{Tm}]$ к изомерному $[\text{Tm}^*, \text{Tb}]$.

3.5 Структура гетероядерных трехпалубных фталоцианинатов в твердом виде по данным рентгеноструктурного анализа

Для установления особенностей строения синтезированных соединений в твердом виде нам удалось вырастить монокристаллы двух гетероядерных комплексов $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Yb}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Y}(\text{Pc})$ и $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Tm}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Y}(\text{Pc})$ (рис. 10, 11).

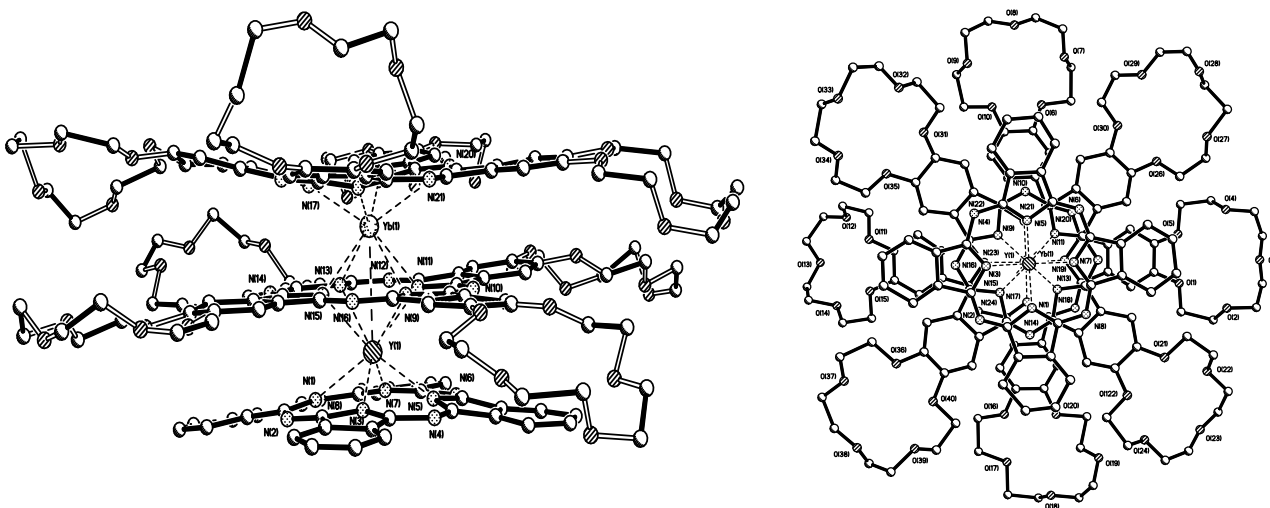


Рис. 10 Структура комплекса $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Yb}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Y}(\text{Pc})$ по данным РСА. Кристаллы были получены медленной диффузией гексана в хлороформ при температуре 5°C . По данным РСА молекулы комплексов состоят из трех фталоцианинатовых дианионов, между которыми находятся связанные атомы азота атомы двух различных РЗЭ(III). Внешние палубы развернуты относительно внутренней на углы близкие к 45° (таблица 5).

Координационный полиэдр каждого металла представляет собой искаженную квадратную антипризму. Из данных РСА также установлено, что переход от комплекса Yb-Y к Tm-Y не приводит к существенному изменению геометрических параметров комплексов, а лишь незначительно изменяются длины связей металл-азот и углы разворота палуб друг относительно друга, что можно объяснить увеличением ионного радиуса металла (таблица 5).

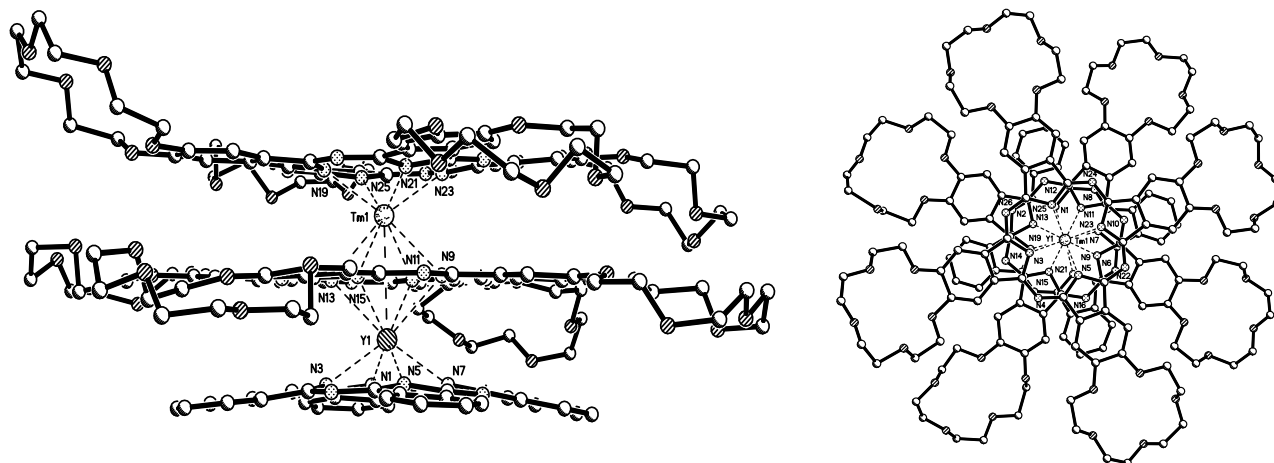


Рис. 11 Строение комплекса $[(15C5)_4Pc]Tm[(15C5)_4Pc]Y(Pc)$ по данным РСА

Необходимо отметить, что длины связей М - N внутренней палубы заметно увеличены по сравнению с аналогичными расстояниями до внешних палуб. Терминальная незамещенная фталоцианиновая палуба в обоих кристаллах претерпевает пространственное искажение и имеет форму блюдца, причем в случае соединения $[Yb^* - Y]$ эффект конформационного искажения выражен сильнее, вероятно, из-за большего электростатического отталкивания между палубами в молекуле. Полученные монокристаллы содержат в кристаллической решетке несколько десятков сольватных молекул хлороформа, что является типичным для краун-фталоцианинатов.

Важно отметить, что геометрия полученных комплексов в монокристаллическом виде полностью согласуются с данными анализа 1H ЯМР спектров растворов синтезированных комплексов.

Таблица 5. Избранные геометрические параметры монокристаллов

$[(15C5)_4Pc]Yb[(15C5)_4Pc]Y(Pc) \times 20CHCl_3$
 $[(15C5)_4Pc]Tm[(15C5)_4Pc]Y(Pc) \times 15CHCl_3$

| | Tm | Yb |
|--|------|------|
| Расстояние между внешней и внутренней палубами $[(15C5)_4Pc]$, Å | 2,93 | 2,91 |
| Расстояние между внешней и внутренней палубами $Pc-[(15C5)_4Pc]$, Å | 2,95 | 2,96 |
| Ln – Y, Å | 3,43 | 3,43 |
| Угол разворота (Pc), град. | 41,2 | 43,1 |
| Угол разворота $[(15C5)_4Pc]$ внешн., град. | 43,8 | 45 |

3.6 Использование разработанного метода для других тетрапиррольных лигандов

Нами также исследовалась возможность применения разработанного подхода к другим тетрапиррольным объектам: окта(4,5-бутокси)-замещенному фталоцианину $H_2[(OBu)_8Pc]$ и тетра-*трет*-бутилзамещенному нафталоцианину $H_2[(^tBu)_4Nc]$.

На первом этапе был синтезирован двухпалубный комплекс тербия и далее проведена реакция с бисфталоцианинатов лантана и ацетилацетонатом иттрия в кипящем 1-хлорнафталине (рис. 12).

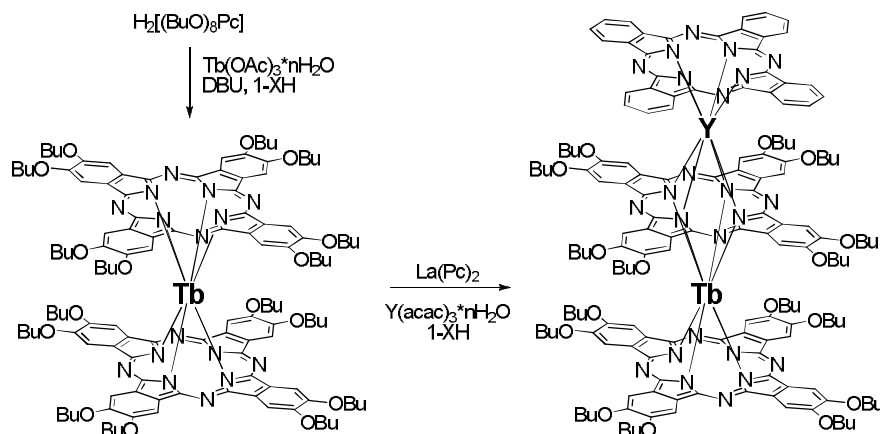


Рис.12 Схема синтеза комплекса $[(OBu)_8Pc]Tb[(OBu)_8Pc]Y(Pc)$

Электронные спектры поглощения свидетельствовали о почти полной конверсии исходных соединений за большой промежуток времени – 35 мин.

MALDI TOF масс-спектр образца реакционной массы показывает, что основным продуктом реакции является целевой гетероядерный гетеролептический трисфталоцианинат (рис.13).

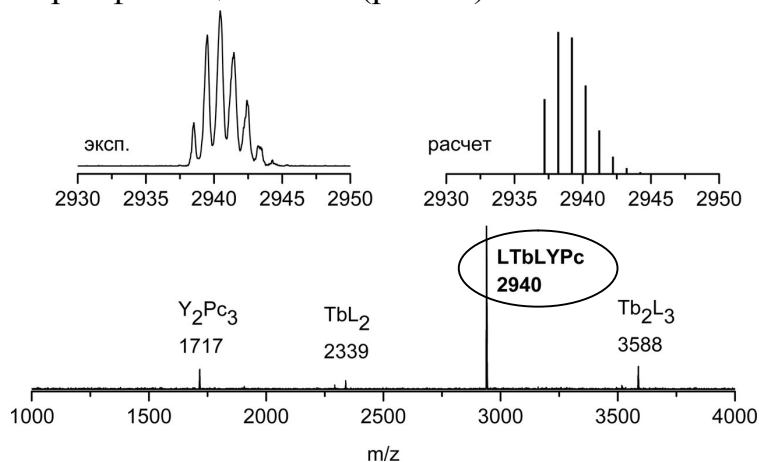


Рис.13 MALDI TOF масс-спектр образца реакционной массы синтеза комплекса $[(OBu)_8Pc]Tb[(OBu)_8Pc]Y(Pc)$, на вставках приведены теоретическое и экспериментально полученное изотопное распределение молекулярного иона целевого продукта

В аналогичных условиях была проведена реакция биснафталоцианината лютеция с бисфталоцианинатом лантана в 1-ХН в присутствии ацетилацетоната тербия (рис.14).

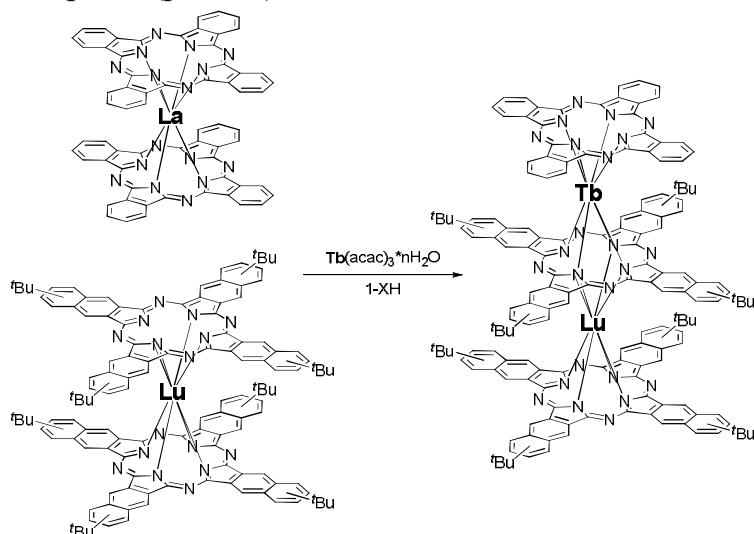


Рис.14 Схема синтеза комплекса $[(^tBu)_4Nc]Lu[(^tBu)_4Nc]Tb(Pc)$

Однако ЭСП реакционной массы свидетельствовали о том, что за 15 минут, в отличие от трисфталоцианинатов, полная конверсия не достигается, что не происходит и при увеличении времени реакции до 45 минут. При этом данные масс-спектров показывают, что увеличение времени синтеза ведет к увеличению числа побочных продуктов из-за термодеструкции исходных соединений. Тем не менее, в MALDI TOF масс-спектре образца реакционной массы был зарегистрирован пик отвечающий молекулярному иону гетероядерного гетеролептического производного, содержащего две нафтало- и одну фталоцианиновую палубу (рис.15). В литературе аналогичные комплексы не были описаны.

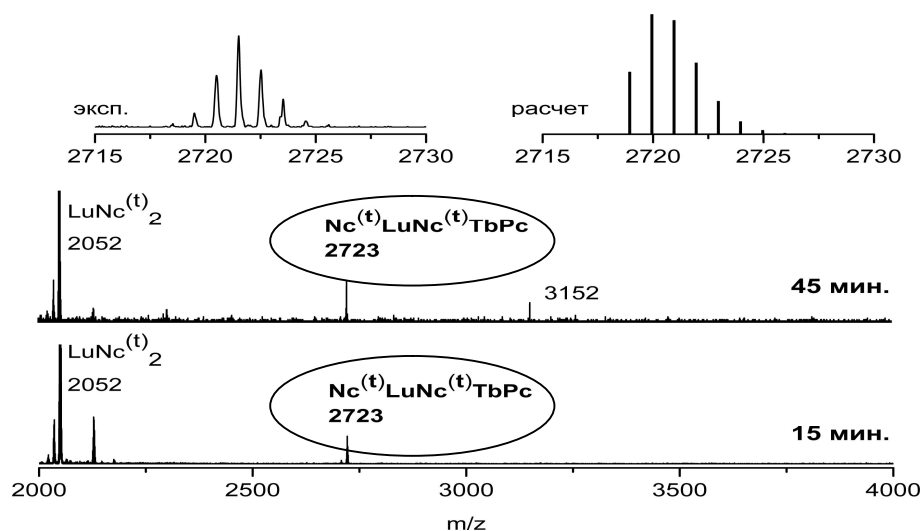


Рис.15 MALDI TOF масс-спектр образца реакционной массы синтеза комплекса $[(^tBu)_4Nc]Lu[(^tBu)_4Nc]Tb(Pc)$, на вставках приведены теоретическое и экспериментально полученное изотопное распределение молекулярного иона целевого продукта

В продолжение исследований изучалась возможность использования других бисфталоцианинатов лантана для направленного синтеза гетеролептических производных трехпалубного строения. Была проведена реакция между синтезированным заранее незамещенным бисфталоцианинатов тербия и краунзамещенным бисфталоцианинатов лантана в 1-ХН в присутствии ацетилацетоната иттрия (рис.16).

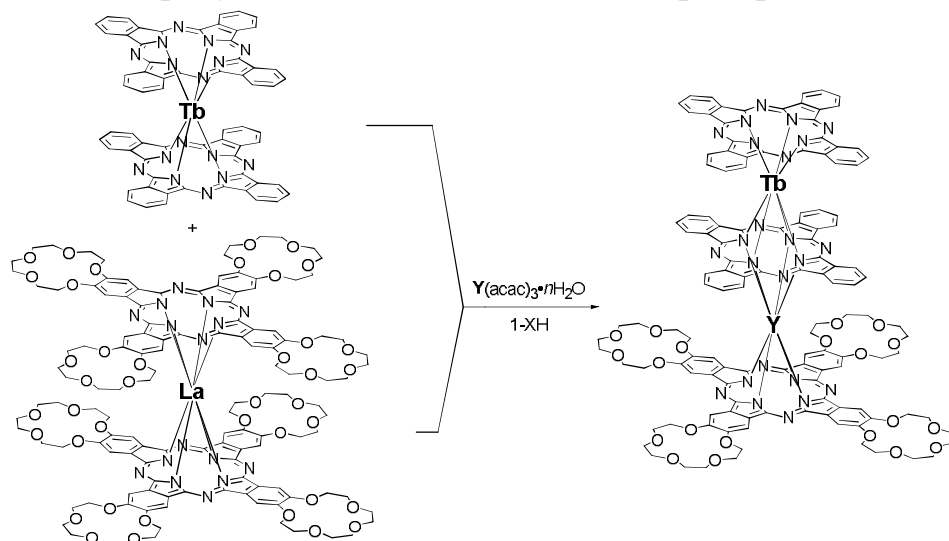


Рис.16 Схема синтеза комплекса $[(15C5)_4Pc]Y(Pc)Tb(Pc)$

ЭСП свидетельствовали о полной конверсии исходных соединений за 15 минут. MALDI TOF масс-спектр образца реакционной массы подтвердил, что основным продуктом реакции является целевой гетероядерный гетеролептический трисфталоцианинатов (рис.17). Следовательно, использование в исследуемой реакции бис(тетра-15-краун-5)фталоцианинатов лантана в качестве источника фталоцианинатов-аниона позволяет получать гетероядерные гетеролептические трисфталоцианинатов с терминальной краун-замещенной палубой $[(15C5)_4Pc]M^*(Pc)M(Pc)$.

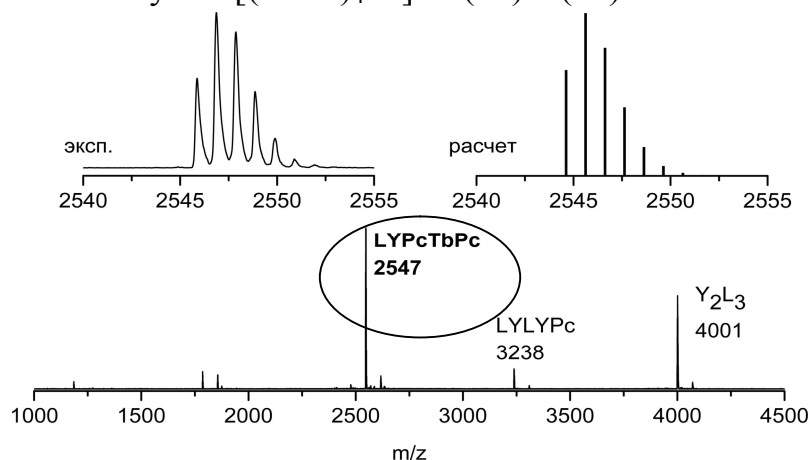


Рис.17 MALDI TOF масс-спектр образца реакционной массы синтеза комплекса $[(15C5)_4Pc]Y(Pc)Tb(Pc)$ на вставках приведены теоретическое и экспериментально полученное изотопное распределение молекулярного иона целевого продукта

Таким образом, весь комплекс проведенных исследований свидетельствует о том, что разработанный подход является эффективным и универсальным методом синтеза гетероядерных гетеролептических тетрапиррольных комплексов трехпалубного строения.

ВЫВОДЫ

- 1) Разработаны фундаментальные основы направленного синтеза новых гетероядерных гетеролептических трисфталоцианинатов РЗЭ (III), характеризующегося высокой эффективностью и скоростью протекания реакции.
- 2) С высокими выходами (~70%) впервые синтезированы серии гетероядерных изомерных комплексов $[(15C5)_4Pc]M[(15C5)_4Pc]Y(Pc)$ и $[(15C5)_4Pc]Y[(15C5)_4Pc]M(Pc)$ ($M=Nd, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$).
- 3) На основе разработанного подхода впервые получены гетероядерные трисфталоцианинаты с двумя парамагнитными центрами - $[(15C5)_4Pc]Tb[(15C5)_4Pc]Tm(Pc)$ и $[(15C5)_4Pc]Tm[(15C5)_4Pc]Tb(Pc)$, а также $[(15C5)_4Pc]Dy[(15C5)_4Pc]Gd(Pc)$ и $[(15C5)_4Pc]Gd[(15C5)_4Pc]Dy(Pc)$.
- 4) Предложены подходы к выделению в индивидуальном виде и идентификации синтезированных соединений методами ЭСП, ЯМР-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии, выявлены особенности ЯМР спектров комплексов парамагнитных РЗЭ и их зависимости от лантанид-индуцированных сдвигов.
- 5) Разработаны методики выращивания монокристаллов гетероядерных комплексов иттербий - иттрий $[(15C5)_4Pc]Yb[(15C5)_4Pc]Y(Pc) \times 20CHCl_3$ и туллий - иттрий $[(15C5)_4Pc]Tm[(15C5)_4Pc]Y(Pc) \times 15CHCl_3$. Методом рентгеноструктурного анализа определена геометрия молекул. Показано, что результаты РСА полностью согласуются со строением комплексов в растворах, полученным на основе анализа данных ЯМР-спектроскопии.
- 6) Показана возможность использования разработанного метода для получения гетероядерных гетеролептических комплексов РЗЭ с другими тетрапиррольными лигандами на примере тетра-(4,5-дибутокси)фталоцианина и 2,3-нафталоцианина. Впервые обнаружено образование трехпалубного гетероядерного комплекса, содержащего одну фталоцианиновую палубу и две нафталоцианиновые - $[(^tBu)_4Nc]Lu[(^tBu)_4Nc]Tb(Pc)$.
- 7) Установлено, что применение в исследуемой реакции в качестве источника фталоцианинат-дианиона бис(тетра-15-краун-5)фталоцианината лантана позволяет получать гетероядерные гетеролептические трисфталоцианинаты с терминальной краун-замещенной палубой $[(15C5)_4Pc]M^*(Pc)M(Pc)$.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Цивадзе А.Ю., Мартынов А.Г., Половкова М.А., Горбунова Ю.Г. // Новый высокоэффективный подход к получению гетероядерных трехпалубных комплексов редкоземельных элементов с фталоцианинами //Известия Академии наук, серия химическая, 2011, №11, с. 2216-2220.
2. Половкова М.А., Мартынов А.Г., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю. // Новый подход к синтезу гетероядерных трисфталоцианинатов редкоземельных элементов// Тезисы докладов I Международной школы-конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов, 6-11 сентября 2009 г., Туапсе, Россия, с. 59.
3. Polovkova M.A., Martynov A.G., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu. //A new synthetic approach towards heteronuclear triple-decker rare earth elements crown-phthalocyaninato complexes // Abstracts of Vth International symposium “Design and synthesis of Supramolecular architectures Kazan, Russia, October 12-16, 2009, p. 124.
4. Половкова М.А., Мартынов А.Г., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю. // Направленный синтез гетероядерных краун-содержащих трисфталоцианинатов РЗЭ(III) // Тезисы II Международной молодежной школы-конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов, 17 сентября – 21 сентября 2010 г., Туапсе (Россия), стр.29.
5. Мартынов А.Г., Половкова М.А., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю.// Гетероядерные трисфталоцианинаты лантанидов, содержащие два различных парамагнитных иона//XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Волгоград, 25-30 сентября 2011, т.1, с.284.
6. Gorbunova Yu.G., Martynov A.G., Birin K.P., Polovkova M.A., Tsivadze A.Yu.// Multidecker Complexes of Rare Earth Elements with Tetrapyrrolic Ligands: How Many Decks are Possible?//Abstracts of 7th International conference on porphyrins and phthalocyanines, Jeju, Korea, July 1-6, 2012.

Автор благодарит к.х.н. Мартынова А.Г. за помощь в обсуждении результатов и интерпретации ЯМР спектров.