СИНТЕЗ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА ТРЕХПАЛУБНЫХ (ПОРФИРИНАТО)(ФТАЛОЦИАНИНАТОВ) ЛЕГКИХ ЛАНТАНИДОВ

К.П. Бирин^{1,2}, Ю.Г. Горбунова^{1,2}, А.Ю. Цивадзе^{1,2}

¹Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: kirill.birin@gmail.com, yulia@igic.ras.ru

²ИОНХ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31

Комплексы лантанидов с тетрапиррольными лигандами (порфиринами и фталоцианинами) привлекают интерес исследователей как перспективные исходные соединения для разработки устройств мультитбитовой записи информации, в качестве каталитических систем и систем специфического молекулярного распознавания. Разработанные к настоящему времени подходы к направленному синтезу сэндвичевых комплексов заданного строения, содержащих лиганды различных типов, представляют многоступенчатые процессы, характеризующиеся низким выходом целевых соединений.

Нами разработан эффективный метод направленного синтеза гетеролептических трехпалубных (порфиринато)(фталоцианинатов) легких лантанидов состава $[\text{Br}_4\text{TPP}]\text{Ln}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Ln}[\text{Br}_4\text{TPP}]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}$; $\text{Br}_4\text{TPP} =$ тетра-мезо-(4-бромфенил)-порфирин; $(15\text{C}5)_4\text{Pc} =$ тетра-(15-краун-5)-фталоцианин), позволяющий получать целевые комплексы в одностадийном процессе с высокими выходами (42 - 63%) [1]. Варьирование условий взаимодействия позволило оптимизировать процесс и получить изучаемые соединения в виде единственного продукта реакции. Исследование полученных соединений методом ЯМР позволило обнаружить затрудненное вращение мезо-заместителей порфириновых палуб. Изучение температурных зависимостей положения сигналов резонанса в ^1H -ЯМР спектрах изучаемых соединений, а также спектров NOESY позволило определить барьеры вращения мезо-заместителей и скорость инверсии при комнатной температуре [2]. Обнаруженные высокий барьер инверсии (70.8 кДж/моль) и низкая скорость обращения при комнатной температуре (6.6 c^{-1}) позволили предположить возможность существования комплексов в виде набора ротационных изомеров при снижении симметрии мезо-заместителей порфиринового лиганда. Это предположение было подтверждено путем синтеза родственных комплексов лантана и неодима, содержащих тетра-мезо-(3-бромфенил)-порфириновый лиганд. Было обнаружено, что эти соединения по данным ЯМР представляют собой статистическую смесь ротационных изомеров.

Литература

1. К.П. Birin, Yu.G. Gorbunova, A.Yu. Tsivadze // *Dalton Trans.* **2011**, 40 (43), 11539.
2. К.П. Birin, Yu.G. Gorbunova, A.Yu. Tsivadze // *Dalton Trans.* **2011**, 40 (43), 11474.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-03-00968а) и совета по грантам Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ (грант МК-212.2010.3).