

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ
ФИЗИКИ И МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ РАН


На правах рукописи

Романенко Никита Романович
ДИЗАЙН ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА
ОСНОВЕ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ


04.06.01 -Химические науки

02.00.04- Физическая химия


**Научный доклад об основных результатах научно-квалификационной
работы**

Научный руководитель  / канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник

Фараонов Максим Алексеевич

Рецензент  / канд. хим. наук, старший научный сотрудник

Денисов Николай Николаевич

Рецензент  / канд. хим. наук, научный сотрудник

Савиных Татьяна Александровна

Черноголовка 2024

Актуальность работы

Фталоцианины (рис. 1) представляют собой класс структурно-родственных порфиринам синтетических макроциклических соединений. Фталоцианины нашли свое традиционное применение в качестве промышленных красителей. Тем не менее, в последние годы данные макроциклические соединения приобрели статус объектов релевантных в качестве компонентов для создания различных функциональных материалов и устройств. Они используются в различных наукоемких областях, таких как молекулярная электроника, оптоэлектроника, фотоника и т. д.

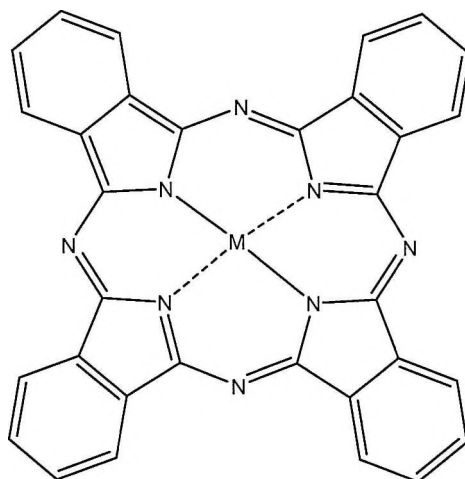


Рис. 1. Фталоцианин.

Подобный интерес к фталоцианинам, как и широкий спектр возможностей для их применения, обусловлен рядом уникальных свойств, присущих данным макроциклическим соединениям. Молекулы фталоцианинов весьма вариативны в плане возможностей модификации их структуры и, соответственно, физико-химических свойств. Периферия фталоцианиновых макроциклов доступна для введения широкого спектра заместителей (например, предельных и ароматических фрагментов, галогенов, аминогрупп и т. д.). Помимо этого, структура фталоцианиновых макроциклов содержит центральную полость, способную вмещать один (в некоторых случаях два) иона 63 различных элементов (преимущественно, металлов), что также определяет свойства конечного соединения.

Обладая обширной сопряженной 18-ти электронной ароматической π -системой, молекулы фталоцианинов могут образовывать кристаллические структуры с образованием цепочек или стопок с сильным π - π перекрыванием между макроциклами в комплексах. Кроме того,

данные соединения могут быть подвержены окислению или восстановлению, что может привести к появлению неспаренного электрона на π -системе макроцикла. В таком случае может реализовываться проводимость металлического типа при получении стопочных или цепочечных структур. Помимо этого, создание структуры на основе восстановленных или окисленных макроциклов (способных за счет наличия неспаренного электрона выступать в качестве парамагнитного центра) с достаточно близким для проявления обменного взаимодействия расстоянием между ними может способствовать получению объемных, 2D или 1D (в зависимости от кристаллической структуры) магнитов.

На этом возможности фталоцианиновых макроциклов не заканчиваются, так как, помимо всего вышеуказанного, данные соединения способны выступать в качестве основы для создания различных координационных комплексов за счет способности координировать различные лиганды на атом металла в центральной полости молекулы. Таким образом, при координации лигандов, содержащих парамагнитные металлы, а также имея в центральной полости макроцикла парамагнитный металл возможно получение многоядерных парамагнитных комплексов (стоит отметить, что сам восстановленный макроцикл способен выступать дополнительным парамагнитным центром при получении подобных комплексов), которые, потенциально, могут выступать в роли мономолекулярных (SMM) или моно-ионных (SIM) магнитов, получение которых является одной из самых приоритетных задач современной магнетохимии.

Таким образом, получение и исследование соединений на основе металлофталоцианинов является актуальной задачей, так как потенциально может привести к созданию широкого ряда функциональных материалов – основы для носителей информации высокой плотности, микропроцессоров, а также различных других высокотехнологичных устройств.

Цель и задачи диссертационной работы:

Цель работы заключалась в разработке методов синтеза, получении и исследовании анионных координационных комплексов на основе различных металлофталоцианинов.

В рамках данной работы стояли следующие задачи:

1) Разработка методов синтеза координационных комплексов металлофталоцианинов. Проведение синтезов координационных комплексов на основе различных металлофталоцианинов с одним или двумя аксиальными лигандами.

2) Получение синтезированных соединений в виде монокристаллов для дальнейшего изучения кристаллической и молекулярной структуры полученных комплексов.

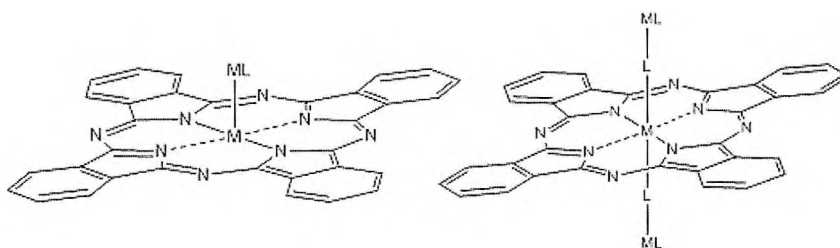
3) Исследование полученных соединений методом ИК-спектроскопии, а также спектроскопии в УФ-видимой-ближний ИК областях.

4) Исследование магнитных свойств полученных соединений методом СКВИД магнитометрии.

Научная новизна работы:

1) Впервые был получен ряд анионных гетерометаллических комплексов на основе различных металлофталоцианинов со связью олово-металл (в качестве лигандов преимущественно использовались различные кластерные карбонилы металлов).

2) Впервые был получен ряд анионных комплексов на основе различных металлофталоцианинов с двумя аксиальными лигандами. Показано, что бидентатные лиганды могут дополнительно координировать металлокомплексы с образованием гомо- и гетеротриметаллических координационных ансамблей.



3) Полученные комплексы были получены в виде монокристаллов, что позволило впервые изучить кристаллическую структуру координационных соединений металлофталоцианинов, а также молекулярную структуру фталоцианинового макроцикла в этих комплексах.

5) Магнитные свойства полученных комплексов были изучены методами СКВИД-магнитометрии.

Теоретическая и практическая значимость работы:

В результате проделанной работы было впервые получено семь гетерометаллических комплексов на основе фталоцианина олова(II), фталоцианина дихлорида олова(IV) и гексадекахлорфталоцианина дихлорида олова(IV) со связью олово-металл. В роли лигандов в данном случае выступали карбонильные кластеры осмия, иридия, рутения, кобальта ($\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$), а также димер циклопентадиенилдикарбонила железа(I) $[\text{CpFe}^{\text{I}}(\text{CO})_2]_2$. Получение данных соединений в виде монокристаллов позволило впервые установить кристаллическую и молекулярную структуры данных комплексов, изучить магнитные свойства соединений и провести корреляцию между структурой и свойствами комплексов. Было установлено, что карбонильные кластеры переходных металлов могут быть использованы в качестве лигандов для получения гетерометаллических координационных комплексов на основе металлофталоцианинов. Причем фталоцианиновый макроцикл в данных комплексах может прибывать как в нейтральной, так и в восстановленной анион-радикальной формах. В ряде случаев наблюдается образование димеров из координационных фрагментов с реализацией сильного антиферромагнитного обмена между данными фрагментами.

Также было впервые получено пять комплексов на основе фталоцианинов железа(II) и марганца(II), а также гексадекахлорофталоцианина железа(II) с двумя аксиальными циано-лигандами. Показано, что в таких комплексах на атомы азота циано-групп могут быть дополнительно закоординированы другие металлорганические соединения (трисциклопентадиенилы гадолиния(III) и неодима(III), ацетилацетонат марганца(II)). В результате подобных манипуляций могут быть получены гомо- или гетеротриметаллические координационные ансамбли. Данные комплексы также были получены в кристаллической форме. Это позволило достоверно установить кристаллическую и молекулярную структуры полученных соединений, исследовать их магнитные свойства, а также установить корреляции между структурой и свойствами комплексов. Показано, что в гомотриметаллическом комплексе $\{\text{Криптанд}(\text{K}^+)\}_2\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_2\text{Pc}(\text{Mn}^{\text{II}}(\text{acac})_2)_2\}^{2-} \cdot 5\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ наблюдается локальное ферромагнитное упорядочение спинов, вызванное сильным антиферромагнитным взаимодействием концевых высокоспиновых ($S=5/2$) атомов марганца с низкоспиновым атомом марганца ($S=1/2$) в центре макроцикла. В результате этот комплекс переходит в высокоспиновое $S=9/2$ состояние при 2 К.

Степень достоверности и апробации результатов:

Полученные результаты были представлены на XIII конференции молодых ученых по общей и неорганической химии, 4-7 апреля 2023 г., ИОНХ РАН, г. Москва, Россия; Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», 10-21 апреля 2023 г., МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия; VII Всероссийской студенческой конференции с международным участием «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКОЕ ОБРАЗОВАНИЕ XXI ВЕКА», 28-31 марта 2023 г., РГПУ им. А.И. Герцена, г. Санкт-Петербург, Россия; XX Молодежной научной конференции ИХС РАН, 5 - 6 декабря 2022 г., г. Санкт-Петербург, Россия; XXXIV Симпозиуме «Современная химическая физика», 16 - 25 сентября 2022 г., г. Туапсе, Россия; 18 International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2023), 10-14 сентября 2023 г., г. Нанкин, Китай.

Публикации:

По результатам проделанной работы было опубликовано 12 работ, в том числе 4 статьи в российских и зарубежных научных изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых Web of Science, а также 8 тезисов докладов в сборниках российских и международных конференций.

Аспирант принимал непосредственное участие, выполняясь в лаборатории «Перспективных полифункциональных материалов» ФИЦ ПХФ и МХ РАН в рамках государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН (номера государственной регистрации АААА-А19-119092390079-8, 124013100858-3), проектов РНФ № 21-73-10207 «Координационные соединения восстановленных химически модифицированных порфиразинов», № 19-73-00287 «Анионные соединения химически модифицированных фталоцианинов и порфиразинов металлов с большим отрицательным зарядом на макроцикле: их необычные свойства и реакции», №17-73-10199 «Восстановленные порфиразины - перспективные материалы для органической электроники», № 17-13-01215 «Анионные, анион-радикальные и координационные соединения восстановленных фталоцианинов металлов с перспективными проводящими, магнитными и оптическими свойствами».

Личный вклад автора:

Аспирант принимал активное участие в поиске и анализе литературы по теме исследования. Совместно с научным руководителем в.н.с., к.х.н. Фараоновым М.А. были сформулированы задачи исследования, разработаны методики проведения эксперимента.

Результаты, приведенные в работе, получены автором или при его непосредственном участии.

Автором была выполнена подготовка образцов, обработка и обсуждение полученных результатов. Автором был выполнен синтез анионных координационных комплексов на основе металлофталоцианинов с различными аксиальными лигандами в перчаточном боксе с аргоновой атмосферой. Автором было выполнено получение и выделение монокристаллов в инертной атмосфере перчаточного бокса для проведения дальнейших исследований полученных соединений.

Оптические спектры комплексов в таблетках KBr были получены и интерпретированы автором работы. Кристаллические структуры полученных соединений были установлены в Институте Физики Твёрдого тела РАН к.ф.-м.н. С.С. Хасановым и к.ф.-м.н. А.В. Кузьминым. Интерпретация упаковки комплексов проведена автором. Данные магнитной восприимчивости получены д.х.н. Д.В. Конаревым и к.х.н. М.А. Фараоновым в Киотском университете (Япония). Интерпретация данных магнитных измерений выполнена автором.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы исследования и степень её новизны, сформулированы цель и основные задачи исследования.

В первой главе проведён анализ литературы, посвященной проблеме получения анионных координационных соединений на основе металлофталоцианинов. Описаны свойства фталоцианинов, делающие возможным использование фталоцианинов в качестве основы для создания подобных комплексов, а также обуславливающих наличие у подобных комплексов перспектив в плане практического применения. Описаны уже существующие результаты в плане получения подобного рода комплексов. Установлено, что существует множество различных координационных комплексов на основе нейтральной формы металлофталоцианинов, но, тем не менее, преимущественно данные комплексы имеют в своей структуре либо органические лиганды и рассматриваются как объект исследования координационной химии (без попыток получения и изучения каких-либо физических свойств), либо металлоорганические лиганды, но и в данном случае, как правило, попыток исследования физических свойств не предпринималось.

Координационных же комплексов на основе восстановленной формы металлофталоцианинов почти не известно, точно также, как и многоядерных комплексов с мостиковыми лигандами.

Во второй главе описываются условия проведения и методы синтеза полученных соединений, а также условия и метод получения комплексов в виде монокристаллов. Все синтезы проводились в перчаточном боксе в инертной атмосфере аргона. Для всех операций использовались сверхчистые растворители, прошедшие дополнительную очистку от растворенной воды и кислорода посредством перегонки и последующей дегазации растворителей.

В случае комплексов на основе кластеров карбонил металлов (табл. 1) вначале планировалось проведение синтеза с фталоцианинами в нейтральной форме.

Табл. 1. Список координационных комплексов на основе фталоцианина олова(II) и кластеров карбонил переходных металлов.

N	Соединение
1	$\{Co_4(CO)_{11} \cdot Sn^{II}(Pc^{2-})\}$
2	$\{Криптанд(Na^+)\} \{Ru_3(CO)_{11} \cdot Sn^{II}(Pc^{\cdot 3-})\}^-$
3	$\{Криптанд(K^+)\}_2 \{Ru_3(CO)_{10} \cdot [Sn^{II}(Pc^{\cdot 3-})]_2\}^{2-} \cdot 4C_6H_4Cl_2$
4	$(Cp^*_2Cr^+) \{Ru_3(CO)_{11} \cdot Sn^{II}(Pc^{\cdot 3-})\}^- \cdot C_6H_4Cl_2$
5	$(Cp^*_2Cr^+) \{Os_3(CO)_{10}Cl \cdot Sn^{II}(Pc^{\cdot 3-})\}^- \cdot C_6H_4Cl_2$
6	$(Cp^*_2Cr^+) \{Ir_4(CO)_{11} \cdot Sn^{II}(Pc^{\cdot 3-})\}^{2-}$

Однако, выяснилось, что подобная реакция успешно протекает лишь в случае использования $Co_4(CO)_{12}$ (из всех использованных в работе кластеров карбонил металлов). Таким образом, при перемешивании одного эквивалента $Co_4(CO)_{12}$ с одним эквивалентом фталоцианина олова(II) при комнатной температуре была получена соль 1.

Соли 2 и 3 были получены при взаимодействии одного эквивалента $Ru_3(CO)_{12}$ с одним и двумя эквивалентами анион-радикала фталоцианина олова(II) соответственно. В свою очередь, анион-радикал фталоцианина олова был получен при восстановлении нейтрального макроцикла кетил флюореноном натрия или графитом калия (KC_8) в присутствии криптанда[2.2.2] в дихлорбензоле при перемешивании при температуре 60°C. Подобная же реакция протекала с $Co_4(CO)_{12}$ и $Ir_4(CO)_{12}$, о чем свидетельствовало изменение окраски растворов после добавления карбонильного кластера (а в случае $Ir_4(CO)_{12}$ удалось получить монокристаллы), однако, в первом случае вырастить кристаллы не

удалось, а во втором компоненты структуры оказались слишком разупорядочены, чтобы структуру можно было решить.

Соли **4-6** были получены путем взаимодействия полэквивалента фталоцианина дихлорида олова (II) с одним эквивалентом предварительно восстановленных декаметилхромоценом ($\text{Cp}^*_2\text{Cr}^{\text{II}}$) соответствующих карбонильных кластеров металлов. Синтез проводился в дихлорбензоле при перешивании при температуре 60°C .

Соль **7** ($\text{Cp}^*_2\text{Cr}^{\text{III}}\text{}^+\{\text{CpFe}^{\text{II}}(\text{CO})_2(\text{Sn}^{\text{II}}[\text{PcCl}_{16}]^{4-})\}^-$) была получена путем восстановления гексадекахлорфталоцианина дихлорида олова(IV) двумя эквивалентами декаметилхромоцена в присутствии избытка димера циклопентадиенилдикарбонила железа(I) ($\{\text{CpFe}^{\text{I}}(\text{CO})_2\}_2$). Синтез проводился в дихлорбензоле при перешивании при температуре 60°C .

Трехъядерные комплексы на основе фталоцианина железа(II) и марганца(II), а также гексадекахлорфталоцианина железа(II) (Табл. 2) (соли **8-12**) были получены в процессе двухстадийного синтеза.

Табл. 2. Трехъядерные комплексы на основе фталоцианина железа(II) и марганца(II), а также гексадекахлорфталоцианина железа.

N	Соединение
8	$\{\text{Криптанд}(\text{K}^+)\}_2\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_2\text{Pc}\cdot(\text{Mn}^{\text{II}}(\text{acac})_2)_2\}^{2-}\cdot 5\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$
9	$\{\text{Криптанд}(\text{K}^+)\}_2\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_2\text{Pc}\cdot(\text{Cp}_3\text{Gd}^{\text{III}})_2\}^{2-}\cdot 4\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$
10	$\{\text{Криптанд}(\text{K}^+)\}_2\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_2\text{Pc}\cdot(\text{Cp}_3\text{Nd}^{\text{III}})_2\}^{2-}\cdot 4\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$
11	$\{\text{Криптанд}(\text{K}^+)\}_2\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2\text{Pc}\cdot(\text{Cp}_3\text{Nd}^{\text{III}})_2\}^{2-}\cdot 4\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$
12	$\{\text{Криптанд}(\text{K}^+)\}_2\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{PcCl}_{16})\cdot(\text{Cp}_3\text{Nd}^{\text{III}})_2\}^{2-}\cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$

На первой стадии на атом металла центральной полости фталоцианиновых макроциклов были закоординированы цианогруппы. Для этого один эквивалент соответствующего фталоцианина растворялся в дихлорбензоле в присутствии избытка цианистого калия и двух эквивалентов криптанда[2.2.2]. На второй стадии к полученному раствору добавлялось два эквивалента необходимого металл-органического соединения: ацетилацетоната марганца(II) в случае соли **8**, трисциклопентадиенила гадолиния(III) в случае соли **9** и трисциклопентадиенила неодима(III) в случае солей **10-12**. Все стадии синтеза осуществлялись при перемешивании при температуре 60°C .

Монокристаллы всех полученных соединений были выращены методом взаимной диффузии растворителей. Растворы, содержащие продукты реакций, отфильтровывались в диффузионные пробирки, после чего сверху медленно наслаивался гексан. По завершению операции, пробирки герметично запаковывались для избегания попадания воздуха извне и оставлялись на месяц в темноте при постоянной температуре 20°C. В итоге, из-за постепенной взаимной диффузии растворителей, обладающих разной растворяющей способностью, по отношению к продуктам реакций (гексан не способен их растворять), на стенках пробирок вырастали крупные кристаллы. После этого кристаллы декантировались и промывались гексаном в инертной атмосфере.

Третья глава посвящена обсуждению используемых для анализа полученных соединений методов и обсуждению результатов.

Все полученные соединения были исследованы методом рентгеноструктурного анализа, для всех комплексов были получены оптические спектры в диапазоне УФ-видимой-БИК областей, а также почти для всех соединений были получены температурные зависимости магнитной восприимчивости вплоть до гелиевых температур.

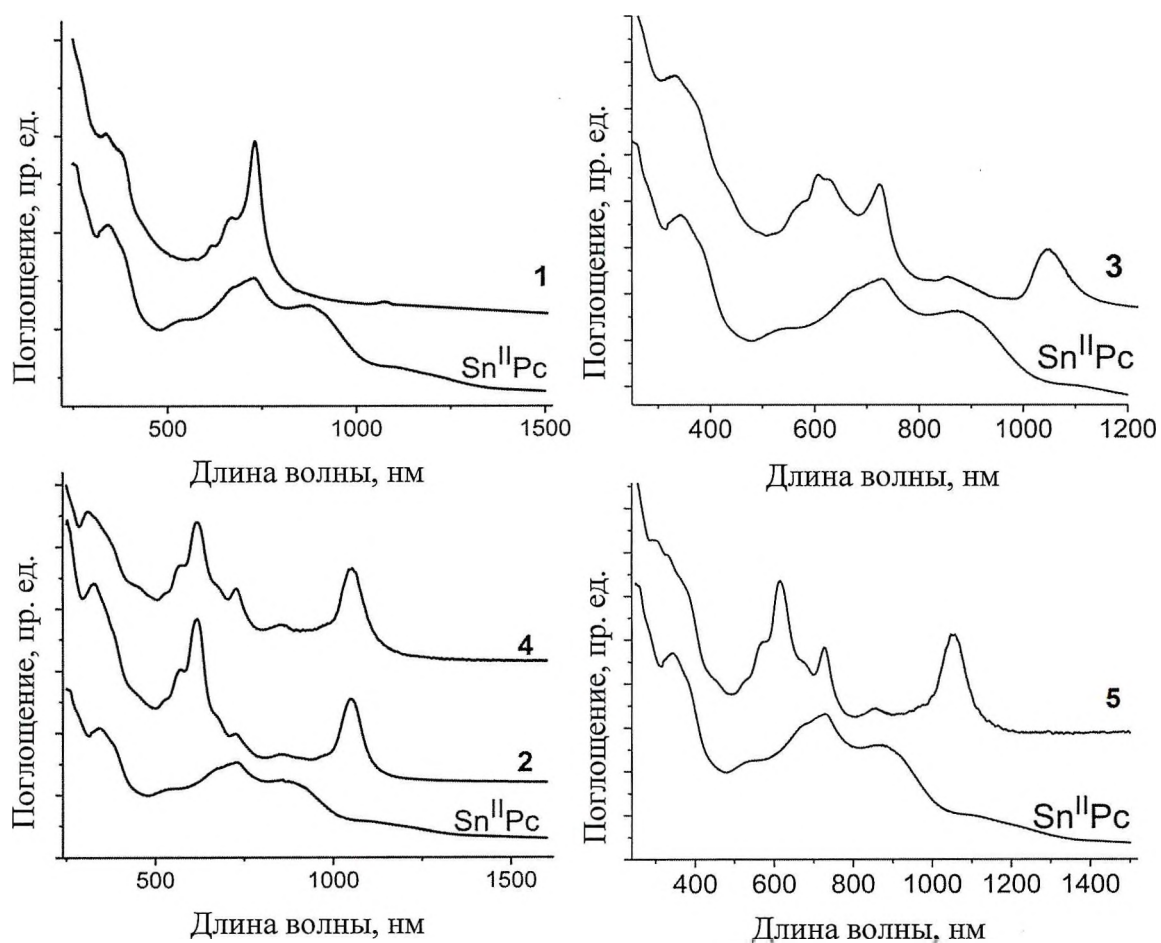


Рис. 2. Электронные спектры солей 1-5.

Электронные спектры комплексов **1-5** в сравнении со спектром исходного $[\text{Sn}^{\text{II}}(\text{Pc}^{2-})]^0$ показаны на рис. 2. Спектр исходного $[\text{Sn}^{\text{II}}(\text{Pc}^{2-})]^0$ содержит одну полосу Соре при 342 нм и расщепленную Q-полосу с максимумом при 726 нм. Образование анион-радикала $\{\text{Sn}^{\text{II}}(\text{Pc}^{3-})\}^-$ приводит к сдвигу полос исходного макроцикла в синюю область, а также образованию новых полос в области БИК. Комплекс **1** демонстрирует то же положение максимумов полосы Соре и Q-полосы, что и исходный $[\text{Sn}^{\text{II}}(\text{Pc}^{2-})]^0$, а заметное поглощение в БИК-диапазоне отсутствует, что указывает на сохранение фталоцианина в нейтральной форме. Комплексы **2-5** имеют схожие спектры. Как полосы Соре, так и Q-полосы заметно смещены в синюю область, и их положение в спектрах комплексов находится в области 307–328 и 606–619 нм, а также наблюдается появление новой полосы в БИК-диапазоне с максимумами при 1050–1052 нм. Таким образом, оптические спектры солей **2-5** однозначно подтверждают образование Pc^{3-} .

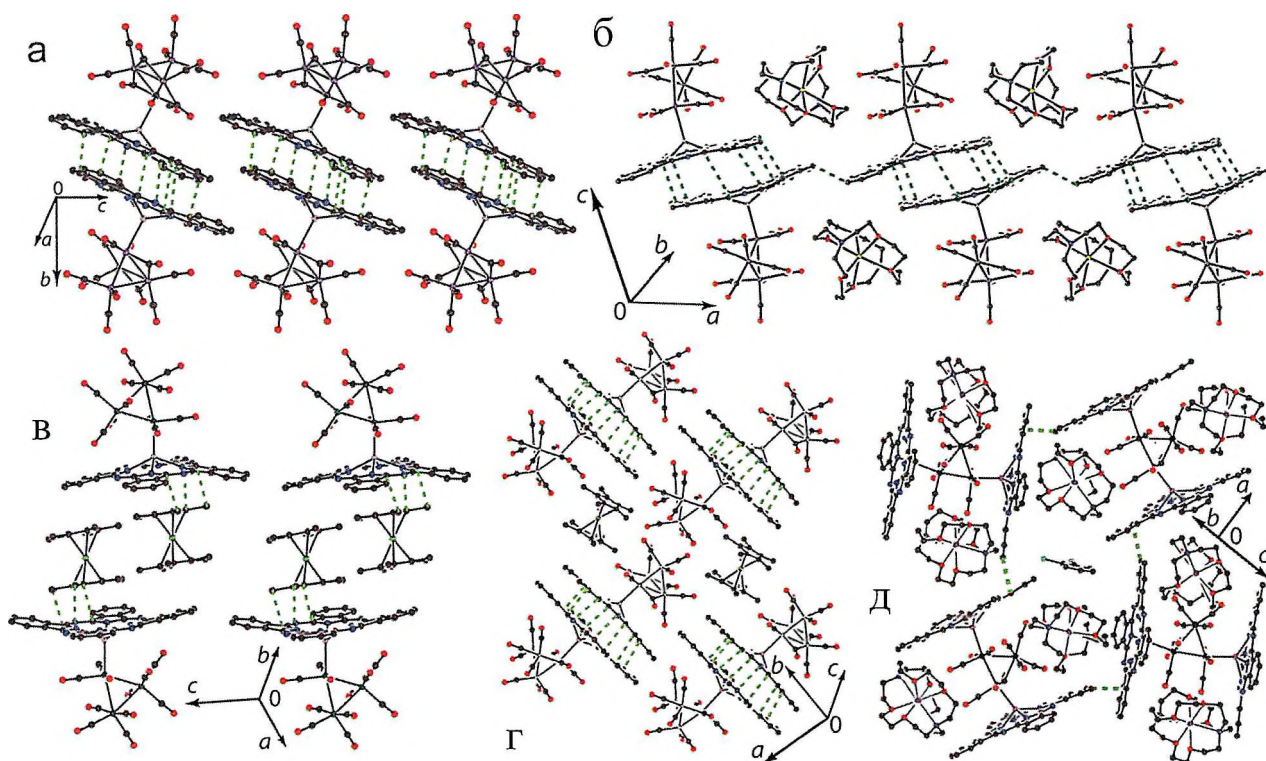


Рис. 3. Фрагменты кристаллических структур полученных солей: (а) $\{\text{Co}_4(\text{CO})_{11} \cdot \text{Sn}^{\text{II}}(\text{Pc}^{2-})\}$ (**1**); (б) $\{\text{Cryptand}(\text{Na}^+)\}\{\text{Ru}_3(\text{CO})_{11} \cdot \text{Sn}^{\text{II}}(\text{Pc}^{3-})\}^-$ (**2**); (в) $(\text{Cr}^*2\text{Cr}^+)\{\text{Ru}_3(\text{CO})_{11} \cdot \text{Sn}^{\text{II}}(\text{Pc}^{3-})\}^- \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (**4**). Молекулы растворителей на отображены, структура соли **5** идентична структуре соли **4**; (г) $(\text{Cr}^*2\text{Cr}^+)\{\text{Ir}_4(\text{CO})_{11} \cdot \text{Sn}^{\text{II}}(\text{Pc}^{3-})\}^-$ (**6**); (д) $\{\text{Cryptand}(\text{K}^+)\}_2\{\text{Ru}_3(\text{CO})_{10} \cdot [\text{Sn}^{\text{II}}(\text{Pc}^{3-})]_2\}^{2-} \cdot 4\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (**3**). Пунктирной зеленой линией отмечены Ван-дер-Ваальсовы контакты.

Кристаллические структуры солей **1-6** представлены на рис. 3. и демонстрируют координацию карбонильных металлических кластеров на атом металла центральной полости макроцикла. При этом наиболее

короткое расстояние между металлом фталоцианина и металлом кластера обнаруживается для комплекса с $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$.

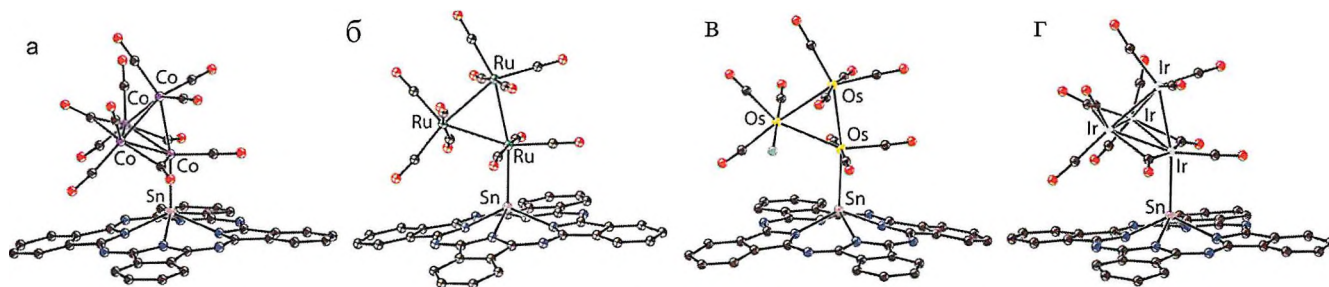


Рис. 4. Молекулярные структуры комплексов фталоцианина олова(II) в нейтральной и анион-радикальной форме с карбонильными металлческими кластерами: (а) $\{\text{Co}_4(\text{CO})_{11}\cdot\text{Sn}^{\text{II}}(\text{Pc}^{2-})\}^0$ (**1**); (б) $\{\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}\cdot\text{Sn}^{\text{II}}(\text{Pc}^{\cdot 3-})\}^-$ (**2, 4**); (в) $\{\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{Cl}\cdot\text{Sn}^{\text{II}}(\text{Pc}^{\cdot 3-})\}^-$ (**5**). (г) $\{\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\cdot\text{Sn}^{\text{II}}(\text{Pc}^{\cdot 3-})\}^-$ (**6**);

В случае комплексов **1, 2, 6** наблюдается образование димеров за счет π - π сопряжения отдельных фталоцианиновых макроциклов, причем, если в случае соли **1** димеризуются макроциклы в нейтральной форме $[\text{Sn}^{\text{II}}(\text{Pc}^{2-})]^0$, то в случае солей **2** и **6** димеризуются макроциклы в анион-радикальной форме $\{\text{Sn}^{\text{II}}(\text{Pc}^{\cdot 3-})\}^-$, что в свою очередь обуславливает наличие сильного обменного взаимодействия между анион-радикалами в димере. Между же димерами в структурах отсутствуют какие-либо контакты, исключением является структура **2**, в которой наблюдается наличие нескольких контактов между соседними димерами. В случае же комплексов **4, 5** наблюдается образование Ван-дер-Ваальсовых контактов между фталоцианиновыми макроциклами и противокатионами декаметилхромацена. Отдельно стоит упомянуть соли **3** и **5**. В случае **3** наблюдается координация сразу двух анион-радикалов $\{\text{Sn}^{\text{II}}(\text{Pc}^{\cdot 3-})\}^-$ на одну молекулу карбонильного кластера рутения, в случае **5**, помимо замены одной карбонильной группы на связь с фталоцианином, наблюдается замена еще одной карбонильной группы у другого атома осмия на атом хлора, что, очевидно, является следствием окисления восстановленного на первой стадии синтеза декаметилхромоценом карбонильного металлостандарта исходным фталоцианином дихлорида олова(IV). Таким образом, один атом осмия в кластере переходит из диамагнитной формы Os^0 в парамагнитную форму Os^{I} и приобретает возможность вступать в обменное взаимодействие с анион-радикалом фталоцианина через диамагнитный атом олова Sn^{II} и осмия Os^0 .

Температурная зависимость магнитной молярной восприимчивости была получена для соли **2** (рис. 5 а).

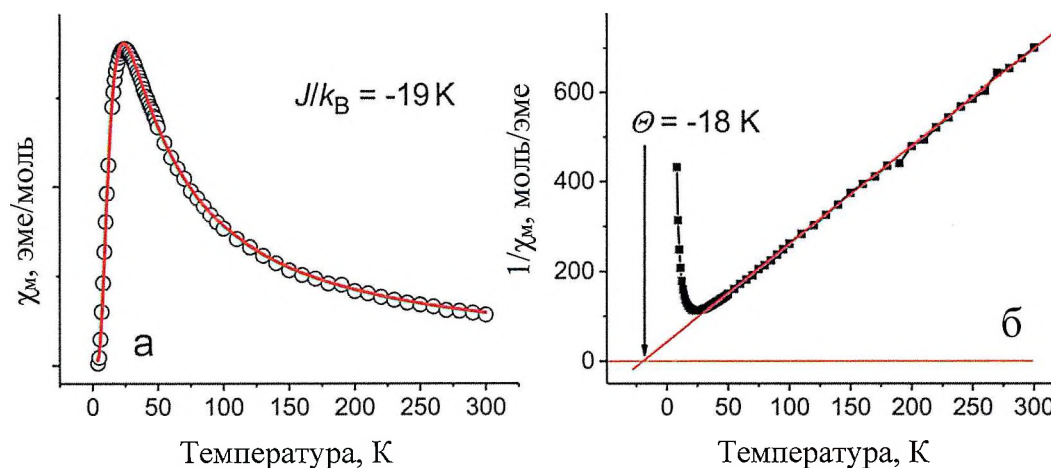


Рис. 5. (а) Аппроксимация экспериментальных данных для **2** синглет-триплетной моделью для изолированных пар спинов $S = 1/2$ с обменным взаимодействием $J/k_B = -19$ К (красная кривая); (б) температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости **2**. Линейная часть в диапазоне 50–300 К позволяет определить температуру Вейсса как -18 К

Соль $\{\text{Криптанд}(\text{Na}^+)\}\{\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}\cdot\text{Sn}^{\text{II}}(\text{Pc}^{\cdot 3-})\}^-$ (**2**) является парамагнитной, что может быть объяснено наличием радикальных трианионных частиц $\text{Pc}^{\cdot 3-}$, образующих димеры $[\{\text{Sn}^{\text{II}}(\text{Pc}^{\cdot 3-})\}^-]_2$ и реализующих обменное взаимодействие внутри этих димеров. Магнитный момент **2** составляет $1,84 \mu_B$, что близко к значению, рассчитанному для одного невзаимодействующего спина $S = 1/2$ на формульную единицу ($1,73 \mu_B$). Молярная магнитная восприимчивость достигает максимума при 24 К, ниже этой температуры наблюдается уменьшение молярной магнитной восприимчивости (рис. 5а). Такое поведение хорошо описывается синглет-триплетной моделью для двух изолированных антиферромагнитно связанных спинов $S = 1/2$ с обменным магнитным взаимодействием (J/k_B) -19 К. Обратная молярная магнитная восприимчивость линейна в диапазоне 30–300 К, что позволяет определить температуру Вейсса -18 К (рис. 5б).

Соль $(\text{Cr}^*_{2}\text{Cr}^+)\{\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}\cdot\text{Sn}^{\text{II}}(\text{Pc}^{\cdot 3-})\}^- \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (**4**) содержит катионы $\text{Cr}^*_{2}\text{Cr}^+$ с парамагнитным атомом хрома, имеющим спиновое состояние $S=3/2$. Магнитный момент **4** составляет $4,13 \mu_B$ при 300 К (рис. 6а), что указывает на вклад двух невзаимодействующих спинов: $S = 1/2$ от $\{\text{Sn}^{\text{II}}(\text{Pc}^{\cdot 3-})\}^-$ и $S = 3/2$ от $\text{Cr}^*_{2}\text{Cr}^+$ (расчетный магнитный момент $4,24 \mu_B$). Магнитный момент практически не зависит от температуры и небольшое его уменьшение наблюдается ниже 10 К (рис. 6а). Температура Вейсса, определенная из температурной зависимости обратной молярной магнитной восприимчивости и равная -1 К указывает на почти парамагнитное поведение **4** (рис. 6б). Столь слабое взаимодействие может

быть объяснено большим удалением парамагнитных центров друг от друга.

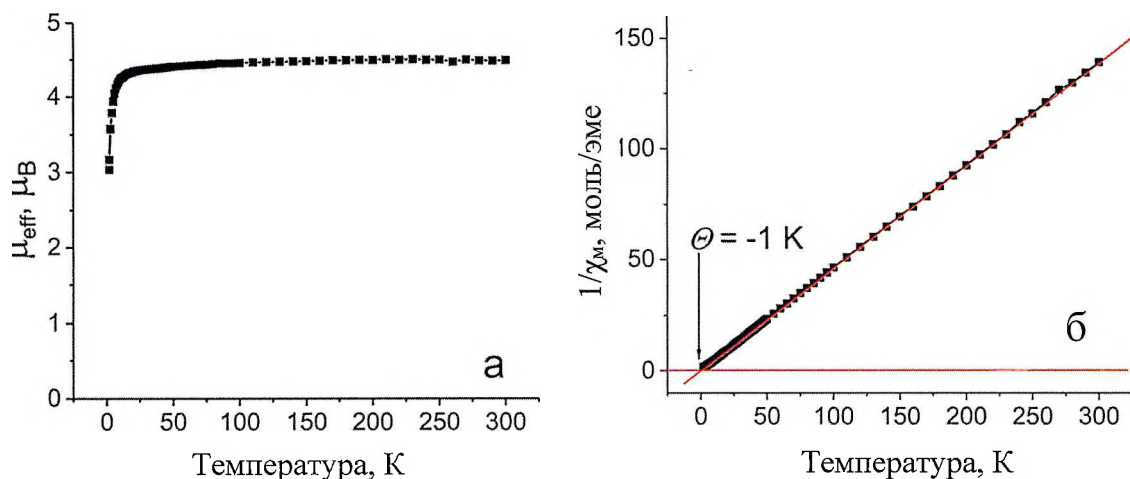


Рис. 6. (а) Температурная зависимость эффективного магнитного момента **4** в области 1.9–300 К; (б) Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости **4**, позволяющая определить температуру Вейса как -1 К.

В свою очередь, эффективный магнитный момент соли **5** равен 4,50 μ_B при 300 К (рис. 7а). Это значение превышает магнитный момент **4**, что указывает на дополнительный вклад парамагнитных частиц Os^I , имеющих спиновое состояние $S = 1/2$. Рассчитанный магнитный момент для системы трех невзаимодействующих спинов (один спин $S = 3/2$ от $Cr^{*2}Cr^+$ и два спина $S = 1/2$ от $\{Sn^{II}(Pc^{*3-})\}^-$ и Os^I) составляет 4,58 μ_B . Магнитный момент практически не зависит от температуры вплоть до 24 К и уменьшается ниже этой температуры (рис. 7а). Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости имеет линейный характер, что позволяет определить температуру Вейсса как -5К (рис. 7б).

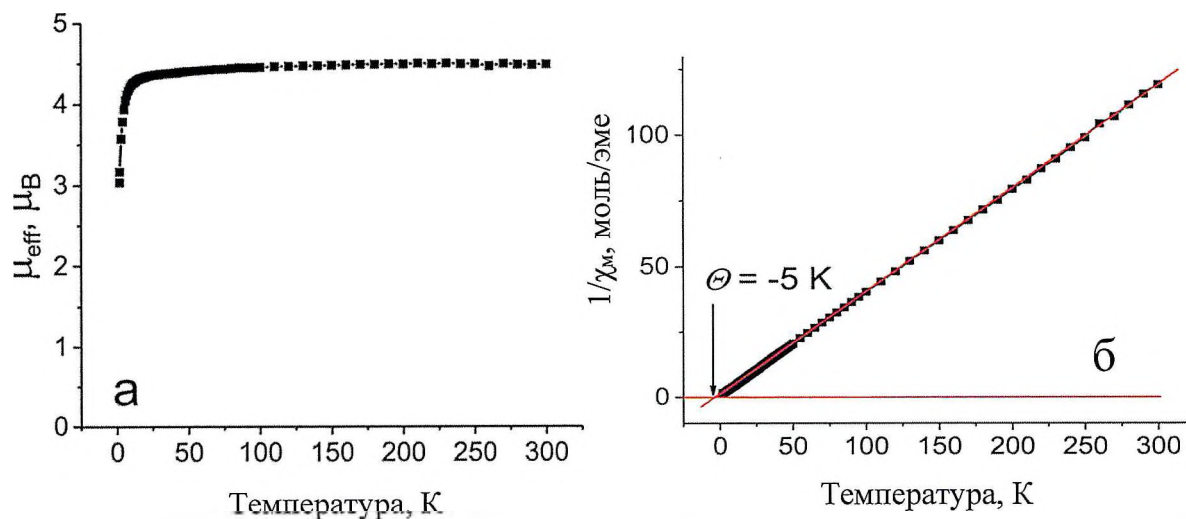


Рис. 7. (а) Температурная зависимость эффективного магнитного момента **5** в области 1.9–300 К; (б) Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости **5**, позволяющая определить температуру Вейса как -5 К.

Для комплекса **7** также был получен и исследован электронный спектр (рис. 8).

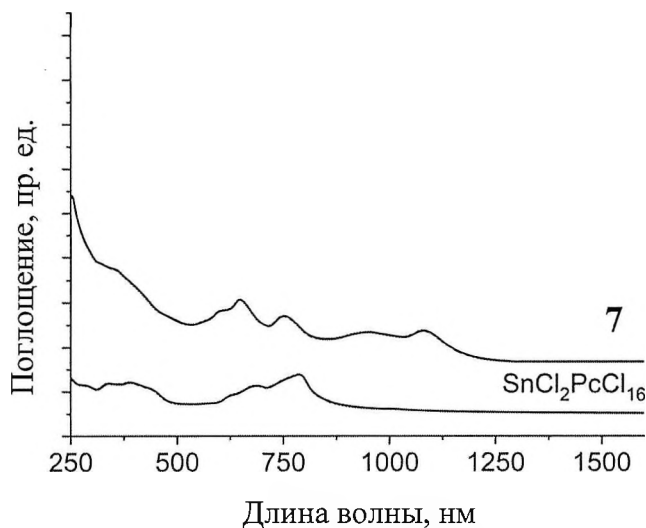


Рис. 8. Электронные спектры исходного $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{Cl}_2\text{PcCl}_{16}$ и соли **7**.

На полученном спектре можно наблюдать сдвиги характеристических полос $(\text{Cp}^*_2\text{Cr}^{\text{III}})^+\{\text{CpFe}^{\text{II}}(\text{CO})_2(\text{Sn}^{\text{II}}[\text{PcCl}_{16}]^{4-})\}^-$ (**7**) относительно полос исходного фталоцианина в синюю область, а также появление новых полос в области 1100 нм, что характерно при переводе нейтрального макроцикла в восстановленную форму.

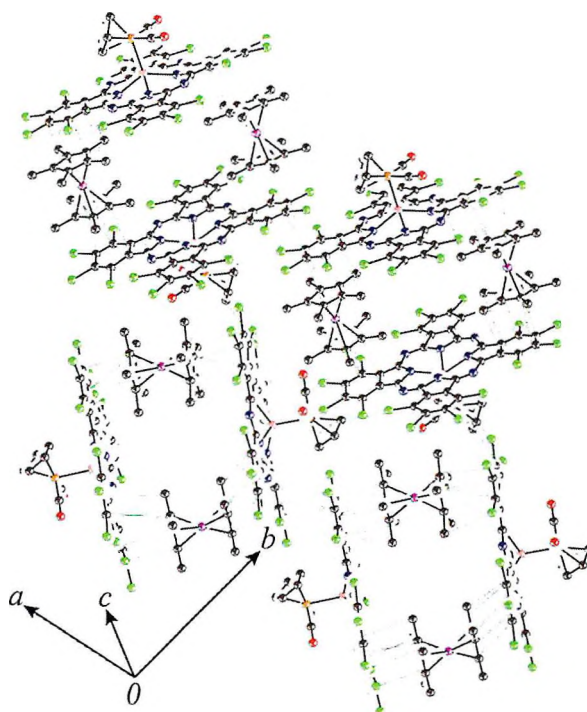


Рис. 9. Фрагмент кристаллической структуры $(\text{Cp}^*_2\text{Cr}^{\text{III}})^+\{\text{CpFe}^{\text{II}}(\text{CO})_2(\text{Sn}^{\text{II}}[\text{PcCl}_{16}]^{4-})\}^-$. Оранжевым цветом отмечены атомы железа(II), фиолетовым – хрома(III). Зеленым пунктиром отмечены Ван-дер-Ваальсовы контакты.

Кристаллическая структура **7** содержит сэндвичные структурные образования, в которых между двумя макроциклами $\text{Sn}^{\text{II}}[\text{PcCl}_{16}]^{4-}$ с закоординированными на Sn^{II} фрагментами $\text{CpFe}^{\text{II}}(\text{CO})_2$ содержатся два противокатиона декаметилхромоцена. При этом между противокатионами и макроциклами в пределах сэндвича имеется большое количество Ван-дер-Ваальсовых контактов, некоторое их количество имеется и между отдельными сэндвичами.

Тем не менее, так как сам комплекс $\{\text{CpFe}^{\text{II}}(\text{CO})_2(\text{Sn}^{\text{II}}[\text{PcCl}_{16}]^{4-})\}^-$ имеет в своем строении диамагнитный тетраанион макроцикла PcCl_{16}^{4-} , а также диамагнитные атомы Sn^{II} и Fe^{II} , то говорить о каком либо обменном взаимодействии внутри комплекса или между отдельными структурными фрагментами не приходится.

Электронные спектры были получены и для комплексов **8-12** (рис. 10).

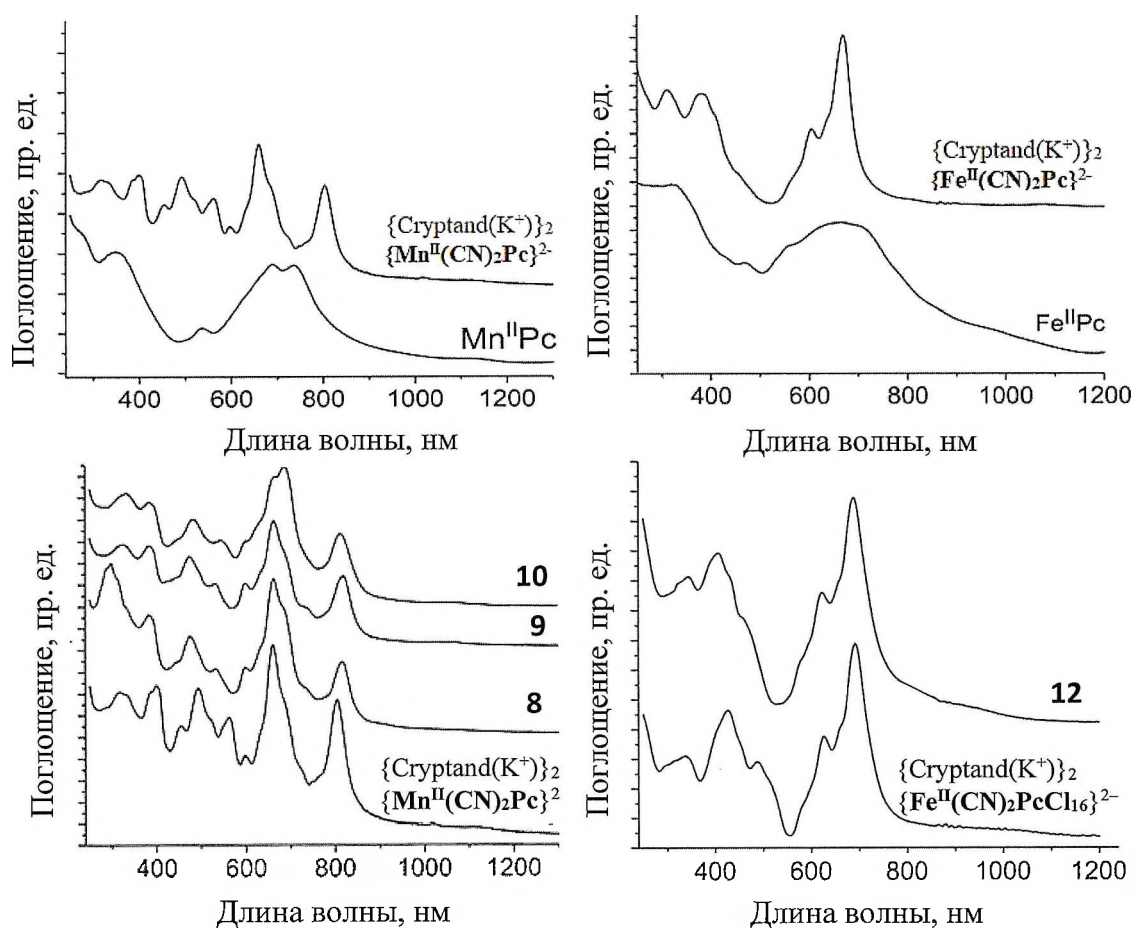


Рис. 10. Электронные спектры солей **8-10**, **12**, а также исходных $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Pc}$ и $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Pc}$ и их цианированных дианионов (как и цианированного дианиона $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2\text{PcCl}_{16}\}^{2-}$).

Исходные $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Pc}$ и $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Pc}$ демонстрируют спектры, типичные для фталоцианинов металлов(II) с полосой Core при 349 и 326 нм и Q-полосой

при 690, 736 нм (расщепленная полоса) и 670 нм соответственно. Цианирование не оказывает заметного влияния на спектр исходного $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Pc}$. В свою очередь, спектр исходного $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Pc}$ претерпевает существенные изменения при цианировании. Вместо расщепленной Q-полосы $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Pc}$ в спектре цианированного дианиона наблюдаются две интенсивные полосы при 660 и 805 нм (рис. 10). Множественные полосы также наблюдаются при 385, 400, 451, 495, 521 и 568 нм. Все эти изменения показывают, что образование цианированного дианиона $\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_2\text{Pc}\}^{2-}$ оказывает сильное воздействие на структуру электронных уровней исходного $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Pc}$.

Образование конечных трехъядерных комплексов не оказывает заметного влияния на спектры комплексов, содержащих цианированные дианионы фталоцианина железа(II). Однако, в случае $\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_2\text{Pc}\}^{2-}$ происходят заметные изменения. Во-первых, расщепление полосы при 660 нм на две полосы (660 нм и 680 нм) более выражено в спектрах солей **8-10**. Интенсивная полоса при 568 нм, наблюдаемая в спектре цианированного дианиона $\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_2\text{Pc}\}^{2-}$, исчезает, тогда как остальные интенсивные полосы сдвигаются в синюю область.

Кристаллические структуры всех полученных солей имеют схожее строение и содержат изолированные трехъядерные координационные дианионные комплексы на основе фталоцианинов, пустоты между которыми заполнены противокатионами криптанд[2.2.2] K^+ . (Рис. 11)

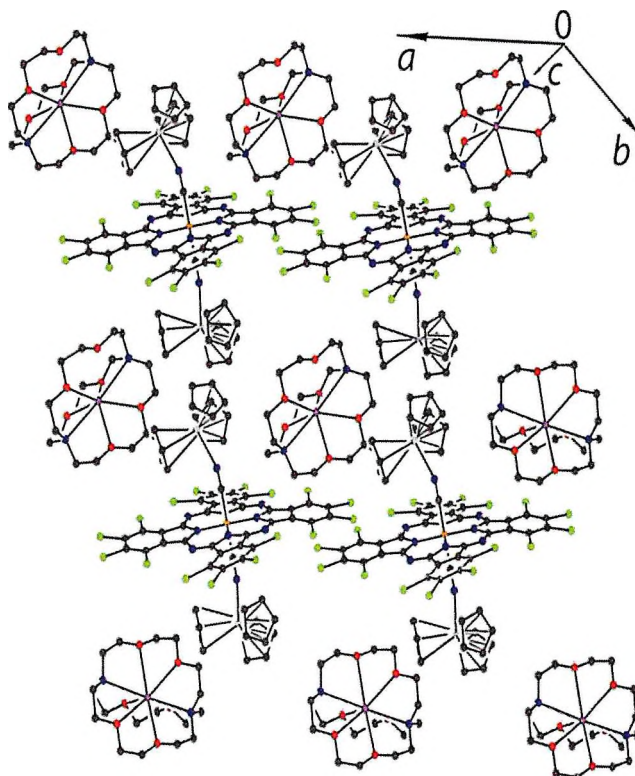


Рис. 11. Фрагмент кристаллической структуры $\{\text{Cryptand}(\text{K}^+)\}_2\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{PcCl}_{16})(\text{Cp}_3\text{Nd}^{\text{III}})_2\}^{2-} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (**12**).

В то же время, в самих трехъядерных комплексах можно наблюдать тенденцию по удлинению связи металл – азот цианогруппы в ряду Mn-Gd-Nd (рис. 12).

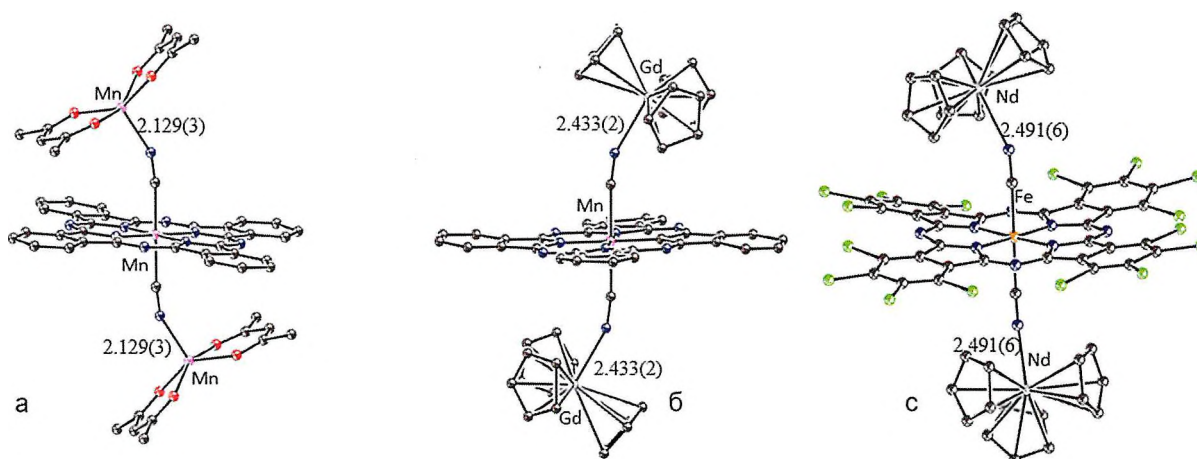


Рис. 12. Молекулярная структура: (а) дианиона $\{Mn^{II}(CN)_2Pc(Mn^{II}(acac)_2)_2\}^{2-}$ в **8**; (б) дианиона $\{Mn^{II}(CN)_2Pc(Cp_3Gd^{III})_2\}^{2-}$ в **9**; (с) дианиона $\{Fe^{II}(CN)_2(PcCl_{16})(Cp_3Nd^{III})_2\}^{2-}$ в **12**.

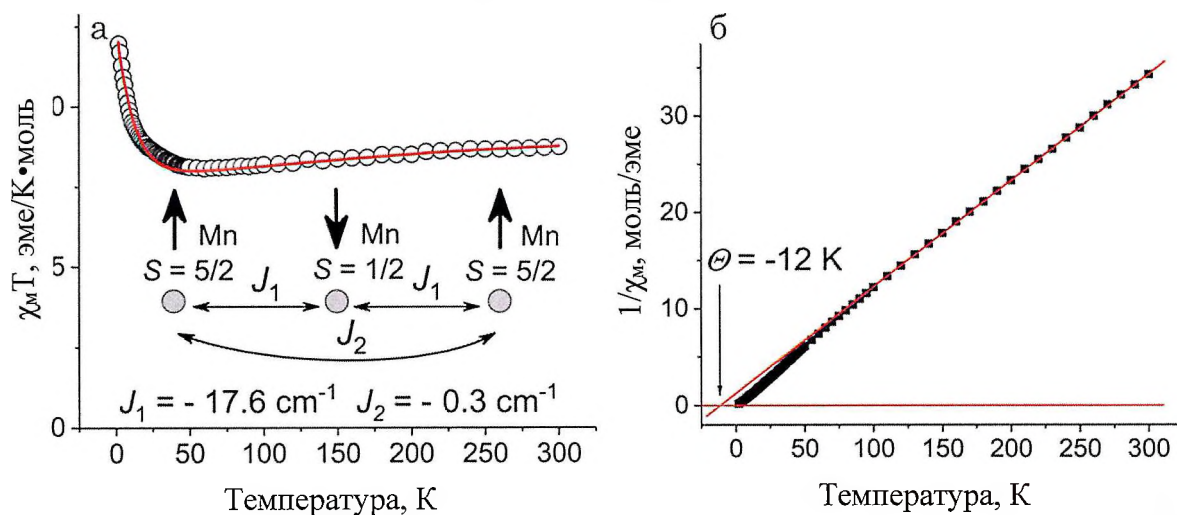


Рис. 13. Температурная зависимость $\chi_m T$ (а) и обратной молярной магнитной восприимчивости (б) для соли $\{Cryptand(K^+)\}_2\{Mn^{II}(CN)_2Pc(Mn^{II}(acac)_2)_2\}^{2-} \cdot 5C_6H_4Cl_2$ (**8**).

Для части полученных комплексов были проведены магнитные измерения и было установлено, что комплекс **8** представляет собой гомотриметаллический комплекс фталоцианина марганца(II). Марганец в центральной полости фталоцианина прибывает в низкоспиновом состоянии ($S=1/2$), марганцы же в ацетилацетонатных фрагментах прибывают в высокоспиновом состоянии ($5/2$). И хотя при понижении температуры наблюдается антиферромагнитное упорядочение спинов, о чем свидетельствует температура Вейса, полученная из температурной зависимости обратной магнитной молярной восприимчивости и равная -12 К, магнитная молярная восприимчивость образца возрастает при понижении температуры, что объясняется разницей в спиновых

состояниях парамагнитных центров и наличием в результате антиферромагнитного упорядочения их спинов общего спина комплекса ($S=9/2$).

Также очень слабое обменное взаимодействие наблюдается в случае комплексов с гадолинием(III) и неодимом(III) (причем во втором случае оно еще более слабое, чем в первом). Сильное ослабление обменного взаимодействия в ряду Mn-Gd-Nd коррелирует с увеличением длины связи металл – азот цианогруппы в этом же ряду.

ВЫВОДЫ

1) В результате проделанной работы были разработаны методы синтеза и был успешно синтезирован ряд координационных анионных комплексов на основе различных металлизированных фталоцианинов, как с одним аксиальным лигандом, так и с двумя.

2) Синтезированные соединения были получены в виде монокристаллов что позволило впервые достоверно установить молекулярную и кристаллическую структуру подобных комплексов.

3) Полученные соединения были исследованы методом спектроскопии в УФ-видимой-ближний ИК областях.

4) Было проведено исследование магнитных свойств полученных соединений методом СКВИД магнитометрии. В результате было установлено, что ряд координационных комплексов на основе металлизированных фталоцианинов с одним аксиальным лигандом при кристаллизации может образовывать координационные димеры на основе двух макроциклов (в нейтральной или анион-радикальной форме). Во втором случае анион-радикалы, будучи парамагнитными центрами, могут реализовывать сильное обменное взаимодействие в рамках димера с антиферромагнитным упорядочением спинов. В то же время, координационные комплексы на основе металлизированных фталоцианинов с двумя аксиальными лигандами могут содержать несколько парамагнитных центров с различным спиновым состоянием, реализующих обменное взаимодействие между друг другом, в результате чего при понижении температуры будет наблюдаться упорядочение спинов с высоким результирующим спином комплекса.

ПУБЛИКАЦИИ

Статьи (Web of Science) – 4

1. N.R. Romanenko, A.V. Kuzmin, S.S. Khasanov, M.A. Faraonov, E.I. Yudanov, Y. Nakano, A. Otsuka, H. Yamochi, H. Kitagawa, D.V. Konarev, Complexes of transition metal carbonyl clusters with tin(II) phthalocyanine in neutral and radical anion states: methods of synthesis, structures and properties// Dalton Trans., 2022, 51(6), 2226-2237.
2. N.R. Romanenko, M.A. Faraonov, N.G. Osipov, A.V. Kuzmin, S.S. Khasanov, A. Otsuka, H. Yamochi, H. Kitagawa, D.V. Konarev, Heterotrimetallic paramagnetic complex of ring reduced tin(II) hexadecachlorophthalocyanine// New J. Chem., 2023, 47(14), 6924-6931.
3. N.R. Romanenko, A.V. Kuzmin, M.V. Mikhailenko, M.A. Faraonov, S.S. Khasanov, E.I. Yudanov, A.F. Shestakov, A. Otsuka, H. Yamochi, H. Kitagawa, D.V. Konarev, Trinuclear coordination assemblies of low-spin dicyano manganese(II) ($S = 1/2$) and iron(II) ($S = 0$) phthalocyanines with manganese(II) acetylacetonate, tris(cyclopentadienyl)gadolinium(III) and neodymium(III)// Dalton Trans., 2022, 51(25), 9770-9779.
4. M.A. Faraonov, N.R. Romanenko, A.V. Kuzmin, D.V. Konarev, S.S. Khasanov, R.N. Lyubovskaya, Molecular Structure, Optical and Magnetic Properties of Iron Tetra(2,3-quinoxalino)porphyrazine $[(N-MeIm)_2Fe^I\{T(2,3-Q)Pz\}^{3-}]^{2-}$ Radical Dianions// Macroheterocycles, 2019, 12(2), 202-208.

Тезисы - 8

1. N. Romanenko, M. Faraonov, M. Mikhailenko, D. Konarev., CRYSTALLINE TRINUCLEAR COMPLEXES BASED ON METALLOPHTHALOCYANINES. 18 International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2023), 10-14 September 2023 (Nanjing, China).
2. Н.Р. Романенко, М.А. Фараонов, Д.В. Конарев, Синтез и свойства высокоспиновых трехъядерных комплексов на основе металлофталоцианинов с различными аксиальными заместителями// XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 4-7 апреля 2023 г., ИОНХ РАН, г. Москва, Россия.
3. Н.Р. Романенко, М.А. Фараонов, Д.В. Конарев, Синтез и исследование мультіядерных комплексов на основе металлофталоцианинов с различными аксиальными заместителями// VII Всероссийская студенческая конференция с международным участием «ХИМИЯ И

ХИМИЧЕСКОЕ ОБРАЗОВАНИЕ XXI ВЕКА». 28-31 марта 2023 г., РГПУ им. А.И. Герцена, г. Санкт-Петербург, Россия.

4. Н.Р. Романенко, М.А. Фараонов, Д.В. Конарев, Получение высокоспиновых трехъядерных комплексов на основе металлофталоцианинов// XXXIV Симпозиум «Современная химическая физика», 16 - 25 сентября 2022 г., г. Туапсе, Россия.

5. Н.Р. Романенко, М.А. Фараонов, Д.В. Конарев, Трехъядерный парамагнитный комплекс на основе восстановленного гексадекахлорфталоцианина олова (II)// XX Молодежная научная конференция ИХС РАН, 5 - 6 декабря 2022 г., г. Санкт-Петербург, Россия

6. П.А. Соболев, Н.Р. Романенко, М.А. Фараонов, Д.В. Конарев, Кристаллический координационный комплекс на основе перхлорированного фталоцианина олова(II)// XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 4-7 апреля 2023 г., ИОНХ РАН, г. Москва, Россия.

7. П.А. Соболев, Н.Р. Романенко, М.В. Михайленко, М.А. Фараонов, Д.В. Конарев, Металлофталоцианины как основа высокоспиновых трехъядерных комплексов// Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», 10-21 апреля 2023 г., МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия.

8. П.А. Соболев, Н.Р. Романенко, М.А. Фараонов, Д.В. Конарев, Кристаллический координационный комплекс на основе перхлорированного фталоцианина олова(II)// VII Всероссийская студенческая конференция с международным участием «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКОЕ ОБРАЗОВАНИЕ XXI ВЕКА», 28-31 марта 2023 г., РГПУ им. А.И. Герцена, г. Санкт-Петербург, Россия.