

НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ ГЕТЕРОЛЕПИЧЕСКИХ (ПОРФИРИНАТО)(ФТАЛОЦИАНИНАТОВ) ЛАНТАНИДОВ И ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ДЛЯ ИХ СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

Бирин К.П., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю.

Лаборатория координационной химии щелочных и редких металлов ИОНХ РАН

Сэндвичевые комплексы лантанидов с циклическими тетрапиррольными лигандами привлекают интерес исследователей в качестве рецепторов для молекулярного распознавания, исходных веществ для разработки устройств мультимедийной записи информации и т.д. Однако, несмотря на широкий потенциал целевых гетеролептических сэндвичевых (порфириinato)(фталoцианинатов) общий эффективный метод их синтеза к настоящему времени отсутствует. Получение гетеролептических комплексов, содержащих лиганды различной природы осложняется рядом специфических синтетических особенностей [1,2]. Представленная работа посвящена разработке направленного метода синтеза гетеролептических сэндвичевых (порфириinato)(фталoцианинатов) лантанидов. Кроме того, в работе осуществлен поиск подхода к структурному анализу получаемых комплексов в растворе по данным спектроскопии ЯМР и квантово-химических расчетов.

На примере тетра-15-краун-5-фталoцианина и тетра-мезо-(4-метоксифенил)порфирина нами разработан уникальный региоспецифический подход, позволяющий получать сэндвичевые гетеролептические комплексы легкой подгруппы лантанидов с высокими выходами [3]. Метод синтеза заключается во взаимодействии между свободным порфирином, фталонитрилом и ацетилацетонатом лантанида в высококипящем спирте в присутствии DBU в качестве основания. При этом основным продуктом реакции является трехпалубный гетеролептический комплекс строения $[Por^*]Ln[Pc^*]Ln[Por^*]$, где Ln = La-Eu, Por и Pc – порфирилат- и фталoцианинат-дианион, соответственно (рис. 1).

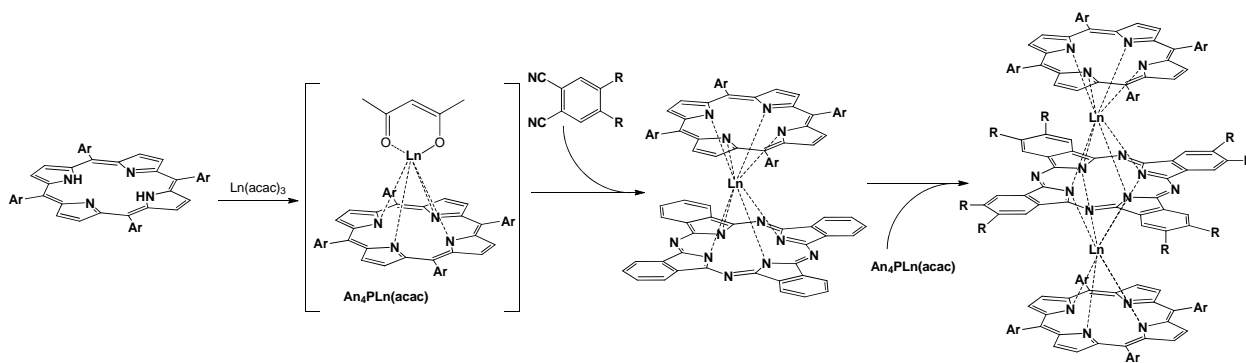


Рис. 1. Схема образования трехпалубного комплекса $[Por^*]Ln[Pc^*]Ln[Por^*]$.

Предположительно, образование трехпалубного комплекса происходит в несколько стадий. На первой стадии происходит генерация монофталонитрилата лантанида, который далее служит шаблоном для тетрамеризации фталонитрила. Этот процесс приводит к образованию двухпалубного гетеролептического комплекса $[Por^*]Ln[Pc^*]$. Образующийся двухпалубный комплекс далее взаимодействует с находящимся в среде монопорфирилатом лантанида с образованием трехпалубного комплекса. При этом взаимодействие происходит

региоспецифично - исключительно по фталоцианиновой части интермедиата (рис. 1). Промежуточное образование монопорфирина было детектировано при мониторинге реакции методом MALDI-TOF MS, двухпалубные гетеролептические комплексы в ряде случаев были выделены и охарактеризованы.

Нами изучена причина региоспецифичности взаимодействия. Была выполнена квантово-химическая оптимизация геометрии (метод MM+) и расчет ВЗМО (расширенный метод Хюккеля) двух модельных двухпалубных гетеролептических комплексов иттрия – $[An_4P]Y[Pc]$ и $[An_4P]Y[(MeO)_8Pc]$. Было обнаружено, что ВЗМО комплекса распределена несимметрично и смещена на фталоцианиновый лиганд (рис. 2). При введении электронодонорных заместителей на периферийную часть фталоцианинового макроцикла степень смещения увеличивается и для комплекса $[An_4P]Y[(MeO)_8Pc]$ доля ВЗМО на фталоцианиновом лиганде достигает 60%. Выявленное распределение может быть решающим фактором для селективного взаимодействия по фталоцианиновой части молекулы.

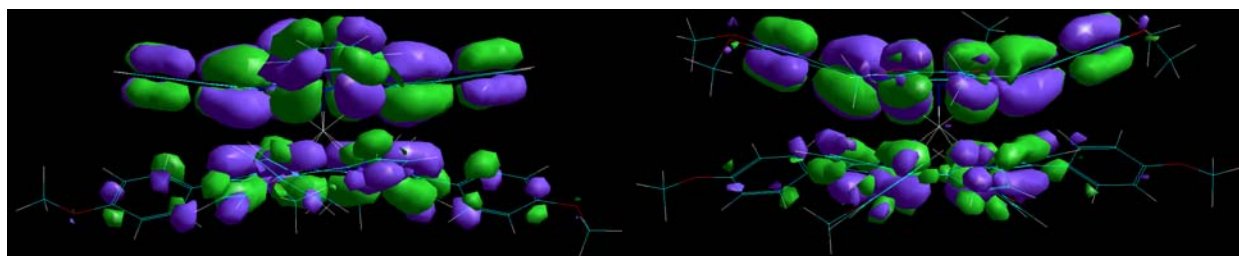


Рис. 2. Распределение ВЗМО в комплексах иттрия: $[An_4P]Y[Pc]$ (слева) и $[An_4P]Y[(MeO)_8Pc]$ (справа).

Область применимости метода была продемонстрирована при варьировании природы лигандов комплекса. Было обнаружено, что наличие электронодонорных заместителей фталоцианинового лиганда необходимо для образования трехпалубных гетеролептических комплексов. Так, введение в реакцию незамещенного фталонитрила привело к образованию исключительно двухпалубных гетеролептических комплексов. Тетрапиррольные лиганды, использованные в настоящей работе, представлены на рис. 3.

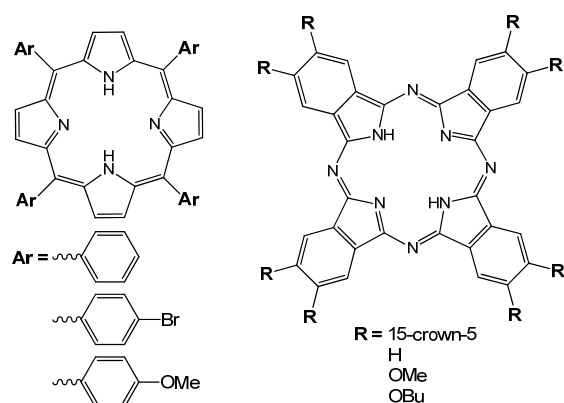


Рис. 3. Используемые в работе тетрапиррольные лиганды.

Специфической особенностью комплексов парамагнитных лантанидов является лантанид-индуцированный сдвиг (ЛИС) сигналов резонанса в ЯМР-спектрах. Величина сдвига определяется как разность химических сдвигов сигналов резонанса ядра в изучаемом

типа магнитно-неэквивалентных протонов молекулы. В то время как контактный вклад не имеет прямой связи со структурой молекулы, коэффициент G_i дипольного вклада ЛИС является строгой функцией взаимного расположения парамагнитного центра и наблюдаемого ядра. В случае систем с осевой симметрией не ниже C_3 $G_i = (3\cos^2\Theta - 1) \cdot r^{-3}$. В приведенном соотношении r – расстояние Ln-N_i, Θ – угол между вектором Ln→N_i и главной осью симметрии молекулы. Таким образом, исходя из анализа параметров ЛИС в серии изоструктурных комплексов можно построить структурную модель соединений в растворе.

Для построения общей структурной модели комплекса $[\text{An}_4\text{P}]\text{Ln}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Ln}[\text{An}_4\text{P}]$ в растворе были использованы данные РСА аналогичного гетеролептического краунфталоцианинового лиганда в симметричном окружении комплекса $[\text{Pc}]\text{Sm}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Sm}[\text{Pc}]$ [6]. На основе экспериментальных соотношений G_i было определено положение парамагнитных металлоцентров. Геометрия порфиринового лиганда была оптимизирована методом ММ+ в составе модельного комплекса иттрия $[\text{An}_4\text{P}]\text{Y}[(\text{MeO})_8\text{Pc}]\text{Y}[\text{An}_4\text{P}]$. Положение порфиринового лиганда в составе искомой модели было также определено на основе соотношений G_i . В результате была получена структурная модель комплекса $[\text{An}_4\text{P}]\text{Ln}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Ln}[\text{An}_4\text{P}]$ в растворе, с высокой точностью описывающая экспериментально наблюдаемые величины ЛИС в ЯМР спектрах (Рис. 5).

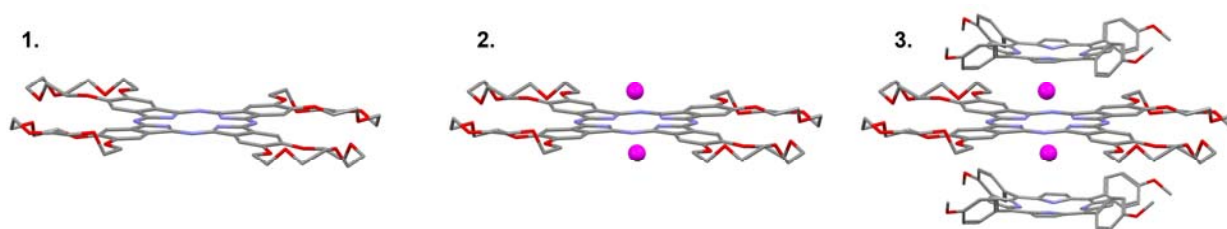


Рис. 5. Этапы построения структурной модели комплекса $[\text{An}_4\text{P}]\text{Ln}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Ln}[\text{An}_4\text{P}]$ в растворе.

Таким образом, в данной работе разработан высокоэффективный одностадийный процесс, приводящий к получению гетеролептических (порфиринато)(фталоцианинатов) двух- и трехпалубного строения с высокими выходами. Найденный метод спектрально-структурной корреляции делает возможным прямой количественный анализ структуры сэндвичевых тетрапиррольных комплексов лантанидов в растворе.

1 J. Jiang, D. K. P. Ng, *Acc. Chem. Res.* 2009, 42, 79.

2 T. Gross, F. Chevalier, J. S. Lindsey, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4762.

3 K. P. Birin, Yu. G. Gorbunova, A. Yu. Tsivadze. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2009, 13, 2, 283.

4 C. Piguet, C. F. G. C. Geraldes, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 33 (Eds: K. A. Gschneider, Jr., J.-C. G. Bunzli, V. K. Pecharsky), Elsevier Science: Amsterdam, 2003, 353.

5 K. P. Birin, Yu. G. Gorbunova, A. Yu. Tsivadze. *Magnetic resonance in chemistry*, 2010, 48, 505.

6 A. G. Martynov, O. V. Zubareva, Y. G. Gorbunova, S. G. Sakharov, S. E. Nefedov, F. M. Dolgushin, A. Yu. Tsivadze. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007, 30, 4800.