

На правах рукописи

**Логачева Надежда Михайловна**

**СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
МЕТАЛЛОВ С БЕНЗО-15-КРАУН-5-ЗАМЕЩЕННЫМИ  
ТЕРПИРИДИНАМИ И ФТАЛОЦИАНИНОМ**

02.00.01- неорганическая химия



**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук



Москва – 2008 г.

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте физической химии и электрохимии им А.Н Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН)

**Научный руководитель:**

доктор химических наук, академик  
Цивадзе Аслан Юсупович

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, профессор  
Флид Виталий Рафаилович (Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова)

доктор химических наук, профессор  
Шевельков Андрей Владимирович (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова)

**Ведущая организация:**

Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН)

Защита состоится 10 декабря 2008 г. в 14.00 часов в ауд. М-119 на заседании диссертационного Совета Д 212.120.05 при Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ) по адресу: 119571, г. Москва, пр. Вернадского, д. 86.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова по адресу: 119571, г. Москва, пр-т Вернадского, д. 86. С авторефератом можно ознакомиться на сайте [www.mitht.ru](http://www.mitht.ru).

Автореферат разослан 6 ноября 2008 г.

Отзывы на автореферат, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 119571, г. Москва, пр. Вернадского 86, Московская Государственная Академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ), ученому секретарю совета Д 212.120.05, кандидату химических наук Ефимовой Ю.А.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.120.05  
кандидат химических наук



Ефимова Ю.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Поиск новых материалов для различных областей электроники, оптики, медицины всегда являлся одним из приоритетных направлений развития современной науки. В настоящее время активные фундаментальные исследования связаны с разработкой новых материалов на основе гетеротопных лигандов, в состав которых входят координирующие фрагменты различных классов соединений, таких как терпиридины, фталоцианины, краун-эфиры и т.д.

Производные терпиридина и комплексы на их основе применяют для создания люминесцентных хемосенсоров и меток для биологических анализов, в фотокаталитических процессах, фотосенсибилизации полупроводников, при разработке молекулярных логических устройств, органических светодиодов. Фталоцианины и их комплексы с металлами используются в качестве материалов для опто- и микроэлектроники, компонентов устройств для хранения и считывания информации, в нелинейной оптике, катализе.

Интерес к исследованию краун-эфиров с момента их открытия и до настоящего времени связан с их уникальной способностью селективно связывать катионы металлов, способствуя организации супрамолекулярных ансамблей. Создание новых краун-замещенных гетеротопных лигандов, которые за счет присутствия краун-эфирных фрагментов могут проявлять ионофорные свойства, является весьма актуальной задачей.

До начала наших исследований сведения о бензо-15-краун-5-замещенных терпиридинах и окта-бензо-15-краун-5-замещенных фталоцианинах и комплексов металлов с ними в литературе отсутствовали. Однако такие соединения представляют особый интерес, так как сочетание в одной молекуле координирующих фрагментов различной природы открывает широкие возможности для создания новых материалов с заданными свойствами.

**Цель работы** – получение новых органических лигандов, содержащих координирующие фрагменты терпиридина, фталоцианина и краун-эфира, синтез комплексов щелочных и переходных металлов на их основе и изучение их строения и физико-химических свойств.

Основными **задачами** исследования являлись:

- Разработка методов синтеза новых бензо-15-краун-5-замещенных терпиридинов и фталоцианина;
- Синтез координационных соединений щелочных и переходных металлов на их основе;
- Исследование строения и физико-химических свойств синтезированных соединений.

**Научная новизна работы.** Разработаны методы синтеза новых органических лигандов: 4'-(4'''-бензо-15-краун-5)-метилокси-2,2':6',2''-терпиридина ( $L_1$ ), 4'-(4'''-бензо-15-краун-5)-окси-2,2':6',2''-терпиридина ( $L_2$ ) и 2,3,9,10,16,17,23,24-окта-[(4'-бензо-15-краун-5)-окси]-фталоцианина ( $H_2(L_3)$ ). На основе  $L_1$  и  $L_2$  получены координационные соединения переходных и щелочных металлов, а также гетероядерные комплексы. Синтезированы окта-бензо-15-краун-5-замещенные фталоцианинаты переходных металлов. Установлены строение полученных соединений и способ координации в них лигандов на основании рентгеноструктурных и спектральных данных. Проведено сравнительное рассмотрение физико-химических свойств синтезированных соединений в зависимости от различных факторов.

**Практическая значимость работы.** Разработаны оригинальные методики синтеза не известных ранее бензо-15-краун-5-замещенных терпиридинов и окта-бензо-15-краун-5-замещенного фталоцианина и комплексных соединений переходных и щелочных металлов на основе этих лигандов.

Установлено, что соединение  $L_1$  обладает высокой экстракционной способностью по отношению к катионам  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и  $Ni^{2+}$ .

Выявлена потенциометрическая селективность  $L_1$  по отношению к катионам  $Cu^{2+}$ , а  $L_2$  – по отношению к катионам  $K^+$ . Показана возможность использования  $L_1$  и  $L_2$  в качестве активных компонентов мембран ион-селективных электродов.

Обнаружено, что  $H_2(L_3)$  и фталоцианинаты никеля, кобальта, меди и цинка обладают свойствами термотропных жидких кристаллов.

**На защиту выносятся следующие положения:**

- Разработка методов синтеза новых бензо-15-краун-5-замещенных терпиридинов и фталоцианина и металлокомплексов на их основе;
- Идентификация и изучение строения всех синтезированных соединений различными физико-химическими методами;
- Данные рентгеноструктурного исследования  $L_2$  и девяти координационных соединений с  $L_1$ ;
- Спектрально-структурные корреляции между конформацией макроцикла бензо-15-краун-5 в комплексах на основе  $L_1$  и  $L_2$  и конформационо-чувствительными частотами в ИК-спектрах;
- Результаты исследования экстракционных и ион-селективных свойств  $L_1$  и  $L_2$  и мезоморфизма  $H_2(L_3)$  и фталоцианинатов переходных металлов.

**Апробация работы.** Результаты исследований были представлены на XXIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Одесса, 2007 г.), Седьмой школе-конференции молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений (Одесса, 2007 г.), XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007), Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Йошкар-Ола, 2008 г.), Пятой Международной конференции по порфиринам и фталоцианинам (Москва, 2008 г.), XXI Конгрессе и Генеральной ассамблее международного союза кристаллографов (Осака, Япония, 2008 г.), IV Международной летней конференции-школе «Супрамолекулярные системы в химии и биологии» (Туапсе, 2008 г.).

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ «Новые макроциклические соединения для прогнозируемых супрамолекулярных устройств и машин» (06-03-32588а) и целевых программ Российской Академии наук.

**Публикации.** Материалы диссертационной работы опубликованы в 4 статьях и 9 тезисах докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

**Личный вклад автора.** Диссертантом выполнен весь объем синтетической части работы, проведен ряд физико-химических исследований, полностью проанализирован весь массив полученных данных физико-химических методов анализа синтезированных соединений, сформулированы общие положения, выносимые на защиту, и выводы.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 204 наименования. Работа иллюстрирована 26 таблицами, 62 рисунками и 28 схемами, ее объем составляет 198 страниц печатного текста.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

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

### **I. Литературный обзор**

Глава посвящена обзору имеющихся литературных данных о методах синтеза, особенностях строения и физико-химических свойствах терпиридинов, фталоцианинов и комплексов металлов на их основе.

### **II. Экспериментальная часть**

Глава содержит описание методов синтеза и очистки исходных соединений и реагентов. Приведены оригинальные методики синтеза не известных ранее 4'-(4"-бензо-15-краун-5)-метилокси-2,2':6',2"-терпиридина ( $L_1$ ), 4'-(4"-бензо-15-краун-5)-окси-2,2':6',2"-терпиридина ( $L_2$ ) и 2,3,9,10,16,17,23,24-окта-[(4'-бензо-15-краун-5)-окси]-фталоцианина ( $H_2(L_3)$ ) и координационных соединений на их основе. Описаны методы их

исследования и приведены данные о термической устойчивости металлокомплексов на основе  $L_1$  и  $L_2$ .

Содержание С, Н, N определяли по стандартным методикам на CHNF-анализаторе Flash EA серии 1112 и на CHN-анализаторе Carlo Erba в лаб. химического анализа ИОНХ РАН. Элементный анализ (содержание С, N, O, Cl, I, K) выполняли на волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре S4 Explorer (Bruker) в лаб. микроанализа ИНЭОС РАН.

MALDI-TOF масс-спектры получены на масс-спектрометре Ultraflex фирмы Bruker Daltonics (лаб. физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектроскопии ИФХЭ РАН).

Электронные спектры поглощения (ЭСП) в видимой и УФ областях регистрировали на спектрофотометре Cary-100 фирмы Varian.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записывали в ГНИИХТЭОС и МГАТХТ на спектрометрах Bruker DPX 300, Bruker AM 360 и Avance 600 с рабочими частотами 300, 360 и 600 МГц соответственно и внутренней стабилизацией по дейтерию при комнатной температуре.

Спектры ЭПР регистрировались при комнатной температуре (298 К) в X-диапазоне на спектрометре Bruker EMX 2.7/8 (Центр ЭПР при Институте биохимической физики им. Н.М. Эммануэля РАН).

ИК-спектры поглощения регистрировали на приборе Vertex 70 фирмы Bruker в области  $4000\text{-}400\text{ см}^{-1}$  в лаб. координационной химии щелочных и редкоземельных металлов ИОНХ РАН.

Термогравиметрические исследования  $L_1$  и  $L_2$  и металлокомплексов на их основе проводили на Q-дериwатографе фирмы MOM (Венгрия) в лаб. химии фосфатов ИОНХ РАН. Изучение термической устойчивости и мезоморфного поведения  $\text{H}_2(\text{L}_3)$  и фталоцианинатов металлов проводили методами термогравиметрического анализа на приборе TGA Q500 V6.7 Build 203, дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе DSC Q100 V9.6 Build 290 (лаборатория физикохимии коллоидных систем ИФХЭ РАН) и

термполяризационной микроскопии в Ивановском государственном университете (микроскоп МИН-8 с нагревательным столиком).

Экстракционные эксперименты для  $L_1$  и  $L_2$  проводили в лаб. радиоэкологических и радиационных проблем ИФХЭ РАН. Содержание элементов в равновесных водных растворах определяли методом ICP-MS на масс-спектрометре Plasma Quard VG (Англия) в ИФТТ РАН.

Пластифицированные полимерные мембраны, содержащие  $L_1$  и  $L_2$ , готовили по стандартной методике. ЭДС измеряли рН-иономером ОР-300 («Раделкис», ВНР). Коэффициенты селективности определяли методом бионных потенциалов.

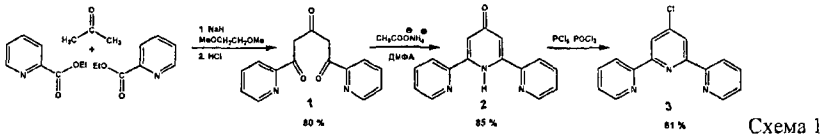
Рентгенодифракционные эксперименты для  $[\text{Co}(\text{L}_1)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Zn}(\text{L}_1)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Na}_2\{\text{Cu}(\text{L}_1)_2\}(\text{NCS})_3]\text{NCS} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  были проведены в ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН на автоматическом дифрактометре Bruker KAPPA APEX II ( $\text{MoK}_\alpha$ , графитовый монохроматор). Для соединения  $[\text{NaL}_1\text{NCS}]$  рентгенодифракционный эксперимент был проведен в лаб. структурной химии МГУ на автоматическом дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 ( $\text{CuK}_\alpha$ , графитовый монохроматор). Структуры решены прямым методом (*SHELXS97*) и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов по  $F^2$  (*SHELXL97*) в анизотропном приближении для всех неводородных атомов.

Исследования структур  $[\text{Ni}(\text{L}_1)_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{EtOH}$ ,  $[\text{Co}(\text{L}_1)_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{L}_1)_2](\text{PF}_6)_2$ ,  $[\text{Zn}(\text{L}_1)_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Co}(\text{L}_1)_2](\text{NCS})_2$  и  $L_2$  методом дифракции рентгеновского излучения на порошках были проведены в лаб. структурной химии МГУ на автоматическом порошковом дифрактометре Guinier-Huber G670 ( $\text{CuK}_\alpha$ , изогнутый Ge монохроматор). Параметры элементарных ячеек и пространственные группы были определены с использованием программ индирования TREOR90, ITO и AUTOX. Структура соединений решена методом симулированного отжига с помощью программ MR1A и FOX.

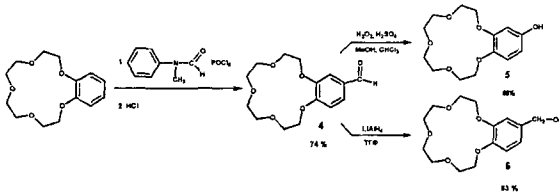
Синтез 4'-(4'''-бензо-15-краун-5)-метилокси-2,2':6',2''-терпиридина ( $L_1$ ) и 4'-(4'''-бензо-15-краун-5)-окси-2,2':6',2''-терпиридина ( $L_2$ ) связан с получением замещенных 2,2':6',2''-терпиридинов, способных к дальнейшей



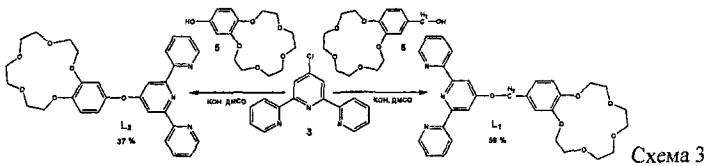
функционализации краун-эфирными фрагментами. Для синтеза  $L_1$  и  $L_2$  использовали 4'-хлоро-2,2':6',2''-терпиридин, который получали по известной в литературе методике (схема 1).



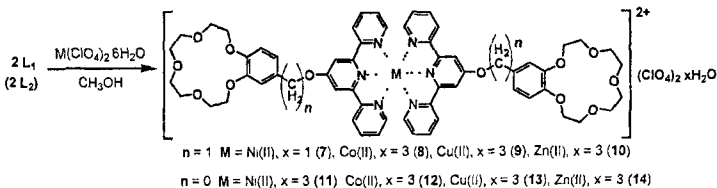
С целью введения в молекулу 4'-хлоро-2,2':6',2''-терпиридина краун-эфирного фрагмента осуществляли модификацию бензо-15-краун-5 (схема 2), благодаря которой в краун-эфире появлялась функциональная ОН-группа, способная к дальнейшему замещению.



Наличие 4'-хлоро-2,2':6',2''-терпиридина и замещенного бензо-15-краун-5 в качестве исходных веществ позволяет провести реакции нуклеофильного замещения, приводящие к целевым соединениям  $L_1$  и  $L_2$  (схема 3).



Синтез комплексов переходных металлов с  $L_1$  и  $L_2$  осуществляли путем взаимодействия двух эквивалентов лигандов с солями металлов в растворе метанола (схемы 4–6).



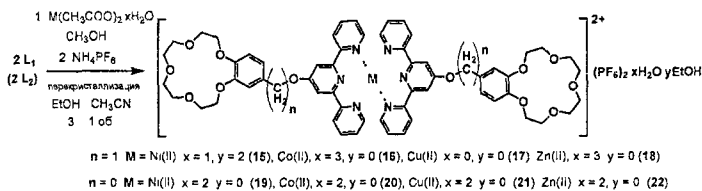


Схема 5

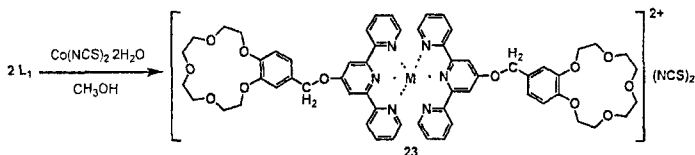


Схема 6

Комплексы перхлоратов металлов с  $\text{L}_1$  и  $\text{L}_2$  и роданида кобальта с  $\text{L}_1$  получаются непосредственно после выделения их из растворов в метаноле в виде кристаллов или мелкокристаллических порошков и не требуют перекристаллизации. Выход продуктов близкий к количественному. Получение комплексов гексафторофосфатов металлов происходит в среде метанола при использовании в качестве исходных солей ацетатов металлов и избытка гексафторофосфата аммония. Соединения получаются в виде мелкокристаллического порошка, который необходимо перекристаллизовать. Выход продуктов после перекристаллизации составил 60 – 80 %.

Синтез координационных соединений щелочных металлов с  $\text{L}_1$  и  $\text{L}_2$  осуществляли в ацетонитриле (схема 7). Соединения получаются в виде кристаллов или мелкокристаллического порошка. Выход соединений близкий к количественному.

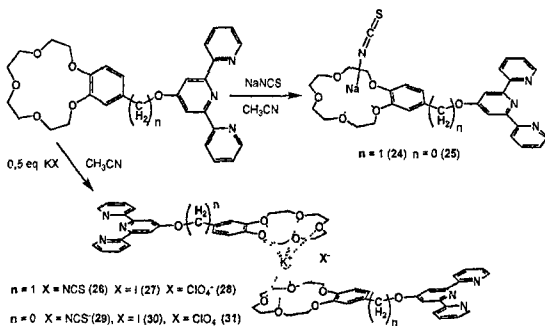


Схема 7

Исходными соединениями для гетероядерных комплексов на основе  $L_1$  служили комплексы гексафторофосфатов переходных металлов. Реакции проводили в ацетонитриле (схема 8). Соединения выделяли в виде мелкокристаллических порошков с выходом 90 – 95 %.

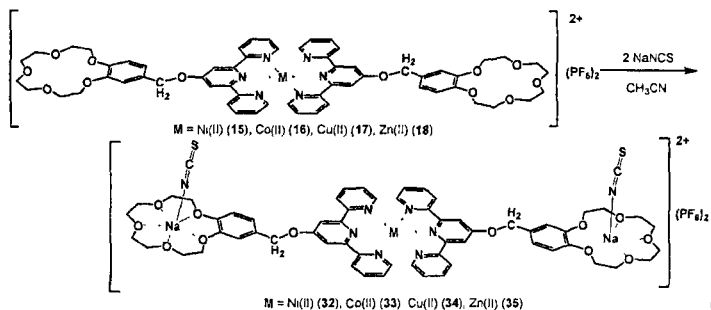


Схема 8

При исследовании термической устойчивости синтезированных комплексов было установлено, что эти соединения не плавятся. Дегидратирование комплексов происходит в несколько стадий, разделить которые не представляется возможным. Разложение соединений происходит в температурном интервале 260 – 350 °С. Состав комплексов практически не влияет на температуру разложения.

Синтез  $H_2(L_3)$  осуществляли на основе 4,5-бис[4'-(бензо-15-краун-5)-окси]-1,2-дцианобензола, для получения которого в качестве исходных соединений использовали 4,5-дихлорфталонитрил и 4'-гидрокси-бензо-15-краун-5 (схема 9).

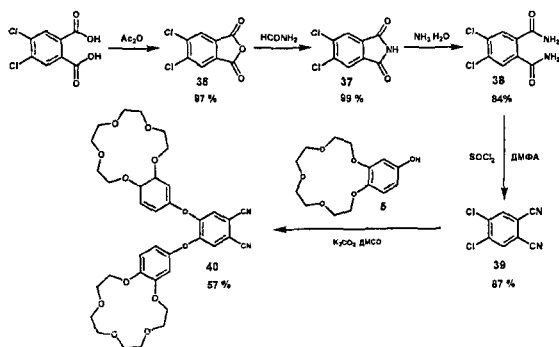


Схема 9

Окта-бензо-15-краун-5-замещенный фталоцианин ( $H_2(L_3)$ ) получали методом восстановительной тетрамеризации путем сплавления динитрила (40) с гидрохиноном в мольном отношении реагентов 2 : 1 (схема 10).

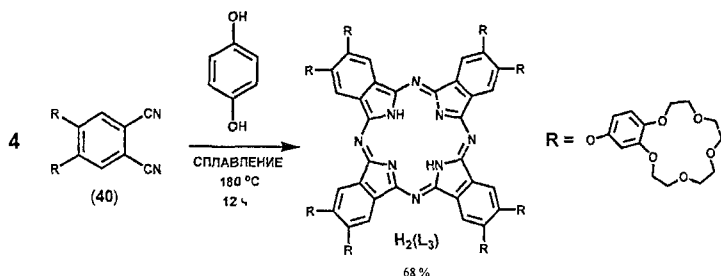


Схема 10

Для получения окта-краун-замещенных фталоцианинатов никеля (41), кобальта (42), меди (43) и цинка (44) применяли метод темплатного синтеза (схема 11), а в случае кадмия (45) – прямой синтез исходя из свободного лиганда и ацетата металла (схема 12). Выход соединений 41, 42, 43 и 44 составил 23, 20, 22 и 43 % от теор. соответственно. Выход 45 количественный.

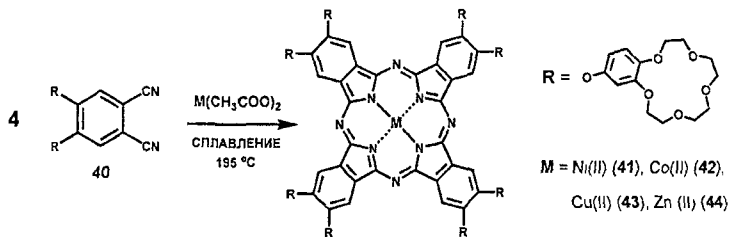


Схема 11

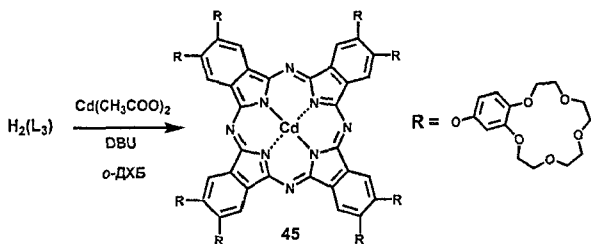


Схема 12

III. Исследование строения и колебательных спектров комплексов металлов с 4'-(4'''-бензо-15-краун-5)-метилокси-2,2':6',2''-терпиридином ( $L_1$ ) и 4'-(4'''-бензо-15-краун-5)-окси-2,2':6',2''-терпиридином ( $L_2$ )

В третьей главе обсуждаются результаты исследования строения комплексов металлов с  $L_1$  и  $L_2$  методами рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии.

Проведенные исследования комплексных соединений переходных металлов с  $L_1$  и  $L_2$  позволили установить, что в данном случае координация этих лигандов осуществляется только через гетероатомы азота.

Структурные исследования комплексов переходных металлов с  $L_1$  показали, что окружение атомов металлов состоит из шести атомов азота двух молекул лиганда. Соединения  $[\text{Co}(L_1)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (рис. 1),  $[\text{Zn}(L_1)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ni}(L_1)_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{EtOH}$ ,  $[\text{Co}(L_1)_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Zn}(L_1)_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуются в орторомбической пространственной группе  $\text{Pccn}$  и в значительной степени изоструктурны друг другу (табл. 1).

Таблица 1. Некоторые кристаллографические параметры для комплексов переходных металлов с  $L_1$

	$[\text{Co}(L_1)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Zn}(L_1)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Ni}(L_1)_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{EtOH}$	$[\text{Co}(L_1)_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Zn}(L_1)_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Сингония	Орторомбическая	Орторомбическая	Орторомбическая	Орторомбическая	Орторомбическая
Пр. гр.	$\text{Pccn}$	$\text{Pccn}$	$\text{Pccn}$	$\text{Pccn}$	$\text{Pccn}$
a, Å	12.8068(14)	12.8027(6)	12.801(3)	12.641(2)	12.679 (2)
b, Å	20.019(2)	20.0720(9)	20.582(2)	20.837(2)	20.891 (2)
c, Å	24.009(3)	23.8448(12)	25.813(3)	25.056(3)	25.303 (3)
V, Å <sup>3</sup>	6155.5(12)	6127.5(5)	6801.0(15)	6594.3 (4)	6702.2 (15)
Z	4	4	4	4	4

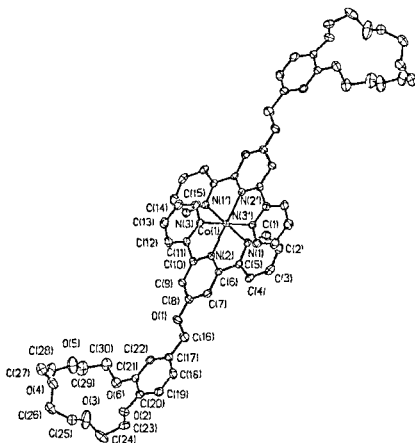


Рис. 1. Комплексный катион  $[\text{Co}(\text{L}_1)_2]^{2+}$  в структуре  $[\text{Co}(\text{L}_1)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Атомы Н не показаны

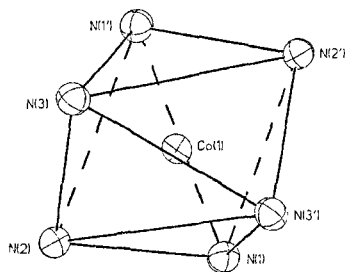


Рис. 2. Координационный полиэдр атома Со в структуре  $[\text{Co}(\text{L}_1)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Координационные полиэдры атомов металлов можно описать как сильно искаженные октаэдры (рис. 2). Расстояние М-Н для атомов N(2) центральных колец терпиридиновых фрагментов меньше, чем для боковых. Среднеквадратичные плоскости двух терпиридиновых фрагментов, координирующих атомы металла, составляют двугранный угол, близкий к  $90^\circ$  в каждом из обсуждаемых соединений. Торсионные углы O(1)-C(16)-C(17)-C(18), характеризующие величину поворота бензольного кольца краун-эфирного фрагмента лиганда относительно терпиридинового фрагмента, составляют  $\sim 80^\circ$ .

Соединение  $[\text{Cu}(\text{L}_1)_2](\text{PF}_6)_2$  отличается от вышеописанных изоструктурных соединений – оно кристаллизуется без молекул растворителей в нецентросимметричной моноклинной пространственной группе Сс. Комплексный катион  $[\text{Cu}(\text{L}_1)_2]^{2+}$  не обладает  $C_2$ -симметрией, и макроциклы двух краун-эфирных фрагментов имеют различную конформацию (рис. 3).

$a = 12.618(2) \text{ \AA}$   
 $b = 12.557(2) \text{ \AA}$   
 $c = 38.689(4) \text{ \AA}$   
 $\beta = 97.969(17)^\circ$   
 $V = 6227.8(16) \text{ \AA}^3$   
 $Z = 4$   
 Пр. гр. Cc

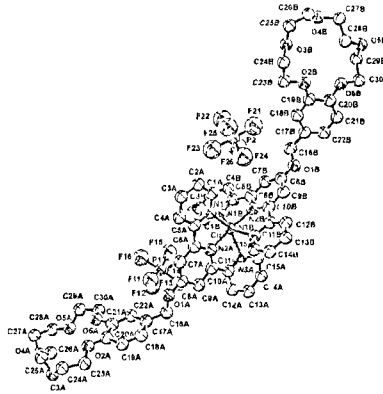


Рис. 3 Молекулярная структура  $[\text{Cu}(\text{L}_1)_2](\text{PF}_6)_2$ . Атомы H не показаны

Замена объемных анионов (перхлорат- и гексафторофосфат-ионов) на роданид-ион в структуре комплекса кобальта(II) с  $\text{L}_1$  приводит к появлению другого типа кристаллической структуры – не содержащее молекул растворителя соединение  $[\text{Co}(\text{L}_1)_2](\text{NCS})_2$  кристаллизуется в нецентросимметричной триклинной пространственной группе с одним комплексным катионом и двумя анионами в элементарной ячейке (рис. 4). Катион не обладает  $\text{C}_2$ -симметрией, и макроциклы краун-эфирных фрагментов, принадлежащие двум лигандам, обладают различной конформацией.

$a = 10.654(2) \text{ \AA}$   
 $b = 16.644(4) \text{ \AA}$   
 $c = 8.9540(11) \text{ \AA}$   
 $\alpha = 94.66(2)^\circ$   
 $\beta = 101.42(2)^\circ$   
 $\gamma = 78.65(2)^\circ$   
 $V = 1524.4(52) \text{ \AA}^3$   
 $Z = 1$   
 Пр. гр. P1

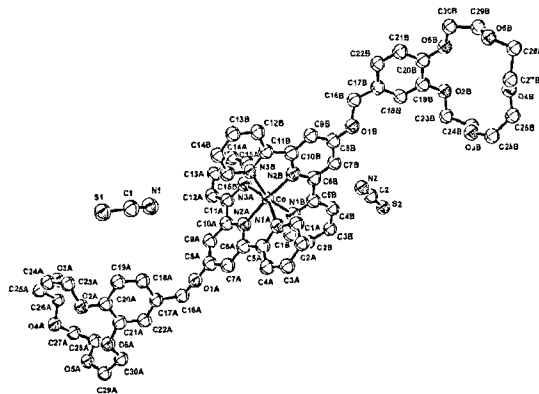


Рис. 4. Молекулярная структура  $[\text{Co}(\text{L}_1)_2](\text{NCS})_2$ . Атомы H не показаны

Анализ результатов структурных исследований показал, что упаковка молекул в кристалле комплексов переходных металлов с  $L_1$  зависит как от природы металла, так и от природы аниона. Длины координационных связей M-N во всех структурно охарактеризованных комплексах переходных металлов с  $L_1$  лежат в интервале 2.05 – 2.22 Å. В соответствии с этим, в ряду Ni – Co – Cu – Zn с ростом ионного радиуса металла-комплексобразователя прочность связи M-N уменьшается.

Спектральным критерием способа координации лигандов катионами переходных металлов является изменение ИК-спектров комплексов в области 1355 – 1197  $\text{см}^{-1}$ . При координации  $L_1$  переходными металлами наблюдается повышение частоты колебания  $\nu(\text{PyO}) + \nu(\text{H}_2\text{CO})$  на  $\sim 20 \text{ см}^{-1}$  (1197  $\text{см}^{-1}$  в спектре  $L_1$ ). В случае координации  $L_2$  наблюдается смещение двух полос около 1229 и 1195  $\text{см}^{-1}$ , отнесенных к  $\nu(\text{PyO}) + \nu(\text{PhO})$ , причем первая полоса смещается в низкочастотную область, а вторая – в высокочастотную на 15 – 20  $\text{см}^{-1}$ .

Координация  $L_1$  и  $L_2$  щелочными металлами происходит через атомы кислорода краун-эфирного фрагмента, что подтверждено результатами структурного исследования комплекса  $[\text{NaL}_1\text{NCS}]$  (рис. 5) и данными ИК-спектроскопии.

$$a = 18.643(3) \text{ \AA}$$

$$b = 9.4581(11) \text{ \AA}$$

$$c = 18.524(3) \text{ \AA}$$

$$\beta = 109.351(14)^\circ$$

$$V = 3081.7(8) \text{ \AA}^3$$

$$Z = 4$$

$$\text{Пр. гр. } P2_1/c$$

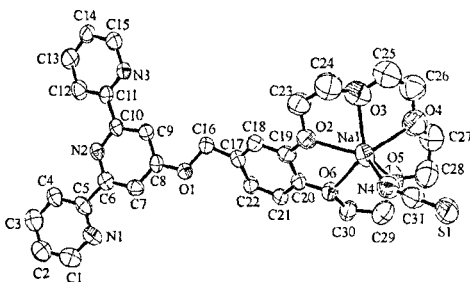


Рис. 5. Молекулярная структура  $[\text{NaL}_1\text{NCS}]$ . Атомы Н не показаны

Атом натрия координирует все пять атомов кислорода макроцикла и атом азота роданид-иона, образуя искаженную пентагональную пирамиду. В



кристалле  $[\text{NaL}_1\text{NCS}]$  расстояния между центрами пиридиновых колец соседних молекул составляют  $3.742(7) \text{ \AA}$  и  $3.810(7) \text{ \AA}$ , указывая на наличие  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий, которое приводит к стопочной упаковке молекул вдоль оси  $b$  (рис. 6). Характерной особенностью таких стопок является ориентация краун-эфирных фрагментов в двух взаимно противоположных направлениях

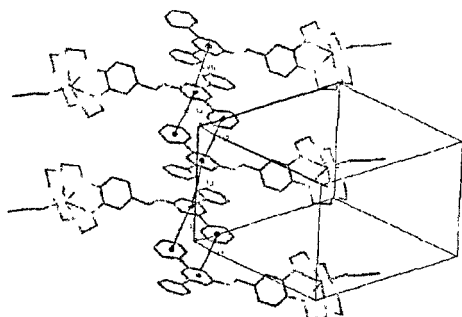


Рис. 6 Стэкинг-взаимодействие между пиридиновыми кольцами в кристалле  $[\text{NaL}_1\text{NCS}]$

Состав и строение комплексов со щелочными металлами зависит от природы металла. В случае катиона натрия образуются комплексы состава  $M : L = 1 : 1$ . Большой по размеру катион калия координирует два краун-эфирных фрагмента соседних молекул, образуя комплексы сэндвичевого типа состава  $M : L = 1 : 2$ .

Спектральными критериями способа координации  $L_1$  и  $L_2$  щелочными металлами являются понижение частоты  $\nu_{\text{as}}(\text{PhO})$  на  $\sim 20 \text{ см}^{-1}$  и изменения, происходящие в области ИК-спектра, где проявляются конформационно-чувствительные колебания  $\nu_{\text{as}}(\text{COC})$  и  $\nu(\text{CO}) + \nu(\text{CC}) + \rho(\text{CH}_2)$  ( $1130 - 1100$ ,  $860 - 800 \text{ см}^{-1}$ ). В случае комплексов с  $L_2$  наблюдается также понижение частоты  $\nu(\text{PuO}) + \nu(\text{PhO})$ , равной  $1229 \text{ см}^{-1}$ , на  $10 - 15 \text{ см}^{-1}$ .

Одновременное участие в координации донорных центров различной природы позволило получить гетерояденые комплексы с  $L_1$ . В этих соединениях катион переходного металла координирует шесть донорных атомов азота двух молекул лиганда, а катион щелочного металла связывает атомы кислорода краун-эфира. Для одного из таких комплексов

$[\text{Na}_2\{\text{Cu}(\text{L}_1)_2\}(\text{NCS})_3]\text{NCS}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$  было проведено рентгеноструктурное исследование (рис. 7).

$$a = 12.674(2) \text{ \AA}$$

$$b = 12.833(2) \text{ \AA}$$

$$c = 13.256(3) \text{ \AA}$$

$$\alpha = 67.047(11)^\circ$$

$$\beta = 62.366(11)^\circ$$

$$\gamma = 87.686(12)^\circ$$

$$V = 1732.6(8) \text{ \AA}^3$$

$$Z = 1$$

Пр. гр. P1

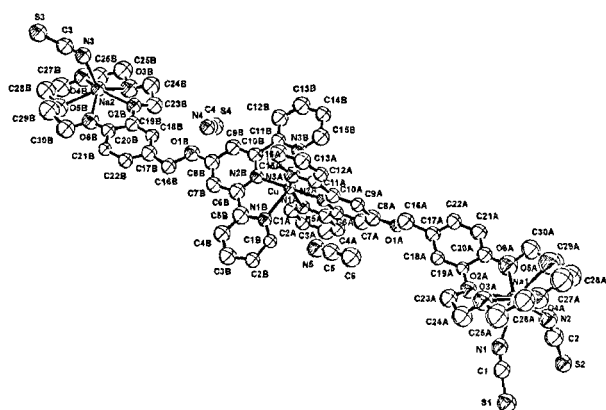


Рис. 7. Молекулярная структура  $[\text{Na}_2\{\text{Cu}(\text{L}_1)_2\}(\text{NCS})_3]\text{NCS}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ .  
Атомы Н не показаны

Соединение кристаллизуется в нецентросимметричной триклинной пространственной группе P1. Комплексный катион не обладает  $C_2$ -симметрией. Конформации у двух краун-эфирных фрагментов молекул лиганда различные. Окружение атома меди составляют 6 атомов азота терпиридиновых фрагментов двух молекул лиганда. Координационный полиэдр атома меди можно описать как сильно искаженный октаэдр. Координационный полиэдр атома Na(1) включает пять атомов кислорода краун-эфира и два атома азота родано-группы. Атом Na(2) координирует пять атомов кислорода краун-эфира и атом азота родано-группы, образуя искаженную пентагональную пирамиду.

В ИК-спектрах гетероядерных комплексов изменения происходят как в области  $\nu(\text{PuO}) + \nu(\text{H}_2\text{CO})$ , так и в конформационно-чувствительных областях спектра.

Спектрально-конформационный анализ, проведенный на основании структурных и спектральных данных синтезированных соединений, показал, что макроциклы Б15К5 молекул лиганда являются конформационно подвижными, а их конформация зависит от целого ряда факторов.

Во-первых, конформация макроцикла зависит от заместителей в ароматическом кольце Б15К5 (табл. 2).

Во-вторых, на конформацию Б15К5 оказывает влияние координация терпиридинового фрагмента. Причем важна как природа переходного металла, так и природа аниона.

При образовании комплексов щелочных металлов с  $L_1$  и  $L_2$ , включая гетероядерные комплексы, макроциклы Б15К5 становятся конформационно более однородными по сравнению с конформациями в свободных лигандах).

Таблица 2. Конформационные формулы Б15К5 в структурно охарактеризованных соединениях

Краун-соединение	Конформационная формула				
Б15К5	TCT	TGT	GGT	TGG	TGT
$L_1$ (по спектральным данным)	TCT	TGT	TGG	TGS	TGT
$L_2$	TCT	TGS	TGG	STG	SGT
$[\text{Co}(L_1)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	TCT	T.GT	TGG	SGT	SGT.
$[\text{Zn}(L_1)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	TCT	T.GT	TGG	SGT	TGT
$[\text{Ni}(L_1)_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{EtOH}$	TCT	T.GT	S.G+T	G.G.T	TGT
$[\text{Co}(L_1)_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	T.CT.	T.G+T	G.G+T	GG T	TGT
$[\text{Zn}(L_1)_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	T.CT.	T.GT.	T.GG+	T.G+S	S.GT
$[\text{Cu}(L_1)_2](\text{PF}_6)_2$	A) TCT.	SG.G+	S.S.G+	S.C+S	T.GT
	B) TCT	TGS.	S.SS.	G.GS	TGT
$[\text{Co}(L_1)_2](\text{NCS})_2$	A) TCT	SGT.	S.ST	GGT	GGT+
	B) TCT	T.ST+	S.S.T	G.GG	TGS+
$[\text{Na}L_1\text{NCS}]$	T.CT.	TGT.	TG.T.	TG.T	T.GT
$[\text{Na}_2\{\text{Cu}(L_1)_2\}(\text{NCS})_3]\text{NCS} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	A) TCT	TGT	TGT	TGT	TGT
	B) TCT	TGT	TGT	TGT	TGT

#### IV. Исследование экстракционных и ион-селективных свойств 4'-(4'''-бензо-15-краун-5)-метил-окси-2,2':6',2''-терпиридина ( $L_1$ ) и 4'-(4'''-бензо-15-краун-5)-окси-2,2':6',2''-терпиридина ( $L_2$ )

В четвертой главе рассматриваются экстракционные и ион-селективные свойства  $L_1$  и  $L_2$ . Проведенные исследования показали, что соединение  $L_1$  обладает экстракционной способностью по отношению к катионам  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и  $Ni^{2+}$ , в то время как  $L_2$  такой способностью не обладает.

Исследование потенциометрической селективности  $L_1$  и  $L_2$  выявили достаточно высокую селективность  $L_1$  по отношению к катионам  $Cu^{2+}$ , а  $L_2$  – по отношению к катионам  $K^+$ .

#### V. Исследование спектральных и физико-химических свойств 2,3,9,10,16,17,23,24-окта-[(4'-бензо-15-краун-5)-окси]-фталоцианина ( $H_2(L_3)$ ) и комплексов переходных металлов на его основе

Пятая глава посвящена исследованию спектральных и физико-химических свойств  $H_2(L_3)$  и окта-бензо-15-краун-5-замещенных фталоцианинатов переходных металлов состава  $M(L_3)$ , где  $M = Ni, Co, Cu, Zn, Cd$ .

Реализован системный подход к идентификации синтезированных  $H_2(L_3)$  и соответствующих фталоцианинатов металлов и исследованию их физико-химических свойств, который заключается в использовании совокупности методов анализа: ЭСП, MALDI-TOF масс-спектрометрии,  $^1H$  ЯМР- и ЭПР-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического анализа и термополяризационной микроскопии.

В ЭСП  $H_2(L_3)$  зафиксирован ряд полос в ультрафиолетовой и видимой областях: уширенная N-полоса, полоса Core и две узкие интенсивные Q-полосы в видимой области, имеющие два колебательных спутника (одна Q-полоса с одним колебательным спутником в спектрах металлокомплексов). С ростом ионного радиуса металла-комплексообразователя происходило bathochromное смещение Q-полосы, ее колебательного спутника и полосы

Соре по сравнению с положением этих полос в спектре  $Ni(L_3)$ . Такие спектральные изменения свидетельствовали об уменьшении прочности координационной связи M-N в ряду Ni – Co – Cu – Zn – Cd.

МАЛДИ-ТОФ масс-спектры  $H_2(L_3)$  и всех синтезированных фталоцианинатов металлов аналогичны, в них наблюдались пики, соответствующие молекулярным ионам каждого из соединений. Экспериментально найденное изотопное распределение для каждого их соединений соответствовало теоретически рассчитанному.

На основании данных  $^1H$  ЯМР-спектроскопии сделано отнесение сигналов протонов в спектрах свободного  $H_2(L_3)$  и фталоцианинатов  $M(L_3)$ , где  $M = Ni, Zn, Cd$ . На основании величин изменения химических сдвигов сигналов соответствующих протонов по сравнению с их положением в свободном  $H_2(L_3)$  установлено, что прочность связи металл-азот возрастает в ряду  $Cd - Zn - Ni$ .

Методом ЭПР-спектроскопии подтвержден прамагнитный характер металла-комплексобразователя в комплексах  $Co(L_3)$  и  $Cu(L_3)$ .

Проведено исследование процессов катион-индуцированной агрегации  $H_2(L_3)$  и фталоцианинатов металлов в растворах методом ЭСП. Установлено, что соединения образуют кофациальные димеры в присутствии катионов калия.

Исследование термической устойчивости  $H_2(L_3)$  и соответствующих фталоцианинатов металлов методом ДСК показало, что в процессе нагревания соединения претерпевают фазовые переходы, происходящие до температуры разложения. Исключение представляет комплекс кадмия, у которого такие изменения отсутствуют. Исследования методом термополяризационной микроскопии показали, что синтезированные нами соединения обладают свойствами термотропных жидких кристаллов и способны формировать мезофазы, присущие дискотическим мезогенам.

Изложение работы заканчивается обсуждением основных результатов и выводами.

## ВЫВОДЫ:

1. Впервые получены не известные ранее 4'-(4'''-бензо-15-краун-5)-метилокси-2,2':6',2''-терпиридин ( $L_1$ ), 4'-(4'''-бензо-15-краун-5)-окси-2,2':6',2''-терпиридин ( $L_2$ ) и 2,3,9,10,16,17,23,24-окта-[(4'-бензо-15-краун-5)-окси]-фталоцианин ( $H_2(L_3)$ ).

2. Разработаны методы синтеза комплексных соединений с  $L_1$  и  $L_2$ . Синтезировано 18 новых комплексных соединений переходных и щелочных металлов с различными анионами на основе  $L_1$  и 12 комплексных соединений на основе  $L_2$ . Предложены методы синтеза окта-бензо-15-краун-5-замещенных фталоцианинатов переходных металлов.

3. Проведены рентгеноструктурные исследования и установлены кристаллические структуры  $[Co(L_1)_2](ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $[Zn(L_1)_2](ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $[NaL_1NCS]$ ,  $[Na_2\{Cu(L_1)_2\}(NCS)_3]NCS \cdot CH_3CN$ . Обнаружено, что в кристалле  $[NaL_1NCS]$  существуют  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия, которые приводят к стопочной упаковке молекул. Комплекс  $[Na_2\{Cu(L_1)_2\}(NCS)_3]NCS \cdot CH_3CN$  является первым структурно охарактеризованным соединением, в котором катионы натрия двух фрагментов  $Na^+ \cdot B15K5$  координируют различное число роданид-ионов. Методом дифракции рентгеновского излучения на порошках установлены кристаллические структуры  $[Ni(L_1)_2](PF_6)_2 \cdot H_2O \cdot 2EtOH$ ,  $[Co(L_1)_2](PF_6)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $[Zn(L_1)_2](PF_6)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $[Cu(L_1)_2](PF_6)_2$ ,  $[Co(L_1)_2](NCS)_2$  и  $L_2$ .

4. На основании данных ИК-спектроскопии установлены спектральные критерии способа координации  $L_1$  и  $L_2$  переходными и щелочными металлами.

5. Установлено, что конформация B15K5 краун-эфирного фрагмента лиганда в комплексах щелочных металлов с  $L_1$  и  $L_2$  не зависит от природы металла и аниона. В случае комплексов переходных металлов на конформацию макроцикла оказывают влияние как природа металла, так и природа аниона.

6. Обнаружено, что соединение  $L_1$  обладает высокой экстракционной способностью по отношению к катионам  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и  $Ni^{2+}$ .

7. Выявлена потенциометрическая селективность  $L_1$  по отношению к катионам  $Cu^{2+}$ , а  $L_2$  – по отношению к катионам  $K^+$ .

8. Осуществлен системный подход к идентификации  $H_2(L_3)$  и фталоцианинатов переходных металлов на его основе (использованы методы ЭСП, MALDI-TOF масс-спектрометрии,  $^1H$  ЯМР- и ЭПР-спектроскопии).

9. Установлено, что  $H_2(L_3)$  и фталоцианинаты переходных металлов на его основе при взаимодействии с роданидом калия образуют в растворах кофациальные димеры стехиометрического состава.

10. Исследование термической устойчивости синтезированных соединений показало, что разложение комплексов на основе  $L_1$  и  $L_2$  происходит, минуя стадию плавления, в температурном интервале 260 – 350 °С. В процессе нагревания  $H_2(L_3)$  и металлокомплексов на его основе соединения претерпевают фазовые переходы в области 250 – 300 °С, происходящие до температуры разложения. Установлено, что эти фазовые переходы связаны с формированием мезофаз, присущих дискотическим мезогенам.

### Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Logacheva N.M., Puryaeva T.P., Tsivadze A.Yu., Velikodny Yu.A., Chernyshev V.V. 4'-(2,5,8,11,14-Pentaoxabicyclo[13.4.0]-nonadeca-15,17,19-trien-17-yloxy)-2,2':6',2"-terpyridine: a powder study. // Acta Crystallogr. 2008. E64. o225.
2. Цивадзе А.Ю., Баулин В.Е., Григорьев М.С., Логачева Н.М., Шнипов А.В. Синтез 4'-(4'''-бензо-15-краун-5)-метилокси-2,2':6',2"-терпиридина (L) и кристаллические структуры его комплексов с катионами кобальта(II) и цинка(II) состава  $[ML_2](ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ . // Ж. неорганической химии. 2008. Т. 53. № 11. С. 1832-1837.
3. Логачева Н.М., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю., Басова Т.В., Шелудякова Л.А. Синтез и спектроскопическое исследование комплексов d-элементов с новым окта-(бензо-15-краун-5)-замещенным фталоцианином. // Изв. АН. Сер. хим. 2008. №7. С. 1439-1447.

4. Аكوпова О.Б., Логачева Н.М., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. Прогнозирование, синтез и исследование мезоморфизма новых окта-(бензо-15-краун-5)-замещенных производных фталоцианина и его металлокомплексов (Zn(II), Ni(II)). // Ж. общ. химии. 2008. Т. 78. № 11. С. 1885-1890.
5. Саломатина Г.С., Логачева Н.М., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. Темплатный синтез октакраунзамещенных фталоцианинатов d-элементов. // Тезисы XXIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Одесса, Украина, 4-7 сентября 2007 г., с. 642-643.
6. Шнипов А.В., Логачева Н.М., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. Синтез и супрамолекулярная организация 4'-(бензо-15-краун-5-замещенных)-2,2':6',2"-терпиридинов. // Тезисы XXIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Одесса, Украина, 4-7 сентября 2007 г., с. 756-757.
7. Логачева Н.М., Саломатина Г.С., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. Синтез новых симметричных октазамещенных фталоцианинов. // Тезисы Седьмой школы-конференции молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений. Одесса, Украина, 7-12 сентября 2007 г., с. 98-99.
8. Logacheva N.M., Al Ansari Ya.F., Shnipov A.V., Salomatina G.S., Baulin V.E., Tsvadze A.Yu. Synthesis of new chromoionophores on the basis of polyether compounds. // Abstracts. XVIII Mendeleev Congress on general and applied chemistry, Moscow, Russia, September 23-28, 2007, v. 5, p. 98.
9. Сенчихин И.Н., Логачева Н.М., Киселев М.Р., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю., Аكوпова О.Б. Мезоморфизм краун-замещенных фталоцианинов. // Тезисы XV Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем», г. Йошкар-Ола, Россия, 30 июля – 4 июля 2008 г., с. 211.
10. Akopova O. B., Logacheva N. M., Baulin V. E., Tsvadze A.Yu. The crown-ether containing phthalocyanines with predicted type of mesomorphism. // Abstracts. Fifth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-5), Moscow, Russia, July 6-11, 2008, p. 281.
11. Chernyshev V.V., Logacheva N.M., Terent'ev A.O., Tsvadze A.Yu., Aslanov L.A. Powder diffraction and DFT optimization in structural characterization of macrocyclic compounds. // Abstracts. XXI Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, Osaka, Japan, August 23-31, 2008. p. C95.
12. Akopova O. B., Logacheva N. M., Baulin V. E., Tsvadze A.Yu. Synthesis and investigation of crown-ether containing phthalocyanines with predicted type of mesomorphism. // Abstracts. IV International Summer School «Supramolecular Systems in Chemistry and Biology», Tuapse, Russia, September 28-October 2, 2008, p. 42.
13. Logacheva N.M., Letushov A.A., Safiulina A.M., German K.E., Tananaev I.G., Baulin V.E., Tsvadze A.Yu. 4'-Crown-substituted terpyridines as the ligands for selective extraction of nickel, copper and zinc from nitrate medium. // Abstracts. IV International Summer School «Supramolecular Systems in Chemistry and Biology», Tuapse, Russia, September 28-October 2, 2008, p. 88.



Подписано в печать 29.10.2008 г.

Печать трафаретная

Заказ № 1066

Тираж: 100 экз.

Типография «11-й ФОРМАТ»

ИНН 7726330900

115230, Москва, Варшавское ш., 36

(499) 788-78-56

[www.autoreferat.ru](http://www.autoreferat.ru)