

Супрамолекулярные металлокомплексные системы на основе краунзамещенных тетрапирролов

А.Ю.Цивадзе

Институт физической химии Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский просп., 31, факс (095) 952–5308

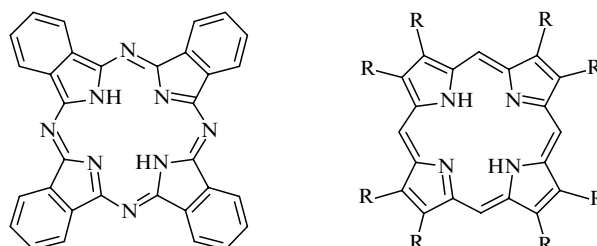
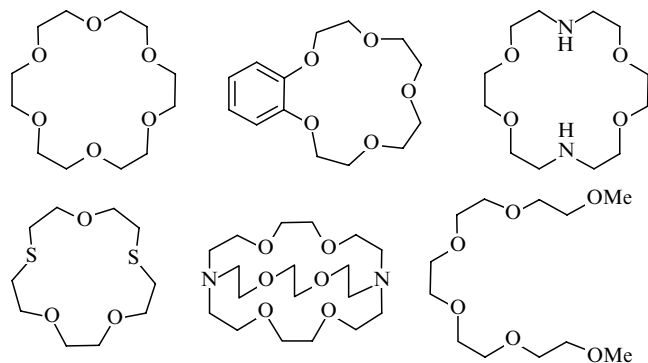
Рассмотрены особенности строения и свойства краунзамещенных порфиринов и фталоцианинов металлов. Показано, что при взаимодействии этих соединений с солями щелочных металлов образуются сложные супрамолекулярные ансамбли. Установлены факторы, определяющие архитектуру таких ансамблей. Библиография — 97 ссылок.

Оглавление

I. Введение	6
II. Краунзамещенные порфирины	9
III. Краунзамещенные монофталоцианинаты металлов	11
IV. Супрамолекулярная агрегация краунзамещенных монофталоцианинатов металлов	14
V. Сэндвичевые двух- и трехпалубные краунзамещенные фталоцианинаты металлов	20
VI. Супрамолекулярные системы на основе двух- и трехпалубных краунзамещенных фталоцианинатов металлов	22
VII. Заключение	23

I. Введение

В течение многих лет развитие координационной химии было связано с поиском лигандов, образующих устойчивые комплексы с ионами металлов. Такими лигандами оказались полидентатные хелатные лиганды, среди которых особое место занимают макроциклические соединения.^{1–13} Среди макроциклических лигандов наибольшее распространение в координационной химии получили краун-эфиры, азкараун-эфиры, тиакраун-эфиры, криптанды, поданды, фталоцианины, порфирины и другие полиазамаклические соединения.



Природные порфирины и их синтетические аналоги — фталоцианины, — являющиеся наиболее яркими представителями полиазамаклических соединений, относятся к конформационно жестким макроциклическим лигандам. С ионами металлов в степени окисления 2+ эти лиганды образуют внутримолекулярные плоскоквадратные комплексы, в которых два протона лиганда замещаются ионами металлов. Формально центральный ион металла в таких комплексах образует две типично ковалентные и две типично координационные связи с атомами азота полиазамаклического цикла, которые реально в результате комплексообразования становятся равноценными.

В комплексах металлов с краун-эфирами нет ни типично ковалентных, ни типично координационных связей металл–лиганд. Несмотря на это, краун-эфиры образуют удивительно устойчивые комплексы даже с ионами щелочных металлов, которые до недавнего времени не считались металлами-комплексообразователями.

В отличие от порфиринов и фталоцианинов краун-соединения являются конформационно гибкими лигандами. В свободном состоянии донорные гетероатомы краун-соединений располагаются произвольно, однако после вхождения катиона в полость макроцикла последний принимает форму короны. Например, 12-краун-4 (12-C-4) в зависимости от

А.Ю.Цивадзе. Академик, директор ИФХ РАН.

Телефон: (095)952–0462, e-mail: tsiv@phych.ac.ru

Область научных интересов: координационная химия щелочных и переходных металлов с краун-лигандами, спектрально-конформационный анализ краун-соединений, супрамолекулярная химия.

Дата поступления 3 июля 2003 г.

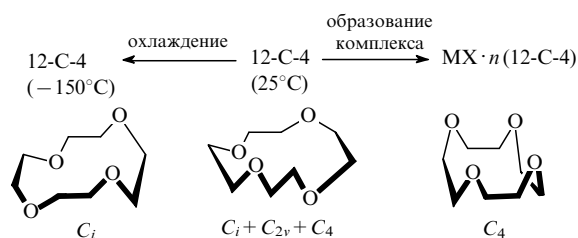


Рис. 1. Конформации 12-краун-4.

природы заместителей, растворителя, температуры и других факторов может существовать в различных конформациях (рис. 1).

Гибкие краун-лиганды специфически адаптируются к условиям, возникающим при комплексообразовании, давая различные типы комплексов (рис. 2). В частности, в зависимости от соотношения размеров катионов и полостей краун-эфиров комплексы можно разделить на три типа: комплексы, в которых размер катиона близок к размеру полости макроциклического лиганда (комплексы типа **A** или **B**); комплексы, в которых размер катиона меньше размера полости краун-лиганда (соединения **C** или **D**); комплексы, в которых размер катиона больше размера полости макроциклического лиганда (соединения **E–G**).

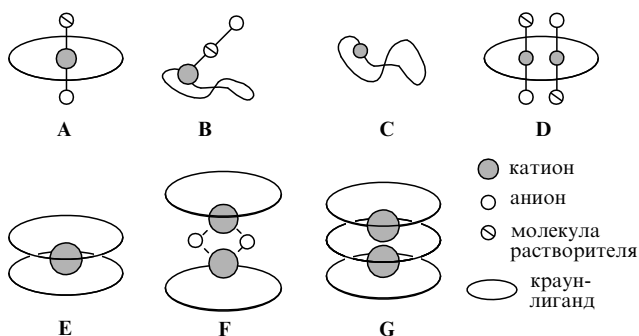


Рис. 2. Различные типы комплексов металлов с краун-лигандами (классификация по Пуниа).

A — инкапсулированная ионная пара (пара катион–анион остается контактной, $M:L = 1:1$), **B** — не полностью инкапсулированная ионная пара (катион образует с анионом сольватно разделенную пару, $M:L = 1:1$), **C** — обволакивающая инкапсуляция ($M:L = 1:1$), **D** — соединения с соотношением $M:L = 2:1$, **E** — соединения «сэндвичевого» типа с соотношением $M:L = 1:2$, **F** — димеры, связанные мостиковыми лигандами (соотношение $M:L = 1:1$), **G** — трехпалубное «сэндвичевое» соединение (соотношение $M:L = 2:3$).

Развитие конформационного анализа⁶ и особенно спектрально-конформационного анализа[†] позволило на примере большого числа комплексов (несколько сотен) проанализировать конформационные изменения, происходящие в краун-лигандах под влиянием тех или иных факторов (например, под влиянием периферийных заместителей, металла-комплексообразователя, анионов, растворителя и др.). В результате был предложен принципиально новый конформационный подход к модификации свойств макрогетеро-

циклических соединений, в основе которого лежит направленное изменение положения конформационного равновесия, а следовательно, комплексообразующих и ионоселективных свойств краун-лигандов. Так, возникла идея закрепления с помощью периферийных заместителей тех конформаций краун-эфиров, которые наиболее подготовлены к селективному взаимодействию с заданным ионом металла. Такая предварительная организация лиганда позволяет направленно выбирать нужные для селективного связывания заданного катиона краун-соединения.^{1–13} Вместе с тем нужно помнить, что жесткое закрепление конформации краун-эфиров лишает их гибкости, которая позволяет этим соединениям удивительно эффективно адаптироваться к различным условиям. Поэтому при подборе боковых заместителей необходимо добиваться баланса между жесткостью и гибкостью образующихся лигандов.[‡]

Разнообразие конформационных форм краун-эфиров объясняет многочисленные примеры невыполнения принципа геометрического соответствия Педерсена,^{2, 3, 6, 12–15} согласно которому для образования устойчивого комплекса необходимо, чтобы размер и форма полости макроциклического лиганда соответствовали размеру и форме катиона-комплексообразователя. Этот принцип нарушается в тех случаях, когда под влиянием аниона, растворителя или межмолекулярных взаимодействий вынужденно реализуется такой тип конформации лиганда, при котором более выгодной становится координация с катионом, имеющим больший или меньший размер, чем это можно ожидать из принципа геометрического соответствия.

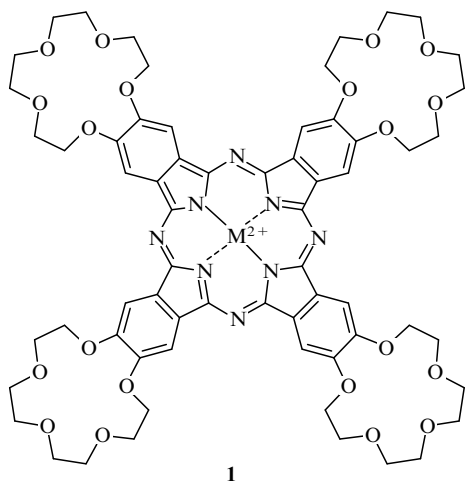
В данном случае мы имеем дело с размерными эффектами, характерными для нанохимии и нанотехнологии. Например, когда размер катиона металла больше размера макроциклической полости настолько, что катион никак не помещается в центре макроцикла, образуются «сэндвичевые» димеры и тримеры (структуры **E, G**), в которых катионы металлов располагаются между соседними молекулами краун-эфиров. Благодаря образованию таких супрамолекулярных агрегатов обеспечивается устойчивость сложных, но упорядоченных архитектур молекулярных ансамблей.

Разработанные принципы молекулярного стереодизайна краун-соединений позволяют проводить целенаправленный поиск высокоселективных экстракционных систем для разделения изотопов (при подборе таких систем важно знать, как тот или иной краун-экстрагент адаптируется с помощью соответствующих изменений конформаций к возникающим при экстракции и реэкстракции условиям). В результате стало возможным создание физико-химических основ технологических процессов разделения изотопов лития, магния, кальция, калия и бора.¹⁶

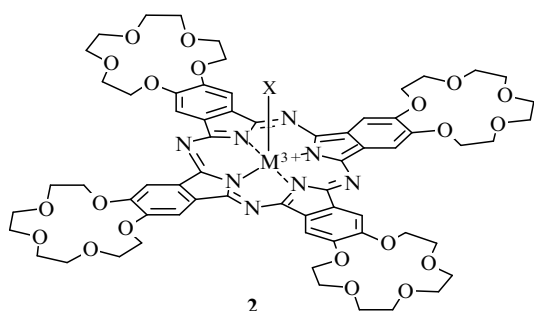
Известно, что порфирины и фталоцианины образуют устойчивые металлокомплексы с уникальными электрофизическими и оптическими свойствами,^{17–19} однако широкому использованию этих комплексов препятствует их малая растворимость в органических растворителях и воде. Многие проблемы, связанные с практической реализацией этих уникальных свойств фталоцианинатов, удалось решить с помощью введения различных периферийных заместителей. Одни заместители обеспечивали необходимую растворимость комплексов, другие придавали им совершенно новые свойства. При этом размерные эффекты также играют важную роль. Например, ионы металлов, которые по своим размерам помещаются в центре макроцикла, образуют монофталоцианинаты (соединения **1, 2**), тогда как ионы больших размеров (например, редкоземельные элементы) образуют сэндвичевые двух- (соединение **3**) и трехпалубные структуры.

[‡] В случае порфиринов природа сама решает возникающие проблемы с помощью подбора подходящих заместителей.

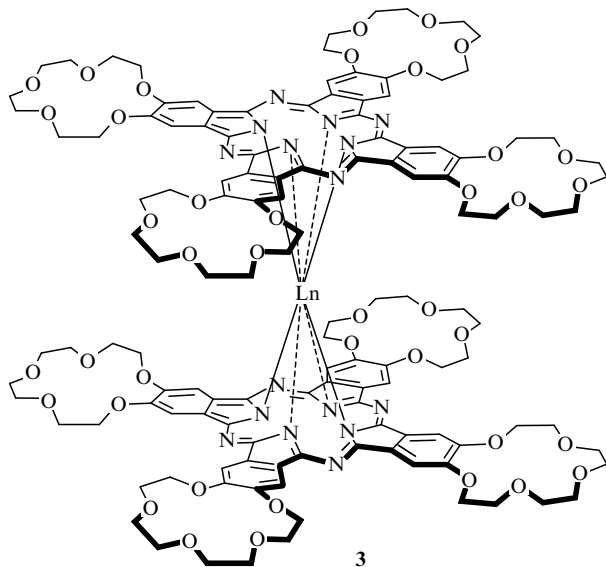
[†] Спектрально-конформационный анализ основан на совместном использовании колебательной спектроскопии, квантово-химических расчетов и теоретического анализа нормальных колебаний молекулы.



1



2



3

Следует отметить, что периферийные заместители не нарушают жесткость макроцикла, но они определяют способ расположения молекул фталоцианинов друг относительно друга, от которого зависит характер π - π -взаимодействия ароматических систем, образование супрамолекулярных стэкинг-овых или жидкокристаллических систем. В этом отношении краун-эфирные заместители выгодно отличаются от всех других, так как они способны обеспечить необходимую растворимость и упорядоченность сложных супрамолекулярных архитектурных ансамблей, а кроме того, придать новые свойства фталоцианинатым комплексам за счет образования дополнительных боковых каналов ионной проводимости наряду с центральным полупроводниковым каналом.

Недавно были синтезированы краунзамещенные фталоцианины, которые хорошо растворялись в большинстве рас-

творителей и не образовывали смеси изомеров (так же, как незамещенные фталоцианины). При взаимодействии металлокомплексов таких тетракраунфталоцианинов с солями щелочных металлов образуются гетероядерные супрамолекулярные агрегаты.^{20–24} Формированию агрегатов способствуют склонность краун-заместителей к образованию комплексов с щелочными металлами и стремление фталоцианинов к «стэкинг»-взаимодействию ароматических колец.

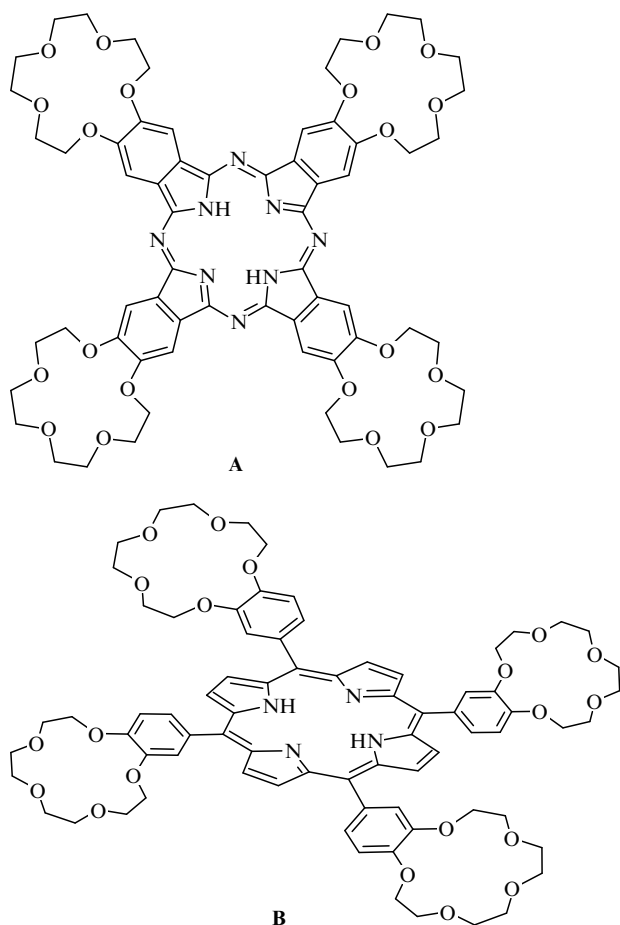
Несмотря на то что порфирины и фталоцианины относятся к макроциклическим лигандам, удивительную устойчивость их металлокомплексов до открытия краун-эфиров не связывали с макроциклическим эффектом. Раскрытие механизма обратимого присоединения кислорода гемоглобином также не привело к необходимости введения термина «супрамолекулярная химия», хотя наблюдаемый при этом нелинейный кооперативный эффект, несомненно, связан с образованием супрамолекулярных систем, о чем свидетельствует сигмоидальная форма кривой титрования. Необходимость введения термина «супрамолекулярная химия» возникла лишь при рассмотрении необычной селективности комплексообразования катионов щелочных металлов с краун-эфирами (1978 г.).^{1,4,5}

Супрамолекулярная химия изучает надмолекулярные системы, образующиеся в результате нековалентных межмолекулярных взаимодействий.^{1–6} Основными понятиями супрамолекулярной химии являются фиксация (связывание), распознавание и координация. Устойчивость комплексов щелочных металлов с краун-лигандами обеспечивается распознаванием геометрически комплементарных частиц и множественностью их взаимодействия при увеличении поверхности реагирования. Одной из целей супрамолекулярной химии является создание организованных функциональных устройств молекулярных размеров, которые могли бы обладать возможностью приема, хранения, передачи и считывания информации, подобно химико-биологическим «машинам»,⁸ искусно регулирующим жизненно важные процессы в природе.¹

Уникальность и поразительная эффективность химических процессов, протекающих в живых организмах, всегда были предметом восхищения химиков. Чем больше тайн живой природы раскрывают химики, тем больше возникает перед ними новых загадок и нераскрытых закономерностей, управляющих химическими процессами в биологических системах. В последнее время становится все более очевидным, что в рамках ковалентных взаимодействий невозможно объяснить удивительную управляемость и селективность жизненно важных процессов. Общей чертой биологических и супрамолекулярных процессов является их гибкое управление на межмолекулярном уровне. Легкость управления химическими процессами с участием синтетических аналогов макроциклических природных соединений достигается благодаря их селективности и особой чувствительности к малоэнергетическим воздействиям.

Для синтеза краунзамещенных порфиринов и фталоцианинов используются различные приемы, что связано с различиями в способах присоединения краун-эфирных заместителей к порфиринам и фталоцианинам. Так, краун-эфирные заместители связаны с фталоцианинами жестко с образованием конденсированной тетрациклической системы (структура **A**), а с порфиринами — через C—C-связь между атомами углерода бензольного кольца и метиновой группы (структура **B**), вокруг которой возможно вращение. Такие различия отражаются на процессах супрамолекулярной организации этих систем.

§ В качестве примера можно привести фотосинтез, осуществляемый одним из ярких представителей природных порфиринов — хлорофиллом.



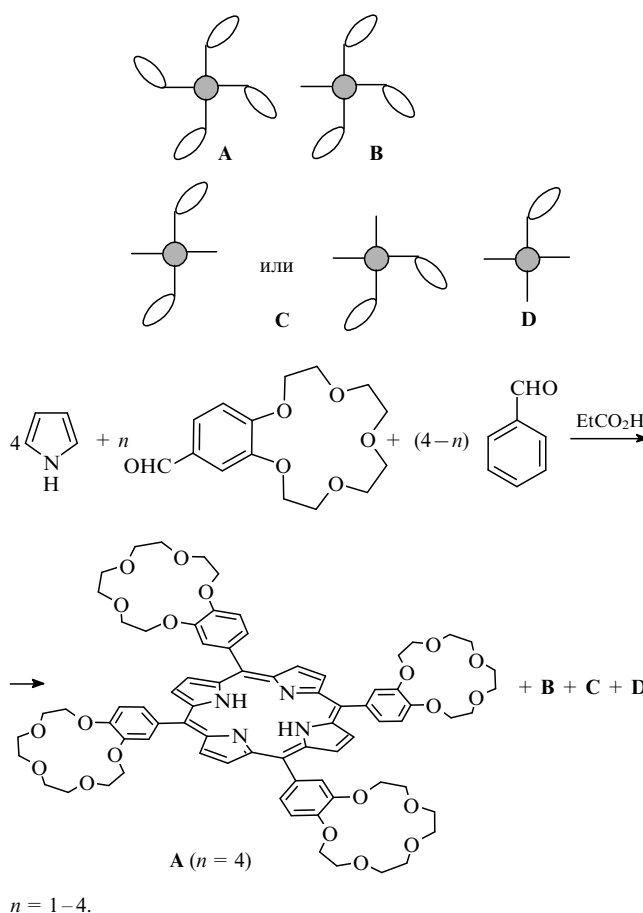
II. Краунзамещенные порфирины

Функционально замещенные порфирины представляют интерес в качестве моделей для изучения различных биологических процессов, таких как оксигенация гема, цитохромная активность и фотосинтетический электронный транспорт.^{25–29} Например, для изучения натрий-калиевого транспорта через биомембраны было заманчиво использовать порфирины, содержащие макроциклические заместители, которые способны распознавать катионы. За ионоформным поведением таких замещенных порфиринов легко следить по изменению флуоресценции.[†] Методы синтеза модельных соединений этого типа зависят от природы боковых заместителей и их положения. Ранее для синтеза замещенных порфиринов использовали замещенные пирролы, содержащие эфирные, амидные или углеводородные группы,^{30–32} однако полученные таким путем соединения не обладали ионоформными свойствами. Первую попытку решить эту задачу путем получения краунзамещенных порфиринов предприняли Танабал и Кришнан в 1982 г.³³ Для синтеза краунзамещенных порфиринов авторы использовали 4'-формилбензо-15-краун-5, пиррол и бензальдегид (схема 1).³³ При этом в зависимости от соотношения взаимодействующих реагентов получали тетра- (A), три- (B), ди- (C) или моно-15-краун-5-замещенные (D) порфирины (если молекулу порфирина изобразить в виде круга, а 15-краун-5 в виде эллипса, то полученные соединения схематически можно представить, как показано на схеме 1).

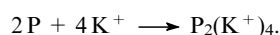
При взаимодействии этих краунзамещенных порфиринов с солями металлов (Co, Cu и Zn) образуются внутри-

комплексные соединения. При добавлении к растворам тетра- и трикраунзамещенных порфиринов солей натрия, магния и кальция никаких изменений в электронных спектрах комплексов не наблюдалось, тогда как при добавлении солей калия, аммония и бария наблюдались изменения как Q-полос (уменьшалась интенсивность полос, они уширялись и сдвигались на ~10 нм в длинноволновую область (батохромный сдвиг)), так и полос Соре (гипсохромный сдвиг).[†] Такие изменения можно объяснить специфическим комплексобразованием краунзамещенных порфиринов с этими катионами. Различное поведение данных катионов по отношению к краунзамещенным порфиринам связано с тем, что катионы натрия, магния и кальция образуют с бензо-15-краун-5 комплексы состава M:L = 1:1, тогда как катионы калия, аммония и бария с тем же лигандом образуют сэндвичевые комплексы состава M:L = 1:2 (соединение 4). В последнем случае происходит димеризация макроциклов, индуцированная специфическим поведением катионов калия, аммония и бария, что и приводит к изменению электронных спектров.

Схема 1



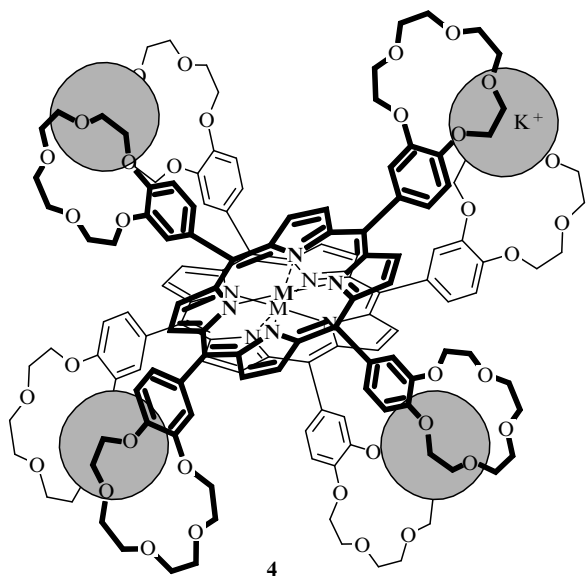
Схематически реакцию краунзамещенных порфиринов (P) с катионами калия можно представить следующим образом:



Авторы работы³³ предполагают, что добавление ионов калия вначале инициирует образование димера P₂, а затем происходит комплексобразование, причем катионы калия заполняют все возможные вакантные места в макроциклических полостях периферийных краун-эфирных заместителей. Следует отметить, что насыщение достигается даже при очень низких концентрациях катионов калия

[†] Изменение флуоресценции порфиринов можно связать, например, с ингибированием окислительного фосфорилирования в дыхательных митохондриальных системах.

[†] Известно, что Q-полосы и полосы Соре весьма чувствительны к структурным изменениям.

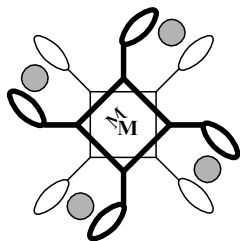


M = 2 H, Co, Zn, Cu.

(10^{-5} моль $\cdot$ л $^{-1}$). Константа устойчивости комплекса $P_2(K^+)_4$ составляет 10^{23} л $^5 \cdot$ моль $^{-5}$, что на несколько порядков больше константы устойчивости комплексов K^+ с краун-эфирами.

Найдено, что добавление к комплексу цинка с тетракраунпорфирином ($\sim 10^{-5}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$) даже очень малых количеств ионов калия (10^{-5} моль $\cdot$ л $^{-1}$) при избытке ионов натрия ($\sim 10^{-2}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$) приводит к образованию димера, что проявляется в значительных изменениях электронных спектров поглощения ZnTSP (TSP — тетракраунпорфирин) в этаноле. Такая селективность ZnTSP по отношению к катионам калия позволяет использовать его для количественного определения ионов калия при малых концентрациях. В случае катионов аммония и бария такая селективность не наблюдается: присутствие даже незначительных количеств ионов натрия приводит к дисагрегации комплексов $P_2(NH_4^+)_4$ и $P_2(Ba^{2+})_4$.

Добавление ионов калия к комплексу CuTSP приводит к существенным изменениям спектров ЭПР, вызванным образованием димеров $(CuTSP)_2(K^+)_4$. Из данных спектров ЭПР следует, что ионы меди располагаются в центре полости порфиринового кольца. Расстояние Cu—Cu в димере достигает ~ 4.20 Å, что говорит в пользу коаксиальной симметрии комплекса.³³ Порфириновые кольца в димере $(CuTSP)_2(K^+)_4$ повернуты друг относительно друга на 45° .



Рентгеноструктурное исследование калиевого комплекса K(B-15-C-5)I (B-15-C-5 — бензо-15-краун-5) показало, что краун-эфирные лиганды в этом соединении находятся на расстоянии ~ 3.8 Å друг от друга и плоскость, проходящая через кислородные атомы, коллинеарна по отношению к плоскости бензольного кольца.³⁴

Для три- и дизамещенных комплексов меди $(CuTriCP)_2(K^+)_3$ и $(CuDCP)_2(K^+)_2$ также характерно образование высокоорганизованных систем.³³ Однако расстояние

Cu—Cu в этих комплексах больше, чем в соответствующем тетразамещенном комплексе $(CuTSP)_2(K^+)_4$.

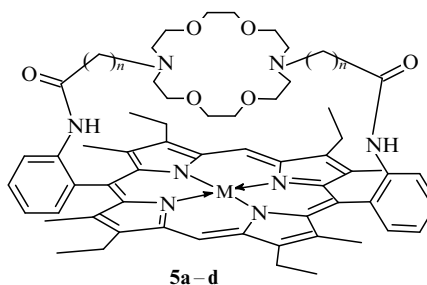
Добавление метанольных растворов солей натрия, магния и кальция к растворам свободного тетракраунпорфирина и его комплекса ZnTSP ($5 \cdot 10^{-5}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$) в $CHCl_3$ не вызывает никаких изменений в спектрах флуоресценции, в то время как добавление солей калия приводит к значительным изменениям, вызванным образованием димеров. (Следует отметить, что спектры флуоресценции оказались более чувствительными при определении катионов калия, чем спектры поглощения.) Для свободного тетракраунпорфирина эффект димеризации незначителен.³³

Детальное исследование спектра ЭПР и оптических спектров комплекса цинка с тетракраунпорфирином показало,³⁵ что плоскости порфириновых колец в димере параллельны друг другу и повернуты друг относительно друга на 23° .

Катионы калия, цезия, аммония и бария индуцируют образование порфириновых димеров и в случае ванадилных комплексов, причем константа димеризации уменьшается при переходе от тетракраунзамещенного порфирина ванадила к три- и дизамещенным комплексам. Константа катион-индуцированной димеризации для тетракраунпорфирина ванадила уменьшается в ряду $K^+ > Ba^{2+} > Cs^+ \approx NH_4^+$. По данным спектров ЭПР расстояние V—V в этих димерных комплексах составляет ~ 4.70 Å.

Комплексы магния, никеля и марганца(III) с тетракраунпорфирином при взаимодействии с солями калия также образуют димеры.³⁶ Электрохимическое исследование окислительно-восстановительных свойств этих металлокомплексов показало, что в случае димеров окисление порфиринового кольца происходит при меньших значениях анодных потенциалов, чем в случае соответствующих мономеров. Электрохимически окисленные и восстановленные состояния этих димеров и их электронные спектры поглощения и излучения были интерпретированы на основании изменения электронной структуры.³⁶ Спектры ЭПР окисленного димерного радикала указывают, что неспаренный электрон локализуется на одной из порфириновых π -систем (в отличие от молекул хлорофилла в бактериальных фотосинтетических системах).

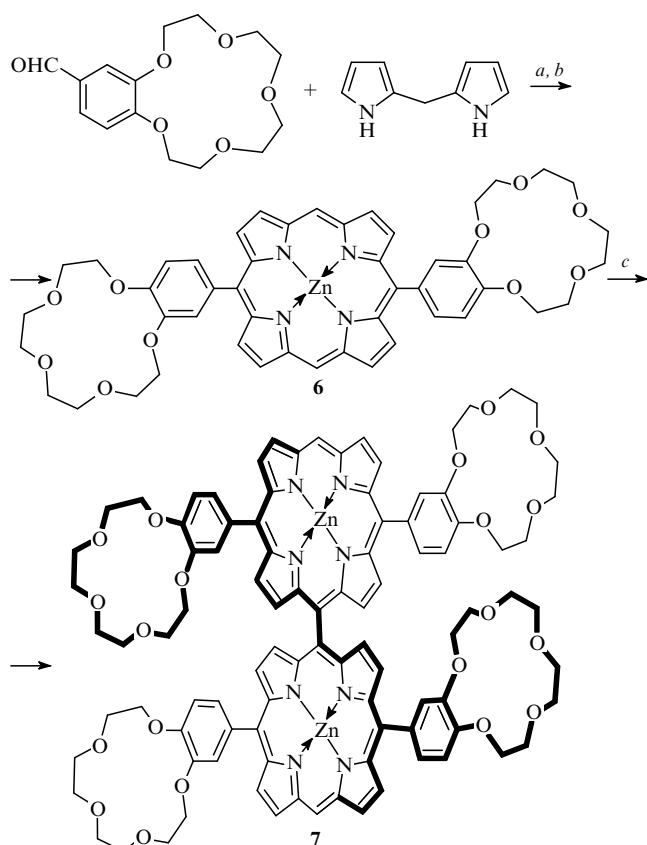
В работах^{37–39} описан синтез диоксоциклам- и диаза-18-краун-6-замещенных порфиринов (**5a,b**) и комплексов металлов на их основе (**5c,d**).



5a: M = 2 H, n = 1;
5b: M = 2 H, n = 2;
5c: M = Zn(II), n = 1;
5d: M = Co(II), n = 2.

Рентгеноструктурное исследование соединений **5b** и **5c**³⁸ подтвердило наличие в этих соединениях мостикового диаза-18-краун-6-лиганда, связывающего два периферийных бензольных кольца порфиринового макроцикла. При этом макроциклическая полость диаза-18-краун-6 занимает коаксиальное положение по отношению к порфириновому макроциклическому кольцу (аналогичное расположение колец найдено в близком по строению комплексе 5,15-ди-(2-алкиламилофенил)этиопорфирина с диоксоцикламом³⁷). Атомы кобальта и цинка входят в полость порфиринового кольца. Электрохимическое исследование этих соединений показало, что комплексы кобальта подвергаются окислению в атмосфере азота. При этом в PhCN происходит обратимое

Схема 2



a — $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, CHCl_3 , 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон;

b — $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, CHCl_3 – MeOH ;

c — AgPF_6 , CHCl_3 – MeOH – MeCN .

присоединение кислорода, а в CH_2Cl_2 — необратимое. Показано, что при окислении комплекса кобальта в атмосфере монооксида углерода образуется соединение, в котором кобальт связан с карбонильной группой.

Получен также мономерный комплекс цинка с бис(бензо-15-краун-5)порфирином. В качестве исходных соединений использовали дипирролметан, 4'-формилбензо-15-краун-5 и ацетат цинка (схема 2).⁴⁰ Обработка комплекса **6** солью серебра AgPF_6 привела к образованию дипорфиринового комплекса цинка **7**, в котором два порфириновых кольца связаны между собой ковалентно (*мезо-мезо*).

Добавление солей натрия к раствору мономерного комплекса **6** в CHCl_3 – CH_3CN (2:1) не привело к изменениям электронных спектров поглощения этого комплекса, тогда как добавление солей калия вызвало сдвиг полосы Соре с 415 до 396 нм (с изобестической точкой при 404 нм) и снижение интенсивности флуоресценции. Авторы предположили,⁴⁰ что эти изменения связаны с образованием дипорфиринового димера, аналогичного приведенным выше димерам **4**. Изменения спектра ЯМР комплекса **6** после добавления к нему катионов K^+ также подтверждают образование димера типа **4**. Добавление соли калия к ковалентно связанному димерному комплексу цинка **7** приводит к более сложным изменениям электронных спектров поглощения.

В отсутствие ионов щелочных металлов в электронном спектре поглощения соединения **7** полоса Соре проявляется в виде дублета при 421 и 453 нм. Расщепление этой полосы объясняется экситонным взаимодействием. При добавлении раствора соли калия к раствору комплекса **7** интенсивность

полос при 421 и 453 нм сначала уменьшается, а затем при достижении концентрации ионов калия в растворе $1.0 \cdot 10^{-5}$ моль $\cdot$ л⁻¹ происходит сдвиг полосы Соре в область 423 нм и увеличение ее интенсивности. Наряду с этими изменениями появляется плечо с высокоэнергетической стороны полосы Соре с изобестической точкой при 408 нм.[‡]

Интенсивность флуоресценции димера **7** также меняется в зависимости от концентрации ионов калия. Сначала добавление катионов калия ($[\text{K}^+] \leq 1.0 \cdot 10^{-5}$ моль $\cdot$ л⁻¹) приводит к уменьшению интенсивности полосы флуоресценции, однако при дальнейшем увеличении концентрации катионов калия наблюдается увеличение интенсивности. Аналогичные изменения электронных спектров поглощения и флуоресценции наблюдались и при добавлении ионов рубидия, в случае же ионов цезия и натрия таких изменений нет. Эти результаты находятся в противоречии с данными о поведении мономерного комплекса **6** в аналогичной ситуации. Можно предположить, что межмолекулярные взаимодействия краун-эфирных фрагментов мономерного (**6**) и димерного (**7**) комплексов цинка с ионами калия имеют одинаковую природу, однако молекулярные ансамбли, образуемые этими комплексами, различаются. Так, если для мономерного комплекса цинка возможна коаксиальная димеризация при взаимодействии с ионами калия (образование димера типа «лицом к лицу»), то для ковалентно связанного димерного комплекса цинка такая самокомплементарная димеризация невозможна. В этом случае предпочтительнее становится линейно протяженная агрегация (рис. 3). Сложный характер изменений электронных спектров поглощения и люминесценции указывает на мультистадийное равновесие, которое приводит к образованию линейного ансамбля. Уменьшение интенсивности флуоресценции на начальной стадии свидетельствует об образовании коаксиального дипорфирина, а ее дальнейшее увеличение может быть связано с взаимодействием краун-эфирных групп линейных агрегатов с ионами щелочных металлов. Полимерная природа агрегатов в этом случае подтверждается измерением рассеяния света, которое показывает, что молекулярный вес агрегата достигает величины 10^5 , т.е. линейный ансамбль состоит из 50 агрегированных молекул. Авторы работы⁴⁰ полагают, что описанная методология супрамолекулярной организации порфиринов может быть успешно использована для конструирования новых молекулярных архитектурных ансамблей и для создания высокоэффективных материалов нового поколения.

III. Краунзамещенные монофталоцианинаты металлов

В отличие от порфиринов во фталоцианинах (Pc) пиррольные фрагменты, образующие макроциклическую полость, соединены четырьмя атомами азота азаметиновых групп, и хотя эти четыре дополнительных атома азота из-за отдаленности от центра полости не принимают непосредственного участия в комплексообразовании, тем не менее они создают совершенно новые условия для взаимодействия с солями металлов. Благодаря специфическому электронному строению ароматической системы металлофталоцианины проявляют высокую химическую и термическую стабильность, уникальные оптические, электрические и фотохимические свойства, что создает предпосылки для их широкого практического применения в качестве полупроводников, катализаторов, сенсоров, пигментов, биологически активных соединений.

Фталоцианины относятся к конформационно жестким лигандам, поэтому при комплексообразовании наблюдается

[‡] Появление плеча с высокоэнергетической стороны полосы Соре авторы объясняют образованием стэкингвого дипорфирина коаксиального типа (димер типа «лицом к лицу»);⁴⁰

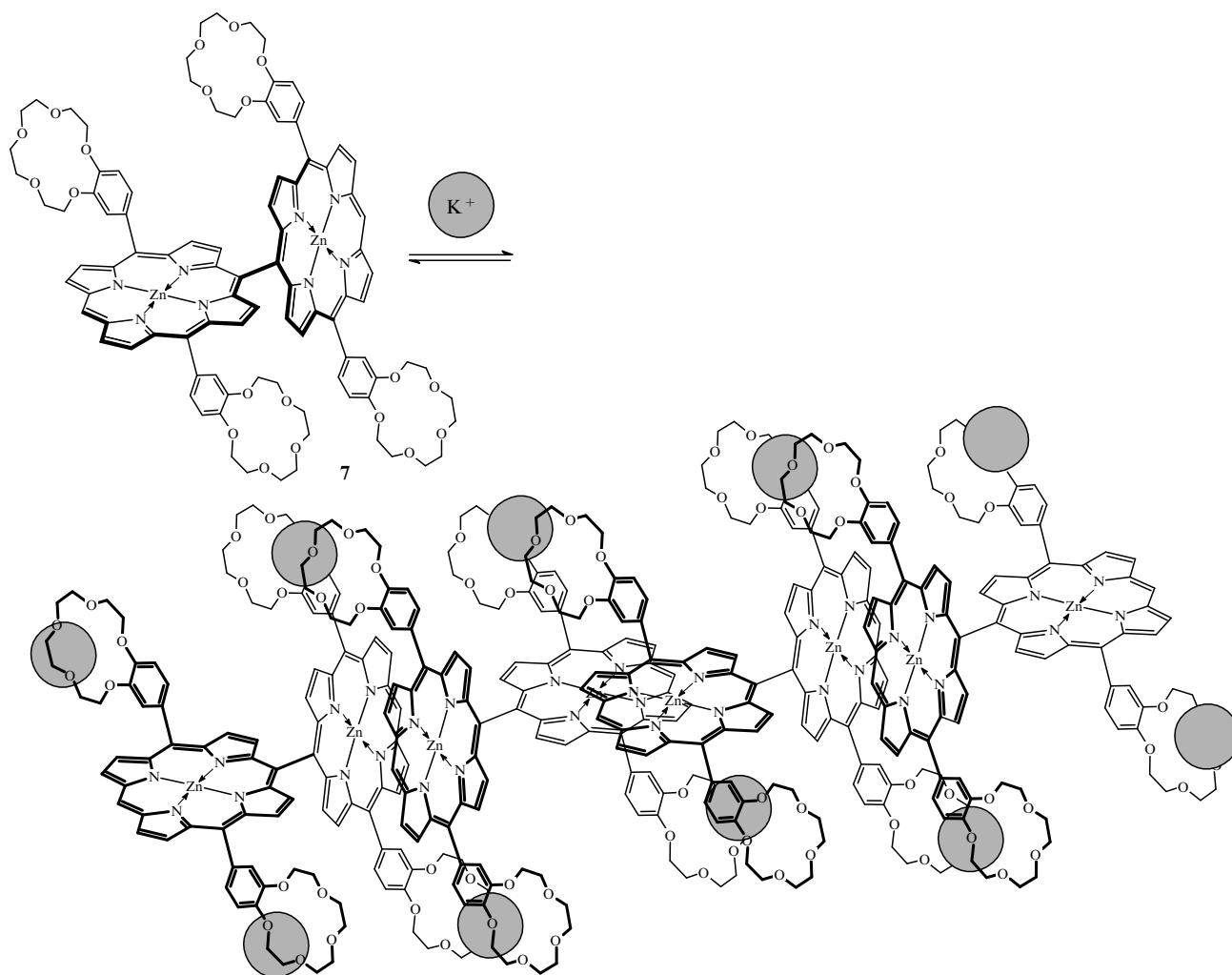


Рис. 3. Супрамолекулярная агрегация димерных бис(бензо-15-краун-5)порфиринов цинка 7.

принудительная плоско-квадратная координация центрального иона металла, которая обеспечивает высокую кинетическую устойчивость соответствующих фталоцианинов.

Первый комплекс фталоцианина (CuPc) был получен случайно в 1927 г. при синтезе 1,2-дицианобензола из *o*-дибромбензола и CuCN в пиридине при 200°C (цит. по⁴¹). Впоследствии были разработаны «нитрильный» и «мочевинный» методы темплатного синтеза металлофталоцианинов. В основе нитрильного метода лежит взаимодействие динитрила фталевой кислоты с солями различных металлов.⁴² В настоящее время для синтеза фталоцианинов используют разные методы, однако темплатный метод остается наиболее распространенным.

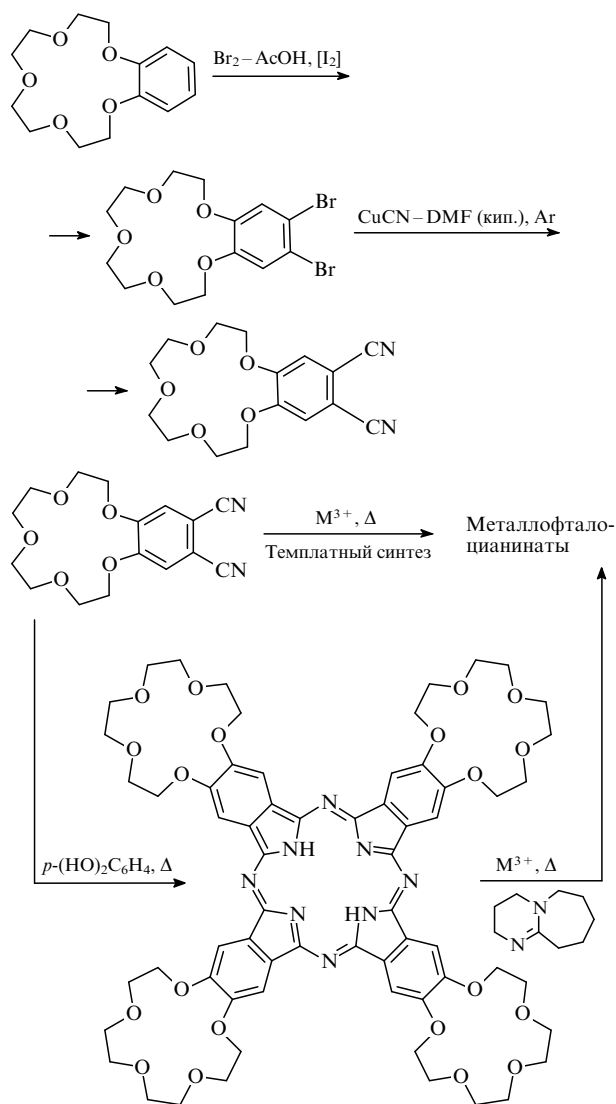
Практическому использованию металлофталоцианинов мешает их плохая растворимость в органических растворителях и воде, что затрудняет получение химически чистых веществ и пленок высокого качества на их основе. С целью улучшения растворимости фталоцианинов были синтезированы многочисленные замещенные производные. Так, введение в бензольные кольца молекулы фталоцианина объемных заместителей, например *трет*-бутильных, нафтильных или краун-эфирных, повышает растворимость фталоцианинов в органических растворителях,^{41,42} а сульфатирование бензольных колец улучшает растворимость фталоцианинов в воде.

Введение краун-эфирного фрагмента в молекулу фталоцианина в качестве заместителя бензольного кольца изоиндольного фрагмента не только увеличивает растворимость,

но и приводит к образованию гетерометаллических комплексов при взаимодействии фталоцианинов с солями щелочных и щелочноземельных металлов. В работах^{20–24, 43–46} описан синтез таких комплексов. Для синтеза тетракраунзамещенных фталоцианинов был использован бензо-15-краун-5, из которого получали дицианобензо-15-краун-5. Последнее соединение является исходным реагентом в нитрильном темплатном методе синтеза тетракраунзамещенного фталоцианина (CR-Pc) (схема 3).

При взаимодействии дицианобензо-15-краун-5 с солями двухвалентных металлов образуются внутрикомплексные соединения состава $M(\text{CR-Pc})$ ($M = \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Zn(II)}, \text{Cu(II)}$ и др.). В случае трехвалентных металлов ($M = \text{Al}$) образуются комплексы металлов с экстралигандами, занимающими аксиальное положение. В отличие от краунзамещенных порфиринов, при синтезе которых образуются моно-, ди-, три- и тетракраунзамещенные производные, в случае фталоцианинов продуктами синтеза всегда являются тетракраунзамещенные комплексы. На основании данных различных физико-химических методов постулируется симметричное строение образующихся соединений. Прямых доказательств этого до недавнего времени не было из-за отсутствия рентгеноструктурных данных, но при сопоставлении активности тех или иных колебаний тетракраунзамещенного фталоцианината меди в конформационно-чувствительной области ИК- и КР-спектров (600–1600 нм) (рис. 4) можно видеть, что эти спектры не совпадают ни по

Схема 3



частоте, ни по относительной интенсивности полос во всем диапазоне. Это указывает на то, что для ИК- и КР-спектров данного соединения действует правило альтернативного запрета: частоты, активные в ИК-спектрах, не активны в КР-спектрах и наоборот. Хорошо известно, что такие закономерности характерны для высокосимметричных соединений.⁶ Таким образом, на основании колебательных спектров было принято симметричное строение данного комплексного соединения.

Попытка получить комплекс алюминия с тетракраун-фталочианином с помощью нитрильного метода темплатного синтеза не удалась.⁴⁷ При взаимодействии хлорида алюминия с дицианобензо-15-краун-5 (ДЦБ15К5) в хинолине (нитрильный метод) при 170°C наблюдался распад ДЦБ15К5, и комплекс практически не образовывался. При синтезе из $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и ДЦБ15К5 в расплаве соответствующий комплекс $\text{Al}(\text{CR-Pc})(\text{SO}_4\text{H})$ (8) образуется с очень низким выходом из-за гидролиза цианогрупп. Для предотвращения этого нежелательного процесса реакцию между $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и ДЦБ15К5 стали проводить в мочевины, как при «мочевинном» методе темплатного синтеза, который используют для получения фталонитрилов из фталимида, фталевой кислоты или ее производных и мочевины. Мочевина, разлагаясь при 130°C в присутствии катализатора (молибдата аммония) с выделением аммиака, служит аминирующим агентом для

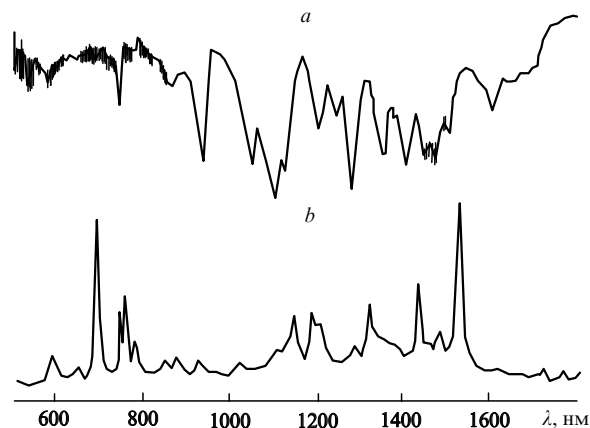
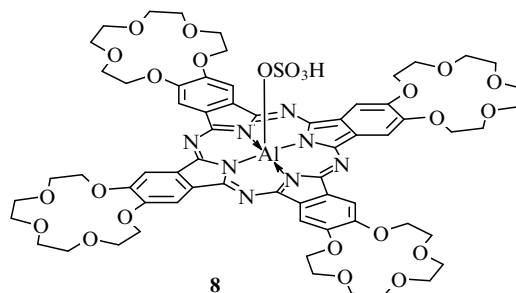


Рис. 4. ИК- (а) и КР-спектры (b) тетра(15-краун-5)фталочианината меди.

перевода производного фталевой кислоты во фталонитрил непосредственно в процессе синтеза.

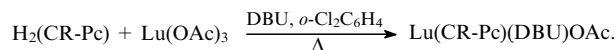


Оказалось, что комплекс $\text{Al}(\text{CR-Pc})(\text{SO}_4\text{H})$ растворяется не только в органических растворителях (хлороформе, ацетоне, пиридине, этаноле, диметилсульфоксиде, диметилформамиде), но и в воде. Водный раствор этого комплекса устойчив в нейтральных и слабых кислых средах. При $\text{pH} > 7$ комплекс 8 гидролизует с образованием $\text{Al}(\text{CR-Pc})\text{OH}$.

Синтез комплекса цинка с краунзамещенным фталочианином с использованием нитрильного темплатного метода также затруднен из-за необходимости длительного нагревания реагентов и относительной неустойчивости комплексов цинка с фталочианинами.⁴⁸ Поэтому для получения краунзамещенного монофталочианината цинка $\text{Zn}(\text{CR-Pc})$ использовали прямой метод — взаимодействие ацетата цинка с $\text{H}_2(\text{CR-Pc})$.⁴⁹ Реакцию проводили либо в присутствии избытка гидроксида лития в системе хлороформ–этиловый спирт, либо в присутствии стехиометрического количества BuLi в диметилсульфоксиде. В последнем случае выход комплекса $\text{Zn}(\text{CR-Pc})$ достигал 95%.

Определенные трудности наблюдаются и при темплатном синтезе краунзамещенных монофталочианинатов РЗЭ. Из-за больших радиусов ионов лантанидов монофталочианинаты РЗЭ значительно труднее получить, чем сэндвичевые бифталочианинаты.^{50–54} Анализ известных методов синтеза краунзамещенных монофталочианинатов РЗЭ показал,⁵⁵ что наиболее подходящим исходным соединением для получения этих комплексов является протонированный лиганд $\text{H}_2(\text{CR-Pc})$. Однако взаимодействие ацетатов РЗЭ с $\text{H}_2(\text{CR-Pc})$ идет только в присутствии сильного основания. В качестве таких сильных оснований были использованы 1,10-фенантролин (Phen) и 1,8-диазбицикло[5.4.0]ундец-7-ен (ДБУ).⁵⁵ При кипячении ацетата лютеция и $\text{H}_2(\text{CR-Pc})$ в

дихлорбензоле в присутствии избытка ДБУ образуется краунзамещенный монофталоцианинат лютеция.



Аналогичным образом идет реакция и в присутствии 1,10-фенантролина. В образовавшемся соединении состава $\text{Lu}(\text{CR-Pc})(\text{Phen})_2\text{X}$ фенантролин является не только основанием, но и хелатообразующим лигандом по отношению к ионам лютеция. Оба комплекса лютеция обладают достаточно высокой растворимостью как в органических растворителях различной полярности (хлороформ, хлористый метилен, диметилсульфоксид, ацетон), так и в воде (концентрация насыщенного водного раствора комплекса с ДБУ составляет $1.7 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$).

Данные о синтезе краунзамещенных фталоцианинатов платиновых металлов в литературе до недавнего времени отсутствовали. Между тем комплексные соединения платиновых металлов с такими лигандами представляют значительный интерес из-за разнообразия координационных возможностей как лигандов, так и центральных атомов металлов. В работе⁵⁶ описан синтез одного из комплексных соединений рутения(II) с тетра(15-краун-5)фталоцианином.

Основным методом получения комплекса рутения с незамещенным фталоцианином является темплатный синтез на основе фталодинитрила (или цианобензамида) и трихлорида рутения.^{57–60} Образующийся монофталоцианинат рутения(II) «PcRu» может вступать в реакции с различными лигандами с образованием комплексов состава PcRuL_2 ($\text{L} = \text{Py}$, DMF, DMSO и др.).^{60,61} Таким путем были получены также тетраалкилзамещенные фталоцианинаты рутения (выход составил 95%).⁶²

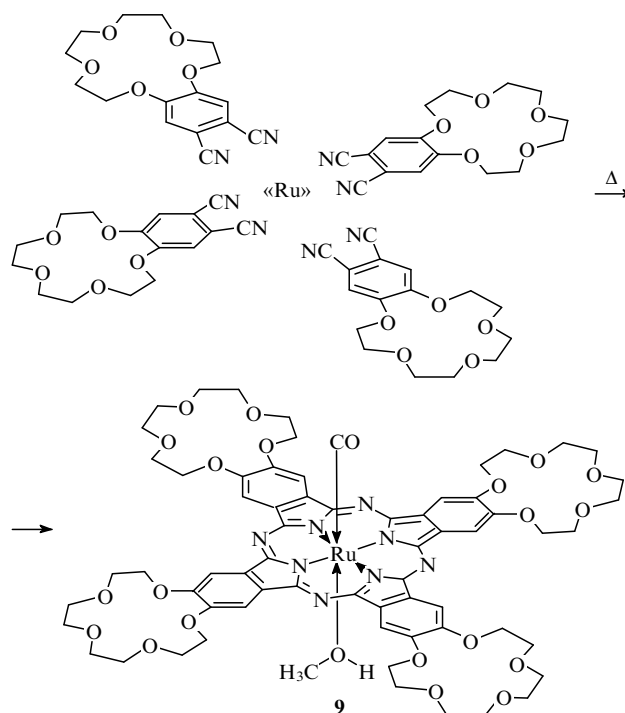
В литературе отсутствуют однозначные данные о строении комплекса «PcRu», получаемого в темплатном синтезе. В работах Эрколани с сотр.^{60,63} методами LAXS и EXAFS было показано, что комплекс «PcRu» является димером со связью Ru–Ru, равной 2.40 Å. Молекулярную формулу этого комплекса можно записать в виде $[(\text{PcRu})_2]_6$. Расстояние Ru...Ru между димерами намного больше (4.30–4.40 Å), чем в димере. В кристаллических структурах $[(\text{Ru}(\text{Py})\text{Pc})_2(\mu\text{-C})]$ ⁶⁴ и $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ru}(\text{CN})(\text{Py})\text{Pc}]$ ⁶⁵ атомы рутения выходят из плоскости макроцикла на ~0.05 Å. Расстояние между соседними пиррольными плоскостями $(\text{Np})_4$ [§] составляет 3.65 Å.^{64,65}

Темплатный метод был использован и для синтеза тетра(15-краун-5)фталоцианината рутения (схема 4).⁵⁶ Интересно, что независимо от выбора исходного соединения рутения ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$) образуется один и тот же комплекс $\text{Ru}(\text{CR-Pc})(\text{CO})\text{CH}_3\text{OH}$ (9) с аксиальной карбонильной группой. Если в случае $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ естественно было ожидать образование комплекса $\text{Ru}(\text{CR-Pc})(\text{CO})\text{CH}_3\text{OH}$, то в случае RuCl_3 получение комплекса такого же состава оказалось неожиданным. Однако учитывая тот факт, что при темплатном синтезе в атмосфере CO незамещенных фталоцианиновых комплексов рутения с использованием в качестве исходного реагента хлорида рутения наблюдалось присоединение CO к атому Ru,⁶⁶ образование комплекса такого состава нельзя назвать неожиданным.

ИК-Спектры двух комплексов $\text{Ru}(\text{CR-Pc})(\text{CO})\text{CH}_3\text{OH}$, полученных исходя из RuCl_3 (α-форма) и $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (β-форма), отличаются в области 1000–1300 см $^{-1}$, где обычно наблюдаются характерные полосы ν(COC) краун-эфирных групп. Этот факт указывает на то, что в структурах α- и β-форм $\text{Ru}(\text{CR-Pc})(\text{CO})\text{CH}_3\text{OH}$ краун-эфирные заместители имеют разные конформации.⁵⁶

§(Np)₄ — плоскость, проходящая через четыре атома азота пиррольных колец.

Схема 4



«Ru» = $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$.

Из сказанного выше следует, что катионы Co, Ni, Zn, Cu в степени окисления 2+ образуют с краунзамещенными фталоцианинами внутрикомплексные монофталоцианинаты, а катионы РЗЭ и алюминия в степени окисления 3+ и рутения в степени окисления 2+ — монофталоцианинаты с различными аксиальными лигандами.

IV. Супрамолекулярная агрегация краунзамещенных монофталоцианинатов металлов

Краунзамещенные монофталоцианинаты металлов могут образовывать различные супрамолекулярные полимерные ансамбли за счет нековалентных взаимодействий. Устойчивость таких ансамблей в растворе обусловлена мультиплетностью и динамичностью слабых взаимодействий типа π–π-стэкинга.^{67,68} Эти взаимодействия контролируют упаковку молекул в кристалле и, следовательно, такие свойства материалов, как электронный транспорт. Модифицирование фталоцианинов краун-эфирными заместителями создает предпосылки для получения колоночных структур симметрии C₄, обладающих высокой электропроводностью.

Краунзамещенные фталоцианины и их металлокомплексы образуют жесткие устойчивые коаксиальные димеры в присутствии ионов щелочных и щелочноземельных металлов, для которых краун-эфирные фрагменты являются хелатирующими лигандами. Главным условием образования димеров является больший диаметр катиона по сравнению с диаметром полости краун-эфирного лиганда. В работах^{20–23,43–46} на примере комплексов двухвалентных переходных металлов (Cu, Ni, Co, Zn) были изучены процессы формирования гетероядерных супрамолекулярных димеров в присутствии галогенидов или ацетата калия (KX). Установлено образование жестких коаксиальных димеров состава $2\text{M}(\text{CR-Pc}) \cdot 4\text{K}^+$ ($\text{M} = \text{Cu, Ni, Co, Zn}$). Показано, что на процесс агрегации заметное влияние оказывает природа растворителя и тип аниона.

В качестве инструмента для изучения процессов формирования димеров были выбраны электронные спектры поглощения, которые весьма чувствительны к любым изменениям, происходящим с комплексами в процессах агрегации. При этом они весьма информативны и наглядно демонстрируют характерные изменения строения супрамолекулярных агрегатов в зависимости от различных факторов.^{20, 21}

В отличие от агрегации краунзамещенных фталоцианинов, которая происходит при повышении их концентрации в растворе и не приводит к изменениям в спектрах поглощения, димеризация, вызываемая катионами щелочных металлов, характеризуется отчетливыми спектральными проявлениями. В частности, было показано, что коротковолновый сдвиг основных полос поглощения (Q-полосы и полосы Core) свидетельствует об образовании в системе жестких коаксиальных димеров, так называемых H-димеров. Величина смещения максимума Q-полосы зависит от расстояния между взаимодействующими переходными диполями, возникающими в результате электронного переноса во фталоцианиновых лигандах.

Для электронных спектров поглощения растворов монофталоцианинов характерно наличие Q-полосы в области 670 нм с полушириной 500 см⁻¹ и колебательным спутником при 610 нм, а также полосы Core при ~350 нм с плечом в коротковолновой области. Поглощение в области ~420 нм, соответствующее $n \rightarrow \pi^*$ -переходу и обусловленное наличием краун-эфирных заместителей, представлено широкой малоинтенсивной симметричной полосой.

При взаимодействии катионов щелочных металлов с краунзамещенными фталоцианинатами металлов наряду с указанными смещениями основных полос происходит уширение и снижение интенсивности Q-полос. Например, для комплексов (15-C-5)₄PcCu и (18-C-6)₄PcCu снижение интенсивности Q-полосы зависит от концентрации соли щелочного металла: соответствующая зависимость является линейной и выходит на плато при стехиометрии 2:1 (четыре катиона на два лиганда). При этом постулируется образование сэндвичевых димеров **10** (рис. 5).

Если диаметр катиона щелочного металла (d_{M^+}) превышает размер полости краун-эфирного заместителя (d_{CR}), то образуются высокосимметричные «сэндвичевые» комплексы состава 4MX·2M(CR-Pc), а при $d_{M^+} < d_{CR}$ — монофталоцианиновые комплексы состава 4MX·M(CR-Pc).

При изучении процессов комплексообразования Co(CR-Pc) с роданидами калия и натрия (схема 5) ($d_{K^+} = 2.66 \text{ \AA}$; $d_{Na^+} = 1.94 \text{ \AA}$; $d_{CR} = 1.7-2.2 \text{ \AA}$) методом молярных отношений обнаружено,⁶⁹ что по мере увеличения соотношения $[M^+]:[Co(CR-Pc)]$ в электронных спектрах поглощения растворов происходят изменения, типичные для процессов агрегации фталоцианинов, а именно, значительное уменьшение интенсивности Q-полос вплоть до $[M^+]:[Co(CR-Pc)] = 2$ (почти в 2 раза для KNCS и в три раза для NaNCS); одновременное уширение Q-полос, характерное для образования ассоциатов; появление новой полосы поглощения в области 626 нм для M = K и 737 нм для M = Na (рис. 6). Дальнейшее увеличение соотношения металл:лиганд приводит к образованию осадков.

Взаимодействие роданида натрия с Co(CR-Pc) происходит в две стадии.⁶⁹ Первоначально при увеличении отношения $[Na^+]:[Co(CR-Pc)]$ от 0 до 2 наблюдается снижение интенсивности поглощения при 668 нм и увеличение интенсивности поглощения при 629 нм. Затем в интервале отношений $[Na^+]:[Co(CR-Pc)]$ от 2 до 4 интенсивность поглощения при 629 нм уменьшается и одновременно увеличивается интенсивность поглощения в области 700 нм, что свидетельствует об образовании комплекса состава 4NaNCS·Co(CR-Pc) (**11**) (см. рис. 6). При отношении металл:лиганд, равном 4, комплекс осаждается в твердую фазу. Комплекс

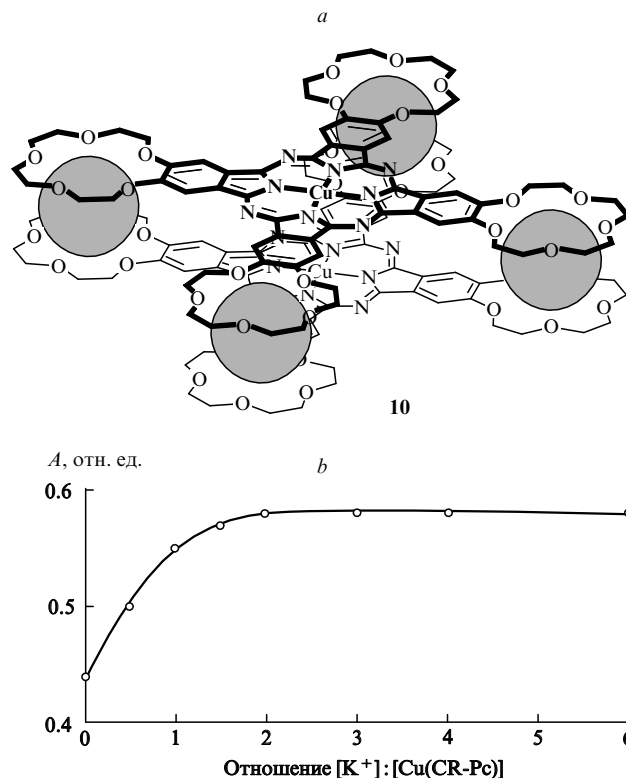


Рис. 5. Строение сэндвичевого супрамолекулярного димера $K_4[Cu(CR-Pc)]_2$ (**10**) (a) и кривая спектрофотометрического титрования комплекса Cu(CR-Pc) роданидом калия (b).

состава 4NaNCS·Co(CR-Pc) характеризуется $\lambda_{\max} = 737 \text{ нм}$ и $\varepsilon = 2.90 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а комплекс состава 4KNCS·2Co(CR-Pc) (**12**) (состав этого комплекса установлен методом молярных отношений) — $\lambda_{\max} = 626 \text{ нм}$ и $\varepsilon = 4.28 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Разница между $\lambda_{\max}$ в 111 нм вполне достаточна для определения с помощью комплекса Co(CR-Pc) одновременно присутствующих в растворе ионов натрия и калия (рис. 6–8). Другие известные краунфталоцианинаты не обладают такой характерной натрий-калиевой селективностью.

Для практического использования краунфталоцианинатов во многих случаях важнейшее значение имеет форма, в которой они находятся в растворах. Так, для успешного применения краунфталоцианинатов в качестве фотосенсибилизаторов в фотодинамической терапии рака предпочтительно, чтобы эти соединения находились в растворе в виде

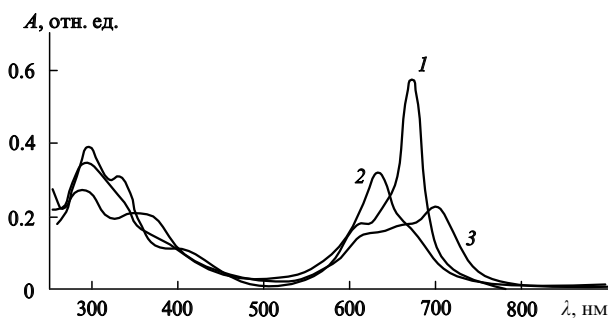


Рис. 6. Электронные спектры поглощения Co(CR-Pc) (кривая 1) и его комплексов с ионами калия (кривая 2) и натрия (кривая 3) в смеси хлороформ–этанол (80:20 по объему).

Схема 5

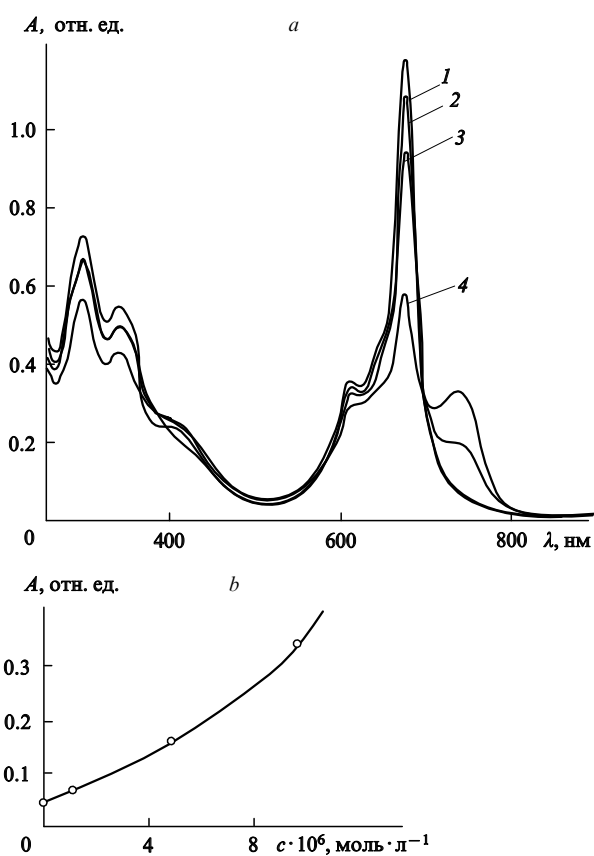
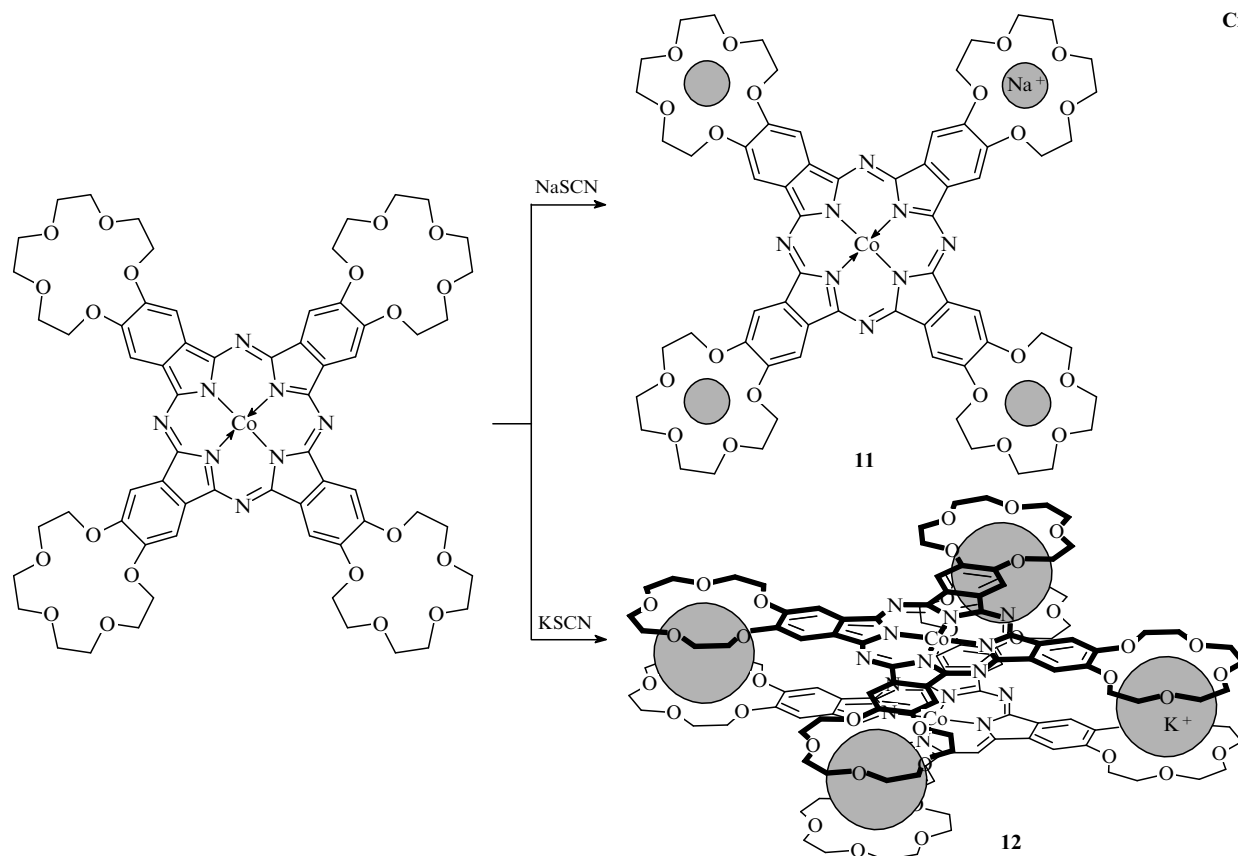


Рис. 7. Спектры поглощения растворов комплекса $n\text{NaNCS} \cdot \text{Co}(\text{CR-Pc})$ ($n = 0-4$) (a) и градуировочный график (b). Концентрация катионов Na^+ , моль $\cdot$ л $^{-1}$: 1 — 0; 2 — $1 \cdot 10^{-6}$; 3 — $5 \cdot 10^{-6}$; 4 — $1 \cdot 10^{-5}$ ($\lambda_{\text{max}} = 737$ нм).⁷²

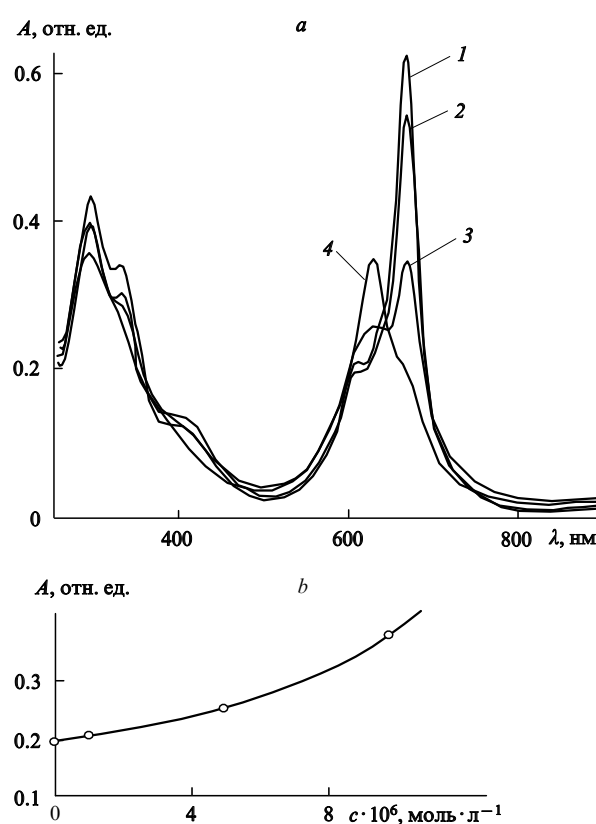


Рис. 8. Спектры поглощения растворов комплекса $n\text{KNCS} \cdot \text{Co}(\text{CR-Pc})$ ($n = 0-2$) (a) и градуировочный график (b). Концентрация катионов K^+ , моль $\cdot$ л $^{-1}$: 1 — 0; 2 — $1 \cdot 10^{-6}$; 3 — $5 \cdot 10^{-6}$; 4 — $1 \cdot 10^{-5}$ ($\lambda_{\text{max}} = 626$ нм).⁷²

мономеров. Для синтеза жидких кристаллов, напротив, необходимо, чтобы в растворах краунфталоцианинаты выстраивались в так называемые «стопы», что свойственно незамещенным фталоцианинатам.⁷⁰

Отмеченная натрий-калиевая селективность наблюдалась для растворов $\text{Co}(\text{CR-Pc})$ в хлороформе,⁶⁹ так как комплекс $\text{Co}(\text{CR-Pc})$ плохо растворим в воде. Для определения ионов натрия и калия в биологических системах с помощью комплекса $\text{Co}(\text{CR-Pc})$ было целесообразно охарактеризовать поведение этого комплекса в растворителях разной полярности и их смесях, чтобы выбрать оптимальную систему, в которой комплекс $\text{Co}(\text{CR-Pc})$ находился бы в мономерной форме и проявлял натрий-калиевую селективность. В работе⁷¹ было показано, что в смеси хлороформ–этанол при концентрации этанола $\leq 20\%$ (по объему) комплекс $\text{Co}(\text{CR-Pc})$ находится практически в мономерном состоянии. Это позволяет исключить влияние растворителя на процесс взаимодействия этого комплекса с ионами щелочных металлов. Смесь хлороформ–вода можно использовать при исследовании биологических жидкостей. Однако в качестве модельной системы эта смесь не подходит из-за ограниченной растворимости воды в хлороформе.

Для использования в аналитических целях эффекта разнонаправленного смещения Q-полосы в спектре поглощения $\text{Co}(\text{CR-Pc})$ при добавлении солей натрия и калия в работе⁷² была исследована кинетика образования гетероядерных комплексов этого соединения с катионами калия и натрия в смеси хлороформ–этанол–вода.

Характер зависимости оптической плотности полосы поглощения при 626 нм от времени после добавления к раствору $\text{Co}(\text{CR-Pc})$ эквивалентного количества KNCS показывает, что комплекс $\text{Co}(\text{CR-Pc})$ с калием образуется достаточно быстро (равновесие устанавливается не позже, чем через 3–5 мин). Аналогичная зависимость оптической плотности полосы поглощения при 737 нм от времени в случае NaNCS показывает, что образование комплекса с натрием происходит намного медленнее, чем с калием, и заканчивается лишь через 20–30 мин. Следовательно, комплексы $\text{Co}(\text{CR-Pc})$ с K^+ и Na^+ образуются с разной скоростью, что, по-видимому, связано с различиями в строении этих комплексов: «сэндвичевый» комплекс **12** с K^+ образуется из исходных веществ практически сразу, а плоскостной натриевый комплекс **11** — через стадии формирования промежуточного комплекса со стехиометрическим составом $2\text{M} \cdot \text{L}$. Сравнительный анализ спектральных данных показал, что для обоих комплексов имеется выраженная зависимость оптической плотности от концентрации ионов металла, что делает возможным использование их для количественного определения Na^+ и K^+ при их совместном присутствии (рис. 7, 8).⁷²

Следует отметить, что комплекс $\text{Co}(\text{CR-Pc})$ проявляет натрий-калиевую селективность только при определении роданидов натрия и калия, при наличии в растворе других анионов (Cl^- , Br^- , I^- , AcO^-) вместо NCS^- такая селективность не наблюдается. По-видимому, амбидентные тиоцианат-ионы играют определяющую роль в процессах комплексообразования $\text{Co}(\text{CR-Pc})$ с катионами K^+ и Na^+ . Если бы ионы натрия входили в центр полости краун-эфира как обычно, образуя мономерные комплексы, изменения в электронных спектрах не наблюдались бы. Возможно, что роданид-ионы способствуют перестройке супрамолекулярных агрегатов на основе гетероядерных (Co, Na) -мономерных комплексов за счет образования связей $\text{Co} - \text{SCN}$.

Несколько по-иному происходит взаимодействие катионов щелочных металлов с краунфталоцианинатами трехвалентных металлов с аксиальными лигандами. Так, комплекс $\text{Al}(\text{CR-Pc})(\text{SO}_4\text{H})$ в хлороформе взаимодействует с ионами K^+ , что подтверждается уменьшением интенсивности Q-полосы, однако димер при этом не образуется, о чем

свидетельствует отсутствие полосы поглощения, отвечающей димеру.⁴⁷ Следовательно, в отличие от внутрикомплексных соединений двухвалентных металлов $\text{M}(\text{CR-Pc})$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Zn}$ и др.) комплекс $\text{Al}(\text{CR-Pc})(\text{SO}_4\text{H})$ «сэндвичевых» молекул не образует. Вероятно, этому препятствует присутствие координированного экстралиганда SO_4H^- . Димеризацию комплекса **8** не вызывают даже такие полярные растворители, как MeOH и EtOH . Напротив, электронные спектры поглощения свидетельствуют о том, что в хлороформе степень агрегации молекул комплекса алюминия выше, чем в смеси $\text{CHCl}_3 - \text{EtOH}$. Тем не менее природа растворителя оказывает влияние на спектры поглощения комплекса **8** (рис. 9).

На процесс агрегации молекул $\text{Al}(\text{CR-Pc})(\text{SO}_4\text{H})$ заметное влияние оказывает тип аниона, о чем наглядно свидетельствуют соответствующие электронные спектры поглощения (рис. 10).

Из рис. 10 видно, что взаимодействие $\text{Al}(\text{CR-Pc})(\text{SO}_4\text{H})$ с хлоридом натрия не приводит к изменению Q-полосы при ~ 691 нм, хотя и появляются малоинтенсивные полосы при ~ 657 нм, характерные для димеров. Взаимодействие комплекса **8** с бромидом и иодидом натрия приводит к исчезновению полосы при ~ 691 нм и появлению менее интенсивных полос около ~ 652 и ~ 648 нм соответственно, что характерно для агрегированных форм. Однако наиболее существенные изменения спектра наблюдаются при взаимодействии $\text{Al}(\text{CR-Pc})(\text{SO}_4\text{H})$ с фторидом натрия: появляется интенсивная узкая полоса при ~ 639 нм, сравнимая по интенсивности с полосой при ~ 691 нм. Можно предположить, что в этом случае происходит образование упорядоченных супрамолекулярных ансамблей с участием фторидных мостиков.

При растворении $\text{Al}(\text{CR-Pc})(\text{SO}_4\text{H})$ в воде наблюдается супрамолекулярная агрегация, на что указывают заметные изменения в электронных спектрах поглощения (см. рис. 9) и люминесценции (рис. 11). Снижение интенсивности полосы люминесценции комплекса **8** в воде уменьшает перспективность его использования для фотодинамической терапии рака, несмотря на хорошую растворимость в воде и обычно высокий квантовый выход люминесценции фталоцианинатов алюминия.

Для проявления краунфталоцианинатами фотодинамической активности необходимо, чтобы они существовали в

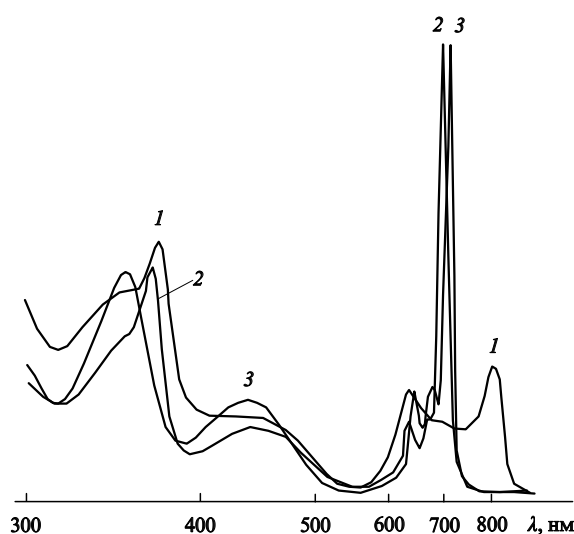


Рис. 9. Электронный спектр поглощения $\text{Al}(\text{CR-Pc})(\text{SO}_4\text{H})$ в различных растворителях.

1 — вода, 2 — диметилсульфоксид, 3 — хлороформ.

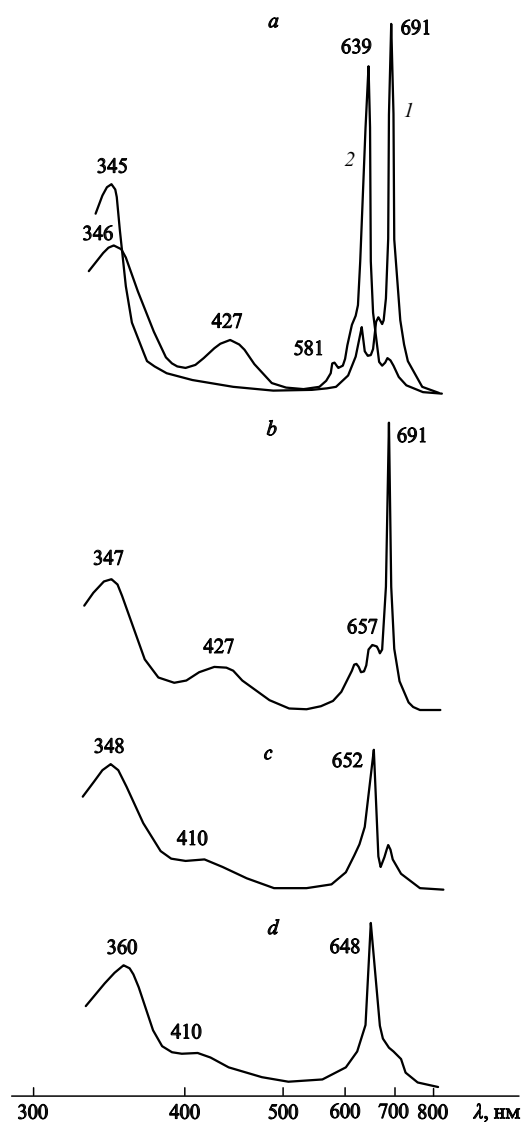


Рис. 10. Электронные спектры поглощения комплексов $\text{Al}(\text{CR-Pc})\cdot(\text{SO}_4\text{H})$ с NaX , где $\text{X} = \text{F}$ (a), Cl (b), Br (c), I (d), в CHCl_3 . Концентрация комплекса $\text{Al}(\text{CR-Pc})(\text{SO}_4\text{H})$ в хлороформе равна $2.5 \cdot 10^{-6}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$. 1 — $\text{Al}(\text{CR-Pc})(\text{SO}_4\text{H})$, 2 — $\text{Al}(\text{CR-Pc})(\text{SO}_4\text{H}) \cdot 4 \text{Na}^+$.

водных растворах в виде мономеров.⁷³ Однако большинство краунзамещенных фталоцианинов образует в воде агрегаты за счет дисперсионных взаимодействий между ароматическими системами.⁷⁴ В том случае, когда заряд центрального иона металла равен трем, необходим зарядокомпенсирующий лиганд, который будет частично разделять макроциклы и таким образом способствовать существованию краунфталоцианинов в воде в виде мономеров.

В работе⁷⁵ показано, что в зависимости от взаимного расположения макроциклических π -ароматических систем в агрегатах в электронных спектрах наблюдается либо коротковолновый, либо длинноволновый сдвиг полосы поглощения в видимой области относительно ее положения в спектре мономера. Агрегаты первого типа содержат, как правило, небольшое число молекул, между которыми происходит сильное π -взаимодействие. К ним, в частности, относятся коаксиальные димеры, называемые также Н-агрегатами. В агрегатах второго типа, называемых J-агрегатами, молекулы сильно смещены друг относительно друга. Между ними

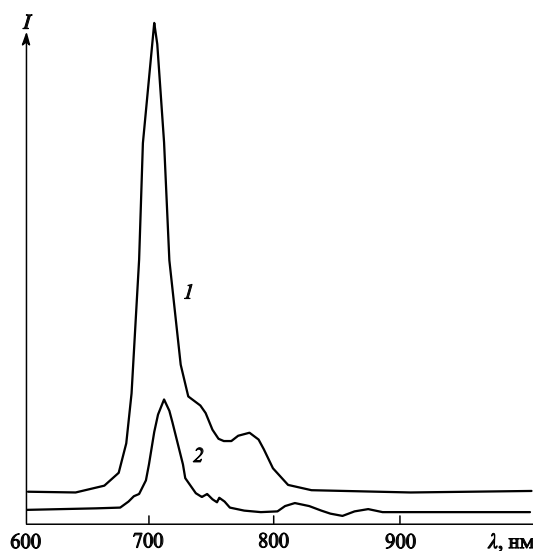


Рис. 11. Спектры люминесценции растворов $\text{Al}(\text{CR-Pc})(\text{SO}_4\text{H})$ в хлороформе ($\lambda_{\text{max}} = 696$ нм) (1) и в воде ($\lambda_{\text{max}} = 705$ нм) (2).

реализуется другой тип взаимодействия электронных π -систем, приводящий к длинноволновому смещению полосы поглощения с одновременным ее сужением.⁷⁵ Такие изменения в электронных спектрах поглощения возникают только тогда, когда 4–9 мономеров объединяются в агрегаты. В агрегатах взаимное расположение молекул отличается от их расположения в J-димерах, которые спектрально неотличимы от мономеров.⁷⁵

С целью получения фталоцианинов, не образующих агрегатов в водных растворах (в соответствии с требованиями, предъявляемыми к препаратам для фотодинамической терапии рака), было синтезировано соединение состава $\text{Lu}[(15\text{-C-5})_4\text{Pc}](\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{Phen}$,^{55,76} в котором молекулы фенантролина играют роль хелатных лигандов. По мнению авторов работы⁷⁶, такие аксиальные хелатные лиганды препятствуют агрегации. И действительно, это соединение в водном растворе (pH 5.5) находится в мономерном состоянии.

Поскольку физиологические растворы содержат соли натрия и калия, то важно знать характер поведения этого соединения в водных растворах в присутствии NaCl и KCl . Оказалось, что NaCl не вызывает агрегацию молекул комплекса $\text{Lu}(\text{CR-Pc})(\text{OAc}) \cdot 2 \text{Phen}$. При концентрации комплекса $2 \cdot 10^{-5}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ и концентрации $[\text{NaCl}] < 2.0$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ никаких существенных изменений с комплексом $\text{Lu}(\text{CR-Pc})(\text{OAc}) \cdot 2 \text{Phen}$ в интервале значений pH от 3.5 до 9.0 не происходит, и только щелочной гидролиз приводит к образованию J-агрегатов.

Взаимодействие комплекса лютеция с хлоридом калия в водных растворах сопровождается образованием Н-димеров только при значительном избытке электролита.

В работе⁷⁷ методами спектрофотометрии и ЯМР ^1H подробно изучено взаимодействие комплекса $\text{Lu}(\text{CR-Pc})(\text{OAc}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ с ацетатами натрия и калия. Показано, что ионы калия способствуют образованию димеров $2[\text{Lu}(\text{CR-Pc})(\text{OAc}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}] \cdot 4 \text{K}^+$ в смеси CHCl_3 – DMSO . Предполагается, что комплекс представляет собой коаксиальный димер типа «гость–хозяин» с заслоненной конформацией.

Особый интерес вызывает взаимодействие комплекса рутения **9**, содержащего молекулы CO и CH_3OH в качестве аксиальных лигандов, с роданидами натрия и калия. Методом электронной спектроскопии поглощения были изучены

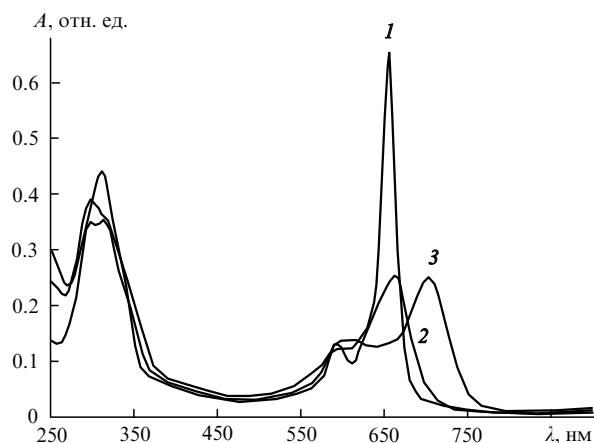


Рис. 12. Электронные спектры поглощения $(\text{CR-Pc})\text{Ru}(\text{CO})(\text{CH}_3\text{OH})$ (**9**) и его комплексов с KSCN и NaSCN в CHCl_3 . 1 — **9**, 2 — **9** + 2 KSCN , 3 — **9** + 2 NaSCN (через 8 сут).

процессы катион-индуцированной супрамолекулярной агрегации этого комплекса (рис. 12).⁷⁸ На основании изменения интенсивности Q-полосы поглощения комплекса **9** от отношения $[\text{M}^+]:[\text{9}] = n$ установлено, что при взаимодействии комплекса **9** с роданидами K^+ , Rb^+ , Cs^+ образуются супрамолекулярные агрегаты состава $n\text{9} \cdot 2n\text{MNCS}$ в виде «кирпичной кладки» (рис. 13).

При взаимодействии комплекса **9** с NaNCS процесс протекает более сложно. В отличие от ионов K^+ , Rb^+ , Cs^+ диаметр катиона Na^+ соответствует размеру полости 15-краун-5, что приводит к инкапсулированию Na^+ в краун-эфир.⁶ В начальный момент времени взаимодействие комплекса **9** с NaNCS приводит к батохромному смещению Q-полосы с 655 до 679 нм, после чего наблюдается сложная кинетика процесса: через 30 мин Q-полоса комплекса смещается до 690 нм, через 2 дня — до 698 нм, через 4 дня — до 701 нм, а через 8 дней — до 704 нм (см. рис. 12, кривая 3). Такая сложная кинетика процесса с одновременным значительным сдвигом Q-полосы поглощения комплекса могут быть вызваны образованием координационной связи между роданид-ионами, катионами натрия, находящимися в полостях краун-эфиров, и ионами рутения(II). Это возможно при замене аксиально координированной молекулы метанола на роданид-ион.

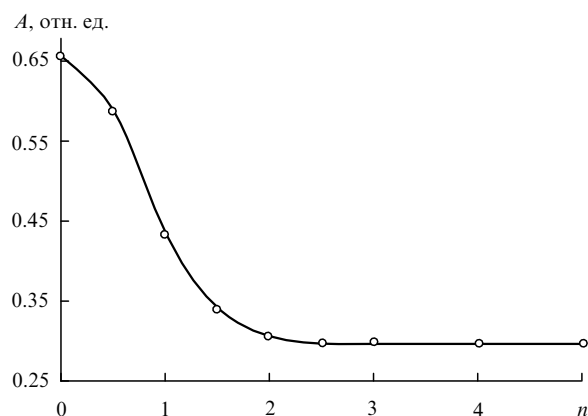


Рис. 13. Зависимость интенсивности Q-полосы поглощения в электронных спектрах поглощения комплекса **9** в CHCl_3 от n ($n = [\text{KSCN}]:[\text{9}]$). Аналогичные зависимости наблюдаются также в случае Rb^+ и Cs^+ .

Для выяснения особенностей строения супрамолекулярных агрегатов, образующихся при взаимодействии комплекса рутения с роданидом натрия, необходимо использовать данные колебательных спектров, так как хорошо известно, что колебательные частоты существенно изменяются в зависимости от способа координации NCS-групп.⁷⁹ Группа NCS^- может координироваться с металлом через атом азота или серы, а также с образованием мостика. При этом тип координации зависит от природы металла. Для определения типа связи NCS-группы в комплексах с металлами используются эмпирические критерии.⁸⁰ Так, частоты валентных колебаний $\nu(\text{CN})$ в N-связанных комплексах находятся около 2070 см^{-1} и обычно лежат ниже, чем в S-связанных комплексах (около 2100 см^{-1}). В мостиковых комплексах $\text{M}-\text{NCS}-\text{M}'$ частоты колебаний $\nu(\text{CN})$ лежат выше 2100 см^{-1} . Для роданидных комплексов щелочных металлов с краун-эфирами значения частот $\nu(\text{CN})$ обычно несколько ниже, чем для роданидных комплексов переходных металлов.^{10, 11, 79} На рис. 14, 15 приведены ИК-спектры комплексов рутения до и после взаимодействия с роданидами калия и натрия соответственно.

В ИК-спектрах краунфталоцианинатов рутения обнаруживаются все полосы, характерные для комплексов металлов с краунфталоцианинами. При этом полосы наибольшей интенсивности находятся в области $900-1300\text{ см}^{-1}$, где проявляются сложные валентно-деформационные колебания фрагментов CO , CC , HCH краун-эфира. Именно в этой области проявляются конформационные изменения, происходящие при комплексообразовании краун-эфиров с щелочными металлами.⁶

Проведенный анализ ИК-спектров фталоцианината рутения **9** и его комплексов с KNCS и NaNCS позволяет сделать определенные выводы относительно влияния комплексообразования щелочных металлов с краунзамещенным фталоцианином рутения(II) на конформационное состояние краун-эфирного заместителя. ИК-Спектры комплексов щелочных металлов с $\text{Ru}(\text{CR-Pc})(\text{CO})(\text{CH}_3\text{OH})$ в конформа-

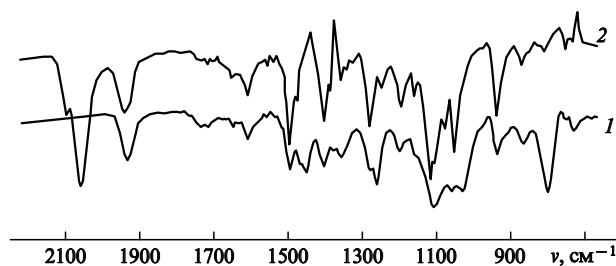


Рис. 14. ИК-Спектры соединения $\text{Ru}(\text{CR-Pc})(\text{CO})(\text{CH}_3\text{OH})$ (1) и его комплекса с KNCS (2).

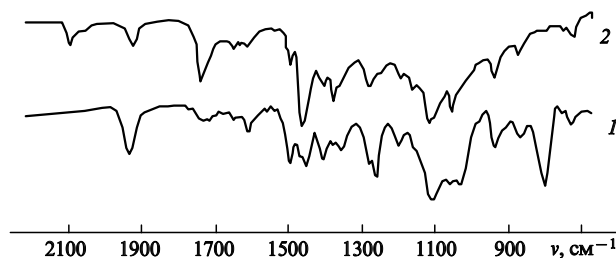


Рис. 15. ИК-Спектры соединения $\text{Ru}(\text{CR-Pc})(\text{CO})(\text{CH}_3\text{OH})$ (1) и его комплекса с NaNCS (2).

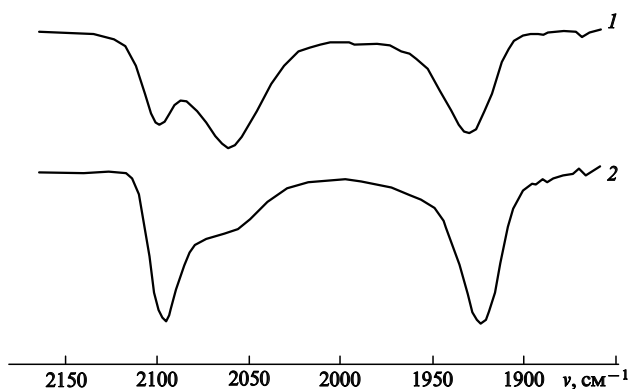


Рис. 16. ИК-Спектры комплекса $\text{Ru}(\text{CR-Pc})(\text{CO})(\text{CH}_3\text{OH})$ с NaNCS в области $1900\text{--}2150\text{ см}^{-1}$ через 30 мин (1) и 8 дн. (2).

ционно-чувствительной области ($900\text{--}1400\text{ см}^{-1}$) существенно отличаются от ИК-спектра исходного комплекса, что свидетельствует о конформационных перестройках краун-эфиров.

Анализ изменений ИК-спектров в области $2000\text{--}2150\text{ см}^{-1}$ указывает также на значительное влияние природы аниона субстрата на архитектуру образующихся супрамолекулярных ансамблей. В ИК-спектре комплекса $\text{Ru}(\text{CR-Pc})(\text{CO})(\text{CH}_3\text{OH})$ с роданидом калия наблюдается полоса валентных колебаний $\nu(\text{CN})$ при 2060 см^{-1} (см. рис. 14), которая свидетельствует о том, что NCS^- -группа является внешнесферным лигандом,^{6, 79} т.е. она не принимает участия в построении супрамолекулярного агрегата. В ИК-спектре комплекса $\text{Ru}(\text{CR-Pc})(\text{CO})(\text{CH}_3\text{OH})$ с роданидом натрия присутствуют две полосы валентных колебаний $\nu(\text{CN})$ при 2097 см^{-1} и 2060 см^{-1} (рис. 16), что может свидетельствовать о координации натрия с атомом азота NCS^- -группы. В то же время повышение частоты колебаний $\nu(\text{CN})$ в комплексе **9** с NaNCS по сравнению с частотой колебаний $\nu(\text{CN})$ в свободном ионе NCS^- и в роданидных комплексах натрия с бензо-краун-эфирами настолько значительно, что может свидетельствовать о координации атомов серы атомом рутения с образованием мостиков.^{6, 79} По изменениям ИК-спектра комплекса **9** с NaNCS (по аналогии с электронными спектрами поглощения), происходящим в течение нескольких дней, можно судить о дальнейшей перестройке архитектуры агрегата, связанной с процессом координации NCS^- -группы с атомом рутения макрокольца, что подтверж-

дается изменением относительных интенсивностей полос при 2097 и 2060 см^{-1} . В ИК-спектре окончательно сформировавшегося супрамолекулярного агрегата полоса при 2060 см^{-1} превращается в плечо, а полоса при 2097 см^{-1} становится основной (рис. 16). Таким образом, при взаимодействии комплекса $\text{Ru}(\text{CR-Pc})(\text{CO})(\text{CH}_3\text{OH})$ с NaNCS анион NCS^- вносит определяющий вклад в построение супрамолекулярного ансамбля. На рис. 17 представлены предполагаемые структуры супрамолекулярных ансамблей, образуемых при взаимодействии комплексов рутения **9** с роданидами калия (a) и натрия (b) соответственно.

V. Сэндвичевые двух- и трехпалубные краунзамещенные фталоцианинаты металлов

Размер катионов лантанидов больше размера полости фталоцианинового лиганда, поэтому при их взаимодействии образуются главным образом сэндвичевые структуры (так называемые двух- и трехпалубные комплексы). При этом в зависимости от условий синтеза получают различные по окраске соединения — «зеленую» и «синюю» формы дифталоцианинатов РЗЭ.

До недавнего времени вопрос о строении «зеленой» и «синей» форм дифталоцианинатов оставался дискуссионным. На основании данных ЭПР для «зеленой» формы дифталоцианинатов LnPc_2 в качестве наиболее вероятной предлагалась структура радикального парамагнитного комплекса.^{51–54, 81–83} «Синей» форме часто приписывали протонированную диамагнитную структуру HLnPc_2 .^{51, 81} В работе⁸⁴ на основании данных РСА и ЭПР было высказано предположение, что в диамагнитной «синей» форме NdPc_2 центральный атом металла находится в степени окисления $4+$. Авторы работ^{52–54} считают, что в «зеленой» форме возможен внутримолекулярный перенос электрона с изменением степени окисления центрального атома металла от Ln^{3+} до Ln^{4+} , в результате которого образуется «синяя» форма.

Впервые дифталоцианинаты РЗЭ были получены сплавлением ацетатов металлов с *о*-фталодинитрилом.⁵¹ Позже было установлено,^{52–54} что данная реакция протекает в несколько стадий, которые зависят от природы центрального атома металла. При синтезе *трет*-бутилзамещенных дифталоцианинатов РЗЭ на первой стадии образуется монофталоцианин, который при дальнейшем нагревании переходит в «зеленую» форму, а затем в «синюю».

Синтез тетра(15-краун-5)замещенного дифталоцианината лютеция $\text{Lu}(\text{CR-Pc})_2$ проводили с использованием в

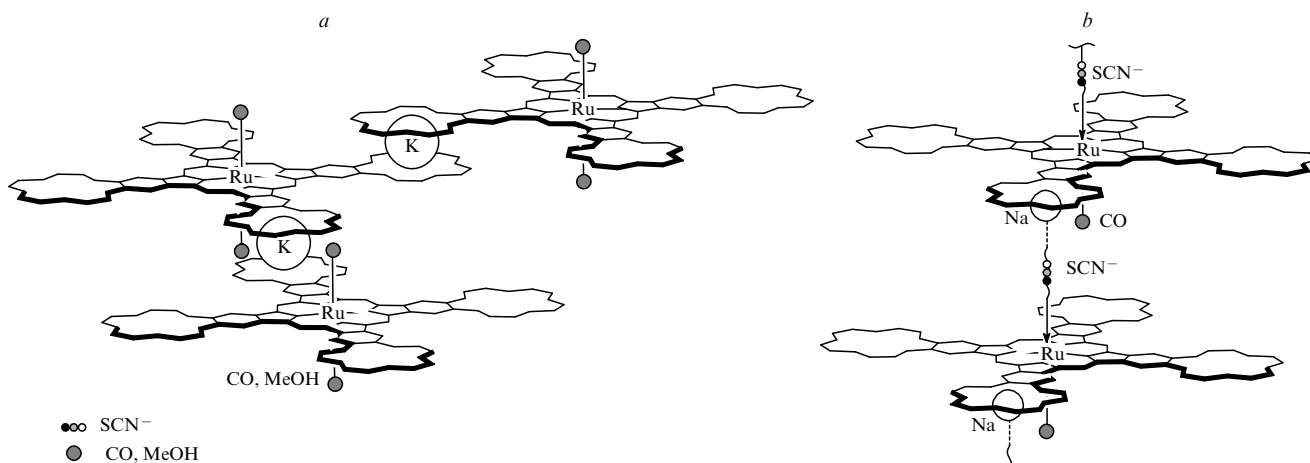


Рис. 17. Предполагаемые структуры супрамолекулярных ансамблей на основе комплекса $\text{Ru}(\text{CR-Pc})(\text{CO})(\text{CH}_3\text{OH})$ с KNCS (a) и NaNCS (b).

качестве исходного реагента дицианобензо-15-краун-5 при кипячении в гексаноле в течение 20 ч.⁸⁵ В работе⁸⁶ предложен более простой и удобный способ темплатного синтеза «зеленой» формы $\text{Lu}(\text{CR-Pc})_2$ сэндвичевого строения сплавлением ацетата лютеция и дицианобензо-15-краун-5 в вакуумированной ампуле. Изменяя температуру (200–290°C), молярные соотношения реагентов (от 1:1 до 1:8) и время реакции (от 30 мин до 5 ч), удалось найти оптимальные условия синтеза «зеленой» и «синей» форм краунзамещенных дифталоцианинатов лютеция.

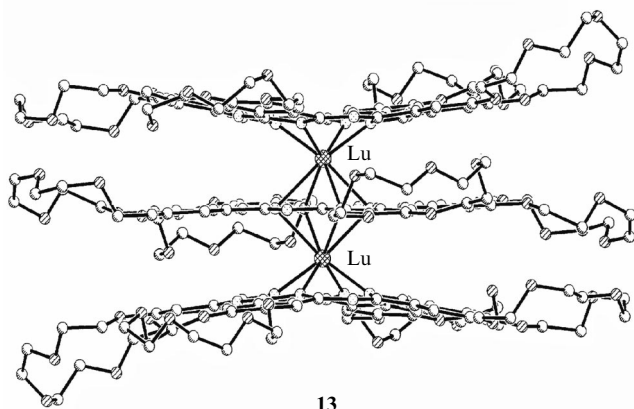
Рентгеноструктурные данные по строению краунзамещенных фталоцианинатов металлов отсутствовали из-за значительных трудностей, связанных с выращиванием монокристаллов этого класса соединений. Недавно методом РСА удалось расшифровать молекулярную кристаллическую структуру «синей» формы комплекса $\text{Lu}_2(\text{CR-Pc})_3$ (**13**).⁸⁷ Призматические темно-синие кристаллы были получены в процессе медленной кристаллизации комплекса **13** из смешанного растворителя $\text{DMSO}-\text{CHCl}_3$ (2:1). Оказалось, что данное соединение имеет трехпалубное строение (рис. 18).

Атомы лютеция в соединении **13** локализованы между плоскостями фталоцианиновых лигандов. Два внешних фталоцианиновых кольца имеют одинаковую ориентацию по отношению к внутреннему кольцу, которое развернуто относительно них на 43.7°.

Соседние макроциклы не эквивалентны по отношению к иону лютеция; расстояния от атомов лютеция до плоскостей внешних фталоцианиновых лигандов, проходящих через донорные атомы азота пиррольных колец, равны 1.218 Å, соответствующие расстояния до центрального лиганда значительно больше — 1.703 Å. Этот факт согласуется с наблюдаемым во всех известных трехпалубных молекулах с тетрапиррольными макроциклическими лигандами значительным увеличением расстояния металл–мостиковый лиганд.^{88,89} Расположение лютеция в двухпалубной молекуле LuPc_2 практически симметрично: разница в расстояниях не превышает 0.01 Å⁹⁰ при среднем значении расстояния металл–лиганд, равном 1.34 Å.

Координационный полиэдр иона лютеция представляет собой искаженную квадратную антипризму. Расстояние $\text{Lu}-\text{Lu}$ составляет 3.406 Å. В близких по строению комплексах Ce_2P_3 (см.⁸⁸) и $\text{Nd}_2\text{Pc}_2\text{P}$ (P — порфирин) расстояние $\text{Ln}-\text{Ln}$ превышает сумму соответствующих атомных радиусов лантанидов на 0.1 и 0.06 Å соответственно.⁹¹

Внутримолекулярное межплоскостное расстояние между двумя соседними лигандами составляет 2.923 Å (в LuPc_2 лиганды еще сильнее сближены (2.69 Å)⁹⁰), т.е. оно меньше, чем ван-дер-ваальсово расстояние (3.34 Å) между двумя ароматическими системами. Минимизация несвязывающих



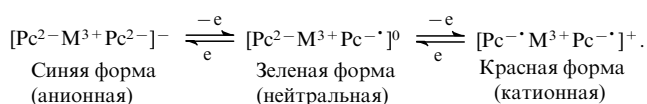
13

Рис. 18. Структура трехпалубного комплекса $\text{Lu}_2(\text{CR-Pc})_3$.

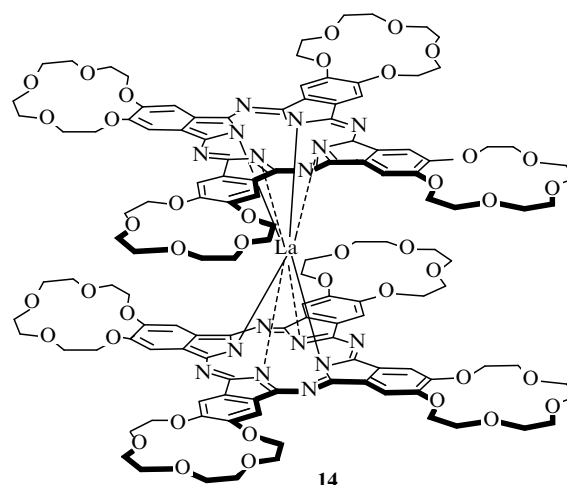
взаимодействий достигается за счет поворота центрального макролиганда относительно внешних лигандов. Атомы краун-эфирных колец в большей степени выходят из плоскости, проходящей через атомы азота пиррольных колец, чем остальные атомы фталоцианинового остова.

Соединение **13** является первым примером замещенных фталоцианиновых комплексов, для которых была установлена кристаллическая структура.

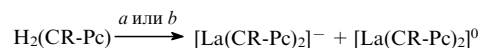
Двухпалубные фталоцианинаты РЗЭ являются нейтральными соединениями. Они представляют собой устойчивые свободные радикалы $[\text{Pc}^{2-}\text{M}^{3+}\text{Pc}^{\cdot-}]^0$. Для них характерны обратимые окислительно-восстановительные превращения:



Имеющиеся в литературе сведения о двух- и трехпалубных краунзамещенных фталоцианинатах РЗЭ относятся в основном к комплексам лютеция. Имеются также сведения⁹² о синтезе двух- и трехпалубных комплексов иттербия и гадолиния с тетра-(15-краун-5)фталоцианином. Авторам работы⁹² с помощью темплатного синтеза удалось получить $\text{Yb}(\text{CR-Pc})_2$ (но не $\text{Yb}_2(\text{CR-Pc})_3$), $\text{Gd}_2(\text{CR-Pc})_3$ и $\text{Gd}(\text{CR-Pc})_2$ (выход конечных продуктов крайне низок). Прямое взаимодействие протонированного лиганда $\text{H}_2(\text{CR-Pc})$ с ацетатами иттербия и гадолиния в присутствии сильного основания ДБУ приводит к тем же комплексам $\text{M}(\text{CR-Pc})_2$ и $\text{M}_2(\text{CR-Pc})_3$ ($\text{M} = \text{Gd}, \text{Yb}$, $\text{CR-Pc} = (15\text{-C-5})_4\text{Pc}$). Данный метод позволяет получать комплексы с достаточно высокими выходами и высокой степенью чистоты. Этим методом был синтезирован также комплекс лантана **14**.⁹³



14



a — $\text{H}_2(\text{CR-Pc}) : (\text{La}(\text{OAc})_3 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}) : \text{DBU} = 1 : 10 : 200$, кипящий o -дихлорбензол ($T_{\text{кип}} = 180^\circ\text{C}$), 3 ч;
 b — $\text{H}_2(\text{CR-Pc}) : (\text{La}(\text{OAc})_3 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}) : \text{DBU} = 1 : 1.5 : 10$, кипящий 1-хлорнафталин ($T_{\text{кип}} = 250^\circ\text{C}$), 2 ч.

Однако в этом случае продуктами реакции оказались радикально-нейтральная форма $[(\text{CR-Pc})^{2-}\text{La}^{3+}(\text{CR-Pc})^{\cdot-}]^0$ и одноэлектронно-восстановленная форма $[\text{La}^{3+}(\text{CR-Pc})_2]^-$, причем ДБУ, обычно используемый в качестве депротонирующего агента в органическом синтезе, стабилизирует восстановленную форму краунзамещенного дифталоцианината лантана.

Это первый случай, когда непосредственно во время реакции удалось получить одноэлектронно-восстановленную форму дифталоцианината. Установлено, что ней-

тральная форма комплекса $M(\text{CR-Pc})_2$ представляет собой устойчивый свободный радикал. Его стабильность в случае элементов конца ряда лантанидов может быть объяснена делокализацией неспаренного электрона на двух фталоцианиновых лигандах. В комплексе **14** делокализация электрона затруднена, так как фталоцианиновые кольца в этом соединении удалены друг от друга на существенно большее расстояние, чем, например, в стабильном комплексе $[(\text{CR-Pc})^2-\text{Lu}^{3+}(\text{CR-Pc})^{-}]^0$. Поэтому в комплексе $\text{La}(\text{CR-Pc})_2$ происходит выравнивание электронного состояния двух лигандов с образованием анионной формы $[\text{La}(\text{CR-Pc})_2]^-$.

При проведении реакции $\text{H}_2(\text{CR-Pc})$ с ацетатами Gd, Yb и Lu в кипящем *o*-дихлорбензоле образуются монофталоцианинаты Gd, Yb и Lu, а кипячение этих реагентов в хлорнафталине приводит к образованию двух- и трехпалубных комплексов. В случае лантана сэндвичевый двухпалубный комплекс образуется даже при кипячении в *o*-дихлорбензоле. Этот факт можно объяснить тем, что больший радиус La (1.061 Å) по сравнению с Gd (0.938 Å), Yb (0.858 Å) и Lu (0.848 Å) приводит к увеличению расстояния между фталоцианиновыми лигандами, что в свою очередь стабилизирует сэндвичевую структуру фталоцианината за счет ослабления $\pi-\pi$ -взаимодействий.

VI. Супрамолекулярные системы на основе двух- и трехпалубных краунзамещенных фталоцианинатов металлов

Как было показано выше, краунзамещенные монофталоцианинаты металлов при взаимодействии с катионами щелочных металлов больших размеров образуют супрамолекулярные димеры за счет связывания катионов щелочных металлов с краун-эфирными фрагментами соседних лигандов. В двух- и трехпалубных комплексах краунфталоцианиновые лиганды разъединены ионами РЗЭ, которые мешают проникновению катионов щелочных металлов между двумя соседними фталоцианиновыми фрагментами сэндвичевого

комплекса. Однако щелочные металлы могут координироваться верхним и нижним краунзамещенными фталоцианиновыми лигандами сэндвичевого димера с образованием колоночных структур (схема 6).

15-Краун-5-замещенные дифталоцианинаты РЗЭ образуют с солями щелочных металлов более устойчивые комплексы, чем сам бензо-15-краун-5.^{45, 94, 95} Авторы этих работ указывают на положительный кооперативный эффект при взаимодействии краунзамещенных дифталоцианинатов лютетия с катионами щелочных металлов. Это связано с тем, что вхождение первого катиона между двумя лигандами несколько затруднено по сравнению с вхождением второго и последующих катионов, для которых уже подготовлены условия вхождения в результате предорганизации структуры. Авторы детально изучили характер этих положительных нелинейных кооперативных процессов. Если кривые спектрофотометрического титрования монофталоцианинатов переходных металлов солями щелочных и щелочноземельных металлов имеют обычную линейную форму, то кривая титрования окта(18-краун-6)замещенного дифталоцианината лютетия солями рубидия имеет сигмоидальную форму, аналогичную той, которая наблюдается при взаимодействии гемоглобина с молекулярным кислородом. Следовательно, в этом случае наблюдается нелинейный кооперативный эффект. Такой эффект не характерен для трехпалубных комплексов и монофталоцианинатов. На основании измерения светорассеяния авторы работы⁴⁵ предположили образование супрамолекулярных олигомеров, содержащих до 260 строительных блоков комплекса $\text{Lu}(\text{CR-Pc})_2$ с KSCN. Такие супрамолекулярные агрегаты имеют вид «колонн» и «трубок», в которых возможен одномерный транспорт электронов и ионов (рис. 19). Предполагается, что такие структуры могут найти применение в ионной и молекулярной электронике, при создании функциональных материалов нового поколения.^{45, 94, 95}

Изучены процессы супрамолекулярной сборки одно-электронно-восстановленных форм окта(15-краун-5)дифта-

Схема 6

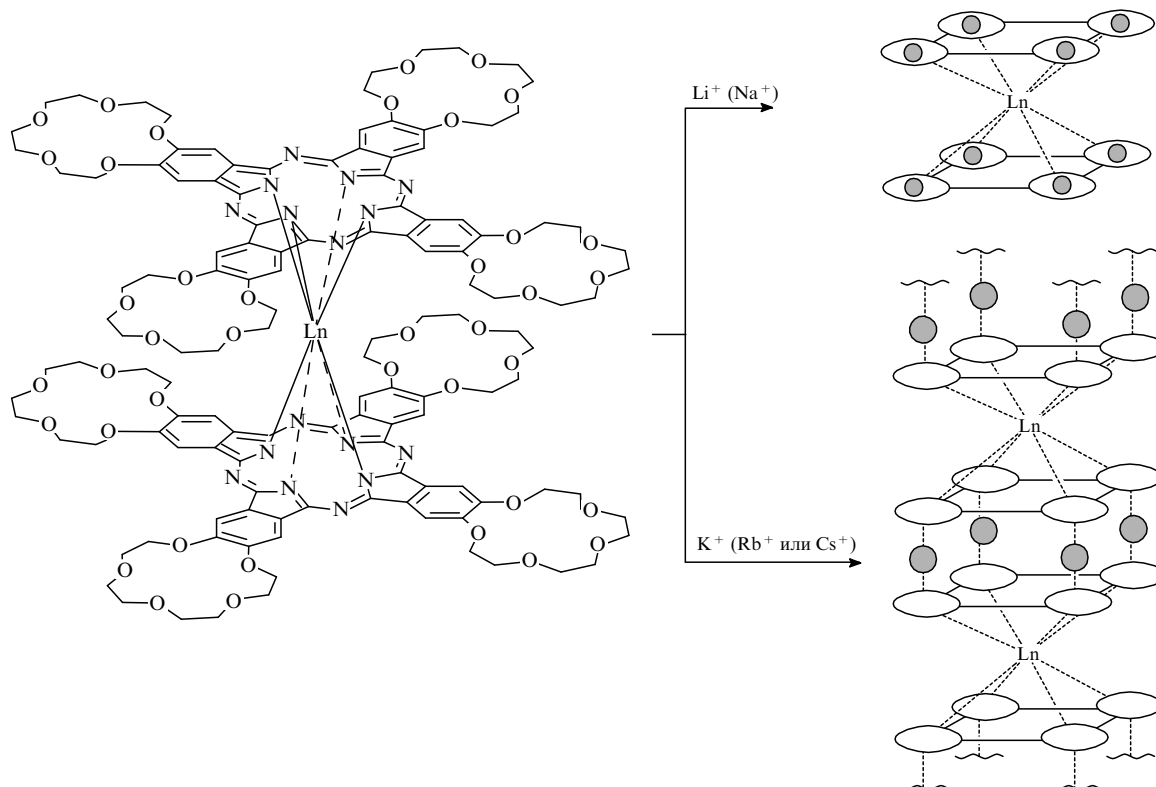




Рис. 19. Схематическое изображение упорядоченного супрамолекулярного ансамбля на основе краун-фталлоцианинов металлов.

лоцианинов ряда ПЗЭ $[\text{Ln}(\text{CR-Pc})_2]^-$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Lu}$).⁹⁶ Было обнаружено, что одноэлектронно-восстановленная форма образуется при растворении радикальной формы в ДБУ, либо при титровании раствора радикальной формы в хлороформе с помощью ДБУ. Введение в растворы $[\text{Ln}(\text{CR-Pc})_2]^-$ роданидов K^+ , Rb^+ , Cs^+ приводит к одним и тем же спектральным изменениям, заключающимся в bathochromном смещении Q_1 -полосы с одновременным уменьшением полуширины последней (рис. 20). Исчезает также расщепление полосы восстановленной формы. Анализ электронных спектров поглощения и спектрофотометрических кривых титрования комплексов $[\text{Ln}(\text{CR-Pc})_2]^-$ роданидами щелочных металлов позволил сделать вывод об образовании

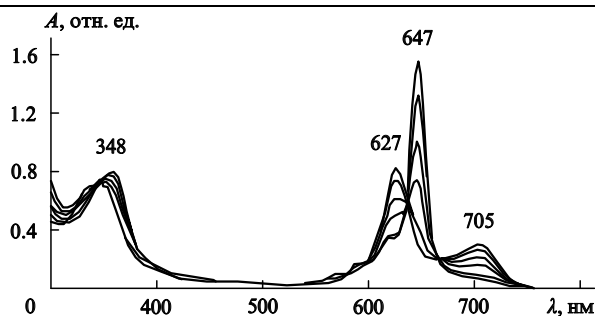


Рис. 20. Изменения электронных спектров поглощения комплекса $[\text{Lu}(\text{CR-Pc})_2]^-$ ($c = 6.0 \cdot 10^{-6}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$) с катионами калия в зависимости от концентрации $[\text{K}^+]$.

Концентрация KSCN изменяется от 0 до $4.8 \cdot 10^{-5}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$.

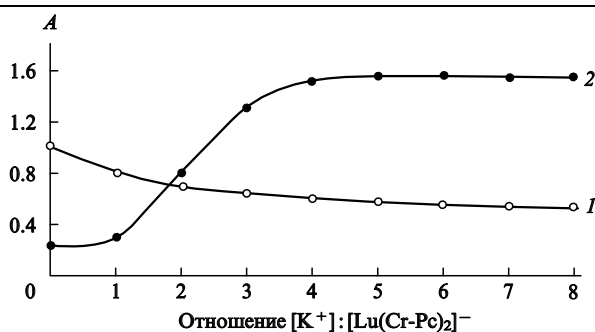


Рис. 21. Кривые спектрофотометрического титрования комплекса $[\text{Lu}(\text{CR-Pc})_2]^-$ катионами калия. Приведены оптические плотности полос при 627 (1) и 647 нм (2) в зависимости от соотношения $[\text{K}^+]:[\text{Lu}(\text{CR-Pc})_2]^-$. Сигмоидальная форма кривой титрования подразумевает наличие нелинейного кооперативного эффекта при комплексообразовании.

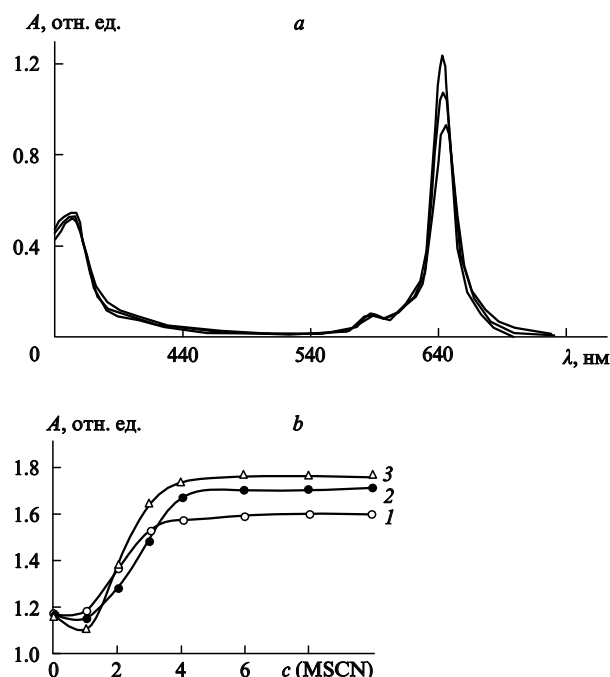


Рис. 22. Электронные спектры поглощения комплекса $[\text{La}(\text{CR-Pc})_2]^-$ с роданидом калия (при разных концентрациях K^+) (a) и кривые спектрофотометрического титрования (b) комплекса $[\text{La}(\text{CR-Pc})_2]^-$ роданидами калия (1), рубидия (2) и цезия (3).

полимерных коаксиальных супрамолекулярных структур $[(\text{Ln}(\text{CR-Pc})_2) \cdot 4 \text{MSCN}]_n$ ($n > 20$). Если комплекс $\text{La}(\text{CR-Pc})_2$ в радикальной форме по-разному взаимодействует с пикратами калия и рубидия, то этот комплекс в одноэлектронно-восстановленной форме при взаимодействии с роданидами K^+ , Rb^+ , Cs^+ организуется в супрамолекулярные структуры «хозяин–гость» однотипно. При этом во всех трех случаях наблюдаются нелинейные кооперативные эффекты (рис. 21). При переходе к другим солям калия (ацетат, бромид) установлено отсутствие влияния аниона на процесс сборки.

Показано, что взаимодействие $[\text{La}(\text{CR-Pc})_2]^-$ с катионами K^+ , Rb^+ , Cs^+ происходит с нелинейным положительным кооперативным эффектом (рис. 22) и приводит к образованию высокоупорядоченных полимерных агрегатов.⁹⁷ В результате произведенного исследования показано, что восстановленная форма сендвичевых двухпалубных краунфталлоцианинов ПЗЭ является групповым сенсором на катионы K^+ , Rb^+ , Cs^+ .

VII. Заключение

Присоединение краун-эфирных фрагментов к порфиринам и фталлоцианинам не только улучшает присущие краун-эфирам, порфиринам и фталлоцианинам свойства, но и придает им новые свойства. Так, селективность краунзамещенных порфиринов и фталлоцианинов к ионам щелочных металлов и устойчивость соответствующих комплексов значительно выше, чем селективность соответствующих краун-эфиров и устойчивость их комплексов. Растворимость краунзамещенных порфиринов и фталлоцианинов также выше, чем незамещенных соединений. Некоторые представители этого класса соединений растворяются даже в воде, приобретая амфифильные свойства. Отличительной особенностью краунзамещенных порфиринов и фталлоцианинов является их способность к образованию гетероядерных супрамолекулярных архитектурных ансамблей при их взаимодействии с солями щелочных металлов.

Краун-эфирные фрагменты по-разному присоединяются к порфиринам и фталлоцианинам. К порфиринам бензокраун-

эфирные фрагменты присоединяются через С—С-связь с образованием гибкой структуры, в то время как фталоцианины связаны с краун-эфирными фрагментами жестко. В отличие от краунфталоцианинов, порфирины наряду с тетракраунзамещенными дают также моно-, ди- и трикраунзамещенные производные. Краунзамещенные порфирины и фталоцианины различаются и по типу супрамолекулярных гетероядерных архитектурных ансамблей, образующихся при их взаимодействии с солями щелочных металлов.

При взаимодействии солей калия, аммония и бария с тетра- и трикраунзамещенными порфиринами и металлокомплексам на их основе наблюдается образование супрамолекулярных димеров (взаимодействие с солями натрия, магния и кальция происходит иначе).

Обработка мономерного комплекса цинка с бис(бензо-15-краун-5)порфирином соединением AgPF_6 приводит к образованию димера, в котором два порфириновых кольца ковалентно связаны между собой (мезо-мезо). И хотя межмолекулярные взаимодействия между соседними краун-эфирными фрагментами для мономерного и димерного комплексов цинка при их взаимодействии с ионами калия носят одинаковый характер, но образующиеся при этом супрамолекулярные архитектурные ансамбли различны. Если для мономерного комплекса цинка возможна коаксиальная димеризация («лицом к лицу») при взаимодействии с ионами калия, то для ковалентно связанного димерного комплекса цинка предпочтительнее становится линейно протяженная агрегация.

Природа центрального атома металла в порфириновых соединениях оказывает существенное влияние на структуру комплексов, образующихся при их взаимодействии с солями щелочных металлов. Так, по данным ЭПР в димерном комплексе калия с тетракраунмонопорфирином меди порфириновые кольца развернуты под углом 45° по отношению друг к другу, а в аналогичном комплексе цинка — под углом 23° .

Характер взаимодействия солей щелочных металлов с краунзамещенными монофталоцианинами d-элементов заметно отличается от характера их взаимодействия с аналогичными двух- и трехпалубными комплексами РЗЭ. В первом случае в зависимости от размеров катионов щелочных металлов образуются мономерные или димерные гетероядерные комплексы, во втором случае — олигомерные супрамолекулярные ансамбли.

Природа аниона также влияет на структуру образующихся комплексов. Например, взаимодействие комплекса $\text{Al}(\text{CR}-\text{Pc})(\text{SO}_4\text{H})$ с хлоридом натрия не приводит к изменениям в электронных спектрах комплекса, что указывает на образование мономерных гетероядерных комплексов, взаимодействие с бромидом и иодидами натрия приводит к образованию димеров, а с фторидом натрия — к образованию полимерных супрамолекулярных агрегатов.

При взаимодействии тетракраунзамещенных монофталоцианинов кобальта с роданидами калия и натрия наблюдается оптическая натрий-калиевая селективность, что выражается в смещении Q-полосы в разные стороны: для роданида натрия — в длинноволновую область ($\lambda_{\text{max}} = 737 \text{ нм}$), а для роданида калия — в коротковолновую область ($\lambda_{\text{max}} = 626 \text{ нм}$). Для комплекса рутения с тетра-15-краун-5-фталоцианином разница в смещении Q-полосы составляет 75 нм. Такая большая разница позволяет использовать этот эффект для селективного фотометрического определения натрия и калия.

Образующиеся при взаимодействии сэндвичевых фталоцианиновых комплексов РЗЭ со щелочными металлами упорядоченные супрамолекулярные агрегаты имеют вид «колонн» и «трубок», в которых возможен одномерный транспорт электронов, энергии и ионов. Электропроводность этих «колонн» и «нанотрубок» значительным образом зависит от упорядоченности образуемых гигантских супрамолекулярных архитектурных ансамблей. Предполагается,

что на основе таких ансамблей можно создавать функциональные материалы нового поколения для ионной и молекулярной электроники.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 03-03-33160, 02-03-08013).

Литература

1. Ж.М.Лен. *Супрамолекулярная химия*. Наука СО РАН, Новосибирск, 1998
2. C.J.Pedersen. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2495 (1967)
3. C.J.Pedersen. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 391 (1970)
4. Ю.А.Овчинников, В.Т.Иванов, А.М.Шкроб. *Мембранно-активные комплексы*. Наука, Москва, 1974
5. М.Хираока. *Краун-соединения*. (Под ред. Н.М.Эмануэля). Мир, Москва, 1974
6. А.Ю.Цивадзе, А.А.Варнек, В.Е.Хуторский. *Координационные соединения металлов с краун-лигандами*. Наука, Москва, 1991
7. N.K.Dalley. *Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds*. Academic Press, New York, 1978. P. 209
8. Van F.P.Rerworlere, F.P.Boer. *Inorg. Chem.*, **13**, 2071(1975)
9. P.P.Power, Xu Xiaojie. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 358 (1984)
10. И.К.Киреева, В.А.Трофимов, Н.Б.Генералова, А.Ю.Цивадзе. *Коорд. химия*, **15**, 463 (1989)
11. В.А.Трофимов, И.К.Киреева, Н.Б.Генералова, А.Ю.Цивадзе. *Коорд. химия*, **16**, 1458 (1990)
12. А.Ю.Цивадзе, Н.Б.Генералова, Е.Н.Пятова, И.Я.Качкурова, В.А.Попова, И.В.Подгорная. *Журн. неорг. химии*, **33**, 1649 (1988)
13. Л.Х.Миначева, Н.Б.Генералова, И.К.Киреева, В.Г.Сахарова, А.Ю.Цивадзе, М.А.Порай-Кошиц. *Журн. неорг. химии*, **38**, 1666 (1993)
14. P.E.Ane, F.J.Dederog. *Acta Crystallogr.*, **35**, 1215 (1979)
15. P.Groth. *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **36**, 109 (1982)
16. А.Ю.Цивадзе, В.И.Жилов, С.В.Демин. *Коорд. химия*, **22**, 243 (1996)
17. К.А.Аскаров, Б.Д.Березин, Р.П.Евстигнеева. *Порфирины: Спектроскопия. Электрохимия. Применение*. Наука, Москва, 1987
18. Б.Д.Березин, О.И.Койфман. *Успехи химии*, **49**, 2389 (1980)
19. Б.Д.Березин. *Координационные соединения порфиринов и фталоцианина*. Наука, Москва, 1978
20. V.Ahsen, E.Yilmazer, M.Ertas, Q.J.Bekaroglu. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 401 (1988)
21. N.Kobayashi, A.B.P.Lever. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7433 (1987)
22. O.E.Sielcken, M.M.van Tilborg, M.F.M.Rock, R.Hendriks, W.Drenth, R.J.M.Nolte. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 4261 (1987)
23. А.Ю.Цивадзе. В кн. *Структурообразование и межфазные явления в системах жидкость — жидкость*. Изд-во РХТУ, Москва, 2000. С. 11
24. А.Ю.Цивадзе. *Рос. хим. журн.*, **40** (4–5), 43 (1996)
25. F.P.Schwarzf, M.Gouterman, Z.Mulijani, D.H.Dolphin. *Bioinorg. Chem.*, **2**, 1 (1972)
26. J.P.Collman, R.R.Gagne, T.R.Halbert, J.-C.Marchon, C.A.Reed. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7868 (1973)
27. J.P.Collman, J.I.Brauman, K.M.Doxsee, T.R.Halbert, E.Bunnenberg, R.E.Linder, G.N.LaMar, J.D.Gaudio, G.Lang, K.Spartalian. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4182 (1980)
28. I.Tabushi, N.Koga, S.Yanagita. *Tetrahedron Lett.*, 257 (1979)
29. A.L.Moore, G.Dirks, D.Gust, J.A.Moore. *Photochem. Photobiol.*, **32**, 691 (1980)
30. J.B.Pain, D.Dolphin. *Can. J. Chem.*, **56**, 1710 (1978)
31. C.K.Chang. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2819 (1979)
32. R.Malini, V.Krishnan. *J. Phys. Chem.*, **84**, 551 (1980)
33. V.Thanabal, V.Krishnan. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3643 (1982)
34. P.R.Mallinson, M.R.Truter. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1818 (1972)
35. T.K.Chandrashekar, H.van Willigen, M.H.Ebersole. *J. Phys. Chem.*, **89**, 3453 (1985)
36. M.G.Bhaskar, V.Krishnan. *Inorg. Chem.*, **27**, 3253 (1985)
37. C.Comte, C.P.Gros, R.Guilard, R.G.Khoury, K.M.Smith. *J. Porphyr. Phthalocyan.*, **2**, 377 (1998)

38. C.Comte, C.P.Gros, S.Koeller, R.Guilard, D.J.Nurco, K.M.Smith. *New J. Chem.*, **22**, 621 (1998)
39. K.M.Kadish, J.-G.Shao, Z.-P.Ou, C.Comte, C.P.Gros, R.Guilard. *J. Porphyr. Phthalocyan.*, **4**, 639 (2000)
40. H.Shinmori, A.Osuka. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 8527 (2000)
41. K.Kasuga, M.Tsutsui. *Coord. Chem. Rev.*, **32**, 67 (1980)
42. J.Rosental. *Photochem. Photobiol.*, **53**, 859 (1991)
43. Z.Gasyna, N.Kobayashi, M.Sailman. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2397 (1989)
44. N.Kobayashi, M.Togashi, T.Osa, K.Ishii, S.Yamauchi, H.Hino. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1073 (1996)
45. T.Toupance, H.Benoit, D.Sarazin, J.Simon. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 9191 (1997)
46. R.J.M.Nolte, W.W.Drenth. *Inorganic and Organometallic Polymers with Special Properties*. (Ed. R.M.Laine). Kluwer Academic, Netherlands, 1992. P. 223
47. Е.О.Толкачева, Л.И.Демина, А.Ю.Цивадзе, Ш.Г.Битиев, В.И.Жилов. *Журн. неорг. химии*, **20**, 449 (1995)
48. P.A.Baggen, C.E.Dent, R.P.Linstead. *J. Chem. Soc.*, **12**, 1719 (1936)
49. Е.О.Толкачева, С.В.Селиванова, О.Ю.Комарова, Л.А.Лапкина, В.Е.Ларченко, С.В.Мешков, А.Ю.Цивадзе. *Журн. неорг. химии*, **43**, 263 (1998)
50. Н.Б.Субботин, Л.Г.Томилова, Н.А.Костромина, Е.А.Лукьянец. *Журн. общ. химии*, **56**, 397 (1986)
51. И.С.Кирич, П.Н.Москалев, Ю.А.Макашов. *Журн. неорг. химии*, **10**, 1951 (1965)
52. Л.Г.Томилова, Е.В.Черных, Н.Т.Иоффе, Е.А.Лукьянец. *Журн. общ. химии*, **53**, 2594 (1983)
53. Л.Г.Томилова, Е.В.Черных, Е.А.Лукьянец. *Журн. общ. химии*, **55**, 2631 (1985)
54. Л.Г.Томилова, Е.В.Черных, Е.А.Лукьянец. *Журн. общ. химии*, **57**, 2368 (1987)
55. Л.А.Лапкина, В.Е.Ларченко, Е.О.Толкачева, К.И.Попов, Н.Ю.Константинов, В.М.Носова, А.Ю.Цивадзе. *Журн. неорг. химии*, **43**, 987 (1998)
56. Ю.Ю.Енакиева, Ю.Г.Горбунова, С.Г.Сахаров, А.Ю.Цивадзе. *Журн. неорг. химии*, **47**, 1973 (2002)
57. N.P.Farrell, A.J.Murray, J.R.Thornback. *Inorg. Chim. Acta*, **28**, 144 (1978)
58. D.Dolphin, B.R.James, A.J.Murray, J.R.Thornback. *Can. J. Chem.*, **58**, 1123 (1980)
59. G.Rossi, M.Gardini, G.Pennesi, C.R.Ercolani, V.L.Goedken. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 193 (1989)
60. A.Capobianchi, G.Pennesi, A.M.Paoletti, G.Rossi, R.Caminiti, C.Sadun, C.Ercolani. *Inorg. Chem.*, **35**, 4643 (1996)
61. L.Alagna, A.Capobianchi, P.Marovino, A.M.Paoletti, G.Pennesi, T.Prosperi, G.Rossi. *Inorg. Chem.*, **38**, 3688 (1999)
62. M.Hanack, S.Kamenzin, C.Kamenzin, L.R.Subramanian. *Synth. Met.*, **110**, 93 (2000)
63. R.Caminiti, M.P.Donzello, C.Ercolani, C.Sadun. *Inorg. Chem.*, **38**, 3027 (1999)
64. A.Kienast, C.Bruhn, H.Homborg. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **623**, 967 (1997)
65. M.Weidemann, H.Huckstadt, H.Homborg. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **624**, 846 (1998)
66. S.Omiya, M.Tsutsui, E.F.Meyer, I.Bernal, D.L.Cullen. *Inorg. Chem.*, **19**, 134 (1980)
67. N.Ishikawa, Y.Kaizu. *Chem. Phys. Lett.*, **203**, 472 (1993)
68. N.Ishikawa, Y.Kaizu. *Chem. Lett.*, **2**, 183 (1998)
69. Е.О.Толкачева, А.Ю.Цивадзе, Ш.Г.Битиев. *Журн. неорг. химии*, **38**, 1694 (1993)
70. C.Sirlin, I.Basio, J.Simon. *Chem. Phys. Lett.*, **139**, 362 (1987)
71. Ю.Г.Горбунова, П.С.Синько, В.И.Жилов, А.Ю.Цивадзе, В.И.Дворкин. *Коорд. химия*, **25**, 840 (1999)
72. В.И.Дворкин, Ю.Г.Горбунова, В.И.Жилов, Г.Ю.Ситникова, А.Ю.Цивадзе. *Журн. аналит. химии*, **57**, 661 (2002)
73. Д.Верле, А.Вендт, А.Вайтмейер, Й.Штарк, В.Шпиллер, Г.Шнайдер, С.Мюллер, У.Михельсон, Х.Клиш, А.Хойерман, А.Ардеширпур. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2071 (1994)
74. E.W.Abel, J.M.Pratt, R.Whegan. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **6**, 509 (1976)
75. К.Я.Бурштейн, А.А.Багатурьянц, М.В.Алфимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 67 (1997)
76. Л.А.Лапкина, В.Е.Ларченко, К.И.Попов, А.Ю.Цивадзе. *Журн. неорг. химии*, **43**, 1876 (1998)
77. Л.А.Лапкина, В.Е.Ларченко, К.И.Попов, А.Ю.Цивадзе. *Журн. неорг. химии*, **46**, 92 (2001)
78. Ю.Ю.Енакиева, Ю.Г.Горбунова, Л.И.Демина, А.Ю.Цивадзе. *Журн. неорг. химии*, **48**, 1986 (2003)
79. А.Ю.Цивадзе. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **2**, 166 (1985)
80. К.Накамото. *ИК-Спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*. Мир, Москва, 1991
81. G.A.Corker, B.Grant, N.J.Clevak. *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1339 (1979)
82. M.Moussavi, A.De Cian, J.Fisher, R.Weiss. *Inorg. Chem.*, **27**, 1287 (1988)
83. А.Н.Даровских, О.В.Франк-Каменецкая, В.С.Фундаменский, О.А.Галинская. *Кристаллография*, **30**, 1085 (1985)
84. А.Н.Даровских, О.В.Франк-Каменецкая, В.С.Фундаменский, А.М.Голубев. *Кристаллография*, **31**, 279 (1986)
85. M.Bardin, E.Bertounesque, V.Plichan. *J. Electroanal. Chem.*, **271**, 173 (1989)
86. Е.О.Толкачева, А.Ю.Цивадзе, Ш.Г.Битиев, Ю.Г.Горбунова, В.И.Жилов, В.В.Минин. *Журн. неорг. химии*, **40**, 984 (1995)
87. С.И.Троянов, Л.А.Лапкина, В.Е.Ларченко, А.Ю.Цивадзе. *Докл. АН*, **367**, 644 (1999)
88. J.W.Buchler, A.De Cian, J.Fisher, M.Kihn-Botulinsli, H.Paulus, R.Weiss. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3652 (1986)
89. M.Moussavi, A.De Cian, J.Fisher, R.Weiss. *Inorg. Chem.*, **25**, 2107 (1986)
90. A.De Cian, J.Fisher, R.Weiss. *Inorg. Chem.*, **24**, 3162 (1985)
91. К.Сайто. *Химия и периодическая таблица*. Мир, Москва, 1982
92. Л.А.Лапкина, Е.Нiskanen, Н.Ронкомачи, В.Е.Ларченко, К.Е.Попов, А.Ю.Цивадзе. *J. Porphyr. Phthalocyan.*, **4**, 587 (2000)
93. А.Г.Мартынов, Ю.Г.Горбунова, И.В.Храпова, С.Г.Сахаров, А.Ю.Цивадзе. *Журн. неорг. химии*, **47**, 1616 (2002)
94. T.Toupance, V.Ahsen, J.Simon. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 5352 (1994)
95. T.Toupance, V.Ahsen, J.Simon. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 75 (1994)
96. Л.А.Лапкина, Ю.Г.Горбунова, В.Е.Ларченко, А.Ю.Цивадзе. *Журн. неорг. химии*, **48**, 1164 (2003)
97. А.Г.Мартынов, И.В.Бирюкова, Ю.Г.Горбунова, А.Ю.Цивадзе. *Журн. неорг. химии*, **49** (2004) (в печати)

SUPRAMOLECULAR METAL COMPLEX SYSTEMS BASED ON CROWN-SUBSTITUTED TETRAPYRROLES

A.Yu.Tsivadze

Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences

31, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)952-5308

Characteristic features of the structure and properties of crown-substituted metal porphyrinates and phthalocyaninates are considered. It is shown that reactions of these compounds with alkali metal salts yield complex supramolecular ensembles. The factors are established that affect the architecture of these ensembles.

Bibliography — 97 references.

Received 3rd July 2003