

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.6+546.06

ОСОБЕННОСТИ КАТИОН-ИНДУЦИРОВАННОЙ АГРЕГАЦИИ
ТЕТРА-КРАУН-ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ АЛЮМИНИЯ(III)

© 2020 г. Л. А. Лапкина^{a, *}, Г. А. Киракосян^{a, b}, В. Е. Ларченко^c,
А. Ю. Цивадзе^{a, b}, Ю. Г. Горбунова^{a, b}

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^bИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

^cАО Научный центр “Малотоннажная химия”,
Краснобогатырская ул., 42, стр. 1, Москва, 107564 Россия

*e-mail: lapkina.lu@mail.ru

Поступила в редакцию 01.10.2019 г.

После доработки 01.10.2019 г.

Принята к публикации 05.10.2019 г.

Методом спектроскопии ЯМР ¹H изучен процесс катион-индуцированной димеризации тетра-(15-краун-5)-замещенного фталоцианината Al(III) с солями Na⁺, K⁺, Rb⁺ в растворе. Установлено существование двух типов супрамолекулярных димеров в соответствии с наличием как мономерной, так и кислородно-мостиковой димерной форм исходного комплекса Al(III). С привлечением масс-спектрометрии (MALDI-TOF и HR-ESI) показано, что монофталоцианинат Al(III) [(OH)AlR₄Pc] образует супрамолекулярные димеры состава {M₄(XAlR₄Pc)₂}⁴⁺(X⁻)₄, тогда как μ-оксидифталоцианинат Al(III) [(AlR₄Pc)₂(μ-O)] – кислородно-мостиковые супрадимеры {M₄(XAlR₄Pc)₂(μ-O)}²⁺(X⁻)₂.

Ключевые слова: краун-фталоцианинат алюминия, катион-индуцированная супрамолекулярная димеризация, спектроскопия ЯМР ¹H, ЭСП, масс-спектрометрия

DOI: 10.31857/S0044457X20020075

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на токсичность алюминия [1, 2], комплексы этого металла с макроциклическими лигандами являются объектами исследования и практического использования в области диагностики и терапии онкологических заболеваний [3–5]. Комплексы алюминия с фталоцианинами как фотосенсибилизаторы второго рода при облучении красным светом генерируют синглетный кислород, относящийся к активным формам кислорода и окисляющий клеточные макромолекулы (липиды, нуклеиновые и аминокислоты), что приводит к их гибели [6]. Для повышения эффективности фотогенерации синглетного кислорода и снижения токсичности фотосенсибилизаторов используются гибридные комбинации фталоцианинов с наночастицами, например, золота, графена, полупроводниковых квантовых точек [7–9], карбоната кальция [10], диоксидов металлов [11]. Синергетический эффект фотодинамической терапии с использованием фталоцианиновых комплексов повышается также в комбинационной терапии [12].

Благодаря фотоактивности и эффективности генерации зарядов пленки фталоцианината хлоралюминия используются в солнечных батареях и органических электронных устройствах [13, 14]. Фталоцианинаты трехвалентных металлов, обладающие аксиальной лигандной координатой, предоставляют дополнительные возможности функционализации, что используется для усовершенствований в области органической фотовольтаики [15]. Перспективным органическим фотопроводящим материалом также является кислородно-мостиковый фталоцианинат алюминия [16, 17].

В биохимии одной из главных проблем является распознавание и транспорт биологически активных катионов щелочных металлов. В частности, лучшее понимание взаимодействия с макромолекулами будет способствовать созданию моделей новых антибиотиков [18, 19]. Использование с этой целью краун-содержащих тетрапиррольных лигандов является многообещающим подходом к пониманию природных супрамолекулярных ансамблей [20, 21]. С другой стороны, эти исследования способствуют созданию новых

приемов при разработке материалов с уникальными свойствами [22–24].

Ранее нами были выделены монокристаллы супрамолекулярного димерного комплекса краун-фталоцианината алюминия с никотинатом рубидия, пригодные для исследования рентгеноструктурным методом [25]. Уникальность молекулярной структуры супрамолекулярного димера заключается в сочетании четырех “сэндвичевых” связей между краун-эфирами и катионами рубидия с наличием дополнительной кислородно-мостиковой связи между атомами алюминия. Интерес к изучению образования супрамолекулярных комплексов краун-фталоцианинатов с катионами щелочных металлов на примере краун-фталоцианината Al(III) обусловлен возможностью его существования как в мономерной [26], так и в кислородно-мостиковой димерной форме [27].

Цель настоящей работы – изучение спектральными методами взаимодействия краун-фталоцианината алюминия с солями щелочных металлов для выяснения условий образования кислородно-мостиковой связи в катион-индуцированном димерном комплексе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения (ЭСП) были записаны в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 0.1 и 10 мм на спектрофотометре Cary-100 (Varian).

Масс-спектры MALDI-TOF-MS были получены на спектрометре Bruker Daltonics Ultraflex в режиме положительных ионов в диапазоне m/z от 500 до 5000 ат. ед., в качестве матрицы использовали дигидробензойную кислоту (DHB). Масс-спектрометрия высокого разрешения (HR ESI MS) была выполнена на аналитической платформе университета Бургундии (Plateforme d'Analyses Chimiques et de Synthèse Moléculaire de l'Université de Bourgogne – Pôle Chimie Moléculaire”, the technological platform for chemical analysis and molecular synthesis (<http://www.wpcm.fr>)). Спектры высокого разрешения (HRMS) были записаны на спектрометре Orbitrap ESI-TOF в режиме положительных ионов. Спектры ЯМР ^1H были получены на спектрометре Bruker Avance III (600 МГц) при комнатной температуре в смеси CDCl_3 – CD_3OD с использованием в качестве внутреннего стандарта тетраметилсилана ($\delta = 0.00$ м.д.).

Использовали свежеперегнанный (над CaH_2) хлороформ. Дейтерорастворители CDCl_3 и CD_3OD марки Aldrich не подвергали дополнительной очистке. Очистку комплексов проводили колоночной хроматографией в стеклянных колонках, заполненных нейтральной окисью алюминия (Merck, 0.063–0.2 мм). Использовали соли ще-

лочных металлов (RbNic , KPIV , NaPIV , Rb_2CO_3) коммерческого происхождения (Acros, Merck, Aldrich).

Тетра-15-краун-5-фталоцианинат Al(III) $[(\text{HO})\text{AlR}_4\text{Pc}]$ был синтезирован по ранее описанной методике [28]. Характеристика комплекса с помощью физико-химических методов приводится в соответствии с данными [28]: MALDI-TOF-MS, m/z : найдено 1318.28 $[\text{M} + \text{H}]^+$, рассчитано для $\text{C}_{64}\text{H}_{73}\text{O}_{21}\text{N}_8\text{Al}$ – 1318.33. ЯМР ^1H , м.д. (400 МГц, $\text{CDCl}_3/\text{DMSO}_{d_6}$ 2 : 1): 9.07–9.01 (м, 8H, H_α); 4.75 (ш. с, 16H, $\alpha\text{-CH}_2$); 4.14 (ш.с, 16H, $\beta\text{-CH}_2$), 3.85 (ш. м, 32H, $\gamma,\delta\text{-CH}_2$); UV-vis (λ , нм ($\lg \epsilon$)), в CHCl_3 : 690 (4.88), 656 (4.14), 622 (4.19), 423 (4.21), 346 (4.47), 298 (4.30).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как было установлено ранее [29], при хроматографической очистке краун-замещенного фталоцианината алюминия (рис. 1а), полученного по методике [28], наблюдалась зависимость вида ЭСП элюата от состава элюента. При увеличении доли метанола в элюенте CHCl_3 – MeOH от 4 до 10 об. % в ЭСП элюата наряду с Q-полосой поглощения мономерной формы комплекса ($\lambda_{\text{max}} = 690$ нм) появляется дополнительная узкая Q-полоса при $\lambda_{\text{max}} = 645$ – 647 нм, отвечающая коаксиальной димеризации мономерной формы, причем доля димерной формы растет по мере увеличения концентрации MeOH в элюенте. Полученные при элюировании переменным количеством метанола в элюенте образцы имеют, согласно ЭСП, разное соотношение мономерной и димерной форм комплекса. Мы предположили, что димерная форма представляет собой кислородно-мостиковый комплекс состава $\text{R}_4\text{PcAlOAlR}_4\text{Pc}$, поскольку в спектрах MALDI-TOF-MS наблюдаются сигналы, соответствующие молекулярному иону $[(\text{AlR}_4\text{Pc})_2(\mu\text{-O})]^+$ (2616 D). В масс-спектрах образцов, полученных при элюировании комплексов Al(III) возрастающим количеством (об. %) MeOH в элюенте, четко прослеживается увеличение доли сигнала $m/z = 2616$ D (табл. 1). Поскольку выделить димерную форму комплекса в индивидуальном состоянии не удалось, при изучении особенностей катион-индуцированной супрамолекулярной агрегации краун-замещенного фталоцианината алюминия, связанных с наличием двух исходных форм, были выбраны образцы, содержащие преимущественно мономерную форму (условное обозначение Al-M), а также смеси обеих неразделяемых на колонке форм с меньшей (Al-M-D) и большей (Al-D-M) долями μ -оксидмера. На рис. 2а–2в приведены электронные спектры разбавленных ($C \sim 5 \times 10^{-6}$ моль/л) растворов выбранных исходных образцов в хлороформе.

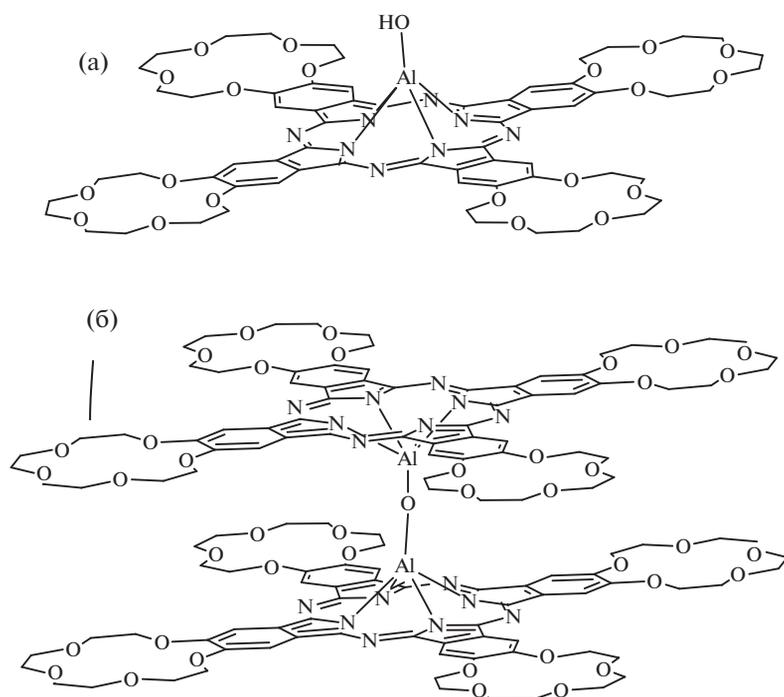


Рис. 1. Строение комплексов Al(III): [HOAlR₄Pc] (а) и [(AlR₄Pc)₂(μ-O)] (б).

Исследование методом ЯМР ¹H растворов в CDCl₃–CD₃OD трех образцов (Al-M, Al-M-D, Al-D-M) в присутствии десятикратного избытка RbNіc показало, что во всех случаях в ароматической области наблюдается по два основных сигнала ароматических протонов H_{Ar}: δ = 8.89 и 8.94 м.д. (рис. 3). В то же время электронные спектры всех трех образцов идентичны и имеют одинаковые Q-полосы поглощения при λ_{max} = 636 нм (рис. 2г).

Наличие двух сигналов ароматических протонов позволяет предположить, что они соответствуют двум возможным супрамолекулярным димерам, основу которых составляют тетракаатион [Rb₄(NіcAlR₄Pc)₂]⁴⁺ ([I]⁴⁺) и дикаатион [Rb₄(NіcAlR₄Pc)₂(μ-O)]²⁺ ([II]²⁺). Структура мостикового супрадимера была решена методом РСА на основе кристаллов {[Rb₄(NіcAlR₄Pc)₂(μ-O)]²⁺(Nіc⁻)₂} · 2.36H₂Nіc · 11H₂O [25].

В области сигналов протонов краун-эфирных групп для [I]⁴⁺ и [II]²⁺ наблюдаются характерные для протонов метиленовых групп [20] мультиплеты при одних и тех же значениях химических сдвигов. В этой же области проявляются сигналы протонов экстралигандов, координированных Nіc⁻ (рис. 3), которые попадают в конусы экранирования кольцевых токов двух молекул фталоцианина [30]. Однако относительно малая интенсивность мультиплетов протонов координированного алюминием Nіc⁻ и их частичное перекрывание с

сигналами протонов краун-эфирных групп не дают возможности провести полное отнесение.

Гораздо более информативным с точки зрения спектроскопии ЯМР ¹H является использование в качестве возможного экстралиганда неароматического аниона пивалеовой кислоты Piv⁻. На рис. 4 представлены фрагменты спектров ЯМР ¹H растворов краун-фталоцианинатов алюминия в присутствии избытка K₂Piv.

Сигналы протонов экстралигандов в этом случае лежат в отрицательной области δ (в шкале ТМС) [30]. Сигнал с δ = -2.07 м.д. относится к Piv⁻, координированному алюминию в комплексном катионе [K₄(PivAlR₄Pc)₂]⁴⁺ ([II]⁴⁺), так же как и сигнал H_{Ar} с δ = 8.91 м.д. в ароматической области спектра. Кроме того, в тех же областях спектра наблюдаются и сигналы катиона супра-μ-оксидимера [K₄(PivAlR₄Pc)₂(μ-O)]²⁺ ([IIμ]²⁺) (δ = -2.11 и 8.95 м.д.). Таким образом, как и в слу-

Таблица 1. Соотношение основных молекулярных форм в исходных образцах комплекса Al(III) по данным MALDI-TOF-MS (DHB), приведенные к сигналу μ-оксидимера

Образец	[HOAlR ₄ Pc] ⁺	[DHBAlR ₄ Pc] ⁺	[(AlR ₄ Pc) ₂ (μ-O)] ⁺
Al-M	5	30	1
Al-M-D	2.5	2.5	1
Al-D-M	1	0.4	1

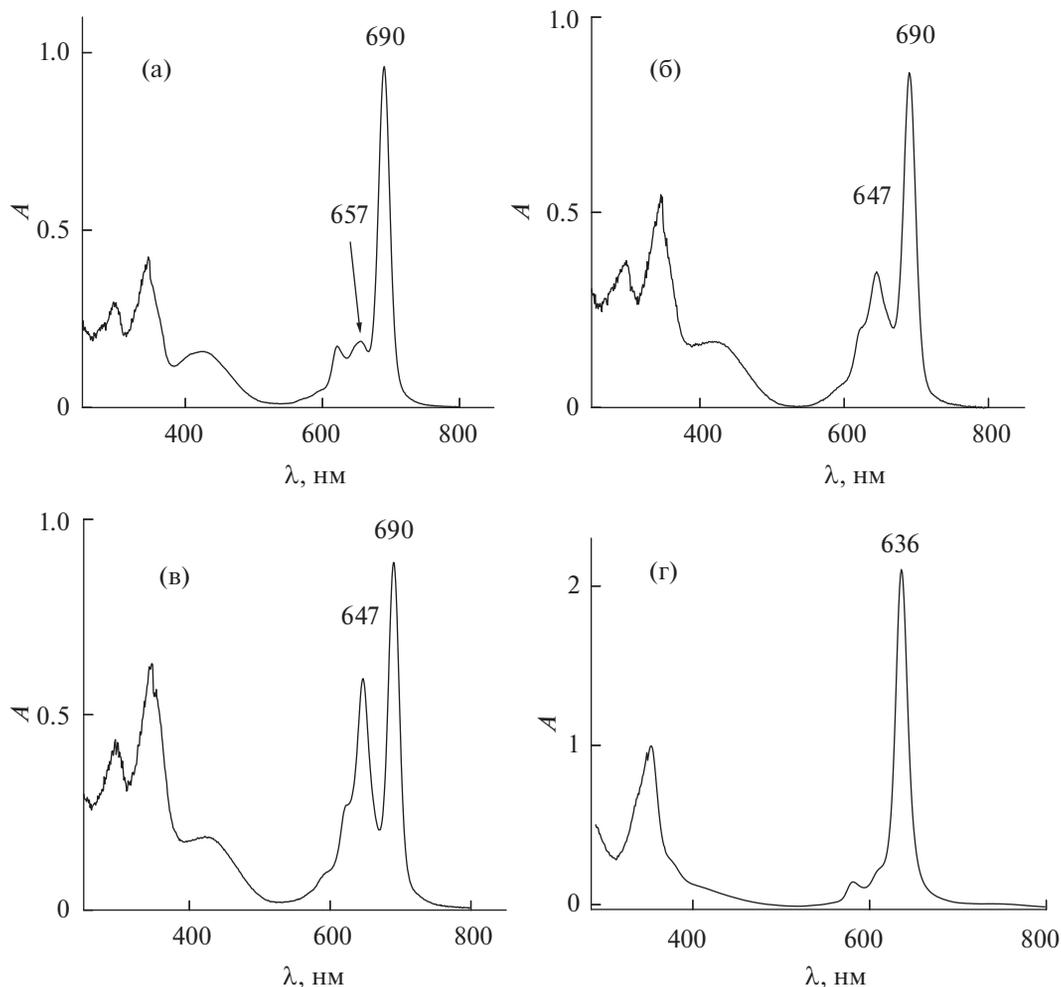


Рис. 2. ЭСП образцов: Al-M (а), Al-M-D (б), Al-D-M (в), CHCl_3 , $l = 1$ см; ЭСП соответствующих им супрамолекулярных комплексов с MX ($\text{M} = \text{K}^+, \text{Rb}^+$; $\text{X} = \text{Piv}^-, \text{Nic}^-$) (г), $\text{CDCl}_3\text{-CD}_3\text{OD}$, $l = 0.1$ мм.

чае RbNic , для KPiv всегда наблюдается сосуществование супрадимера и супра- μ -оксодимера. Соотношения интегральных интенсивностей сигналов ароматических протонов (8.91 и 8.95 м.д.) следующие: 30 : 1, 5 : 1 и 1.3 : 1 для AlL-M-KPiv , AlL-M-D-KPiv , AlL-D-M-KPiv соответственно (рис. 4).

Таким образом, метод ^1H ЯМР по сравнению с ЭСП предоставляет более детальную информацию при изучении супрамолекулярной организации краунфталоцианината Al(III) в присутствии солей ЦМ.

Следует отметить, что для всех систем, содержащих комплексы $[\text{II}]^{4+}$, $[\text{II}\mu]^{2+}$, так же как и для $[\text{I}]^{4+}$, $[\text{I}\mu]^{2+}$, в ЭСП наблюдается Q-полоса при 636 нм. Химсдвиги сигналов некоторых ди- и тетракаатионов приведены в табл. 2. Величины химсдвигов ароматических протонов Pc (H_{ar}) для супра- μ -оксодимеров всегда больше химических сдвигов H_{ar} супрадимеров, и хотя разность не-

лика (0.04–0.05 м.д.), она всегда воспроизводится для каждой из пар комплексов ($[\text{I}]^{4+}\text{-}[\text{I}\mu]^{2+}$, $[\text{II}]^{4+}\text{-}[\text{II}\mu]^{2+}$). Сигналы протонов Piv^- для супра- μ -оксодимеров всегда находятся в более сильном поле по сравнению с сигналами супрадимеров и с той же разностью в 0.04 м.д. (рис. 4).

Благодаря методу ЯМР ^1H (рис. 5) нами впервые установлено, что в присутствии NaPiv также образуется супрамолекулярный димер, поскольку в спектре AlL-M-NaPiv присутствует узкий сигнал в ароматической области ($\delta = 8.94$ м.д.). Наблюдаемое характерное расщепление сигналов протонов краун-эфирных групп и наличие сигнала протонов пивалат-иона в отрицательной области ($\delta = -2.02$ м.д.) подтверждают существование супрамолекулярного димера с катионами натрия. Ранее считалось, что неизменным условием образования супрамолекулярных комплексов является превышение размера катиона над размером полости краун-эфира. В связи с этим сэндвичевые димеры фталоцианинов с 15-краун-

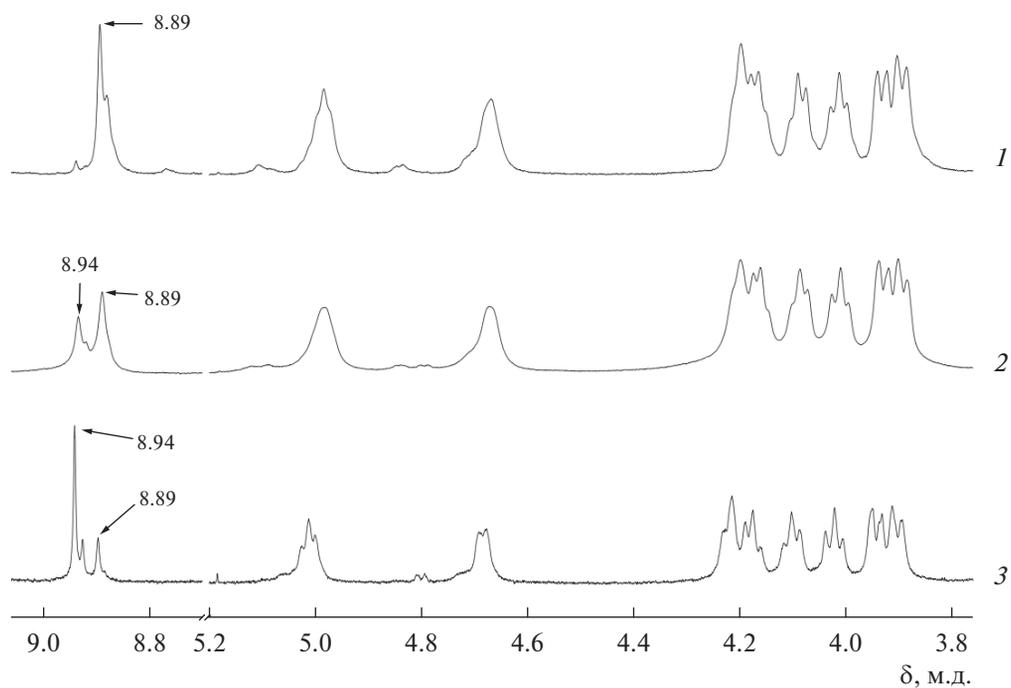


Рис. 3. Спектры ЯМР ^1H образцов Al-M (1), Al-M-D (2), Al-D-M (3) в присутствии избытка RbNi^+ , $\text{CDCl}_3\text{-CD}_3\text{OD}$. Сигналы протонов некоординированных Ni^+ исключены для ясности восприятия.

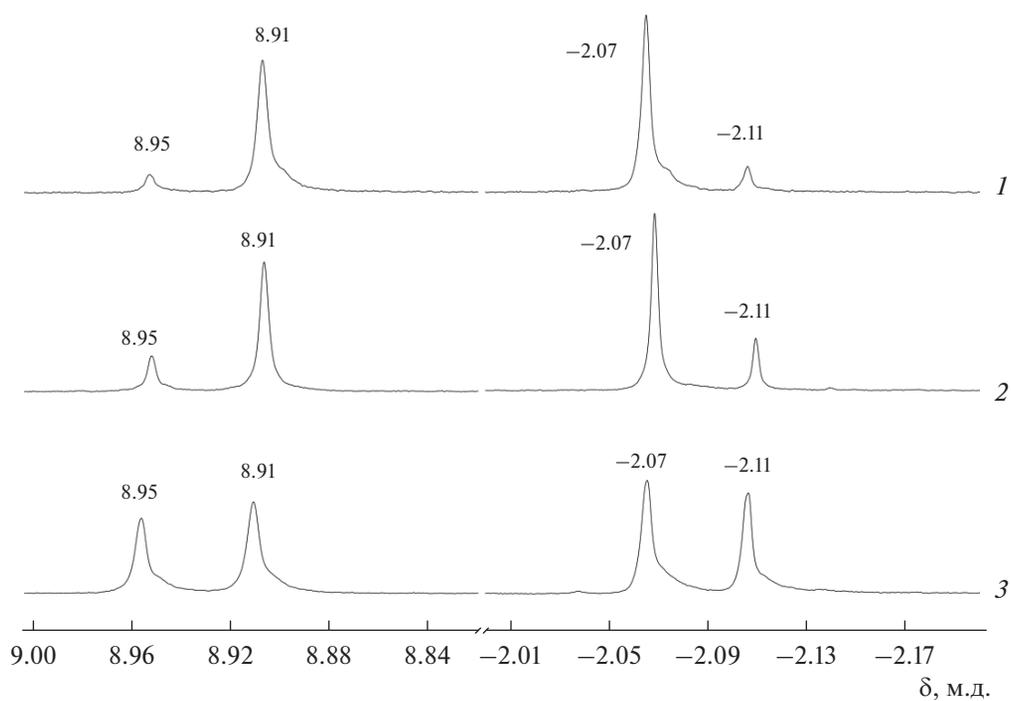


Рис. 4. Фрагменты спектров ЯМР ^1H образцов Al-M (1), Al-M-D (2) и Al-D-M (3) в присутствии избытка K^+Piv^- , $\text{CDCl}_3\text{-CD}_3\text{OD}$. Значения отношений интегральных интенсивностей сигналов ароматических протонов (8.91 и 8.95 м.д.): -30 (1), -5 (2), -1.3 (3).

Таблица 2. Химические сдвиги (м.д.) сигналов супрамолекулярных комплексов краун-замещенного фталоцианината Al(III) с никотином Rb⁺ (I, Iμ) и пивалатами K⁺ (II, IIμ), Na⁺ (III)

Комплекс	δ _{Наг}	δ _{HPiv}
[I] ⁴⁺	8.89	—
[Iμ] ²⁺	8.94	—
[II] ⁴⁺	8.91	-2.07
[IIμ] ²⁺	8.95	-2.11
[III] ⁴⁺	8.94	-2.02

5-заместителями могут образовывать только катионы K⁺, Rb⁺, Cs⁺, но не Na⁺ [20, 21], тем не менее в концентрированном растворе образца мето-

дом ЯМР ¹H был зафиксирован супрамолекулярный комплекс с катионами натрия. Q-полоса в ЭСП соответствующего образца (C ~ 10⁻³ моль/л, l = 0.1 мм) имела максимум поглощения при 639 нм. Однако при разбавлении хлороформом супрамолекулярный катион [Na₄(PivAlR₄Pc)₂]⁴⁺ ([III]⁴⁺) диссоциировал, что проявлялось в ЭСП уменьшением поглощения в максимуме Q-полосы димера (639 нм) и, соответственно, увеличением поглощения в максимуме Q-полосы мономера (687 нм). Следует отметить, что супрамолекулярные димеры с катионами калия и рубидия, в отличие от натрийсодержащего, не диссоциируют при разбавлении концентрированных растворов не только хлороформом, но и метанолом.

В общем случае образование супрадимеров и супра-μ-оксодимеров можно представить следующей схемой:

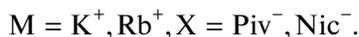
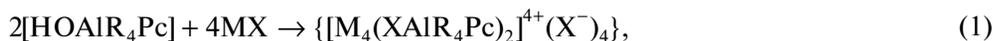


Схема 1.

Предложенная схема образования двух форм супракомплексов для краун-фталоцианината Al(III) подтверждается, на наш взгляд, тем обстоятельством, что в спектрах ЯМР ¹H, например, образцов Al-M/RbNic и Al-D-M/RbNic не менялось соотношение интегралов двух сигналов в ароматической области в течение длительного

(1 мес.) периода времени. Таким образом, в концентрированных растворах (C ~ 10⁻³ моль/л), согласно данным спектроскопии ЯМР ¹H, во времени сосуществуют две независимые формы супракомплексов Al(III).

Тетракаатионы [M₄(XAlR₄Pc)₂]⁴⁺ формируются по механизму катион-индуцированной димери-

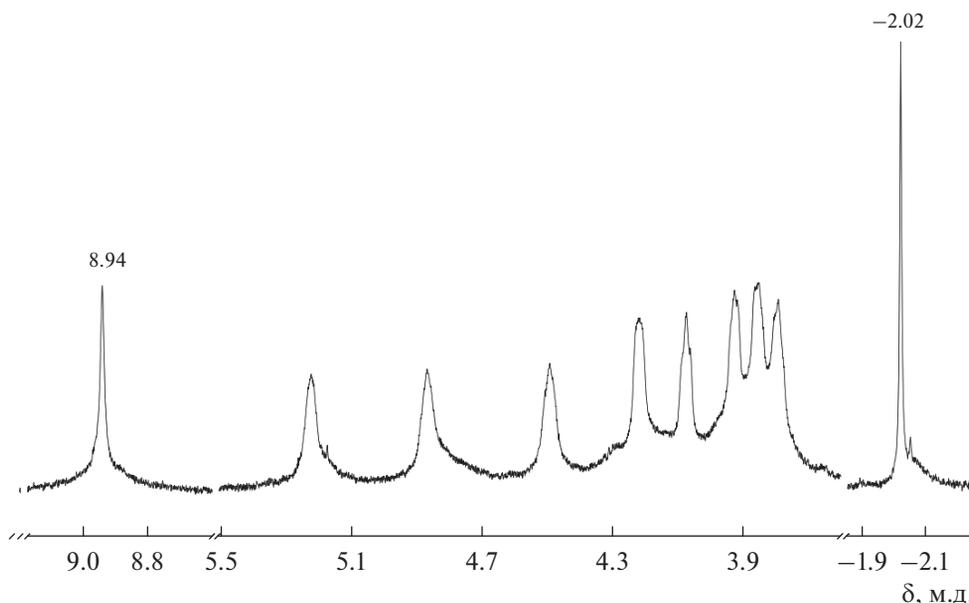


Рис. 5. Спектр ЯМР ¹H образца Al-M в присутствии избытка NaPiv, CDCl₃ : CD₃OD = 10 : 1.

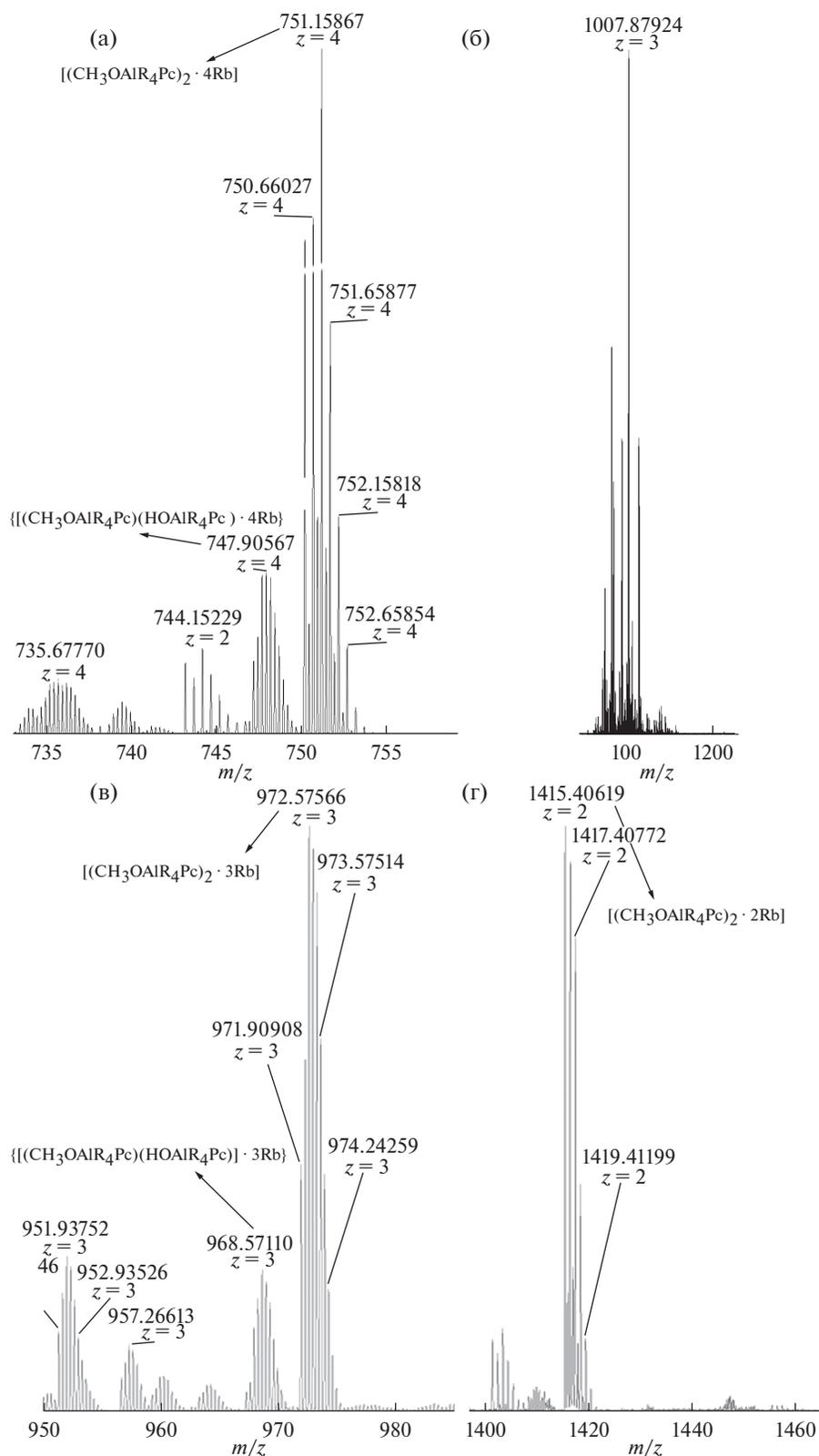


Рис. 6. Фрагменты ESI(+) масс-спектра раствора ($\text{H}_2\text{O}-\text{MeOH}$), содержащего супрамолекулярные комплексы $[\text{HOAlR}_4\text{Pc}]$ с Rb_2CO_3 : а – $[(\text{CH}_3\text{OAlR}_4\text{Pc})_2 \cdot 4\text{Rb}]^{4+}$: $\text{C}_{130}\text{H}_{150}\text{Al}_2\text{N}_{16}\text{O}_{42}\text{Rb}_4$ – MW = 3004.498 D; $[(\text{CH}_3\text{OAlR}_4\text{Pc})(\text{HOAlR}_4\text{Pc}) \cdot 4\text{Rb}]^{4+}$: $\text{C}_{129}\text{H}_{148}\text{Al}_2\text{N}_{16}\text{O}_{42}\text{Rb}_4$ – MW = 2990.604 D; б – $[\text{Rb}_4(\text{CH}_3\text{OAlR}_4\text{Pc})_2(\mu\text{-OH})]^{3+}$: $\text{C}_{130}\text{H}_{151}\text{Al}_2\text{N}_{16}\text{O}_{43}\text{Rb}_4$ – MW = 3021.51; в – $[(\text{CH}_3\text{OAlR}_4\text{Pc})_2 \cdot 3\text{Rb}]^{3+}$: $\text{C}_{130}\text{H}_{150}\text{Al}_2\text{N}_{16}\text{O}_{42}\text{Rb}_3$ – MW = 2919.030 D; $[(\text{CH}_3\text{OAlR}_4\text{Pc})(\text{HOAlR}_4\text{Pc}) \cdot 3\text{Rb}]^{3+}$: $\text{C}_{129}\text{H}_{148}\text{Al}_2\text{N}_{16}\text{O}_{42}\text{Rb}_3$ – MW = 2905.004 D; г – $[(\text{CH}_3\text{OAlR}_4\text{Pc})_2 \cdot 2\text{Rb}]^{2+}$: $\text{C}_{130}\text{H}_{150}\text{Al}_2\text{N}_{16}\text{O}_{42}\text{Rb}_2$ – MW = 2833.563 D.

зации $[(\text{HO})\text{AlR}_4\text{Pc}]$ [20], тогда как мостиковые дикатионы $[\text{M}_4(\text{XAlR}_4\text{Pc})_2(\mu\text{-O})]^{2+}$ — путем встраивания катионов щелочных металлов в предорганизованные полости, образуемые краун-эфирами, в высокосимметричном $[(\text{AlR}_4\text{Pc})_2(\mu\text{-O})]$. Это обобщение подкрепляется корреляцией данных по составу исходных форм комплекса Al(III) (табл. 1) с количественными данными метода ЯМР ^1H .

Если для супра- μ -оксодимера мы располагаем структурными данными [25], то существование немостикового супрадимера косвенно подтверждается масс-спектрометрическими данными. Кристаллы (в форме игл), выделенные из образца $(\text{Al-M})\text{-Rb}_2\text{CO}_3\text{-CDCl}_3\text{-CD}_3\text{OD}$, исследованного методом ЯМР ^1H , были проанализированы методом HR-ESI-MS из раствора в $\text{CH}_3\text{OH-H}_2\text{O}$. Полученные масс-спектры (рис. 6а, 6в, 6г) преимущественно содержали сигналы молекулярных ионов с $m/z = 751.15867 \text{ D}$, 972.57566 D , 1415.40619 D , соответствующих супрамолекулярным димерам состава $[\text{Rb}_n(\text{CH}_3\text{OAlR}_4\text{Pc})_2]^{n+}$, $n = 4-2$. Помимо этого в спектрах также наблюдались менее интенсивные сигналы с $m/z = 747.90567$, 968.5711 D , отвечающие молекулярным ионам немостиковых димеров с различающимися экстралигандами $\{\text{Rb}_n[(\text{CH}_3\text{OAlR}_4\text{Pc})(\text{HOAlR}_4\text{Pc})]\}^{n+}$, $n = 4-3$. Полученные методом HR-ESI-MS данные указывают как на образование немостиковых супрамолекулярных димеров $\{[\text{M}_4(\text{XAlR}_4\text{Pc})_2]^{4+}(\text{X}^-)_4\}$ в результате катион-индуцированной сборки мономерного краун-фталоцианината Al(III), так и на возможность замены экстралиганда в условиях эксперимента. Следует отметить, что величина напряжения поля, приложенного на распылительный капилляр, сказывалась на составе детектируемых катионированных молекулярных ионов. С ростом напряжения в полученных масс-спектрах наряду с перечисленными сигналами присутствовал также сигнал с $m/z = 1007.87924 \text{ D}$ (рис. 6б), отвечающий трехзарядному катиону мостикового супрадимера состава $[\text{Rb}_4(\text{CH}_3\text{OAlR}_4\text{Pc})_2(\mu\text{-OH})]^{3+}$. Относительная интенсивность данного сигнала возрастала в 4 раза при переходе от 3400 к 16100 В. Эти результаты могут указывать на возможность образования мостикового супрадимера в условиях ESI эксперимента.

Таким образом, в концентрированных растворах ($C \sim 10^{-3}$ моль/л) образуются два типа супрамолекулярных комплексов (схема 1). Следует подчеркнуть, что при исследовании описываемых систем метод ЯМР ^1H , в отличие от ЭСП, позволяет определить их соотношение (с точностью определения интегральных интенсивностей сигналов в спектрах ЯМР ^1H).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом спектроскопии ЯМР ^1H на основании существования двух наборов сигналов в области резонанса как ароматических протонов фталоцианина, так и протонов экстралигандов — анионов солей ШМ, показано, что в результате взаимодействия краун-фталоцианинатов Al(III) с катионами калия и рубидия могут образовываться два типа супрамолекулярных димеров: $\{[\text{M}_4(\text{XAlR}_4\text{Pc})_2]^{4+}(\text{X}^-)_4\}$ и $\{[\text{M}_4(\text{XAlR}_4\text{Pc})_2(\mu\text{-O})]^{2+}(\text{X}^-)_2\}$. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов, отвечающих каждому типу супрамолекулярных димеров, коррелирует с составом исходных образцов краун-фталоцианината Al(III), полученных на различных стадиях колоночной хроматографии при изменении полярности элюента. Совокупность данных спектральных методов (ЭСП, MALD-TOF-MS, HR-ESI и ЯМР ^1H) позволила провести отнесение сигналов NMR ^1H к каждому типу супрамолекулярного комплекса и предложить их строение. Уникальная особенность взаимодействия краун-замещенного фталоцианината Al(III) с солями щелочных металлов заключается в образовании двух типов супрадимеров вследствие наличия двух исходных форм комплекса Al(III) — мономера и μ -оксо-димера, получаемых в различных соотношениях при изменении полярности элюента в процессе колоночной хроматографии на Al_2O_3 .

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Алле Бессмертных-Лемен и Мари-Жо Пенуи (Marie-José Penouilh) за проведение масс-спектрометрических экспериментов (HR-ESI-MS).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Измерения произведены на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН и ИОНХ РАН.

Работа выполнена в рамках Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-03-01003_а и гранта НШ-3867.2018.3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rubini P., Lakatos A., Champmartin D. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2002. V. 228. P. 137.
2. Kiss T., Enyedy É.A., Jakusch T. // *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 352. P. 401.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.12.016>
3. Mohammed I., Oluwole D.O., Nemakal M. et al. // *Dyes and Pigments.* 2019. V. 170. P. 107592.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.107592>

4. *Shin D., Nguyen L., Le M. et al.* // Photodiagnosis and Photodynamic Therapy. 2019. V. 26. P. 442. <https://doi.org/10.1016/j.pdpdt.2019.05.005>
5. *Crous A., Kumar S.S.D., Abrahamse H.* // Photochemistry & Photobiology, B: Biology. 2019. V. 194. P. 96. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2019.03.018>
6. *Guo H., Qian H., Idris N.M. et al.* // Nanomedicine: Nanotechnology, Biol. Med. 2010. V. 6. № 3. P. 486. <https://doi.org/10.1016/j.na.2009.11.004>
7. *Gvozdev D.A., Maksimov E.G., Strakhovskaya M.G. et al.* // J. Photochem. Photobiol., B, Biol. 2018. V. 187. P. 170. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2018.08.003>
8. *Xu Yong-Kui, Hwang Sekyu, Kim Sungjee et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. № 8. P. 5619. <https://doi.org/10.1021/am500106c>
9. *Achadu O.J., Nyokong T.* // Spectrochim. Acta, Part A. 2017. V. 174. P. 339. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.11.043>
10. *Svenskaya Yu., Parakhonskiy B., Haase A. et al.* // Biophys. Chem. 2013. V. 182. P. 11. <https://doi.org/10.1016/j.bpc.2013.07.006>
11. *Shekunova T.O., Lapkina L.A., Shcherbakov A.B. et al.* // Photochemistry & Photobiol. A: Chem. 2019. V. 382. P. 111925. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.111925>
12. *Alia S., Muhammada S., Khurshid A. et al.* // Photodiagnosis and Photodynamic Therapy. 2018. V. 22. P. 51. <https://doi.org/10.1016/j.pdpdt.2018.02.010>
13. *Lessard B.H., AL-Amar M., Grant T.M. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. № 9. P. 5047. <https://doi.org/10.1039/c4ta06759b>
14. *Suga T., Isoda S., Moriguchi S. et al.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2001. V. 370. № 1. P. 253. <https://doi.org/10.1080/10587250108030082>
15. *Raboui H., AL-Amar M., Abdelrahmana A.I. et al.* // RSC Adv. 2015. V. 5. № 57. P. 45731. <https://doi.org/10.1039/c5ra04919a>
16. *Yamasaki Y., Takaki K.* // Dyes and Pigments. 2006. V. 70. № 2. P. 105. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.04.017>
17. *Basova T., Plyashkevich V., Petraki F. et al.* // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. № 12. P. 124703. <https://doi.org/10.1063/1.3569860>
18. *Poonia N.S., Bajaj A.V.* // Chem. Rev. 1979. V. 79. № 5. P. 389. <https://doi.org/10.1021/cr60321a002>
19. *Gokel G.W., Daschbach M.M.* // Coord. Chem. Rev. 2008. V. 252. № 8–9. P. 886. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2007.07.026>
20. *Gorbunova Y.G., Martynov A.G., Tsvadze A.Y.* // Handbook of porphyrin science / Eds. Kadish K.M., Smith K.M., Guilard R. Singapore: World Scientific Publishing Company, 2012. V. 25. P. 271.
21. *Even P., Boitrel B.* // Coord. Chem. Rev. 2006. V. 250. № 3–4. P. 519. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.09.003>
22. *Martynov A.G., Gorbunova Y.G., Tsvadze A.Y.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 14. P. 1635. <https://doi.org/10.1134/S0036023614140046>
23. *Gorbunova Y.G., Grishina A.D., Martynov A.G. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. № 26. P. 6692. <https://doi.org/10.1039/C5TC00965K>
24. *Safonova E.A., Martynov A.G., Nefedov S.E. et al.* // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 5. P. 2450. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02831>
25. *Lapkina L.A., Larchenko V.E., Kirakosyan G.A. et al.* // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 1. P. 82. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01983>
26. *Lapkina L. A., Nefedov S.E., Gorbunova Y.G., Tsvadze A.Y.* // Russ. Chem. Bull. 2013. V. 62. № 8. P. 1930. <https://doi.org/10.10665285/13/6208-1930> [Лapkина Л.А., Нeфeдoв С.Е., Гopбунoвa Ю.Г., Цивaдзe А.Ю. // Изв. Академии наук. Сер. хим. 2013. Т. 62. № 8. С. 1930.]
27. *Wynne K.J.* // Inorg. Chem. 1985. V. 24. № 9. P. 1339. <https://doi.org/10.1021/ic00203a015>
28. *Lapkina L.A., Konstantinov N.Yu., Larchenko V.E. et al.* // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2009. V. 13. № 8–9. P. 859. <https://doi.org/10.1142/S108842460900005X>
29. *Lapkina L.A., Gorbunova Yu.G., Larchenko V.E. et al.* // Prot. Met., Phys. Chem. Surf. 2015. V. 51. № 2. P. 204. [Лapkина Л.А., Гopбунoвa Ю.Г., Лapчeнкo В.Е. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 2. С. 151.] <https://doi.org/10.1134/S2070205115020112>
30. *Karásková M., Rakušan J., Lyčka A. et al.* // Tetrahedron Lett. 2012. V. 53. № 32. P. 4056. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2012.05.098>