

На правах рукописи

Енакиева Юлия Юрьевна

**КОМПЛЕКСЫ РУТЕНИЯ
С ТЕТРА-15-КРАУН-5-ФТАЛОЦИАНИНОМ**

02.00.01 - Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва-2004

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук

Научные руководители: академик Цивадзе Аслан Юсупович

кандидат химических наук
Горбунова Юлия Германовна

Официальные оппоненты: член-корреспондент РАН
Еременко Игорь Леонидович

доктор химических наук, профессор
Ломова Татьяна Николаевна

Ведущая организация: Московский Государственный
Университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет,
Кафедра органической химии

Защита состоится « 19 » октября 2004 года в 11 часов на заседании
диссертационного совета К 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 « 17 » сентября 2004 года.

Ученый секретарь
Диссертационного совета,
кандидат химических наук



Л.И. Очертянова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Фталоцианины, долгое время используемые как зеленые и синие красители, в настоящее время нашли широкое применение в качестве фотопроводящих материалов, катализаторов и электрокатализаторов, компонентов химических сенсоров, электрохромных устройств, устройств для хранения и считывания информации, фотодинамических препаратов в диагностике и терапии рака, материалов для нелинейной оптики и т.д. Разнообразие свойств материалов, созданных на их основе, обусловлено спецификой атомно-электронного строения фталоцианинового макроциклического лиганда.

Разнообразие и специфичность комплексобразующих свойств платиновых металлов играют определяющую роль в развитии координационной химии. В серии платиновых металлов особое внимание привлекает рутений в связи с его способностью проявлять различные степени окисления и обладать разными координационными числами в комплексных соединениях. За счет этого при комплексообразовании с макроциклическими тетрапиррольными лигандами возможно образование координационных соединений различного строения: комплексы с макроциклическими лигандами и различными экстралигандами, димерные комплексы со связью Ru-Ru, олигомерные соединения, в которых атомы металла связаны различными мостиковыми аксиальными лигандами.

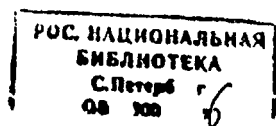
Фталоцианинаты рутения представляют практический интерес как модели биологических систем, эффективные катализаторы процессов окисления углеводов, фотосенсибилизаторы. Олигомерные фталоцианинаты рутения, связанные через аксиальные лиганды, образуют квази-одномерную колоночную структуру, что открывает возможность создания на их основе нового класса органических проводящих материалов.

С другой стороны, в последнее время возрос интерес к соединениям, содержащим одновременно разные по химической природе и структуре макроциклы. Создание таких гетеротопных рецепторов из известных структурных фрагментов представляет важную задачу, поскольку позволяет управлять способностью рецептора к специфическому комплексообразованию и как следствие получать материалы с новыми свойствами.

С этой точки зрения присоединение краун-эфиров к фталоцианинам в качестве боковых заместителей привлекает внимание исследователей с целью конструирования «строительных блоков» для создания супрамолекулярных систем различной архитектуры, превосходящих по своим электрофизическим характеристикам аналогичные типы соединений с другими заместителями.

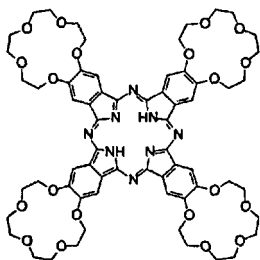
Таким образом, синтез и изучение комплексов рутения с краунфталоцианинами представляет интерес, как с точки зрения фундаментальных исследований, так и для создания физико-химических основ новых технологий и материалов.

Цель работы заключалась в разработке эффективных методов синтеза краунзамещенных фталоцианинатов рутения, определении особенностей их строения, выяснении закономерностей изменения физико-химических свойств в зависимости от различных факторов. Кроме того, важной научной задачей являлось выявление влияния природы металла-комплексобразователя и



аксиального лиганда на процессы катион-индуцированной организации супрамолекулярных ансамблей на основе краунфталоцианинатов.

Объектами исследования были выбраны комплексы рутения(II) с тетра-15-краун-5-фталоцианином H_2R_4Pc ($R_4Pc^{2-} = [4,5,4',5',4'',5'',4''']$ -тетракис(1,4,7,10,13-пентаоксатридекаметилен)фталоцианинат-ион) и аксиальными лигандами.



$H_2(R_4Pc)$

Научная новизна работы.

Впервые синтезирован тетра-15-краун-5-фталоцианинат рутения(II) с молекулами CO и CH_3OH в качестве аксиальных лигандов $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$, подобраны оптимальные условия синтеза. Установлено, что независимо от выбора исходных соединений в качестве источника рутения ($RuCl_3 \cdot 3H_2O$, $Ru_3(CO)_{12}$, $Ru(DMSO)_4Cl_2$ и $[Ru_2(OAc)_4Cl]_n$) при взаимодействии с дициано-бензо-15-краун-5 в темплатном синтезе образуется комплекс состава $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$.

Впервые разработан высокоэффективный метод синтеза бис-аксиально-координированных тетра-15-краун-5-фталоцианинатов рутения с N-донорными лигандами, заключающийся в селективном декарбонилировании комплекса $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$ с использованием окиси триметиламина в избытке N-донорного лиганда. По разработанному методу впервые получены 7 комплексов состава $(R_4Pc)Ru(L)_2$ $L =$ триметиламин (Me_3N), пиридин (py), изохинолин ($iqnl$), триэтиламин (Et_3N), пиперидин (pyz) и триэтилендиамин (TED), 4,4'-бипиридил (bpy).

Состав, чистота и индивидуальность всех синтезированных комплексов установлены на основании данных электронной, ИК-, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. Изучены спектральные характеристики и определены значения молярных коэффициентов поглощения синтезированных соединений. Отсутствие процессов концентрационной агрегации комплексов рутения(II) с тетра-15-краун-5-фталоцианином и аксиальными лигандами в растворах предоставило уникальную возможность на примере комплекса $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ впервые получить спектры ЯМР ^{13}C с использованием современных редактирующих импульсных методик (DEPT-135 и селективный INEPT), в том числе и двумерной ЯМР спектроскопии. Исследование ПМР спектра комплекса, полученного при использовании в качестве N-донорного супрамолекулярного лиганда, содержащего по данному хромато-масс-спектрометрии 0.04 % изохинолина, показало, что из-за стерических препятствий происходит аксиальная координация изохинолинового лиганда.

Впервые получены монокристаллы и методом PCA установлена структура комплекса рутения(II) с тетра-15-краун-5-фталоцианином и молекулами триэтилендиамина в качестве аксиальных лигандов $[(R_4Pc)Ru(TED)_2] \cdot 7CHCl_3$.

Методами электронной спектроскопии поглощения и ИК-Фурье спектроскопии изучены процессы супрамолекулярной организации $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$, индуцированной солями щелочных металлов. Установлено, что при взаимодействии $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$ с роданидами K^+ , Rb^+ , Cs^+ образуются супрамолекулярные агрегаты в виде «кирпичной кладки» состава $n(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH) \times 2nMnCS$. Особенностью процессов агрегации, индуцированных роданидом натрия, является участие центрального иона

рутения(II) в процессе формирования супрамолекулярных ансамблей. Обнаруженная селективность при взаимодействии роданидов щелочных металлов с изученным комплексом не наблюдается в реакции с ацетатами и перхлоратами.

На примере $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ изучены особенности процессов катион-индуцированной супрамолекулярной агрегации комплексов рутения(II) с тетра-15-краун-5-фталоцианином и N-донорными лигандами. Установлено, что при взаимодействии комплекса $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ с роданидами K^+ , Rb^+ , Cs^+ аналогично $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$ образуются супрамолекулярные агрегаты в виде «кирпичной кладки» состава 1:2. В отличие от $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$, взаимодействие с роданидом натрия не приводит к образованию супрамолекулярных агрегатов, а за счет инкапсулирования натрия в 15-краун-5 заместители макроцикла способствует образованию комплекса состава 1:4 $(R_4Pc)Ru(TED)_2 \times 4NaNCS$.

На примере комплекса $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$ показана способность краунзамещенных фталоцианинатов рутения образовывать упорядоченные монослои и пленки Лэнгмюра-Блоджетт, выявлены особенности спектральных и электрохимических свойств пленок.

Научная и практическая значимость работы. Разработанный высокоэффективный метод синтеза краунфталоцианинатов рутения(II) с N-донорными аксиальными лигандами может быть рекомендован для селективного удаления карбонильной группы из комплексов состава $PcM(CO)X$ с одновременным введением N-донорных лигандов. Использование этого метода позволит сократить время проведения реакции по сравнению с фотохимическими методиками, а также значительно повысить выход продуктов реакции.

Выявленные закономерности образования супрамолекулярных ансамблей на основе краунфталоцианинатов рутения позволят управлять процессом супрамолекулярной сборки композитов различной архитектуры, с целью создания на их основе материалов для полупроводниковой техники, ионо-электронных, сенсорных, электрохромных устройств, ион-селективных электродов, нелинейной оптики.

Быстрый отклик пленок Лэнгмюра-Блоджетт комплекса $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$ на электрохимические воздействия и низкие значения окислительного потенциала открывают перспективы их использования в сенсорике и водородной энергетике.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Синтез не описанного ранее краунзамещенного фталоцианината рутения(II) с молекулами CO и метанола в качестве аксиальных лигандов $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$ исходя из ДДБ15К5 и различных соединений рутения: $RuCl_3 \times 3H_2O$, Ru_3CO_{12} , $[Ru_2(OAc)_4Cl]_n$, $Ru(DMSO)_4Cl_2$; выяснение строения комплекса методами ЭСП, ИК-, ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии
- Синтез не описанных ранее тетра-15-краун-5-фталоцианинатов рутения с различными N-донорными лигандами, заключающийся во взаимодействии $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$ с окисью триметиламина в избытке N-донорного лиганда, идентификация впервые синтезированных комплексов различными физико-химическими методами

- Данные о спектральных свойствах тетра-15-краун-5-фталоцианинатов рутения в зависимости от природы аксиальных лигандов
 - Рентгеноструктурные данные комплекса рутения с тетра-15-краун-5-фталоцианином и аксиальными молекулами триэтилендиамина
 - Результаты исследований взаимодействия полученных краунзамещенных фталоцианинатов рутения с солями щелочных металлов, установление закономерностей образования супрамолекулярных агрегатов на их основе, выяснение влияния природы субстрата и координационного окружения рутения на тип образующихся супрамолекулярных ансамблей.
 - Результаты исследований образования и свойств монослоев и пленок Лэнгмюра-Блоджетт тетра-15-краун-5-фталоцианината рутения с молекулами СО и метанола в качестве аксиальных лигандов ($(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$)
- Апробация работы. Результаты исследований были представлены на XX и XXI Международных Чугаевских конференциях по координационной химии (Ростов-на-Дону, 2001 г., Киев, 2003 г.), II и III Международных конференциях по химии порфиринов и фталоцианинов (Киото, Япония, 2002 г., Нью-Орлеан, США, 2004 г.), II Международном симпозиуме "Молекулярный дизайн и синтез супрамолекулярных архитектур» (Казань, 2002 г.), 5-й конференции-школе по химии порфиринов и родственных соединений (Звенигород, 2002 г.), 9 международной конференции по химии порфиринов и их аналогов (Суздаль, 2003 г.), XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2003 г.), IX Европейской конференции по тонким пленкам (Вальядолид, Испания, 2004), IV Всероссийской конференции по химии кластеров (Иваново, 2004 г.) и на ежегодном конкурсе научных работ ИОНХ РАН (2002 г. - 1 премия; 2003 г. - 2 премия).

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 5 статьях и 11 тезисах докладов на Российских и Международных конференциях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (проекты № 02-03-33210, 02-03-06421) и Комплексной программы Президиума РАН «Направленный синтез 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 наименований. Работа изложена на страницах печатного текста и содержит схем, рисунков, и таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

Обзор литературы состоит из 4 глав и содержит литературные данные о методах синтеза, идентификации и физико-химических свойствах различных фталоцианинов рутения. Особое внимание обращено на обсуждение известных структур комплексов рутения с фталоцианинами, а также дискуссию о строении комплексов "PcRu". Подробно проанализированы литературные данные электронных, ИК и ЯМР-спектров. Рассмотрены данные об особенностях

краунзамещенных фталоцианинатов металлов и процессах катион-индуцированной агрегации последних в растворах.

Экспериментальная часть

В данной главе описаны использованные экспериментальные методики и 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.

Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) записывали на спектрометре Bruker AC-200 с рабочей частотой 200 МГц. Запись спектров осуществлена в.н.с., д.х.н. С.Г.Сахаровым

MALDI-TOF масс-спектры получены на спектрометре Reflex-III фирмы Bruker Daltonics в режиме положительных ионов. В качестве матрицы использована 2,5-дигидроксibenзойная кислота. Масс-спектры с электрораспылительной ионизацией получены на спектрометре Finnigan MAT INCOS-S0 (к.х.н. Кимель Б.Г. ИОХ РАН).

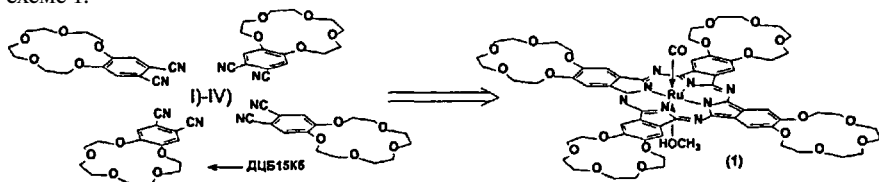
ИК-спектры регистрировали на Фурье-спектрометре Nexus (Nicolet).

Рентгенодифракционный эксперимент проведен д.х.н. С.Е.Нефедовым в Центре Рентгеноструктурных Исследований (ИНЭОС им. А.Н.Несмеянова РАН) по стандартным методикам на дифрактометре "Bruker AXS SMART 1000", оборудованном CCD-детектором.

Исследования пленок Ленгмюра-Блоджетт проведены совместно с лаб. супрамолекулярной химии ИФХ РАН (зав. лаб. проф., д.х.н. В.В.Арсланов).

Синтез тетра-15-краун-5-фталоцианината рутения(II) с молекулами СО и СН₃ОН в качестве аксиальных лигандов

Для получения тетра-15-краун-5-фталоцианинатов рутения нами был выбран метод темплатного синтеза, заключающийся во взаимодействии дициано-бензо-15-краун-5 (ДЦБ15К5) с соединениями рутения - $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ и $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]_n$. Оптимальные условия синтеза приведены на схеме 1.



Реагенты	Соотношение	Время	T, °C	Выход
ДЦБ15К5: $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (I)	1:1	2 часа	250	10 %
ДЦБ15К5: $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (II)	24:1	4 часа	250	80 %
ДЦБ15К5 $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]_n$ (III)	18:1	4 часа	250	15 %
ДЦБ15К5: $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$ (IV)	8:1	4 часа	250	12 %

Схема 1.

Используя различные физико-химические методы исследования, нами было установлено, что независимо от выбора источника рутения, во всех случаях образуется тетра-15-краун-5-фталоцианинат рутения, содержащий в своем составе молекулы СО и метанола в качестве аксиальных лигандов — $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$ (**1**). Молекула метанола появляется в составе комплекса на стадии хроматографической очистки, так как в качестве элюента используется смесь хлороформ—метанол. Наличие оксида углерода в составе комплекса в синтезах с участием $RuCl_3 \cdot 3H_2O$, $Ru(DMSO)_4Cl_2$ и $[Ru_2(OAc)_4Cl]_n$ оказалось неожиданным из-за отсутствия прямого источника карбонильной группы в системе. Мы предполагаем, что молекула СО образуется в результате окисления дициано-бензо-15-краун-5 в процессе высокотемпературного темплатного синтеза. Как оказалось, максимальный выход комплекса **1** (80%) достигается при использовании в реакции карбонила рутения. В этом случае источником СО является исходное соединение, а не продукт деструкции динитрила. Уменьшение выхода комплекса $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$ в случае использования $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ также вызвано тем, что в результате темплатной реакции происходит восстановление Ru^{III} и образуется комплекс Ru^{II} с одновременным окислением исходного дициано-бензо-15-краун-5. Необходимо отметить, что стабильность низкоспиновых комплексов Ru^{II} связана с особенностями природы плоской ароматической, тетраденатной системы фталоцианинового лиганда.

В качестве побочного продукта реакции наблюдалось образование свободного лиганда $H_2(R_4Pc)$ при использовании всех исходных соединений рутения за исключением $Ru_3(CO)_{12}$.

Комплекс **1** был выделен методом колоночной хроматографии элюированием смесью $CHCl_3-CH_3OH$ (95:5 об.%). Для идентификации были привлечены ЭСП, ИК- и ПМП спектроскопия, MALDI-TOF масс-спектрометрия и масс-спектрометрия с электроспрей-ионизацией.

Синтез комплексов рутения(**II**) с тетра-15-краун-5-фталоцианином и IV-донорными лигандами

На первом этапе для получения комплексов рутения(II) с тетра-15-краун-5-фталоцианином и N-донорными лигандами был также выбран метод темплатного конструирования из ДЦБ15К5 и соединений рутения в N-донорном растворителе. Первоначально в качестве такого растворителя нами был выбран пиридин. Однако реакция не протекала, по-видимому, из-за недостаточно высокой температуры кипения пиридина ($T_{кип}=115^{\circ}C$), необходимой для осуществления темплатной конденсации. Поэтому в качестве растворителя нами был выбран хинолин, обладающий значительно более высокой температурой кипения ($T_{кип}=237^{\circ}C$). Смесь $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ и ДЦБ15К5 в мольном соотношении 1:8 кипятили в хинолине в течение 4 ч в токе аргона. После перекристаллизации и хроматографической очистки с выходом 24% был выделен комплекс состава $(R_4Pc)Ru(iqn1)_2$ (**2**) (см. ниже главу по спектральным свойствам). В этом синтезе с выходом 30% был также получен комплекс $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$, что подтверждает наше предположение об образовании СО за счет окисления нитрила в высокотемпературном синтезе.

Таким образом, при высокотемпературном темплатном синтезе тетра-15-краун-5-фталоцианинатов рутения как в расплаве ДЦБ15К5, так и в растворе N-донорного растворителя, основным продуктом реакции является комплекс 1.

Наличие в составе комплекса 1 кинетически инертного карбонильного лиганда, прочно связанного с рутением, ограничивает возможности дальнейшего получения фталоцианинатов рутения мономерного и олигомерного строения с другими аксиальными лигандами. Варьирование аксиальных лигандов способствует выявлению новых интересных свойств данного типа соединений, а также получению из таких прекурсоров комплексов со связью Ru—Ru. Таким образом, представляло значительный интерес разработать эффективные методы удаления карбонильного лиганда из комплекса 1 с заменой на лабильные аксиальные лиганды.

В литературе описан метод декарбонилирования комплексов рутения с порфирином или незамещенным фталоцианином. Методика заключается в продолжительном (20—50 ч) фотолизе раствора $PcRu(CO)X$ с использованием УФ-излучения Hg-лампы. Однако при обработке интенсивным УФ-излучением также происходит частичная деструкция тетрапиррольных макроциклов, что приводит к значительному снижению выхода комплекса (до 20—25%).

Нами показано, что кипячение $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$ в пиридине в течение 8 ч. не приводит к декарбонилированию комплекса. В ИК-спектре полученного комплекса присутствует интенсивная полоса валентных колебаний $\nu(CO)$ при 1945 см^{-1} . Аналогичная реакция с пиразином в течение 5 ч также не приводит к декарбонилированию. Данные ИК-спектроскопии показали также, что в отличие от CO молекула метанола в комплексе $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$ заменяется легко на N-донорный лиганд при растворении в соответствующем растворителе.

В химии гетерометаллических комплексов в качестве мягкого селективного декарбонилирующего агента применяют окись триметиламина. Нами было обнаружено, что кипячение раствора комплекса 1 в хлороформе с четырехкратным избытком $(CH_3)_3NO$ в течение 3 ч приводит к образованию комплекса

$(R_4Pc)Ru((CH_3)_3N)_2$ (3) (схема 2).

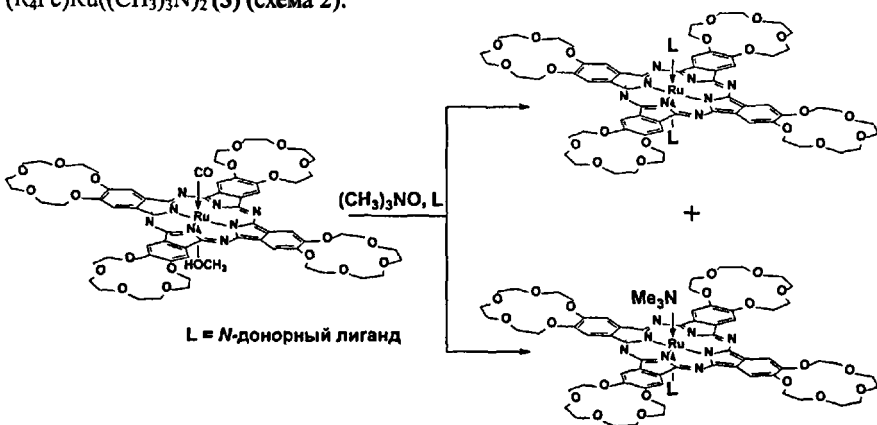


Схема 2.

Контроль за степенью превращения осуществляли методом электронной спектроскопии поглощения. В ЭСП реакционной массы по мере проведения синтеза наряду с Q-полосой исходного комплекса 1 при 655 нм появляется полоса 625 нм. После разделения и хроматографической очистки реакционной массы с выходом 14% был выделен комплекс 3.

Для удаления карбонильного лиганда из комплекса 1 с одновременной заменой на лабильные аксиальные лиганды описанная выше реакция была проведена в избытке N-донорных лигандов (пиридин, хинолин, триэтиламин, пиразин, триэтилендиамин, 4,4'-бипиридил), что позволило значительно увеличить выход комплексов по сравнению с синтезом в хлороформе.

Взаимодействие раствора комплекса 1 в пиридине с окисью триметиламина (мольное соотношение $1:(\text{CH}_3)_3\text{NO} = 1:4$) при комнатной температуре уже через 10 мин приводит к образованию комплекса нового состава. В ЭСП реакционной массы наряду с Q-полосой комплекса 1 при 655 нм появляется новая полоса. Относительная интенсивность данных полос увеличивается во времени. Через 3 ч в ЭСП реакционной массы присутствует только интенсивная полоса при 625 нм, что свидетельствует о полном превращении. После разделения и хроматографической очистки с выходом 38% выделен комплекс состава $(\text{R}_4\text{Pc})\text{Ru}(\text{py})_2$ (4). Проведение реакции в тех же условиях, но при кипячении в течение 1 ч приводит к повышению выхода комплекса 4 до 70%.

Нами также была проведена аналогичная реакция декарбонилирования 1 в растворе хинолина. В отличие от пиридина, реакция не протекала при комнатной температуре. Однако через 15 мин нагревания реагентов, взятых в соотношении $1:(\text{CH}_3)_3\text{NO} = 1:4$, при температуре 150°C в ЭСП реакционной массы отсутствовали полосы поглощения исходного комплекса 1. После перекристаллизации и хроматографической очистки с выходом 42 % (почти в 2 раза выше, чем в темплатном синтезе) был выделен комплекс $(\text{R}_4\text{Pc})\text{Ru}(\text{iqnl})_2$ (2) (см. ниже данные ПМР).

Для получения комплекса краунфталоцианината рутения(II) с объемными алифатическими аксиальными лигандами, позволяющими значительно повысить растворимость комплекса в органических растворителях, нами была проведена реакция комплекса 1 с $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ в среде триэтиламина. Так же как и в случае реакции в хинолине, при комнатной температуре изменений не наблюдалось. Данная реакция протекает при кипячении реакционной массы в течение 1 ч. После перекристаллизации и хроматографической очистки с выходом 40 % был выделен комплекс $(\text{R}_4\text{Pc})\text{Ru}(\text{Et}_3\text{N})_2$ (5).

Необходимо отметить, что в трех последних синтезах наряду с основными комплексами 2, 4, 5 наблюдалось образование побочного продукта состава $(\text{R}_4\text{Pc})\text{Ru}(\text{Me}_3\text{N})(\text{L})$, где L = iqnl (6), py (7), Et_3N (8) с выходом порядка 20% (см. ниже данные ПМР). Образование комплексов такого состава скорее всего связано с механизмом реакции декарбонилирования.

С целью получения олигомерных комплексов рутения(II) с тетра-15-краун-5-фталоцианином, связанных мостиковыми лигандами, нами были осуществлены реакции 1 с окисью триметиламина в среде бидентатных N-донорных лигандов — пиразина, триэтилендиамина, 4,4'-бипиридила. Кипячение комплекса 1 с четырехкратным избытком $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ в расплавленном пиразине в течение 20 мин

приводит к образованию комплекса состава $(R_4Pc)Ru(pyz)_2$ (**9**) с выходом 48%. Кипячение раствора **1** в хлороформе с четырехкратным избытком $(CH_3)_3NO$ и 100-кратным избытком TED в течение 1 ч приводит к образованию комплекса рутения(II) с тетра-15-краун-5-фталоцианином и молекулами триэтилендиамина в качестве аксиальных лигандов $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ (**10**) с выходом 90%. В аналогичных условиях реакции с 4,4'-бипиридиллом кипячение в течение 4 ч. приводит к образованию комплекса $(R_4Pc)Ru(bpy)_2$ (**11**) с выходом 68%.

В синтезе комплекса **9** был также получен комплекс состава $(R_4Pc)Ru(Me_3N)(pyz)$ (**12**) с выходом 7%.

Нами было установлено, что олигомерные комплексы в описанных условиях синтеза с бидентатными лигандами (pyz, TED, bpy) получены не были (см. ниже данные ПМР). Судя по литературным данным, для синтеза таких комплексов необходимы более жесткие условия. Однако даже кипячение комплекса **11** в течение 8 часов не привело к образованию олигомерного продукта.

Важным этапом работы является выделение комплексов в индивидуальном виде с высокой степенью чистоты. Для очистки и разделения нами применялись последовательные перекристаллизации из смеси хлороформ—гексан и колоночная хроматография на нейтральной окиси алюминия. Элюированием смесью CH_2Cl_2 — CH_3OH (99.5:0.5 об.%) выделены комплексы 2—5, 9-11, $CHCl_3$ — CH_3OH (99:1 об.%) 6—8, 12, CH_2Cl_2 — CH_3OH (95:5 об.%) — исходный комплекс **1**.

Спектральные свойства и строение комплексов рутения (II) с тетра-15-краун-5-фталоцианином

Электронные спектры поглощения растворов синтезированных соединений состоят из интенсивных полос, соответствующих $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам тетра-15-краун-5-фталоцианинового макроцикла — Q и B (Core) полос (таблица 1). Природа аксиальных лигандов оказывает существенное влияние на положение полос в ЭСП комплексов. Так, Q-полоса комплекса **1** bathochromно сдвинута по сравнению со спектрами комплексов 2—12, в то время как полоса Core сдвинута гипсохромно (рис.1). При этом введение краун-заместителей в макрокольцо не оказывает значительного влияния на ЭСП комплекса по сравнению с незамещенными аналогами.

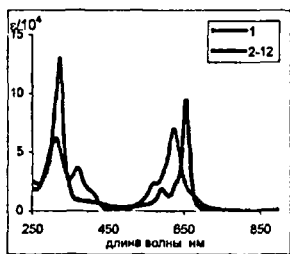


Рис. 1. ЭСП комплексов 1-12 в $CHCl_3$

Кроме того, в ЭСП комплексов 2—12 наблюдается полоса средней интенсивности в области 360-375 нм. Поглощение в этой области для низкоспиновых фталоцианинатных комплексов d^6 -металлов (Fe, Ru, Os) обычно относят к полосе переноса заряда с аксиального лиганда через металл на макроциклический лиганд (CT->M). Положение этой полосы зависит от природы аксиально координированного лиганда. В ряду $Me_3N=TED > Et_3N=py=bpy=iqn > pyz$ наблюдается гипсохромный сдвиг полосы, связанный с усилением обратной π -дативной связи с соответствующими лигандами. Было установлено, что электронные спектры поглощения комплексов

$(R_4Pc)Ru(L)_2$ и $(R_4Pc)Ru(Me_3N)(L)$, где $L=py, iqnl, Et_3N, pyz$ для одного и того же аксиального лиганда L практически не отличаются.

Таблица 1. Параметры электронных спектров поглощения растворов комплексов рутения(II) с тетра-15-краун-5-фталоцианином и различными аксиальными лигандами в хлороформе

Соединение	λ_{max} нм, $\lg \epsilon$			
	Q-полоса	Кол. спутник	СТ→М	Полоса Core
$Ru(R_4Pc)(CO)(CH_3OH)$ (1)	655 (4.97)	593 (4.30)	-	313 (4.81)
$Ru(R_4Pc)(py)_2$ (4)	625 (4.84)	573 пл	368(4.57)	323(5.13)
$Ru(R_4Pc)(Me_3N)_2$ (3)	625 (4.56)	573 пл	375(4.26)	322 (4.80)
$Ru(R_4Pc)(Et_3N)_2$ (5)	625 (4.88)	573 пл	368(4.59)	324(5.15)
$Ru(R_4Pc)(iqnl)_2$ (2)	625 (4.42)	573 пл	368(4.26)	324(4.73)
$Ru(R_4Pc)(pyz)_2$ (9)	631 (4.79)	576 пл	362 (4.54)	322 (5.15)
$Ru(R_4Pc)(TED)_2$ (10)	627 (4.93)	573 пл	375 (4.64)	321 (5.14)
$Ru(R_4Pc)(bpy)_2$ (11)	625 (4.78)	578 пл	368 (4.50)	323 (5.09)

*Н ЯМР спектры синтезированных соединений, в отличие от ЭСП, оказались очень информативными для определения состава комплексов и природы аксиальных лигандов (таблица 2). В спектрах синтезированных комплексов в ароматической области наблюдается один узкий синглет с химическим сдвигом в области 8.5—8.9 ppm, свидетельствующий об эквивалентности всех ароматических протонов фталоцианинового макроцикла. Сигналы в области 3.90—4.82 ppm относятся к резонансу протонов CH_{2-1} , CH_{2-2} , $CH_{2-3,4}$ краун-эфирных заместителей в макроцикле. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов, относящихся к различным протонам в фталоцианиновом лиганде, составляет $I_{Ar} : I_{CH_{2-1}} : I_{CH_{2-2}} : I_{CH_{2-3,4}} = 1:2:2:4$. Кроме сигналов протонов фталоцианинового кольца и краун-эфирных фрагментов, в ПМР спектрах комплексов также присутствуют сигналы протонов аксиально-координированных лигандов. Благодаря сильному влиянию кольцевого тока фталоцианинового

Таблица 2. Параметры спектров ПМР растворов комплексов рутения(II) с тетра-15-краун-5-фталоцианином и различными аксиальными лигандами в $CDCl_3$

Комплекс	δ , м.д.				
	H_{Ar}	$H_{CR1,1'}$	$H_{CR2,2'}$	$H_{CR3,3'4,4'}$	$H_{axial\ ligands}$
$Ru(R_4Pc)(CO)(CH_3OH)$ (1)	8.90	4.82	4.26	3.97	-1.23
$Ru(R_4Pc)(Me_3N)_2$ (3)	8.53	4.67	4.17	3.91	-2.25
$Ru(R_4Pc)(py)_2$ (4)	8.50	4.62	4.15	3.90	6.06, 5.26, 2.49
$Ru(R_4Pc)(iqnl)_2$ (2)	8.54	4.64	4.15	3.90	6.98, 6.82, 6.66, 6.45, 5.58, 3.16, 2.39
$Ru(R_4Pc)(Et_3N)_2$ (5)	8.53	4.66	4.17	3.91	-0.15, -0.37
$Ru(R_4Pc)(pyz)_2$ (9)	8.58	4.66	4.17	3.90	6.44, 2.35
$Ru(R_4Pc)(TED)_2$ (10)	8.53	4.66	4.17	3.90	0.72, -2.37
$Ru(R_4Pc)(bpy)_2$ (11)	8.55	4.65	4.16	3.89	8.23, 6.42, 5.48, 2.58

макроцикла сигналы протонов аксиальных лигандов значительно сдвинуты в сильное поле по сравнению с соответствующими некоординированными молекулами. В спектре раствора 1 в CDCl_3 сигнал в сильном поле с δ -1.23 ppm можно отнести к резонансу протонов метильной группы в CH_3OH , в спектре комплекса 3 сигнал с δ -2.25 ppm — к резонансу протонов металльных групп молекулы $(\text{CH}_3)_3\text{N}$. В спектре комплекса 4 сигналы 2.49, 5.26 и 6.06 ppm ОТНОСЯТСЯ к резонансу протонов координированной молекулы пиридина. Исходя из литературных данных, в спектре комплекса 2 для аксиально-координированных молекул хинолина следовало бы ожидать дублет около 2.3 ppm (α -протон), триплет около 3 ppm (β -протон) и дублет около 5.5 ppm (γ -протон) в полученном спектре наблюдается дублет при 2.39 ppm, синглет при 3.16 ppm и дублет при 5.58 ppm с одинаковыми интегральными интенсивностями, которые можно отнести к резонансу протонов координированной молекулы изохинолина. Мы провели хромато-масс-спектроскопическое исследование хинолина, использованного для синтеза, и обнаружили в нем примесь 0,04 % изохинолина. В связи с тем, что мы использовали в синтезе 200-кратный избыток хинолина, то наличие в исходном реактиве даже такого количества примеси изомера вполне достаточно для получения комплекса, в состав которого входят две молекулы изохинолина. Этот факт, по-видимому, можно объяснить тем, что при координации молекулы хинолина возникают стерические препятствия, которые отсутствуют при координации изохинолинового лиганда (рис.2).

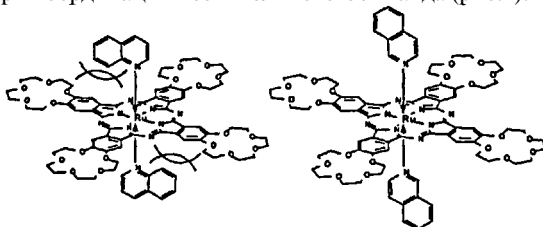


Рис.2. Схематическое изображение стерического напряжения в комплексе 2.

В спектре комплекса 5 сигналы в сильном поле -0.15, -0.37 ppm ОТНОСЯТСЯ К резонансу протонов координированной молекулы триэтиламина.

В ПМР спектре комплекса 9 наряду с сигналами ароматических протонов и протонов краун-эфирных заместителей наблюдаются два дублета при 6.44 и 2.35 ppm, которые относятся к резонансу протонов молекулы пиразина. Исходя из этих данных, можно сделать вывод об отсутствии мостиковой молекулы пиразина в комплексе, так как сигналы резонанса протонов пиразина магнитно неэквивалентны. Благодаря влиянию кольцевого тока фталоцианинового макроцикла сигналы протонов пиразина, находящиеся ближе к фталоцианинату, сдвинуты в сильное поле (5 2.35 ppm) по сравнению с сигналами резонанса второй группы протонов (8 6.44 ppm). Соотношение интегральных интенсивностей сигнала ароматических протонов макрокольца и суммы интегральных интенсивностей сигналов с хмисдвигами 8 6.44 и 2.35 ppm составляет 1:1, что указывает на присутствие в комплексе двух молекул пиразина.

Аналогичная картина наблюдалась в спектре ПМР комплекса 10. Наряду с сигналами резонанса протонов краун-фталоцианинового макроцикла в спектре присутствуют два триплета при 0.72 и -2.37 ppm, соответствующие сигналам протонов координированных молекул триэтилендиамина. При этом сигналы протонов молекул TED, находящиеся ближе к фталоцианиновому макрокольцу, сдвинуты в сильное поле ($\delta -2.37$ ppm) по сравнению с сигналами резонанса дальней группы протонов ($\delta 0.72$ ppm). Также из ПМР спектра комплекса 10 можно сделать вывод об отсутствии мостиковой молекулы триэтилендиамина в комплексе и, как следствие, отсутствие комплекса олигомерного строения. Аналогичные выводы можно сделать из ПМР спектра комплекса 11. В спектре помимо основных сигналов присутствуют 4 дублета двух аксиально координированных молекул 4,4'-бипиридила (2.58, 5.48, 6.42 и 8.23).

Нами также были получены ^1H ЯМР спектры хроматографических фракций 6–8, 12, элюируемых после выделения индивидуальных комплексов 3–5, 9. В этих спектрах помимо сигналов координированных лигандов (py , iqnl , Et_3N , pyz) присутствует синглет в сильном поле в области -2 ppm. Данный сигнал мы отнесли к резонансу протонов координированной молекулы триметиламина. Исходя из соотношения интегральных интенсивностей сигналов в ПМР-спектрах данных комплексов, можно сделать вывод, что их состав отвечает формуле $(\text{R}_4\text{Pc})\text{Ru}(\text{Me}_3\text{N})(\text{L})$, где $\text{L} = \text{py}$, iqnl , Et_3N , pyz .

При съемке ЯМР спектров краунфталоцианининов металлов, как правило, возникают проблемы, связанные с низкими концентрациями растворов (порядка 10^{-4} моль/л), что обусловлено склонностью комплексов к концентрационной агрегации. Поэтому для идентификации обычно используют ПМР спектроскопию, которая дает лишь ограниченную информацию о составе комплексов. В случае комплексов рутения(II) с тетра-15-краун-5-фталоцианом и N-донорными лигандами аксиальная координация препятствует концентрационной агрегации, что предоставило нам уникальную возможность впервые получить спектры ЯМР ^{13}C с использованием современных редактирующих импульсных методик, в том числе и двумерной спектроскопии (рис.3,4).

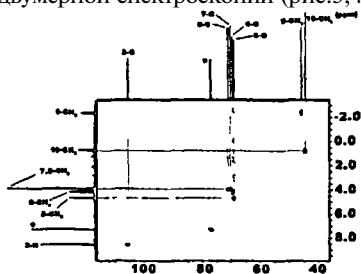
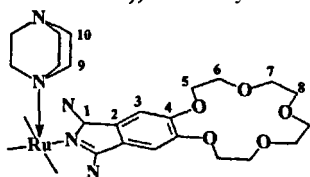


Рис. 3. COSY- ^1H , ^{13}C комплекса $(\text{R}_4\text{Pc})\text{Ru}(\text{TED})_2$ в CDCl_3

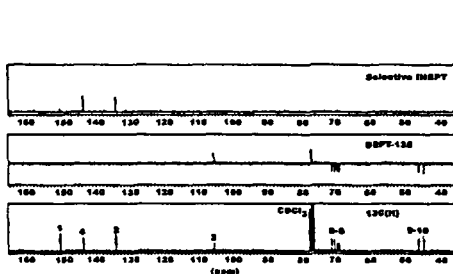


Рис. 4. Спектры ^{13}C -ЯМР комплекса $(\text{R}_4\text{Pc})\text{Ru}(\text{TED})_2$ в CDCl_3

Для соотношения сигналов в спектрах протонного и углеродного резонансов использовали такую разновидность двумерной спектроскопии как COSY- ^1H , ^{13}C (рис. 3).

В качестве примера на рисунке 3 приведен спектр ^{13}C ЯМР с полной развязкой от протонов для раствора комплекса 10 с молекулами триэтилендиамина в качестве аксиальных лигандов в CDCl_3 . Используя методики DEPT-135 и селективный INEPT, нам удалось провести отнесение всех сигналов в спектре ^{13}C (рис. 4). Совокупность полученных впервые для краунфталоцианинатов данных различных ЯМР методик позволила получить наиболее достоверную информацию о строении комплекса 10 в растворе.

ИК-спектры комплексов 1—12 типичны для краунфталоцианинатов металлов. Полосы наибольшей интенсивности находятся в области 900—1300 см^{-1} . Эти полосы можно отнести преимущественно к колебаниям краун-эфирных заместителей в макрокольце. В ИК спектре комплекса 1 присутствует интенсивная полоса около 1934 см^{-1} . Эта полоса относится к валентным колебаниям карбонильной группы $\nu(\text{CO})$. Поскольку в ИК спектрах комплексов 2—12 данная полоса отсутствует, это свидетельствует о полном декарбонилировании комплекса 1 в проведенных синтезах.

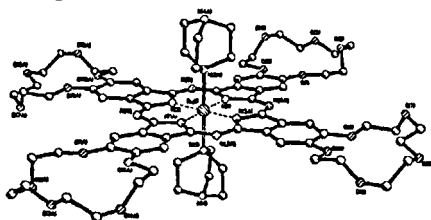


Рис. 5. Структура комплекса 10 по данным РСА.

атомами азота (N_{iso}) тетра-15-краун-5-фталоцианинового лиганда и двумя атомами азота аксиально координированных в *транс*-положении триэтилендиаминовых лигандов. Среднее расстояние $\text{Ru}-\text{N}_{\text{iso}}$ составляет 1.981(2)—1.993(2) Å. При этом атом рутения находится строго в плоскости ($\text{N}_{\text{iso}})_4$. Среднее расстояние до N_{TED} составляет 2.242(3) Å, а угол $\text{N}_{\text{TED}}-\text{Ru}-\text{N}_{\text{TED}}$

равен 180°. Необходимо отметить, что на одну молекулу комплекса приходится 7 сольватных молекул хлороформа, которые располагаются между краун-эфирными фрагментами соседних молекул. Интересным является тот факт, что молекулы хлороформа оказывают влияние на конформацию краун-эфиров, способствуя при

Рентгеноструктурный анализ.

Нами были получены монокристаллы и впервые методом РСА установлена структура комплекса рутения(II) с тетра-15-краун-5-фталоцианином и молекулами триэтилендиамина в качестве аксиальных лигандов - $[(\text{R}_4\text{Pc})\text{Ru}(\text{TED})_2] \times 7\text{CHCl}_3$ (рис.5).

По данным РСА атом Ru(II) связан с четырьмя изоиндолными

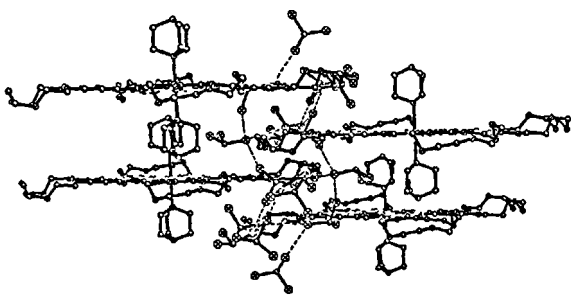


Рис.6 Фрагмент упаковки кристалла.

этом упорядочиванию молекул в кристалле в виде так называемой «кирпичной кладки».

Масс-спектрометрия. В MALDI-TOF масс-спектре комплекса 1 (рис.7) наблюдаются сигналы с $m/e = 1376.6$, соответствующие молекулярному иону $[(R_4Pc)Ru]H^+$ (расчетное значение m/e составляет 1375.4).

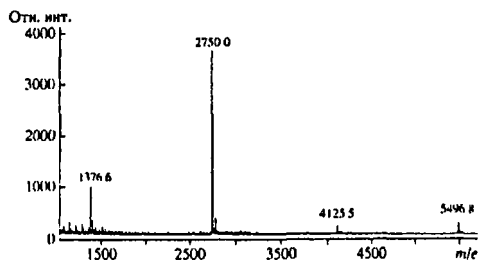


Рис.7. MALDI-TOF масс-спектр комплекса 1

В спектре также имеется интенсивный сигнал с $m/e=2750.0$, соответствующий $[(R_4Pc)Ru]_2H^+$ (расчет - 2748.76), а также сигналы малой интенсивности $m/e = 4125.5$ и 5496.8 , соответствующие $[(R_4Pc)Ru]_3H^+$ и $[(R_4Pc)Ru]_4H^+$. Наличие протона обусловлено тем,

что в качестве матрицы выбрана 2,5-дигидроксibenзойная кислота и в процессе эксперимента происходит протонирование комплекса. К сожалению, данным методом не удается зафиксировать молекулярный ион комплекса с аксиальными лигандами.

Поэтому для подтверждения состава комплексов нами также был привлечен метод электроспрей-ионизации. За счет мягкой ионизации нам удалось зафиксировать в масс-спектре комплекса 1 интенсивный сигнал с $m/e= 1402.5$, что соответствует молекулярному иону $[(R_4Pc)Ru(CH_3OH)]^+$ (расчетное значение составляет 1406.3). Для комплексов 2—12 этим же методом получено хорошее согласование пиков молекулярных ионов в пределах ошибки эксперимента с рассчитанными среднеизотопными массами комплексов.

Катион-индуцированная супрамолекулярная агрегация комплексов рутения(II)стетра-15-краун-5-фталоцианином

На процессы формирования супрамолекулярных ансамблей влияют различные факторы — природа рецептора (фталоцианината металла) и субстрата (соль щелочного металла), природа растворителя, концентрация раствора, температура и т.д.

На предварительном этапе было показано отсутствие концентрационной агрегации комплекса $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$ в хлороформе в интервале концентраций 4×10^{-6} — 3×10^{-3} моль/л. В этом интервале концентраций не наблюдаются отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера. Введение полярных растворителей (метанол, ацетон) также не приводит к образованию супрамолекулярных агрегатов, так как в ЭСП комплекса наблюдается лишь незначительный сдвиг максимума Q-полосы исходного комплекса с 655 до 652 нм без изменения ее полуширины. Это позволяет исключить указанные конкурирующие процессы при изучении взаимодействия с солями щелочных металлов.

На втором этапе нами было изучено взаимодействие 1 с солями щелочных металлов.

Взаимодействие комплекса $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$ с солями щелочных металлов. При добавлении растворов KSCN в метаноле или ацетоне к раствору $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$ в хлороформе вплоть до соотношения $[1]:[K^+] = 1:2$ наблюдается батохромный сдвиг Q-полосы с 655 до 662 нм с одновременным уменьшением интенсивности поглощения и уширением этой полосы, что характерно для процессов агрегации (рис. 8 а,б).

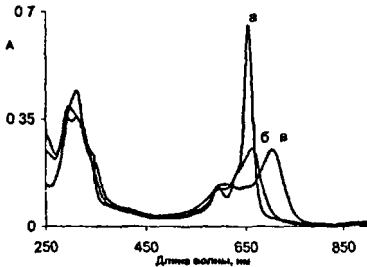


Рис.8. Электронные спектры поглощения в $CHCl_3$, а) (1), б) (1) + KSCN, в) (1) + NaSCN (через 8 дней)

взаимодействия батохромное смещение Q-полосы комплекса связывают с образованием супрамолекулярного агрегата в виде так называемой «кирпичной кладки».

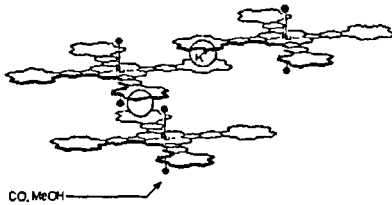


Рис. 9. Строение супрамолекулярных ансамблей $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$, образование которых индуцировано KSCN

Взаимодействию 1 с роданидом натрия процесс комплексообразования протекает более сложно. В отличие от ионов K^+ , Rb^+ , Cs^+ диаметр катиона Na^+ соответствует размеру полости 15-краун-5, что приводит к инкапсулированию Na^+ в краун-эфир. Взаимодействие комплекса 1 с роданидом натрия в первый момент приводит к смещению Q-полосы в красную область спектра до 679 нм. Необходимо отметить, что при этом наблюдается сложная кинетика процесса: через 30 мин Q-полоса комплекса сдвигается до 690 нм, через 2 дня — до 698 нм, через 4 дня максимум

дальнейшее увеличение концентрации катионов K^+ в растворе при $[1]:[K^+] > 2$ не приводит к существенным изменениям в спектре комплекса. Кривая насыщения, построенная в координатах A_{655} от p (A_{655} - интенсивность поглощения Q-полосы комплекса, p - соотношение $[K^+]/[(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)]$), имеет перегиб при $p = 2$. На основании этих данных можно предположить, что состав комплекса отвечает формуле $n[(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)] \times 2nKSCN$.

Согласно модели экситонного взаимодействия «кирпичной кладки» в нашем случае можно предположить образование супрамолекулярного агрегата в виде сетки, состоящей из молекул $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$, которые удерживаются ионами K^+ (рис.9). Образованию супрамолекулярных агрегатов кофациального строения препятствуют аксиально координированные молекулы CO и CH_3OH . При взаимодействии комплекса 1 с роданидами рубидия и цезия процесс протекает аналогично, как и в случае с роданидом калия. При

Q-полосы находится при 701 нм, а через 8 дней— при 704 нм (рис. 8 в). Такая сложная кинетика процесса с одновременным значительным сдвигом Q-полосы комплекса может быть вызвана образованием координационной связи между роданид-ионами натрия, находящегося в полости краун-эфира и ионами рутения(II) (рис. 10). Это возможно при замене аксиально координированной молекулы метанола на роданид-ион.

Для исследования влияния аниона субстрата на архитектуру образующихся ансамблей было изучено взаимодействие тетра-15-краун-5-фталоцианината рутения(II) с ацетатами и перхлоратами щелочных металлов.

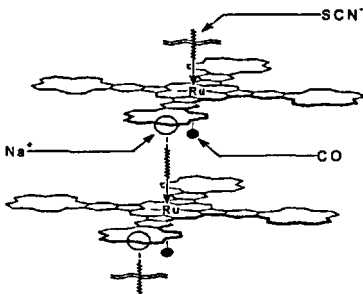


Рис. 10. Структура супрамолекулярных ансамблей $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$, образование которых индуцировано $NaSCN$

При взаимодействии краунзамещенного фталоцианината рутения(II) с перхлоратом калия наблюдается bathochromный сдвиг Q-полосы с 653 до 668 нм. Однако одновременно в спектре появляется полоса при 619 нм, соответствующая наличию в растворе комплекса кофациального строения. Интенсивность этой полосы падает при увеличении концентрации соли в растворе.

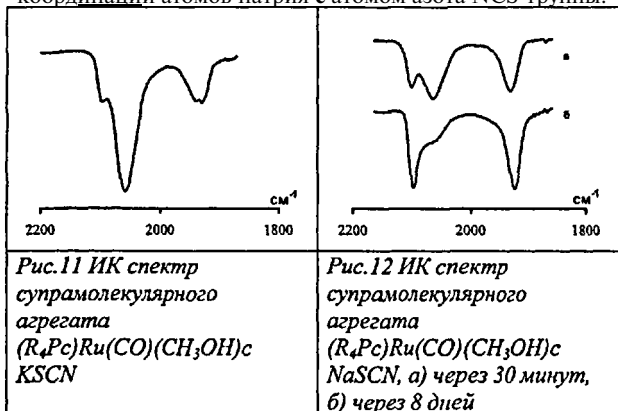
При добавлении раствора ацетата натрия в метаноле к раствору комплекса 1 наблюдается гипсохромный сдвиг на 6 нм. При этом не наблюдается ни уширения Q-полосы, ни уменьшения ее интенсивности. Можно предположить, что это вызвано инкапсулированием ионов Na^+ в краун-эфир без дальнейшего образования сложных агрегатов. Процесс взаимодействия перхлората натрия с $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$ протекает аналогично как в случае с роданидом калия, только в течение 5 дней. В электронном спектре наблюдается bathochromный сдвиг Q-полосы комплекса с 653 до 672 нм.

На примере ИК-спектров супрамолекулярных ансамблей, образование которых индуцировано роданидами щелочных металлов, с целью подтверждения предложенного механизма изучено влияние природы аниона субстрата на архитектуру образующихся супрамолекулярных ансамблей.

В ИК-спектре комплекса 1 с роданидом калия наблюдается полоса валентных колебаний $\nu(CN)$ при 2060 см^{-1} (рис.11), которая соответствует внешнесферному роданид-иону. В данном случае NCS-группа не принимает участия в построении супрамолекулярного агрегата (рис.9). В ИК-спектре комплекса $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$ с роданидом натрия присутствуют две полосы

При взаимодействии с ацетатом и перхлоратом калия существенные изменения в электронных спектрах комплекса 1 наблюдаются только через 5 дней. При этом характер изменений различен. Так, в случае ацетата калия в ЭСП комплекса наблюдается гипсохромный сдвиг Q-полосы с 653 до 617 нм. Такой сдвиг связывают с образованием агрегатов кофациального строения. Образование агрегатов такого строения возможно только в случае отрыва аксиально координированной молекулы

валентных колебаний $\nu(\text{CN})$ при 2097 см^{-1} и 2060 см^{-1} (рис.12). Наличие достаточно широкой полосы при 2060 см^{-1} не исключает возможности координации атомов натрия с атомом азота NCS-группы.



При этом повышение частоты $\nu(\text{CN})$ при 2097 см^{-1} по сравнению не только со свободным ионом NCS-, но и с роданидными комплексами натрия с бензопроизводными краун-эфиров настолько значительно, что это может свидетельствовать об участии атома серы в координации с атомом

рутения с образованием мостиков (рис.10). С таким предположением согласуется и узкая форма этой полосы. В течение нескольких дней происходит дальнейшая перестройка архитектуры агрегата, связанная с процессом координации родано-группы с атомом рутения макрокольца, что подтверждается изменением относительных интенсивностей полос при 2097 см^{-1} и 2060 см^{-1} . В ИК-спектре окончательно сформировавшегося супрамолекулярного агрегата полоса при 2060 см^{-1} превращается в плечо, а полоса при 2097 см^{-1} становится основной (рис. 12б).

Таким образом, при комплексообразовании с NaNCS природа аниона вносит определяющий вклад в архитектуру построения супрамолекулярного ансамбля.

На основании проведенных исследований показано, что особенностью процессов катион-индуцированной агрегации комплексов рутения 1 является участие центрального иона рутения в процессе формирования супрамолекулярных ансамблей. Также необходимо отметить влияние аниона субстрата на архитектуру образующихся супрамолекулярных ансамблей.

Взаимодействие комплекса $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ с солями щелочных металлов.

С целью изучения влияния природы аксиальных лигандов рецептора на процессы формирования супрамолекулярных ансамблей краунфталоцианианатов нами проведено спектроскопическое исследование процессов катион-индуцированной агрегации комплексов рутения(II) с тетра-15-краун-5-фталоцианином и N-донорными аксиальными лигандами. При добавлении растворов KSCN в метаноле или ацетоне к раствору комплекса $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ (10) в хлороформе вплоть до соотношения $[10]:[K^+]=1:2$ наблюдается батохромный сдвиг Q-полосы с 625 до 628 нм с одновременным уменьшением интенсивности поглощения и уширением этой полосы. Дальнейшее увеличение концентрации ионов калия в растворе не приводит к существенным изменениям в ЭСП комплекса. Перегиб на кривой насыщения, также как и в случае комплекса 1, фиксируется при $n = 2$. На основании этих данных можно предположить, что состав комплекса отвечает формуле $n[(R_4Pc)Ru(TED)_2] \times 2nKSCN$. Таким образом,

при взаимодействии комплекса $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ с ионами калия происходит образование супрамолекулярных ансамблей в виде «кирпичной кладки», как и в случае комплекса рутения с молекулами CO и метанола в качестве аксиальных лигандов.

При добавлении растворов NaSCN в метаноле или ацетоне к раствору комплекса 10 в хлороформе в электронном спектре поглощения наблюдается незначительный гипсохромный сдвиг Q-полосы с 625 до 621 нм без изменения интенсивности полуширины полосы, что может свидетельствовать об инкапсулировании ионов натрия в краун-эфирные фрагменты. В отличие от комплекса, содержащего в своем составе молекулы CO и метанола, в комплексе $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ атом рутения не принимает участия в формировании супрамолекулярных ансамблей.

Монослой и пленки Ленгмюра-Блоджетт

Возможность самосборки фталоцианинов в линейные ассоциаты способствует созданию на их основе функциональных супрамолекулярных систем с одноуровневой ориентацией. Ультратонкие пленки, получаемые методом Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ), практически во всех случаях состоят из фталоцианиновых нанотрубок, оси которых параллельны поверхности подложки. Однако для многих практических применений было бы важно организовать плоскости фталоцианиновых макроциклов параллельно подложке или под небольшим углом к ней, чтобы оси дискотических колон располагались вдоль направления, близкого к нормали.

На первом этапе было показано, что $H_2(R_4Pc)$ не образует истинного монослоя с ориентацией макроциклов параллельно поверхности, а дает полислойную пленку из агрегированных молекул с перпендикулярной ориентацией плоскостей макроциклов.

С целью выяснения вопроса о том, как влияют аксиальные лиганды на поведение монослоев краунфталоцианинов, мы изучили пленки комплекса рутения(II) — $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$. Использование такого комплекса позволило не только усилить полярность центральной части тетракраунфталоцианина и, следовательно, повысить ее сродство к поверхностным молекулам воды, но и снизить интенсивность π - π взаимодействий между соседними макроциклами. Действительно, переход от лиганда к его комплексу привел к кардинальному изменению изотерм сжатия (рис.13), отражающих структуру монослоя. Высокие значения давления разрушения и слабая зависимость положения изотерм сжатия от начальной площади, изменявшейся в 2 раза, свидетельствуют о формировании стабильного монослоя. Величины предельной площади, приходящейся на одну молекулу, $A_0 = 200 \text{ \AA}^2$, указывают на то, что и в данном случае не удастся расположить молекулы параллельно поверхности субфазы. Расчет, проведенный без учета вклада аксиальных заместителей, показал, что плоскости молекул наклонены к нормали под углом $\sim 25^\circ$ (рис. 13).

Для проведения исследований свойств монослоев методами оптической спектроскопии и электрохимии был осуществлен перенос монослоев на твердые подложки (кварц и пленки золота на кремнии и стекле). Перенос проводили методом Ленгмюра-Блоджетт, коэффициент переноса определяли как

традиционным способом из отношения убыли площади монослоя к площади твердой подложки, так и методом пьезокварцевого микровзвешивания. В случае $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$ монослои переносили при поверхностном давлении 25

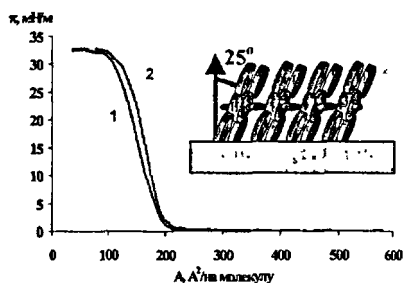


Рис. 13. Изотермы сжатия монослоев комплекса $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$, сформированных при нанесении на поверхность воды 200 мкл (1) и 100 мкл (2) $7 \cdot 10^5$ М раствора комплекса в $CHCl_3$.

Электрохимические исследования позволяют определить редокс-характеристики краунфталоцианинов в ПЛБ, их барьерные свойства, стабильность при циклических воздействиях, динамику отклика на эти воздействия, а также влияние комплексообразования на эти параметры полислоистых структур. На рис.15 (кривая 1) показана циклическая вольтамперограмма семислойной ПЛБ $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$ на поверхности золота в 0.01 М растворе $HClO_4$ и скорости сканирования потенциала 100 мВс⁻¹. На этом же рисунке приведена аналогичная зависимость для поверхности золотого электрода (кривая 2). Четкие анодные и катодные пики, связанные с обратимым окислением фталоцианинового макрокольца, наблюдаются

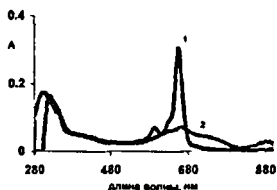


Рис. 14. ЭСП комплекса $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$ в растворе в хлороформе (1) и ПЛБ (2)

при потенциалах 0.62 В и 0.54 В соответственно. Для незамещенных фталоцианинов состава $RuPc(CO)(py)$ и $RuPc(py)_2$ редокс переход $[RuPc]^+/[RuPc]^0$ наблюдается при 0.91 и 0.77 В соответственно. Достаточно низкие значения редокс-потенциалов $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$ обусловлены влиянием электронодонорных краун-эфирных заместителей. Такие небольшие окислительные потенциалы комплекса $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$ в ультратонких пленках могут быть полезными в процессах фотосенсибилизированного разложения воды. Воспроизводимость вольтамперограмм, но крайней мере, после 50 циклов сканирования указывает на электрохимическую стабильность ПЛБ $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$. На основании этих данных была рассчитана электроактивность ПЛБ $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$, которая составляет 62.5%. Для определения динамических характеристик электродных процессов циклические

мН/м, число слоев — от 18 до 24. Коэффициент переноса, полученный обоими методами для всех подложек, составил 1.5.

Электронный спектр ПЛБ из 12 монослоев $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$ существенно отличается от спектра раствора комплекса (рис.14). Наблюдается уширение основной Q-полосы и ее смещение в длинноволновую область. При этом полоса Соре претерпевает гипсохромный сдвиг. Следовательно, несмотря на наличие аксиальных заместителей у $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$, в ПЛБ идет формирование стэкинга.

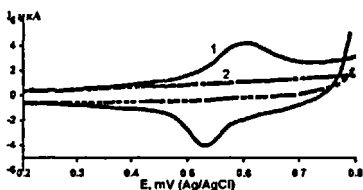


Рис.15. ЦВА ПЛБ -7 слоев $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$ на золоте в 0,1 М водном растворе $HClO_4$ (1). Скорость развертки потенциала 100 мВ/с. Площадь поверхности электрода 0,08 см². Кривая 2 получена на чистом золотом электроде в тех же условиях.

вольтамперограммы записывали для различных скоростей сканирования в области 10—1000 мВс⁻¹. Сохранение линейной зависимости при высоких скоростях сканирования, обусловленное быстрым откликом ГШБ, открывает перспективы использования этих пленок в быстродействующих сенсорах.

Барьерные свойства семислойной ПЛБ (1) изучены методом циклической вольтамперометрии в 0.5 М растворе KCl в присутствии редокс-системы (1 мМ $K_3[Fe(CN)_6]$ и $K_4[Fe(CN)_6]$). На циклической вольтамперограмме не обнаружены пики, характерные для редокс-процесса в этой системе (без пленки). Это

свидетельствует о полной блокировке золотого электрода пленкой комплекса.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод синтеза тетра-15-краун-5-фталоцианината рутения(II) с молекулами CO и CH_3OH в качестве аксиальных лигандов. Установлено, что независимо от выбора исходных соединений в качестве источника рутения ($RuCl_3 \cdot 3H_2O$, $Ru_3(CO)_{12}$, $Ru(DMSO)_4Cl_2$ и $[Ru_2(OAc)_4Cl]_n$) при взаимодействии с дициано-бензо-15-краун-5 в темплатном синтезе образуется комплекс состава $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$.
2. Разработан высокоэффективный метод синтеза бисаксиально-координированных тетра-15-краун-5-фталоцианинатов рутения(II) с N-донорными лигандами, заключающийся в селективном декарбонилировании комплекса $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$ с использованием окиси триметиламина в избытке N-донорного лиганда. По разработанному методу впервые получены 7 комплексов состава $(R_4Pc)Ru(L)_2$
3. Получены монокристаллы и впервые методом РС А установлена структура комплекса рутения с тетра-15-краун-5-фталоцианином и молекулами триэтилендиамина в качестве аксиальных лигандов $[(R_4Pc)Ru(TED)_2] \times 7 CHCl_3$.
4. Установлено, что при взаимодействии комплекса $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$ с роданидами K^+ , Rb^+ , Cs^+ образуются супрамолекулярные агрегаты в виде «кирпичной кладки» состава $n[(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)] \times 2nMNCs$. Особенностью процессов агрегации, индуцированных роданидом натрия, является участие центрального иона рутения(II) в процессе формирования супрамолекулярных ансамблей на их основе. Показано, что замена аниона субстрата с роданида на ацетат-ион или перхлорат-ион приводит к изменению архитектуры образующегося супрамолекулярного агрегата.
5. На примере комплекса $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ изучены особенности процессов катион-индуцированной супрамолекулярной агрегации комплексов рутения с тетра-15-краун-5-фталоцианином и N-донорными лигандами. Установлено, что при взаимодействии $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ с роданидами K^+ , Rb^+ , Cs^+ аналогично

$(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$ образуются супрамолекулярные агрегаты в виде «кирпичной кладки» состава 1:2. В отличие от $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$, взаимодействие с роданидом натрия не приводит к образованию супрамолекулярных агрегатов, а за счет инкапсулирования натрия в 15-краун-5 заместители способствует образованию комплекса состава 1:4 $(R_4Pc)Ru(TED)_2 \times 4 NaNCS$.

6. Показано, что комплекс рутения(II) с тетра-15-краун-5-фталоцианином и аксиальными лигандами $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$ формирует стабильные истинные монослои Ленгмюра-Блоджетт. Угол наклона плоскостей макроколец в стэкинге относительно нормали к поверхности субфазы составляет 25° . На основании электронных спектров поглощения растворов и пленки Ленгмюра-Блоджетт комплекса рутения(II) сделано заключение о том, что ПЛБ сформирована из линейных ассоциатов этой молекулы.
7. Методом циклической вольтамперометрии установлено наличие редокс-пиков в ПЛБ $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$, которые проявляются при сравнительно низких потенциалах. Продемонстрирована высокая электрохимическая стабильность ПЛБ и показано, что электроактивность фталоцианиновых циклов составляет 62.5%. Быстрый отклик ПЛБ из $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$ на электрохимические воздействия и низкие значения окислительного потенциала открывают перспективы их использования в сенсорике и водородной энергетике.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Енакиева Ю.Ю., Горбунова Ю.Г., Сахаров С.Г., Цивадзе А.Ю.// Синтез и спектроскопическое исследование тетра-15-краун-5-фталоцианината рутения (II)// ЖНХ, 2002, т. 47, № 12, с. 1973-1979.
2. Енакиева Ю.Ю., Горбунова Ю.Г., Демина Л.И., Цивадзе А.Ю.// Катион-индуцированная супрамолекулярная организация комплекса рутения (II) с тетра(15-краун-5)замещенным фталоцианином и молекулами CO и CH₃OH в качестве аксиальных лигандов// ЖНХ, 2003, Т.48, №12, с.1966-1972.
3. Горбунова Ю.Г., Енакиева Ю.Ю., Сахаров С.Г., Цивадзе А.Ю.// Комплексы рутения (II) с тетра-15-краун-5-фталоцианином: синтез и спектроскопическое исследование// Известия Академии наук, Сер. Химич. 2004, № 1, с. 74-79.
4. Gorbunova Yu. G., Enakieva Yu.Yu., Sakharov S.G., Tsivadze A. Yu./ Synthesis and spectral properties of ruthenium (II) complexes with tetra-15-crown-5-phthalocyanine and N-donor ligands// Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 2004, V.8, №7, p.778-783.
5. Enakieva Yu.Yu., Gorbunova Yu. G., Nefedov S.E., Tsivadze A.Yu./ Synthesis and structure of $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ complex, where R_4Pc^{2-} -tetra-15-crown-5-phthalocyaninato dianion, TED-triethylenediamine// Mendeleev Comm. 2004, v.14, №5, p.223-224.
6. Enakieva Yu. Yu., Gorbunova Yu. G., Sakharov S.G., Nefedov S.E., Tsivadze A. Yu./ Ruthenium Complexes with Tetra-15-Crown-5-Phthalocyanine and N-Donor Axial Ligands: Synthesis, Structure and Supramolecular Chemistry Studies// Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 2004, V.8, № 4-6, p.646.

7. Gorbunova Yu.G., Enakieva Yu.Yu., Demina L.I., Tsvadze A.Yu.// Cation-induced supramolecular organization of Co(II) and Ru(II) tetra-15-crown-5-phthalocyanines in organic solvents// Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 2004, V.8, № 4-6, p.666.
8. Енакиева Ю.Ю., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю.// Синтез комплексов рутения (II) с тетра-15-краун-5-фталоцианином// Тезисы XX международной Чугаевской конференции по координационной химии, Ростов - на -Дону, 25-29 июня 2001г., с. 221-222.
9. Enakieva Yu.Yu., Gorbunova Yu.G., Tsvadze A.Yu.// Template synthesis of the ruthenium (II) complex with tetra-15-crown-5-substituted phthalocyanine// II International Conference of porphyrins and phthalocyanines. Kyoto. Japan. 1-6 of July 2002. P.244
10. Енакиева Ю.Ю., Горбунова Ю. Г., Цивадзе А. Ю.// «Супрамолекулярная агрегация краунзамещенного фталоцианината рутения (II)»// II Международный симпозиум "Молекулярный дизайн и синтез супрамолекулярных архитектур. - Казань. - Россия. - 27-31 августа 2002 г., с.183.
- 11.Енакиева Ю.Ю., Горбунова Ю. Г., Цивадзе А. Ю.// Синтез и изучение супрамолекулярной агрегации краунзамещенного фталоцианината рутения (II)»// 5 конференция-школа по химии порфиринов и родственных соединений. Звенигород. 16-20 сентября 2002 г.
12. Енакиева Ю.Ю., Горбунова Ю.Г., Демина Л.А., Цивадзе А.Ю.// Изучение влияния различных факторов на архитектуру супрамолекулярных ансамблей на основе тетра-15-краун-5-фталоцианината рутения (II)»// Тезисы XXI международной Чугаевской конференции по координационной химии, Киев, 10-13 июня 2003г., с. 252-253.
- 13.Горбунова Ю.Г., Лапкина Л.А., Енакиева Ю.Ю., Нефедов С.Е., Бирюкова И.В., Мартынов А.Г., Цивадзе А.Ю.// Краунфталоцианинаты металлов: Синтез и особенности супрамолекулярной химии»// Тезисы 9 международной конференции по химии порфиринов и их аналогов. Суздаль. 8-12 Сентября 2003 г., с.228-229.
14. Enakieva Yu.Yu., Gorbunova Yu.G., Tsvadze A.Yu.// Investigation of supramolecular particularity of ruthenium (II) crownphthalocyanines with N-donor ligands»// Тезисы докл. XVII Мендел. Съезда по общей и прикл. Химии, Казань, 21 -26 сентября 2003. Т. 4, С. 51.
- 15.Sheinina L.S., Selector S.L., Arslanov V.V., Enakieva Yu.Yu., Tsvadze A.Yu., Gorbunova Yu.G. // Monolayers and Langmuir-Blodgett films of symmetrically tetra-15-crown-5-substituted phthalocyanines»// IX European Conference on Organised Films, Valladolid, Spain, 22 - 25 July, 2004, p.125.
- 16.Горбунова Ю.Г., Лапкина Л.А., Енакиева Ю.Ю., Бирюкова И.В., Мартынов А.Г., Бирин К.П., Цивадзе А.Ю. // Краунфталоцианинаты - строительные блоки для создания супрамолекулярных ансамблей различной архитектуры // Тезисы IV Всероссийской конференции по химии кластеров, Иваново, 24-27 Августа 2004 г., с. 52.

Принято к исполнению 15/09/2004
Исполнено 16/09/2004

Заказ № 319
Тираж: 200 экз.

ООО «11-й ФОРМАТ» ИНН 7726330900
Москва, Балаклавский пр-т, 20-2-93
(095)747-64-70
(095)318-40-68
www.autoreferat.ru

№ 17082