

УДК 535.37: 541.49

**Н. В. Русакова**

Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины,  
Отдел химии лантанидов,  
Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АНИОНА СОЛИ ЩЕЛОЧНОГО МЕТАЛЛА НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА F-S-ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ КРАУН-ПОРФИРИНОВ

Получены гетероядерные комплексы на основе *мезо*-тетра-краун-эфир замещенных порфиринов «сэндвич»-типа, в которых оба иона иттербия координированы с порфириновыми макроциклами, а четыре катиона щелочных металлов (Na, K, Cs) находятся между полостей бензо-12-краун-4-, бензо-15-краун-5- и бензо-18-краун-6-эфиров, соответственно. Проанализировано влияние природы анионов солей (бромид, нитрат, тиоцианат) щелочных металлов на 4f-люминесценцию ионов  $Yb^{3+}$  в таких комплексах.

Ключевые слова: комплексы, иттербий, щелочные металлы, анионы, люминесценция.

Комплексные соединения металлов с порфиринами являются не только удобными моделями при изучении различных фотохимических и фотофизических эффектов, но и системами, находящими все более широкое применение [1, 2]. В частности, лантанид-порфирины обладают свойствами, позволяющими рассматривать их в качестве перспективных зондов различного типа в биомедицине [3]. Однако в большинстве соответствующих исследований используются порфирины достаточно тривиального строения. В то же время является очевидным, что наличие различных по природе металлов (включая анионы их солей), связанных с порфириновым макрокольцом, может привести к проявлению новых и практически полезных качеств в такого рода веществах.

В настоящей работе получены иттербий-содержащие гетероядерные комплексы на основе порфиринов, все четыре *мезо*-положения которых заняты краун-эфирными заместителями — бензо-12-краун-4 ( $L_1$ ), бензо-15-краун-5 ( $L_2$ ) и бензо-18-краун-6 ( $L_3$ ) (рис. 1), координированными с ионами щелочных металлов (Na, K, Cs). Проведен анализ зависимости спектрально-люминесцентных свойств гетероядерных комплексов от типа аниона соли щелочного металла (бромид, нитрат и тиоцианат).

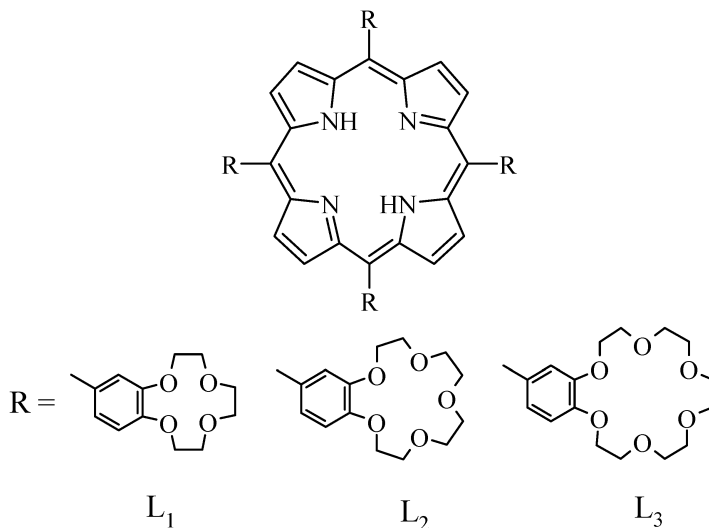


Рис. 1. Формулы мезо-тетра-краун-эфир замещенных порфиринов

### Материалы и методы исследования

На первом этапе работы по методике, предложенной ранее [4], был осуществлен синтез комплексов  $L_n L_n Aсac$  ( $L_n = Yb, Lu$ ;  $Aсac$  — ацетилацетон в качестве экстра-лиганда;  $L_n = L_1-L_3$ ). В частности, были взяты эквимольные количества  $L_n(Aсac)_3$ , свободного основания порфирина  $L_n$  и кипячением в течение 4 ч в 1,2,4-трихлорбензоле (214°C,  $N_2$ ) получены комплексы с выходом 62–71%. Чистоту синтезированных соединений контролировали методом ТСХ на пластинах Sorbfil в системе растворителей хлороформ / метанол.

Элементный анализ проведен на анализаторе СНN-3. Содержание лантанидов в комплексах определяли комплексометрическим титрованием с индикатором арсеназо I. ИК-спектры записывали на спектрометре Spесord IR-75 (таблетки с KBr), ПМР-спектры — на спектрометре Bruker AM-400. Спектры поглощения в УФ и видимой областях записывали с помощью спектрофотометра Spесord M-40 UV/VIS. Спектры возбуждения люминесценции снимали на спектрометре СДЛ-2 (источник возбуждения — ксеноновая лампа ДКсШ-150). Спектры 4f-люминесценции ионов  $Yb^{3+}$  в комплексах регистрировали на спектрометре СДЛ-1 (800–1100 нм, ФЭУ-62), используя в качестве источников возбуждения ртутно-кварцевую лампу ДРШ-250 (светофильтры — 365 и 546 нм). Спектры корректировали с учетом спектральной чувствительности фотоприемника. Величины энергий триплетных уровней ( $E_T$ ) порфиринов определяли по методике [5] с помощью спектров низкотемпературной (77 К) фосфоресценции их комплексов с лютецием. Относительный квантовый выход 4f-люминесценции ионов  $Yb^{3+}$  в комплексах ( $\varphi$ ) определяли по методике [6],

используя в качестве эталона раствор Zn-тетрафенилпорфирина в этаноле ( $\varphi=0.0315$ ). Спектрально-люминесцентные эксперименты проводились при 20–25°C в среде диметилформамида.

### Результаты и их обсуждение

Все лиганды образуют комплексы, содержащие один ион  $\text{Yb}^{3+}$  в порфириновом макрокольце, о чем свидетельствуют данные элементного анализа и типичные изменения в спектрах поглощения, наблюдающиеся при комплексообразовании (табл. 1). А именно, четыре так называемые Q-полосы в спектрах свободных лигандов трансформируются в две при образовании комплексов, а наиболее интенсивная из полос (полоса Core) претерпевает bathochromный сдвиг. Очевидно, отсутствие комплексообразования иона лантанида по краун-эфирным фрагментам можно объяснить тем, что в условиях высокотемпературного синтеза (214°C) лантанид-краун-эфирные комплексы разлагаются [7].

Близость характера спектров поглощения и возбуждения люминесценции комплексов, а также значительно погашенная в них молекулярная люминесценция (8–14% от таковой в лигандах), свидетельствуют о том, что реализуется перенос энергии с T-уровней лигандов ( $E_T = 13775\text{--}13955 \text{ см}^{-1}$ ) на резонансный  ${}^2F_{5/2}$ -уровень  $\text{Yb}^{3+}$  ( $10200 \text{ см}^{-1}$ ). Во всех изученных комплексах наблюдается 4f-люминесценция ионов  $\text{Yb}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{макс.}} = 980 \text{ нм}$ ), характеристики которой находятся на уровне одних из наиболее высоких для иттербий-порфиринов (табл. 1).

Таблица 1

Спектрофотометрические и люминесцентные характеристики краун-порфиринов  $L_1$ - $L_3$  и их комплексов с иттербием

Лиганд / комплекс	$\lambda_{\text{макс.}}$ , нм (lg $\epsilon$ )					$\varphi \times 10^3$
	Полоса Core	Q-полосы				
		IV	III	II	I	
$L_1$	420.5(5.39)	517.8(3.98)	553.3(3.74)	594.1(3.60)	651.3(3.45)	
$\text{Yb-}L_1$	424.5(5.78)		554.5(4.30)	594.1(3.89)		1.9
$L_2$	421.0(5.60)	517.8(4.13)	553.8(3.96)	592.7(3.76)	648.0(3.65)	
$\text{Yb-}L_2$	426.7(5.64)		557.0(4.29)	596.9(3.83)		2.7
$L_3$	421.7(5.60)	518.2(4.17)	554.5(3.97)	592.7(3.75)	649.6(3.78)	
$\text{Yb-}L_3$	426.0(5.68)		554.5(4.25)	594.1(3.86)		2.5

Очевидно, что наличие в лигандах  $L_1$ - $L_3$ , (являющихся по существу поли-топными) краун-эфирных-заместителей создает предпосылки для получения на их основе гетероядерных комплексов, а учитывая характер заместителей,

прежде всего, f-s-комплексов. Ранее были получены комплексы иттербия с этими же лигандами, в которых использовались хлориды натрия, калия и цезия [8]. Однако полностью неизученным до сих пор остается вопрос о влиянии природы аниона щелочного металла на спектрально-люминесцентные свойства гетероядерных f-s-комплексов. Исходной предпосылкой проведения исследования является факт того, что к конформационной перестройке краун-лигандов приводит не только вхождение катиона  $M^+$  в краун-полость, но и замена в комплексах анионов. В свою очередь, такая перестройка неизбежно должна сказаться на эффективности 4f-люминесценции в лантанидсодержащих комплексах. Ввиду изложенного, в настоящей работе предпринята попытка соответствующий пробел компенсировать. С этой целью были получены гетероядерные f-s-комплексы Yb-L<sub>1</sub> с бромидом (нитратом, тиоцианатом) натрия, Yb-L<sub>2</sub> — с такими же солями калия, а Yb-L<sub>3</sub> — цезия. При выборе щелочного металла учитывалось соответствие между ионными радиусами ионов  $M^+$  и диаметрами полостей соответствующих краун-эфиров, которое однозначно приводит к так называемым «полностью инкапсулированным» комплексам  $M^+$ -краун-эфир = 1:2 [9]. Синтез гетероядерных комплексов был проведен по методике, аналогичной той, которая используется для получения комплексов лантанидов с краун-эфирами [10], с той разницей, что для полного «закомплексовывания» краун-полостей были взяты четырехкратные избытки солей щелочных металлов.

Данные ИК-спектров указывают на комплексообразование ионов  $M^+$  с краун-заместителями во всех трех L<sub>1</sub>-L<sub>3</sub> лигандах. В частности, интенсивные полосы колебаний  $\nu_s(C_{Ph}OC)$  и  $\nu_{as}(C_{Ph}OC)$  в области 1200–1300 см<sup>-1</sup> в спектрах L<sub>1</sub>-комплексов смещены в низкочастотную область на 15–20 см<sup>-1</sup> по сравнению со спектром лиганда. При этом минимальное понижение этих частот по сравнению с L<sub>1</sub> наблюдается для тиоцианатного комплекса калия. Полосы валентных колебаний связи M–O, наблюдающиеся при 465–490 см<sup>-1</sup>, являются более интенсивными по сравнению с находящимися в этой же области внутрилигандными колебаниями краун-эфирных заместителей.

Анализ ПМР-спектров гетероядерных комплексов также позволил получить доказательства их образования (в данном случае в качестве Ln<sup>3+</sup>-иона комплексообразователя был использован Lu<sup>3+</sup>, как обладающий диамагнитными свойствами). Так, в присутствии всех без исключения солей  $M^+$  сигнал ароматических протонов смещается в сильное поле ( $\delta_{H_{Ar}}=8.77$  м.д.). Это согласуется с предполагаемым строением димера, поскольку при коаксиальном расположении порфириновых колец ароматические протоны одной молекулы попадают в зону экранирования кольцевого тока другой молекулы. Как и следовало ожидать, наибольшее изменение ПМР-спектров происходит в области сигналов метиленовых протонов краун-эфирных фрагментов (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-): область сигналов протонов CH<sub>2</sub>-групп (3.98–5.07 м.д.) смещена в слабое поле по сравнению с исходным спектром (3.74–4.76 м.д.).

В спектрах поглощения гетероядерных комплексов Q-полосы претерпевают батохромный сдвиг (8–12 нм), а также более существенный гип-

сохромный сдвиг полосы Core (9–17 нм), что свидетельствует [11] об образовании димеров «сэндвич»-типа (четыре катиона  $M^+$  связывают два иттербий-содержащих порфириновых макрокольца) —  $(Yb-L_n)_2M_4$  (рис. 2).

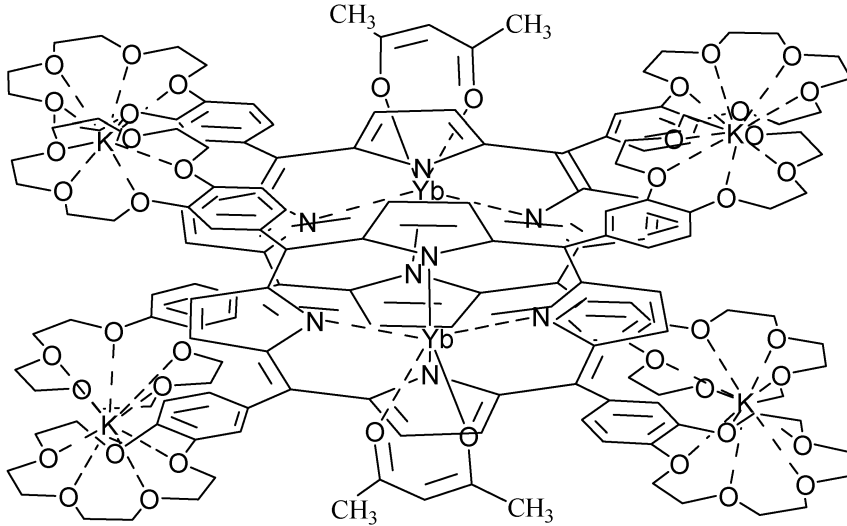


Рис. 2. Схематичная формула димерного гетероядерного комплекса  $(Yb-L_2)_2K_4$  (для простоты интерпретации тип аниона не указан)

То, что образуются димерные комплексы указанного типа, было подтверждено с помощью метода молекулярной механики (ММ<sup>+</sup>-метод, программа HYPERCHEM 7.01). Оказалось, что краун-заместители расположены пропеллерообразно, экстра-лиганды (Acac) двух ионов иттербия расположены аксиально к порфириновым кольцам, а анионы соответствующего щелочного металла являются внешнесферными. Расстояние Yb–Yb (r, Å) наименьшее в случае  $L_2$ -содержащих комплексов, а также при наличии в молекулах сферических анионов Br<sup>-</sup> (табл. 2).

Таблица 2

Характеристики гетероядерных  $(Yb-L_n)_2M_4$  комплексов

Анион	$\varphi \times 10^3$ (r, Å)		
	$L_1$ (Na <sup>+</sup> )	$L_2$ (K <sup>+</sup> )	$L_3$ (Cs <sup>+</sup> )
Br <sup>-</sup>	2.6 (6.5)	9.4 (6.1)	6.7 (6.4)
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.3 (7.0)	8.3 (6.7)	5.4 (6.8)
NCS <sup>-</sup>	2.0 (7.5)	7.0 (7.3)	4.4 (7.4)
Cl <sup>-</sup> *	2.8 (6.6)	9.8 (6.2)	7.0 (6.3)

\* Данные из работы [8] приведены для сравнения.

Принципиальным является то, что практически во всех гетероядерных комплексах молекулярная люминесценция порфириновых фрагментов полностью отсутствует, в отличие от гомоядерных Yb-L<sub>1,3</sub> комплексов. Именно этим и объясняются их более низкие значения квантовых выходов 4f-люминесценции по сравнению с таковыми для гетероядерных комплексов (табл. 2).

Анализ полученных значений  $\phi$  позволяет сделать следующие выводы:

- анионы щелочных металлов влияют, хотя и в незначительной степени, на величину 4f-люминесценции в изученных гетероядерных комплексах;
- квантовый выход 4f-люминесценции выше в случае сферических анионов Br<sup>-</sup> и Cl<sup>-</sup>, наличие которых приводит к более плотной «упаковке» комплексов, а следовательно, и к сближению порфириновых хромофоров с Yb-излучающими центрами. Для комплексов с NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и NCS<sup>-</sup>-анионами расстояние Yb–Yb оказывается несколько больши́м;
- более высокие значения  $\phi$  наблюдаются в ряду (Yb)<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>(L<sub>2</sub>)<sub>4</sub> комплексов, что ранее наблюдалось для таких же комплексов, но с ионом хлора, в качестве аниона щелочного металла [8]. Тем более справедливо тогда же высказанное предположение о том, что данный эффект связан с большей комплиментарностью иона калия с полостями бензо-15-краун-5-мезо-заместителей.

## Литература

1. Березин Б. Д. Теоретические и прикладные проблемы химии порфиринов // Ж. неорган. химии. — 1992. — Т. 37, № 6. — С. 1260–1287.
2. Li Z., Pan J. Advances in synthesis and application of the derivatives of porphyrin as reagents in analytical chemistry // Rev. Analyt. Chem. 2002. — Vol. 21. — P. 167–231.
3. Tsukube H., Shinoda S., Tamiaki H. Recognition and sensing of chiral biological substrates via lanthanide coordination chemistry // Coord. Chem. Rev. — 2002. — Vol. 226. — P. 227–234.
4. Wong C.-P., Venteicher R.F., Horrocks Jr. W.DeW. Lanthanide porphyrin complexes. A potential new class of nuclear magnetic dipolar probe // J. Am. Chem. Soc. — 1974. — Vol. 96, № 22. — P. 7149–7150.
5. Tsvirko M. P., Stelmakh G. F., Pyatosin V. E., Solovyov K. N., Kachura T. F. Fluorescence from upper  $\pi\pi^*$  electronic states of lanthanide-porphyrin complexes // Chem. Phys. Lett. — 1980. — Vol. 73, № 1. — P. 80–83.
6. Tsvirko M. P., Stelmakh G. F., Pyatosin V. E., Solovyov K. N., Kachura T. F., Piskarskas A. S., Gadonas R. A. Fast electronic relaxation in lanthanide porphyrins // Chem. Phys. — 1986. — Vol. 106. — P. 467–476.
7. Seminara A., Gurrieri S., Siracusa G., Cassol A. Thermal decomposition of metal complexes. V. Lanthanide (III) complexes of benzo-15-crown-5 // Thermochim. Acta. — 1975. — Vol. 12, № 2. — P. 173–178.
8. Korovin Yu., Zhilina Z., Ruskova N., Kuz'min V., Vodzinsky S., Ishkov Yu. Spectral-luminescent effects in heterometallic complexes of crown-porphyrins // J. Porphyrins Phthalocyanines. — 2001. — Vol. 5. — P. 481–485.
9. Цивадзе А. Ю., Варнек А. А., Хуторский В. Е. Координационные соединения металлов с краун-лигандами. — М.: Наука, 1991. — 397 с.
10. Rogers R. D., Rollins A. N., Benning M. M. f-Element / crown ether complexes. Preparation and structural characterization of lanthanide chloride complexes of 12-crown-4 // Inorg. Chem. — 1988. — Vol. 27, № 21. — P. 3826–3835.
11. Collman J. P., Bencosme S., Durand R. R., Kreh R. P., Anson F. C. Mixed-metal face-to-face porphyrin dimers // J. Am. Chem. Soc. — 1983. — Vol. 105, № 9. — P. 2699–2703.

**Н. В. Русакова**

Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України,  
Відділ хімії лантанідів,  
Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна

**ВПЛИВ ПРИРОДИ АНІОНУ СОЛІ ЛУЖНОГО МЕТАЛУ НА  
СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ F-S-  
ГЕТЕРОЯДЕРНИХ КОМПЛЕКСІВ НА ОСНОВІ КРАУН-ПОРФІРИНІВ**

**Резюме**

Отримано гетероядерні комплекси на основі *мезо*-тетра-краун-естер заміщених порфіринів «сендвич»-типу, в яких обидва іони ітербію координовані з порфіриновими макроциклами, а чотири катіони лужних металів (Na, K, Cs) знаходяться між порожнинами бензо-12-краун-4-, бензо-15-краун-5- та бензо-18-краун-6-естерів, відповідно. Проаналізований вплив природи аніонів солей (броміду, нітрату, тиоціанату) лужних металів на 4f-люмінесценцію іонів Yb<sup>3+</sup> у таких комплексах.

**Ключові слова:** комплекси, ітербій, лужні метали, аніони, люмінесценція.

**N. V. Rusakova**

A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine,  
Department of Chemistry of Lanthanides,  
Lustdorfskaya doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine

**THE INFLUENCE OF ANION NATURE OF ALKALINE METAL  
SALT ON SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES OF F-S-  
HETERONUCLEAR COMPLEXES ON THE BASE OF CROWN-  
PORPHYRINS**

**Summary**

The heteronuclear complexes on the base of *meso*-tetra-crown-ether substituted porphyrins of «sandwich»-type which two ytterbium ions coordinated with porphyrin macrocycles, and four cations of alkaline metals (Na, K, Cs) situated between the cavities of benzo-12-crown-4-, benzo-15-crown-5- and benzo-18-crown-6-ethers, respectively, were obtained. The influence of anion nature of salts (bromide, nitrate, thiocyanate) on 4f-luminescence of Yb<sup>3+</sup> ions in these complexes were analyzed.

**Key words:** complexes, ytterbium, alkaline metals, anions, luminescence.