003469993

На правах рукописи

Бирин Кирилл Петрович

ГОМО- И ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНИДОВ С КРАУН-ЗАМЕЩЕННЫМИ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

02.00.04 – Физическая химия
02.00.01 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

14 МАЙ 2009

Москва – 2009

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

Научные руководители:	**Академик РАН** **Цивадзе Аслан Юсупович**
	Доктор химических наук **Горбунова Юлия Германовна**
Официальные оппоненты:	**Член-корреспондент РАН** **Ярославцев Андрей Борисович**
	Кандидат химических наук **Ройтерштейн Дмитрий Михайлович**
Ведущая организация:	**Ивановский государственный химико-технологический университет**

Защита состоится « 28 » мая 2009 года в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 002.259.02 в ИФХЭ РАН по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы ИОНХ РАН по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31.

Автореферат разослан « 27 » апреля 2009 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук **Н.П. Платонова**

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Химический дизайн соединений с заданными физико-химическими характеристиками для разработки уникальных оптических, электрохромных, полупроводниковых, магнитных материалов и устройств хранения информации является приоритетным направлением развития современной науки. Строение и свойства циклических тетрапиррольных лигандов и их металлокомплексов позволяют разрабатывать такие материалы посредством тонкой настройки их свойств как за счет модификации периферийной части молекул, так и при широком варьировании природы комплексообразователя. С этой точки зрения особый интерес как комплексообразователи представляют лантаниды, способные образовывать с тетрапиррольными лигандами комплексы состава 1:1, 1:2 и 2:3 (моно-, двух- и трехпалубного строения). Сочетание в одной молекуле нескольких полиароматических лигандов приводит к $\pi-\pi$-взаимодействию между ними, а также к f-f-взаимодействию между электронными оболочками ионов лантанидов в трехпалубных комплексах.

Одним из перспективных методов создания функциональных материалов является формирование тонких пленок на основе активного компонента устройства. Возможность создания пленок различной степени упорядоченности путем изменения условий их формирования позволяет управлять физико-химическими свойствами получаемых материалов. Перенос пленок методом Лэнгмюра-Блоджетт на электропроводную поверхность является эффективным подходом к созданию многофункциональных электроактивных устройств.

Сочетание в одной молекуле лигандов различной природы позволяет тонко управлять редокс- и оптическими характеристиками электроактивных материалов. Этот фактор определяет актуальность исследований гетеролептических комплексов лантанидов, содержащих порфириновые и фталоцианиновые лиганды. Данные по синтезу таких соединений ограничены, при этом в опубликованных методиках выходы трехпалубных соединений не превышают 5-10%. Подавляющее большинство работ по синтезу таких комплексов выполнены на примере лантанидов второй половины ряда, что связано с неприменимостью имеющихся синтетических процедур для лантанидов первой половины ряда.

Введение 4-х периферийных краун-эфирных заместителей в молекулу фталоцианина определяет способность такого рецептора к катион-индуцированному образованию супрамолекулярных систем при взаимодействии с катионами щелочных металлов. Архитектура получаемых супрамолекулярных ансамблей определяется строением макроциклического рецептора и природой субстрата. Эффективное управление геометрией и структурой супрамолекулярных систем позволяет фиксировать взаимное расположение макроциклических ароматических систем в пространстве и в итоге направленно изменять их физико-химические свойства - электропроводность, электрохимические и оптические свойства, имеющие основополагающее значение для дальнейшего практического применения.

Таким образом, разработка подходов к получению гомо- и гетеролигандных комплексов, содержащих краунфталоцианиновый макроцикл, изучение их химических и физико-химических свойств, а также поиск условий их супрамолекулярной ассоциации являются актуальными и перспективными задачами.

Цель работы: Разработка эффективных методов синтеза гомо- и гетеролептических комплексов лантанидов с тетра-(15-краун-5)-фталоцианином и тетра-мезо-(4-метоксифенил)-порфирином. Установление особенностей их строения и физико-химических свойств в твердом состоянии и растворах, а также при формировании тонких пленок и супрамолекулярных ансамблей для поиска путей создания основных компонентов оптических и электроактивных материалов.

Научная новизна работы.

Получены не описанные ранее гомолептические сэндвичевые тетра-(15-краун-5)-фталоцианинаты церия и празеодима. Показано, что варьирование условий реакции в случае комплексов празеодима позволяет направленно получать сэндвичевые комплексы двух- и трехпалубного строения, в отличие от церия, для которого возможно образование только двухпалубного комплекса.

Найден новый эффективный региоспецифический одностадийный метод синтеза гетеролептических комплексов двух- и трехпалубного строения для лантанидов первой половины ряда (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) с тетра-(15-краун-5)-фталоцианином ($((15C5)_4PcH_2$) и тетра-*мезо*-(4-метоксифенил)-порфирином (An_4PH_2). Взаимодействие An_4PH_2, ацетилацетоната лантанида $Ln(acac)_3$ и дицианобензо-15-краун-5 (ДЦБ15К5) в высококипящем спирте в присутствии органического основания 1,8-диазабицикло-

[5.4.0.]ундецена-7 (DBU) приводит к образованию смеси комплексов $Ln[(15C5)_4Pc][An_4P]$ и $[An_4P]Ln[(15C5)_4Pc]Ln[An_4P]$ с общим выходом до 50%. Необходимо отметить, что трехпалубные гетеролептические комплексы образуются в виде единственного изомера с интернальным расположением фталоцианиновой палубы. Двухпалубные гетеролептические комплексы лантанидов выделены в виде анионных восстановленных форм с противоионом $DBUH^+$.

Предложен механизм формирования трехпалубного гетеролептического комплекса, включающий постадийное надстраивание системы лигандов с промежуточным образованием гетеролептического двухпалубного соединения. Квантово-химический расчет распределения электронной плотности этого интермедиата позволил объяснить региоспецифичность взаимодействия за счет эффективного смещения ВЗМО на фталоцианиновый лиганд.

Сравнительный анализ электронных спектров поглощения (ЭСП) комплексов лантанидов позволил определить влияние природы лигандного окружения на валентное состояние иона церия в синтезированных соединениях. Показано, что в гетеролептическом трехпалубном комплексе церий проявляет степень окисления +3, а в гомо- и гетеролептическом двухпалубных комплексах основное состояние церия +4.

Данные о парамагнитном ускорении релаксации ядер в гетеролептических комплексах, данные двумерной спектроскопии COSY и анализ лантанид-индуцированных сдвигов (ЛИС) позволили выполнить полное отнесение сигналов в ^{1}H-ЯМР спектрах комплексов. Анализ набора данных ЯМР-спектроскопии для серии гетеролептических трехпалубных комплексов парамагнитных лантанидов и построение квантово-химической модели геометрии этих соединений позволили разработать подход к анализу структуры соединений в растворе. Разложение ЛИС на контактный и дипольный парамагнитные вклады, а также измерение времени релаксации ядер делают возможным проверку расчетной геометрической модели и анализ конформации *мезо*-заместителей порфиринового макроцикла.

Спектрофотометрическое титрование растворов гомолептического бис[тетра-(15-краун-5)-фталоцианината] празеодима, а также гетеролептических двух- и трехпалубного комплексов лантана солями щелочных металлов позволили выявить влияние строения рецептора и природы субстрата на архитектуру образующихся супрамолекулярных ансамблей. Гомолептический комплекс празеодима

$Pr[(15C5)_4Pc]_2$ способен инкапсулировать 8 ионов Na^+ или Li^+ в полости краун-эфирных макроциклов. Взаимодействие с катионами K^+, Cs^+ и NH_4^+, ионный радиус которых превышает радиус полости 15-краун-5, приводит к образованию протяженных структур кофациального строения.

Гетеролептический трехпалубный комплекс лантана $[An_4P]La[(15C5)_4Pc]La[An_4P]$ способен образовывать аддукт с 4 ионами натрия, инкапсулированными в полости краун-эфирных заместителей. Взаимодействие с ионами калия не приводит к образованию ассоциатов в силу стерических препятствий, создаваемых терминальными палубами комплекса. Двухпалубный гетеролептический комплекс $La[(15C5)_4Pc][An_4P]$ способен как к образованию аддуктов с 4 катионами натрия, так и к образованию супрамолекулярных димеров, связанных 4 ионами калия.

Разработаны физико-химические основы формирования тонких пленок бис[тетра-(15-краун-5)-фталоцианината] церия. Изучены изотермы сжатия монослоев комплекса и найдены условия переноса пленок Ленгмюра-Блоджетт на подложки. Методом циклической вольтамперометрии в тонких пленках обнаружены 3 обратимых одноэлектронных электрохимических перехода в области потенциалов -0.2-1 В, один из которых определяется редокс-поведением катиона церия, протекает на металле, а два других - макроциклического лиганда. Обнаружена высокая скорость диссипации заряда в высокоупорядоченных монослоях комплекса, что с учетом зависимости линейных размеров молекулы от валентного состояния атома церия указывает на возможность создания на их основе высокоэффективных электромеханических устройств. В случае неупорядоченных пленок, полученных методом полива, время хранения заряженного состояния существенно возрастает, что в сочетании со стабильными обратимыми электрохимическими переходами системы позволяет разрабатывать на их основе эффективные устройства мультибитового хранения информации.

Практическая значимость работы. Разработан уникальный эффективный метод региоспецифичного синтеза гетеролептических трехпалубных комплексов лантанидов первой половины ряда (La-Eu), позволяющий с высокими выходами получать целевые комплексы в одностадийном процессе. Найденный препаративный подход не имеет аналогов в мировой практике. Установлены корреляционные критерии, позволяющие анализировать структуру гетеролептических комплексов

лантанидов в растворах на основе физико-химических данных - ЭСП и спектроскопии ЯМР, а также квантово-химической оптимизации геометрической модели. Разработаны физико-химические основы формирования тонких пленок бис-краунфталоцианината церия и определен диапазон их применения для создания устройств молекулярного хранения информации и электромеханических устройств.

Выявленные закономерности и разработанные синтетические подходы позволят получать новые гетеролептические тетрапиррольные комплексы лантанидов с заданными физико-химическими характеристиками и разрабатывать на их основе уникальные материалы, электромеханические устройства, а также эффективные устройства мультибитового хранения информации.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Разработка общего эффективного метода синтеза гетеролептических двух- и трехпалубных комплексов лантанидов первой половины ряда с тетра-(15-краун-5)-фталоцианином и тетра-*мезо*-(4-метоксифенил)-порфирином.

- Выявление физико-химических особенностей формирования тонких пленок, полученных методом Лэнгмюра-Блоджетт и методом полива на основе дифталоцианината церия и сравнительный анализ их электрохимического поведения.

- Влияние лигандного окружения атома церия на его степень окисления в синтезированных гомо- и гетеролептических комплексах.

- Установление спектрально-структурных корреляций для изучения структуры синтезированных гетеролептических комплексов в растворах на основе данных ЯМР-спектроскопии и квантово-химического расчета.

- Спектрофотометрическая характеризация процессов катион-индуцированной супрамолекулярной ассоциации синтезированных рецепторов.

Личный вклад автора. Диссертантом получены основные экспериментальные результаты, проведен их анализ, осуществлены ЯМР-исследования и квантово-химические расчеты, сформулированы положения, выносимые на защиту и выводы.

Апробация работы.

Результаты исследований были представлены на III, IV и V Международных конференциях по химии порфиринов и фталоцианинов (Новый Орлеан, США, 2004 г.; Рим, Италия, 2006 г.; Москва, Россия, 2008г.), 38 Международной конференции по координационной химии (Иерусалим, Израиль, 2008г.); XXII-XXIII Международных

Чугаевских конференциях по координационной химии (Кишинев, 2005 г.; Одесса, 2007 г.), IV Международном симпозиуме «Молекулярный дизайн и синтез супрамолекулярных архитектур» (Казань, 2006 г.), VI-VII Конференциях-школах по химии порфиринов и родственных соединений (Санкт-Петербург, 2005 г.; Одесса, 2007 г.), IX Международной конференции по химии порфиринов и их аналогов (Суздаль, 2003г.), Международных конференциях - школах «Супрамолекулярные системы в химии и биологии» (Туапсе, 2004 г., 2006 г., 2008 г.), X-XI Международных семинарах по соединениям включения (Казань, 2005 г.; Киев 2007г.)

Публикации. Основное содержание работы изложено в 7 статьях и 11 тезисах докладов на Российских и Международных конференциях. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 05-03-32984 и 08-03-00835) и программ Российской Академии Наук.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 149 наименований. Работа изложена на 180 страницах печатного текста и содержит 94 рисунка и 9 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

Глава 1. Обзор литературы состоит из 8 разделов и посвящен анализу литературных данных по методам синтеза, выделения, идентификации и физико-химическим характеристикам гомо- и гетеролептических комплексов лантанидов с тетрапиррольными лигандами. Детально проанализирована физико-химическая природа переходов в электронных спектрах комплексов, а также отдельный раздел посвящен особенностям ЯМР-спектроскопии комплексов парамагнитных лантанидов. Рассмотрены данные о катион-индуцированной супрамолекулярной ассоциации комплексов лантанидов с краун-замещенным фталоцианином. Определены перспективы потенциального применения сэндвичевых гомо- и гетеролептических комплексов лантанидов с тетрапиррольными лигандами.

Глава 2. Экспериментальная часть содержит использованные в работе оригинальные методики синтеза исходных соединений и новых комплексов лантанидов, а также данные об их идентификации.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) в видимой и УФ-областях регистрировали на спектрометре Cary-100 фирмы Varian. Спектры ^{1}H-ЯМР записывали на спектрометре Bruker Avance-II с рабочей частотой для протонов 300.13 МГц и внутренней стабилизаций по дейтерию при комнатной температуре. MALDI-TOF масс-спектры получены на спектрометре Bruker Ultraflex[1]. Рентгенодифракционный эксперимент проведен на дифрактометре Bruker AXS SMART 1000, оборудованном CCD-детектором[2].

Монослои комплекса церия Ce[(15C5)$_4$Pc]$_2$ формировали из растворов в хлороформе[3]. В качестве субфазы использовали деионизованную воду 18 МОм/см, pH 5.6 («Водолей», НПП «Химэлектроника»). Изотермы сжатия монослоев получали с помощью автоматизированных поверхностных весов ("НТ-МДТ", Зеленоград); ванна Ленгмюра и барьер изготовлены из тефлона. Поверхностное давление определяли методом Вильгельми, используя измерительную пластинку из стекла. Растворы краунфталоцианината наносили на поверхность субфазы порциями по 5 мкл. Время испарения растворителя составляло 15 минут, скорость сжатия монослоя 0,2 мм/сек.

Для проведения электрохимических исследований использовали электронный потенциостат «IPC-compact», разработанный и изготовленный в ИФХЭ РАН, и трехэлектродную электрохимическую ячейку с неразделенным анодно-катодным пространством. В качестве электрода сравнения использовался стандартный хлорсеребряный электрод (Ag^+/AgCl). Вспомогательным электродом служил платиновый сетчатый электрод цилиндрической формы, площадь поверхности которого более чем в 100 раз превышала площадь поверхности рабочего электрода. Кривые циклической вольтамперометрии записывали в диапазоне потенциалов от +1.0 В до –0.6 В (Ag^+/AgCl) при скоростях развертки потенциала от 0.01 до 1.0 В/с.

Глава 3. Обсуждение результатов

3.1 Синтез свободных лигандов

Для синтеза тетра-(15-краун-5)-фталоцианина [(15C5)$_4$PcH$_2$] применялась описанная в литературе методика. В качестве исходного вещества использовали коммерчески доступный бензо-15-краун-5, из которого в три стадии был получен

[1] Масс-спектры MALDI TOF записаны к.х.н. Ю.Ю. Енакиевой (ИФХЭ РАН).
[2] Исследования РСА осуществлены в Центре Рентгеноструктурных Исследований (ИНЭОС РАН) д.х.н., проф. С.Е. Нефедовым.
[3] Исследования тонких пленок комплекса церия [(15C5)$_4$Pc]$_2$Ce выполнены совместно с лабораторией физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН.

целевой фталоцианин (выход 70% на последней стадии). Для синтеза тетра-*мезо*-(4-метоксифенил)-порфирина (An_4PH_2) применялся метод Адлера, который является общим для этого класса соединений. Взаимодействие 4-метоксибензальдегида и пиррола в кипящей пропионовой кислоте приводит к образованию целевого порфирина с выходом 30%.

3.2 Гомолептические комплексы церия и празеодима с тетра-(15-краун-5)-фталоцианином

На первом этапе работы было показано, что получение гомолептических комплексов путем темплатной тетрамеризации краунфталонитрила в присутствии солей лантанидов начала ряда неэффективно. Так, взаимодействие $Pr(OAc)_3$ и дицианобензо-15-краун-5 в присутствии сильного органического основания (DBU) даже при температуре кипения 1-октанола (OctOH) не приводит к комплексообразованию. В случае $Ce(OAc)_3$ в аналогичных условиях наблюдалось образование следовых количеств малостабильного соединения, ЭСП которого соответствует монофталоцианинату церия.

Синтез гомолептических краунфталоцианинатов церия и празеодима был успешно осуществлен при прямом взаимодействии свободного фталоцианина и солей лантанидов. Взаимодействие ацетатов или ацетилацетонатов церия или празеодима с $(15C5)_4PcH_2$ при температуре кипения 1-хлорнафталина (1-XH) в присутствии DBU приводит к образованию соответствующих гомолептических сэндвичевых комплексов двухпалубного строения с выходом 60% (Схема 1).

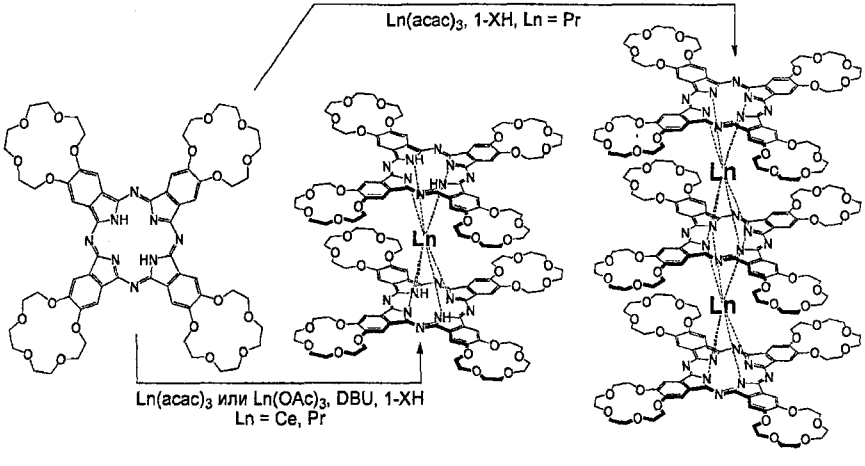


Схема 1. Синтез комплексов церия и празеодима с тетра-(15-краун-5)-фталоцианином

Изменение условий взаимодействия и природы источника металла позволяет кардинально изменить путь реакции. Взаимодействие ацетилацетоната празеодима $Pr(acac)_3$ и $(15C5)_4PcH_2$ в отсутствие основания в кипящем 1-ХН привело к образованию трехпалубного гомолептического комплекса с выходом 95% (схема 1). Получение аналогичного комплекса церия в указанных условиях оказалось невозможным.

Полученные соединения были охарактеризованы набором физико-химических методов анализа – ЭСП, ^{1}Н-ЯМР, MALDI-TOF MS. Для двухпалубного краунфталоцианината церия удалось вырастить монокристалл и расшифровать его структуру. Данные РСА (рис. 1) подтверждают двухпалубное строение комплекса, в котором атом лантанида зажат между двумя макрогетероциклическими лигандами. Разворот палуб комплекса составляет 44.9°, кроме того, наблюдается искажение одного лиганда, вероятно определяемое кристаллической упаковкой.

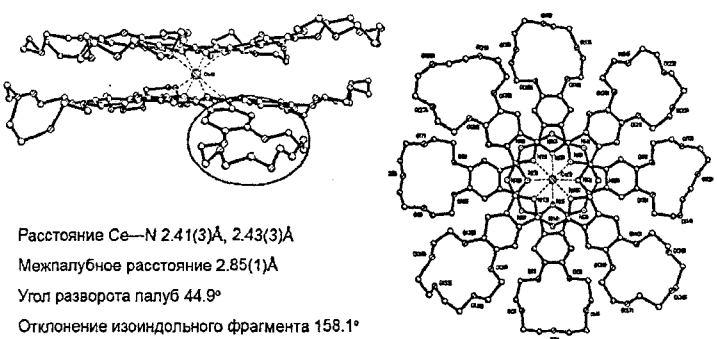


Рис. 1. *Структура комплекса церия $Ce[(15C5)_4Pc]_2$ по данным РСА (аксиальная и экваториальная проекции)*

3.3 Изучение тонких пленок тетра-(15-краун-5)-фталоцианината церия

Формирование тонких пленок с различной степенью организации молекул представляет собой эффективный метод создания электроактивных функциональных материалов. С целью определения диапазона потенциального применения гомолептических фталоцианинатов лантанидов были изучены тонкие пленки комплекса церия $Ce[(15C5)_4Pc]_2$. Привлекательность этого соединения в ряду замещенных бисфталоцианинатов лантанидов определяется тем, что церий может проявлять не только степень окисления +3, но и +4.

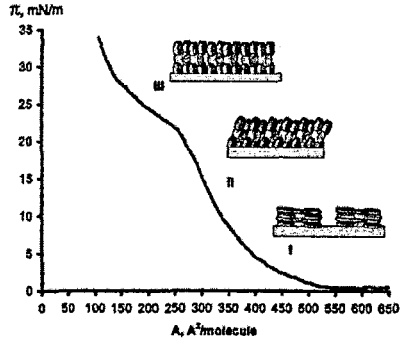


Рис. 2. Изотерма сжатия монослоя $Ce[(15C5)_4Pc]_2$ на поверхности деионизованной воды

Эта особенность позволяет увеличить число стабильных редокс-состояний комплекса и расширить функциональные возможности разрабатываемых на его основе устройств.

Тонкие пленки гомолептического бисфталоцианината церия были получены как методом Лэнгмюра-Блоджетт (ЛБ), так и методом полива. Изотерма сжатия монослоя комплекса на поверхности воды (рис. 2) имеет несколько характерных участков, определяемых различной ориентацией молекул в пленке. Ориентация молекул в монослое была оценена для двух величин поверхностного давления 20 и 25 мН/м (рис. 2, II и III, соответственно). Оценка угла наклона молекул относительно поверхности субфазы проведена с учетом соответствующих площадей монослоя и тетра-(15-краун-5)-фталоцианина (оптимизация геометрии методом молекулярной механики ММ+). Показано, что увеличение поверхностного давления (20→25мН/м) приводит к увеличению угла между плоскостями молекулы и субфазы с 58° до 61°. С целью получения высокоупорядоченных пленок перенос на твердые подложки осуществлялся при высоких значениях поверхностного давления (20 и 25 мН/м).

Вольтамперометрическое исследование пленок ЛБ (рис. 3.1) и пленок, полученных методом полива (рис. 3.2), позволило обнаружить 3 обратимых одноэлектронных электрохимических перехода в обоих случаях на интервале потенциалов -0.2-1В. Переход в области низких потенциалов может быть отнесен к электрохимическому изменению валентного состояния металла-комплексообразователя ($Ce^{III} \leftrightarrow Ce^{IV}$), а два других перехода определяются редокс-переходами ароматической π-системы лигандов ($[Ce^{4+}[(15C5)_4Pc^{2-}]_2]$ / $[Ce^{4+}[(15C5)_4Pc^{2-}][(15C5)_4Pc^{-\bullet}]]^+$ и $[Ce^{4+}[(15C5)_4Pc^{2-}][(15C5)_4Pc^{-\bullet}]]^+$ /

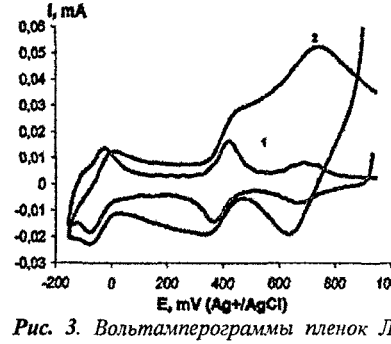


Рис. 3. Вольтамперограммы пленок ЛБ (1, π=20мН/м) и полученных методом полива (2) комплекса $Ce[(15C5)_4Pc]_2$ (скорость развертки 100 мВ/с)

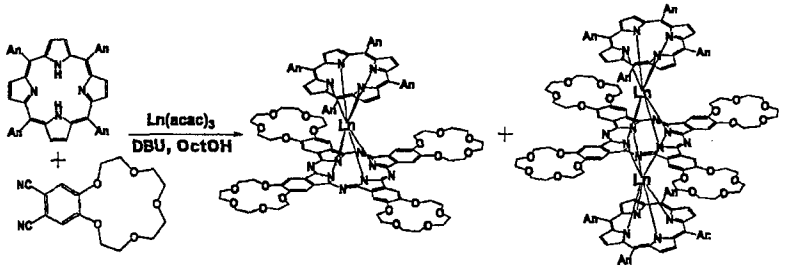
$[Ce^{4+}[(15C5)_4Pc^{-\bullet})_2]^{2+}$, соответственно). В случае упорядоченных пленок ЛБ удается достичь более высокого разрешения сигналов.

По данным ЭСП пленок, выдержанных в течение 2 мин. при различных потенциалах (200, 450 и 850 мВ) было установлено, что скорость диссипации заряда в пленках ЛБ намного превышает скорость диссипации в пленках, полученных методом полива. Это объясняется высокой упорядоченностью молекул в пленках ЛБ, что приводит к эффективному межмолекулярному стэкинг-взаимодействию ароматических систем лигандов. В случае пленок с хаотическим расположением молекул эффективность межмолекулярного взаимодействия существенно снижается, что препятствует перераспределению заряда. Таким образом, неупорядоченные пленки, полученные методом полива, являются перспективными материалами для создания энергонезависимых устройств мультибитовой записи информации. В то же время малое время релаксации молекул в ориентированных пленках ЛБ позволяет разрабатывать на их основе эффективные электромеханические устройства, что связано с изменением линейных размеров молекулы при изменении валентного состояния металлоцентра ($r(Ce^{III})$=1.147 Å, $r(Ce^{IV})$=0.97 Å).

3.4 Гетеролептические (порфиринато)(фталоцианинаты) лантанидов

Сочетание лигандов различной природы и электронной структуры в одной молекуле позволяет направленно изменять физико-химические свойства получаемых металлокомплексов. С целью расширения диапазона потенциального применения комплексов лантанидов с тетрапиррольными лигандами был осуществлен поиск подходов к получению гетеролептических сэндвичевых соединений, содержащих тетра-(15-краун-5)-фталоцианин и тетра-*мезо*-(4-метоксифенил)-порфирин.

Нами установлено, что взаимодействие свободного порфирина An_4PH_2, ДЦБ15К5, ацетилацетоната лантанида (Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) и DBU в кипящем OctOH в течение 18 часов приводит к образованию смеси двух сэндвичевых гетеролептических комплексов – двух- и трехпалубного строения (Схема 2). Необходимо отметить, что эти соединения являются единственными продуктами реакции, в реакционной массе не было детектировано ни гомолептических комплексов, ни свободного краунфталоцианина $(15C5)_4PcH_2$. В зависимости от природы металла-комплексообразователя выход каждого из комплексов достигает 30%, в то время как выход в описанных ранее методиках синтеза гетеролептических трехпалубных комплексов лантанидов начала ряда не превышает 5-10%.



	Ln[An4P][(15C5)4Pc]			Ln2[An4P]2[(15C5)4Pc]		
Ln	Выход	m/z теор	m/z эксп	Выход	m/z теор	m/z эксп
La	*26%*	2145.28	2145.3	*32%*	3016.76	3016.8
Ce	*20%*	2146.24	2146.3	*20%*	3019.18	3019.2
Pr	*18%*	2147.03	2147.9	*24%*	3020.76	3021.7
Nd	*15%*	2150.36	2150.2	*20%*	3027.43	3027.6
Sm	*16%*	2156.48	2156.8	*35%*	3039.67	3039.7
Eu	*30%*	2158.09	2158.1	*12%*	3042.87	3043.1

Схема 2. *Схема синтеза, выходы и данные MALDI-TOF-MS гетеролептических двух- и трехпалубных (порфиринато)(фталоцианинатов) лантанидов*

Хроматографическое разделение продуктов реакции упрощается за счет сильного различия в подвижности комплексов двух- и трехпалубного строения (Al_2O_3, $CHCl_3$/MeOH, 5-10% и 1.5% MeOH, соответственно). Особо следует отметить, что гетеролептические трехпалубные комплексы во всей серии образуются строго региоспецифично в виде единственного изомера с интернальной фталоцианиновой палубой. Индивидуальность и строение полученных комплексов были подтверждены данными физико-химического анализа – ЭСП, ^{1}H-ЯМР, MALDI-TOF MS.

Для объяснения региоспецифичности процесса образования трехпалубного комплекса осуществлялся спектральный контроль (MALDI-TOF MS) протекания реакции, в результате чего был предложен ее механизм (Схема 3). Процесс протекает путем ступенчатого формирования комплекса и первой стадией является образование монопорфирината лантанида (An_4P)Ln(acac). В силу низкой стабильности монопорфиринатов начала ряда лантанидов эту стадию можно считать обратимой, а концентрацию (An_4P)Ln(acac) стабильно низкой в течение реакции. Обратимое взаимодействие DBU и OctOH приводит к генерации алкоголят-иона $OctO^-$, который катализирует темплатную тетрамеризацию фталонитрила на матрице лантанида с образованием устойчивого гетеролептического двухпалубного комплекса [An_4P]Ln[($15C5)_4$Pc]. Двухпалубное соединение далее подвергается электрофильной

атаке монопорфирината [An_4P]Ln(acac), что приводит к образованию гетеролептического трехпалубного комплекса [An_4P]Ln[$(15C5)_4Pc$]Ln[An_4P].

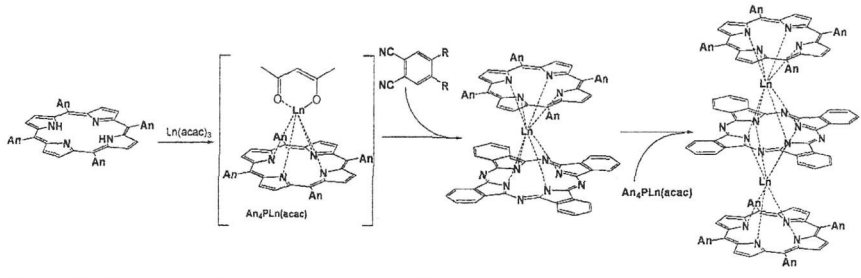
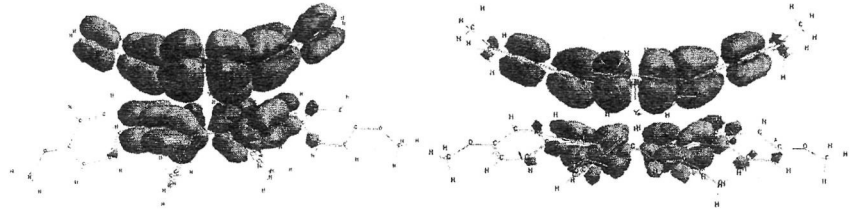


***Схема 3**. Механизм образования трехпалубных гетеролептических комплексов (по данным MALDI TOF MS)*

Региоспецифичность образования [An_4P]Ln[$(15C5)_4Pc$]Ln[An_4P] определяется последней стадией взаимодействия. Анализ электронной плотности в модельных гетеролептических двухпалубных комплексах показал, что ее распределение несимметрично и смещено на фталоцианиновый лиганд (рис. 4).



[An_4P]Y[Pc] [An_4P]Y[$(MeO)_8Pc$]

***Рис. 4**. Распределение ВЗМО в молекулах модельных двухпалубных гетеролептических комплексов (рассчитано расширенным методом Хюккеля)*

Геометрическая оптимизация модели проводилась методом ММ+, расчет молекулярных орбиталей – расширенным методом Хюккеля. В зависимости от заместителей во фталоцианиновом кольце локализация ВЗМО на фталоцианиновом лиганде может достигать 66%. Такое распределение электронной плотности определяет специфичность атаки (An_4P)Ln(acac) по фталоцианиновому лиганду.

3.5 Изучение валентного состояния церия в синтезированных комплексах

Как уже упоминалось выше, особенностью иона церия в серии изученных лантанидов является способность проявлять две устойчивые степени окисления (III) и (IV). Устойчивость валентного состояния церия определяется электронной природой лигандного окружения.

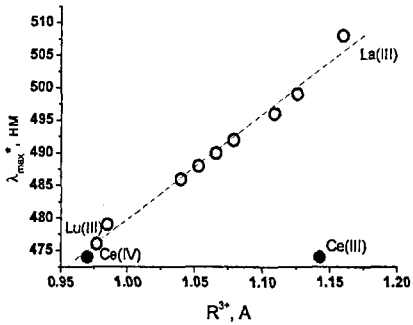


Рис. 5. *Зависимость положения λ_{max}* в ЭСП Ln[(15C5)$_4$Pc]$_2$ от ионного радиуса лантанида*

Установить валентное состояние иона церия в комплексе Ce[(15C5)$_4$Pc]$_2$ оказалось возможно на основании найденных ранее линейных корреляций[4] положения максимумов полос поглощения в ЭСП растворов аналогичных комплексов и ионных радиусов лантанидов. В спектре гомолептического комплекса церия присутствует малоинтенсивная полоса при 474 нм (λ_{max}^{*}), характерная для электронейтральных радикальных форм комплексов [Pc^{2-}]Ln[$Pc^{-\bullet}$] и отвечающая переходу электрона с предвнешней МО на ОЗМО. Положение этой полосы при 474 нм укладывается в линейную корреляцию серии двухпалубных фталоцианинатов лантанидов для ионного радиуса Ce^{IV} (рис. 5).

Межпалубное расстояние в комплексе по данным РСА также подтверждает четырехвалентное состояние металла. Сравнение межпалубных расстояний синтезированного комплекса церия и описанного ранее комплекса иттербия[5] (2.85(1)Å и 2.98Å, соответственно) показывает, что ионный радиус церия в комплексе меньше радиуса иттербия, что соответствует Ce^{+4}.

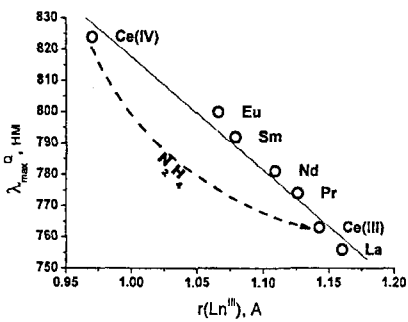


Рис. 6. *Зависимость положения λ_{max}^{Q} в ЭСП Ln[An$_4$P][(15C5)$_4$Pc] от ионного радиуса лантанида*

В ЭСП двухпалубных гетеролептических комплексов [(15C5)$_4$Pc]Ln[An$_4$P] присутствует полоса (λ_{max}^{Q}) в области 750-830 нм, положение которой также линейно связано с размером центрального металла. Эта полоса соответствует электронному π–π переходу, который осуществляется между орбиталями фталоцианинового лиганда. В синтезированном комплексе церия максимум поглощения этой полосы составляет 824 нм и укладывается в линейную корреляцию серии комплексов для

[4] *Коорд. Хим.*, **2004**, 30, 263
[5] *Изв. Акад. Наук, Сер. хим.*, **2003**, 1548.

радиуса Ce^{IV} (Рис. 6). Восстановление комплекса (N_2H_4 или DBU) приводит к смещению полосы до 763 нм и соответствует Ce^{III}.

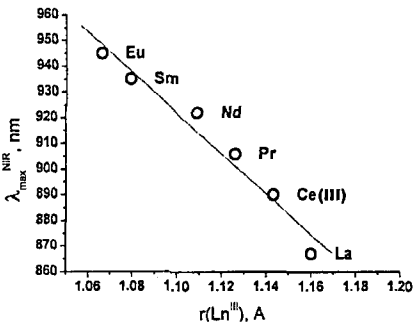


Рис. 7. Зависимость положения λ_{max}^{NIR} в ЭСП $Ln_2[An_4P]_2[(15C5)_4Pc]$ от ионного радиуса лантанида

В случае трехпалубных гетеролептических комплексов $Ln_2[(15C5)_4Pc][An_4P]_2$ в ЭСП присутствует аналогичное поглощение, (λ_{max}^{NIR}), соответствующее π–π-переходу между орбиталями фталоцианинового лиганда. Максимум поглощения этой полосы лежит в ближней ИК-области и его положение в серии синтезированных комплексов линейно связано с ионным радиусом лантанида. Положение этой полосы в спектре синтезированного трехпалубного комплекса церия удовлетворяет линейной корреляции только для ионного радиуса церия(III) (рис. 7).

3.6 Разработка спектрально-структурных корреляций для гетеролептических трехпалубных комплексов на основе данных ЯМР

Изучение растворов комплексов лантанидов методом ^{1}H-ЯМР осложняется рядом специфических особенностей, определяемых природой металлоцентра. В то время как спектральное окно комплексов диамагнитных лантанидов (La^{III}, Ce^{IV}, Lu^{III}) не превышает 10 м.д., в случае комплексов парамагнитных лантанидов за счет лантанид-индуцированного парамагнитного сдвига (ЛИС, Δδ) оно может расширяться до 150 м.д., а сигналы в спектре могут быть смещены как в сильное, так и в слабое поле в зависимости от природы лантанида и расположения протонов системы в пространстве относительно металлоцентра. Кроме того, влияние парамагнитного металлоцентра проявляется в ускорении релаксации ядер, что приводит к низкой интенсивности кросс-пиков в корреляционных двумерных спектрах.

Подбор параметров регистрации спектров с учетом малого времени релаксации ядер позволил нам получать одномерные и двумерные протонные спектры комплексов парамагнитных лантанидов при малых концентрациях веществ (10^{-5}-10^{-6}М), а также сократить время регистрации спектра. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов и величины констант спин-спинового взаимодействия, а

также данные двумерной гомоядерной корреляционной спектроскопии H-H COSY позволили выполнить отнесение групп сигналов в спектрах всех исследованных парамагнитных трехпалубных комплексов.

Величина и направление ЛИС определяются природой парамагнитного металлоцентра и зависят от взаимного расположения лантанида и протона в молекуле. Величина ЛИС определяется относительно изоструктурного диамагнитного репера, в качестве которого в нашем случае выступает комплекс лантана $[An_4P]La[(15C5)_4Pc]La[An_4P]$. Величина ЛИС определяется двумя составляющими – контактным ($\Delta\delta^{кон} = F^H\langle S_z\rangle_{Ln}$) и магнитно-дипольным ($\Delta\delta^{дип} = G^H A_2^0 D_{Ln}$) вкладом, передающимися через связи и через пространство, соответственно. Величины $\langle S_z\rangle_{Ln}$ и D_{Ln} являются фундаментальными характеристиками лантанида и табулированы в литературе. Контактный вклад быстро спадает с увеличением числа связей между парамагнитным центром и протоном и в изучаемых системах можно считать, что ЛИС имеет преимущественно магнитно-дипольную природу. Параметр A_2^0, определяющий величину магнитно-дипольного вклада является функцией поля лиганда и не может быть найден теоретически. Параметр G^H (геометрический фактор протона) связан с положением протона относительно лантанида – $G^H = (3Cos^2\Theta\text{-}1)R^{-3}$, где R – расстояние между протоном и металлом, а Θ - угол между осью молекулы высшего порядка и вектором лантанид-протон.

Однако, для детального анализа ЛИС необходимо привлечение структурной информации. Для трехпалубных комплексов, родственных изучаемым существует всего 3 примера расшифрованных структур – комплексы Ce[6], Y[7] и Ho[7]. Во всех этих структурах наблюдаются отклонения макроциклических палуб от планарности, определяемые кристаллической упаковкой, которые должны отсутствовать в растворах комплексов. В связи с ограниченностью структурной информации нами на основе квантово-химического расчета (метод молекулярной механики ММ+) была создана расчетная геометрическая модель комплекса (рис. 8).

---

[6] *New J. Chem.*, **1992**, 431.
[7] *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 3806.

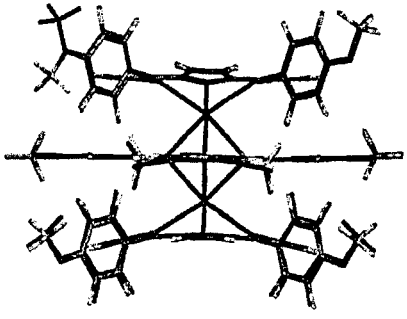


Рис. 8. *Расчетная структура комплекса [An₄P]Ce[(15C5)₄Pc]Ce[An₄P] при оптимизации методом ММ+*

Модельным объектом для расчета был выбран комплекс церия (III) с тетра-*мезо*-(4-метоксифенил)-порфирином и октаметоксифталоцианином. Замена заместителей во фталоцианиновом макроцикле объясняется сложностью геометрической оптимизации конформационно-лабильных краун-эфирных макроциклов. Для повышения сходимости расчетных результатов и экспериментальных данных ЯМР в модель был введен набор ограничений. *Мезо*-заместители порфириновых палуб были зафиксированы в конформации, перпендикулярной порфириновому макроциклу, а расстояния от металлов до соответствующих порфириновых и фталоцианиновой палубы максимально приближены к литературным данным РСА.

Полное отнесение сигналов в спектрах было выполнено на основе геометрических факторов протонов полученной модели предполагая, что ЛИС определяется преимущественно магнитно-дипольной составляющей. Исходя из геометрических параметров молекулы были определены величины геометрических факторов G^H для всех протонов молекулы.

Учитывая, что параметры поля лигандов A_2^0 не могут быть вычислены теоретически, для отнесения сигналов использовались отношения G^{Hi}/G^{Hk} пар протонов, что позволяет сократить A_2^0, являющиеся константой для всех протонов молекулы в серии изоструктурных комплексов. В спектрах каждого из комплексов парамагнитных лантанидов и спектре диамагнитного репера были найдены пары сигналов и соответствующие им пары протонов молекулы таким образом, чтобы теоретические и экспериментальные отношения G^{Hi}/G^{Hk} и $\Delta\delta^{Hi}/\Delta\delta^{Hk}$ были максимально близки. Данный детальный анализ позволил выполнить полное отнесение сигналов в спектрах всех трехпалубных гетеролептических комплексов (рис. 9), а также обнаружить хорошую сходимость теоретических и экспериментальных величин, что указывает на соответствие найденной геометрической модели и структуры соединений в растворе.

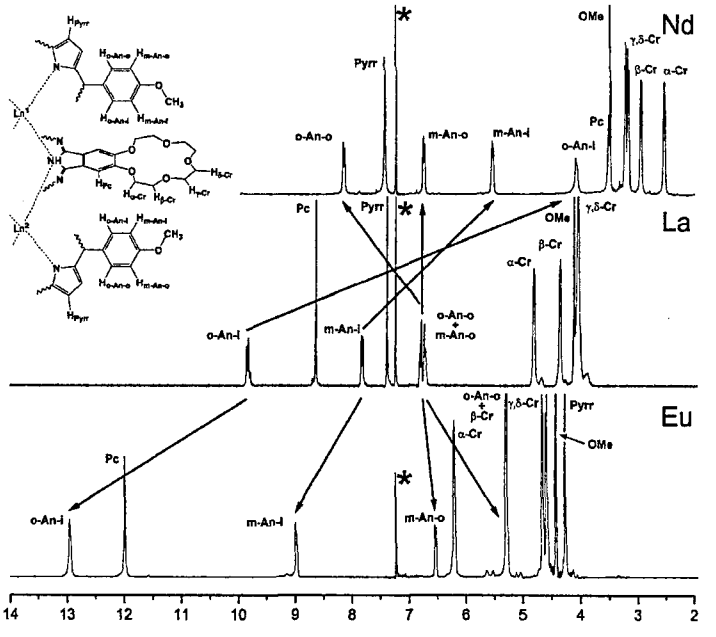


Рис. 9. *^{1}H-ЯМР-спектры гетеролептических трехпалубных комплексов лантана, неодима и европия*

Выполненное отнесение дополнительно подтверждается полученными данными о скоростях спин-решеточной релаксации протонов в комплексах парамагнитных Nd и Eu. Время релаксации T1 пропорционально R^6 (R – расстояние от протона до парамагнитного центра), что позволяет подтвердить отнесение сигналов опираясь только на данные о рассчитанном расстоянии Ln-H.

Обнаружено, что в серии полученных комплексов величины относительного ЛИС $\Delta\delta^{отн} = \Delta\delta^{Hi}/\Delta\delta^{Hk}$ постоянны для любой пары протонов системы, что подтверждает преимущественно магнитно-дипольную природу ЛИС. Двухъядерный метод анализа ЛИС позволяет проверить отнесение сигналов в серии комплексов и точно определить отношения G^{Hi}/G^{Hk} для любой пары протонов соединения. График, построенный в координатах ($\Delta\delta^{Hi}/\langle S_z\rangle_{Ln}$; $\Delta\delta^{Hk}/\langle S_z\rangle_{Ln}$) для серии изоструктурных соединений при преимущественно магнитно-дипольной природе ЛИС представляет собой прямую (рис. 10), описываемую уравнением

$$\frac{\Delta\delta^{Hi}}{\langle S_z\rangle_{Ln}} = \left[F_i - F_k\frac{G^{Hk}}{G^{Hi}}\right] + \frac{\Delta\delta^{Hk}}{\langle S_z\rangle_{Ln}}\frac{G^{Hk}}{G^{Hi}}$$

Тангенс наклона этой прямой определяется экспериментальным отношением G^{Hk}/G^{Hi}, а коэффициент корреляции при линеаризации данных характеризует правомерность вносимых допущений.

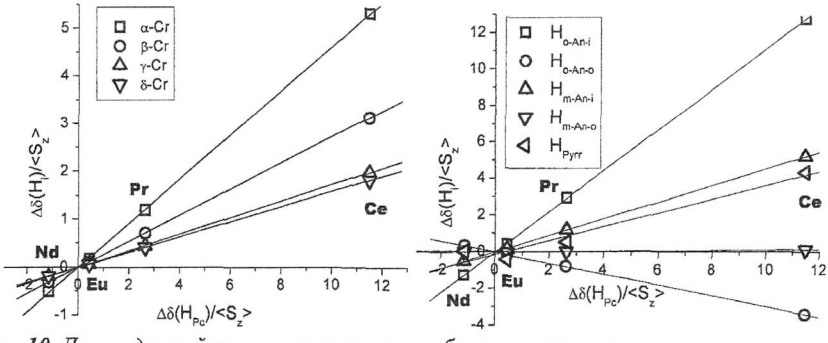


Рис. 10. *Двухъядерный анализ серии трехпалубных гетеролептических комплексов*

Применение данного метода для анализа серии полученных комплексов показало, что экспериментальные и теоретические отношения G^{Hk}/G^{Hi} близки, а коэффициент корреляции стремится к 1.

Данные, полученные с учетом геометрических параметров расчетной модели показывают, что полученная структура с хорошей точностью аппроксимирует структуру соединения в растворе. Найденный метод построения модели вместе с анализом ЯМР-данных серии соединений предоставляет возможность определения структуры соединений в растворах, а в дальнейшем анализа строения супрамолекулярных систем на основе изученных комплексов.

3.7 Катион-индуцированная супрамолекулярная ассоциация полученных комплексов

Изучение супрамолекулярной ассоциации полученных рецепторов проводилось путем спектрофотометрического титрования растворов комплексов солями щелочных металлов. Интерпретация наблюдаемых изменений в электронных спектрах проводилась на основе экситонной модели взаимодействия хромофоров Каша[8]. При взаимодействии электронейтрального гомолептического комплекса $[(15C5)_4Pc^{2-}]Pr[(15C5)_4Pc^{-\bullet}]$ с солями калия происходит образование ассоциата кофациального строения (рис. 11). Насыщение комплекса достигается на 4 экв. катиона щелочного металла. Эти данные позволяют приписать полученному

[8] *Pure Appl. Chem.*, 1965, 11, 371-392

ассоциату строение протяженного одномерного кофациального супрамолекулярного полимера. Установлено, что природа аниона соли не оказывает влияния на строение образующегося ассоциата.

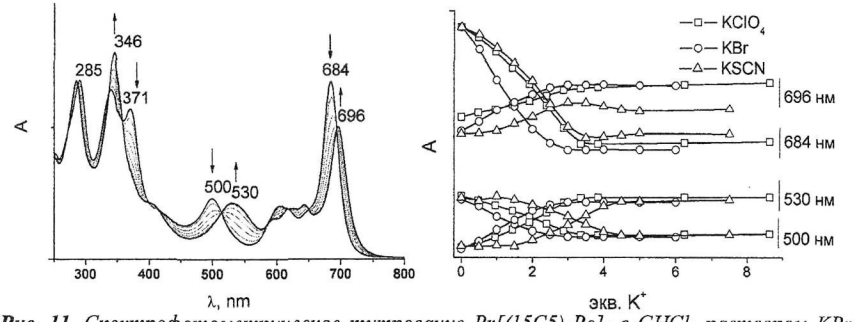


***Рис. 11**. Спектрофотометрическое титрование $Pr[(15C5)_4Pc]_2$ в $CHCl_3$ раствором KBr в ацетоне*

Взаимодействие с катионами, радиус которых превышает радиус катиона калия – Cs^+, NH_4^+,– приводит к аналогичным изменениям в спектре и, соответственно, к образованию аналогичных ассоциатов. В случае катиона аммония взаимодействие происходит за счет образования водородных связей N-H--O(CH_2).

Спектрофотометрическое титрование комплекса малыми катионами (Li^+, Na^+) приводит к инкапсуляции 8 катионов в полости краун-эфирных макроциклов молекулы. Хотя катион аммония инициирует образование упорядоченных протяженных супрамолекулярных систем, замена его катионом метиламмония не приводит к изменениям в ЭСП системы. Для объяснения такого селективного поведения был предпринят квантово-химический расчет строения аддуктов аммонийных катионов с 15-краун-5 методом Хартри-Фока с базисным набором sto-3g, который достаточен для оценки геометрии системы (рис. 12).

При координации катиона аммония по атомам кислорода краун-эфирного заместителя возможно образование как аддуктов состава 1:1, так и сэндвичевых систем, приводящих к формированию кофациальных супрамолекулярных систем. Геометрия аддукта 1:1 катиона метиламмония с 15-краун-5 препятствует координации второго краун-эфирного макроцикла, что объясняет отсутствие спектрального отклика системы при взаимодействии дифталоцианината празеодима $Pr[(15C5)_4Pc]_2$ с этим катионом.

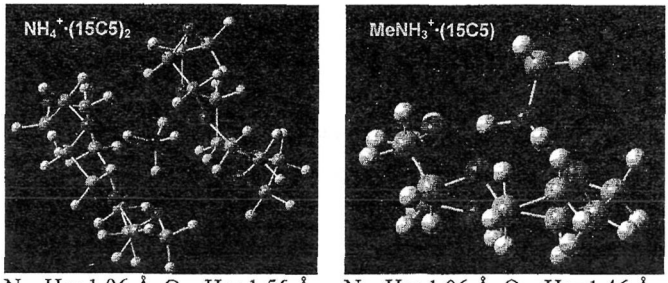


Рис. 12. *Геометрия аддуктов аммонийных катионов с 15-краун-5 по результатам геометрической оптимизации методом Хартри-Фока (базис sto-3g)*

Взаимодействие синтезированных гетеролептических порфиринато-фталоцианинатных рецепторов с катионами щелочных металлов было изучено на примерах комплексов диамагнитного лантана $[(15C5)_4Pc]La[An_4P]$ и $[(15C5)_4Pc]La_2[An_4P]_2$. При взаимодействии гетеролептического двухпалубного комплекса $[(15C5)_4Pc]La[An_4P]$ с солями калия изменения в ЭСП и стехиометрия взаимодействия позволяют приписать образующемуся ассоциату строение кофациального димера (рис. 13).

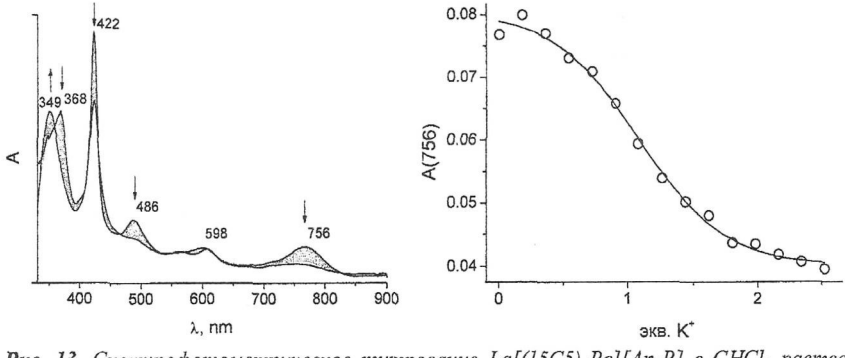


Рис. 13. *Спектрофотометрическое титрование $La[(15C5)_4Pc][An_4P]$ в $CHCl_3$ раствором KBr в ацетоне*

При этом наблюдается смещение Q-полосы поглощения, определяемой преимущественно фталоцианиновым лигандом комплекса. Такое изменение ЭСП в рамках экситонной модели соответствует образованию кофациальной системы, в которой при связывании происходит сближение фталоцианиновых ароматических систем. При взаимодействии с солями натрия 4 катиона щелочного металла координируются внутри полостей краун-эфирных заместителей, что определяется соответствием размеров полости и ионного радиуса Na^+.

Было показано, что гетеролептический трехпалубный комплекс $[(15C5)_4Pc]La_2[An_4P]_2$ не взаимодействует с солями калия, что определяется стерическими препятствиями, создаваемыми терминальными порфириновыми палубами для образования супрамолекулярных аддуктов. Взаимодействие с катионами натрия приводит к координации 4 катионов в полостях краун-эфирных заместителей, аналогично двухпалубному комплексу.

ВЫВОДЫ

1. Получены не описанные ранее комплексы церия и празеодима с тетра-(15-краун-5)-фталоцианином. Показано влияние условий взаимодействия и природы источника лантанида на строение получаемых комплексов.
2. На примере гомолептического комплекса $[(15C5)_4Pc]_2Ce$ установлены физико-химические особенности формирования тонких пленок краунфталоцианинатов лантанидов и создания на их основе функциональных материалов. Показана применимость данного соединения для создания энергонезависимых устройств записи и хранения информации, а также электромеханических систем.
3. Разработан эффективный региоспецифический одностадийный метод синтеза гетеролептических сэндвичевых комплексов лантанидов первой половины ряда, не имеющий аналогов в литературе. На основе данного метода получена серия двух- и трехпалубных гетеролептических комплексов La-Eu с тетра-(15-краун-5)-фталоцианином и тетра-*мезо*-(4-метоксифенил)-порфирином.
4. В сериях полученных комплексов установлено влияние природы лигандов на валентное состояние атома церия. Показано, что в двухпалубных гомо- и гетеролептических комплексах церий проявляет степень окисления +4, в то время как в трехпалубном гетеролептическом комплексе его степень окисления +3.
5. Найдены спектрально-структурные корреляции, позволяющие устанавливать структуру гетеролептических комплексов лантанидов в растворах на основе данных ^{1}H-ЯМР и квантово-химических расчетов.
6. Анализ лантанид-индуцированных сдвигов сигналов в спектрах серии трехпалубных гетеролептических комплексов позволил выявить изоструктурность соединений в растворе во всем ряду полученных соединений. Показано, что ЛИС имеет преимущественно магнитно-дипольную природу.
7. На примере представителей полученных типов комплексов установлено влияние природы рецептора и субстрата на архитектуру получаемых супрамолекулярных

ассоциатов. Продемонстрировано образование протяженных одномерных кофациальных систем при взаимодействии гомолептического дифталоцианината празеодима с катионами калия, цезия и аммония. В случае гетеролептического (порфиринато)(фталоцианината) лантана в аналогичных условиях происходит образование кофациального димера. Для гетеролептического трехпалубного комплекса с интернальной краунфталоцианиновой палубой возможна только координация малых катионов (Li^+, Na^+) в полостях краун-эфирных макроциклов в силу стерических препятствий к образованию супрамолекулярных ассоциатов для катионов с большим ионным радиусом.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Birin K.P., Gorbunova Yu. G., Tsivadze A. Yu.// Cerium (IV) Tetra-15-crown-5-phthalocyaninate: synthesis and investigation// J. of Porph. and Phthal., **2004**,V.8, № 4-6, p.610.
2. Gorbunova Yu.G., Lapkina L.A., Enakieva Yu.Yu., Martynov A.G., Nefedova I.V., Birin K.P., Tsivadze A.Yu. //Homo- and heteronuclear crownphthalocyaninates: From molecules towards supramolecular essembles // J. of Porph. and Phthal., **2006**, V.10, № 4-6, p.453.
3. Birin K.P., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu. // Praseodymium (III) bis-[tetra-(15-crown-5)-phthalocyaninates]: synthesis, spectral features and supramolecular aggregation // J. of Porph. and Phthal., **2006**, V.10, № 4-6, p.562.
4. Birin K.P., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu // The features of coordination chemistry of cerium (IV) complexes with tetra-15-crown-5-phthalocyanine // J. of Porph. and Phthal., **2006**, v. 10, №7, p.931.
5. Бирин К.П., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю. // Синтез и спектроскопическое исследование комплексов празеодима (III) с тетра-(15-краун-5)-фталоцианином // Журн. Неорг. Химии, **2007**, Т.52, № 2, с.232.
6. Selector S.L., Arslanov V.V., Gorbunova Yu.G., Raitman O.A., Sheinina L.S., Birin K.P., Tsivadze A.Yu. // Redox controlled multistability of double-decker cerium tetra-(15-crown-5)-phthalocyaninate ultrathin films// J. of Porph. and Phthal., **2008**, V. 12, № 11, p. 1154.
7. Birin K.P., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu. //Novel one-pot regioselective route towards heteroleptic lanthanide (phthalocyaninato)(porphyrinato) triple-decker complexes// J. of Porph. and Phthal., **2009**, V. 13, № 2, p.283.
8. Birin K.P., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu. // Cation-induced supramolecular aggregation of Cerium (IV) bis-tetra-(15-crown-5)-phthalocyaninate //Тезисы III Международного симпозиума "Молекулярный дизайн и синтез супрамолекулярных архитектур. – Казань, 20-24 сентября **2004** г., с. 11.
9. Бирин К.П., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю. // Синтез сэндвичевого трехпалубного комплекса празеодима(III) с тетра-15-краун-5-фталоцианином. //Тезисы XXII Международной Чугаевской конференции по координационной химии. г. Кишинев, 20-24 июня **2005** г., стр.295.
10. Birin K.P., Gorbunova Yu.G., Nefedov S.E., Tsivadze A.Yu.//Synthesis, structure and cation-induced supramolecular aggregation of cerium (IV) tetra-(15-crown-5)-phthalocyaninate.// X^{th} international seminar on inclusion compounds, Kazan, Russia, September 18-22, **2005**, p. 67.
11. Birin K.P., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu.//The features of praseodymium (III) bis-[tetra-(15-crown-5)-phthalocyaninate] supramolecular aggregation//IV^{th} Intern. Symp. "Design and synthesis of Supramolecular architectures, Kazan, Russia, May 13-17, **2006**, p. 59.
12. Birin K.P., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu.// Cerium and praseodymium tetra-15-crown-5-phthalocyaninates: synthesis, stability and supramolecular features// International Summer

School "Supramolecular Systems in Chemistry and Biology", Tuapse, Russia, September 25–29, **2006**, p. 59.

13. Birin K.P., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu.// Cation-induced supramolecular aggregation of praseodymium heteroleptic triple-decker complex with tetra-meso-(benzo-15-crown-5)-porphyrine and phthalocyanine.//XI International Seminar on Inclusion Compounds ISIC-11// Kyiv, Ukraine, June 10-15, **2007**, p.113.
14. Бирин К.П., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю.//Синтез и свойства сэндвичевых комплексов празеодима с тетра-*мезо*-(бензо-15-краун-5)-порфирином и фталоцианином//VII Школа-конференция молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений//Одесса, Украина, **2007**, с.75.
15. Бирин К.П., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю.//Синтез и свойства гетеролептических комплексов церия и празеодима с тетра-(15-краун-5)-фталоцианином и тетра-мезо-(4-метоксифенил)-порфирином//XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии//Одесса, Украина, 4-7 сентября **2007**, с. 299.
16. Birin K.P., Gorbunova Y.G., Tsivadze A.Yu. // Heteroleptic triple-decker lanthanide complexes with crown-substituted tetrapyrrolic ligands: the unexpected synthesis regioselectivity // *V International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines*, Moscow, July 6-11, **2008**, p. 308.
17. Birin K.P., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu. // Regioselective synthesis of triple-decker heteroleptic lanthanide complexes with tetrapyrrolic ligands// *38th International Conference on Coordination Chemistry*, Israel, Jerusalem, July 20-25, **2008**, p. 341.
18. Birin K.P., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu.// Heteroleptic sandwich-type tetrapyrrolic lanthanide complexes – novel receptors for supramolecular chemistry // International Summer School "Supramolecular Systems in Chemistry and Biology", Tuapse, Russia, September 28–October 2, **2008**, p. 32.

Подписано в печать: 24.04.2009

Заказ № 1929 Тираж - 150 экз.
Печать трафаретная.
Типография «11-й ФОРМАТ»
ИНН 7726330900
115230, Москва, Варшавское ш., 36
(499) 788-78-56
www.autoreferat.ru