

УДК: 544.33:544.35

*И. А. Ходов, Г. А. Альпер, В. А. Голубев, Р. С. Кумеев, М. Ю. Никифоров  
А. В. Гурьянов\**

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ 5,10,15,20-ТЕТРА(4-ХЛОРФЕНИЛ)  
ПОРФИРИНАТА ЦИНКА С 1,4-ДИАЗАБИЦИКЛО[2.2.2]ОКТАНОМ  
ПО ДАННЫМ <sup>1</sup>Н ЯМР В БЕНЗОЛЕ И ХЛОРОФОРМЕ**

**COMPLEX FORMATION OF 5,10,15,20-TETRA(4-CHLOROPHENYL)  
PORPHYRINATE ZINC WITH 1,4-DIAZABICYCLO [2.2.2]OCTANE  
ACCORDING TO <sup>1</sup>H NMR SPECTROSCOPY DATA IN BENZENE  
AND CHLOROFORM SOLUTIONS**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН

153045 Иваново, ул. Академическая, 1. E-mail: iakh@isc-ras.ru

\*Ивановский государственный университет, 153025 Иваново, ул. Ермака, 39

*Представлены результаты исследования комплексообразования 5,10,15,20-тетра(4-хлорфенил)порфирината цинка с 1,4-диазабицикло(2.2.2)октаном в хлороформе-d и бензоле-d<sub>6</sub> при различных соотношениях молярных концентраций порфирината и субстрата методом <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии и измерения времени спин-решеточной релаксации (500 МГц). Установлен доминирующий механизм релаксации, а также проведена оценка константы равновесия реакции комплексообразования.*

**Ключевые слова:** *металлокомплекс, ЯМР релаксация, 1,4-диазабицикло(2.2.2)-октан, 5,10,15,20-тетра(4-хлорфенил)порфирилат цинка.*

*The results of the study of the complexation of 5,10,15,20-tetra(4-chlorophenyl) porphyrinate zinc with 1,4-diazabicyclo(2.2.2)octane in chloroform-d and benzene-d<sub>6</sub> at different ratios of molar concentrations of porphyrinate and substrate by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy and the spin-lattice relaxation time measurement (500 MHz) are presented. The dominant relaxation mechanism was established. The equilibrium constant for the complexation reaction was estimated.*

**Key words:** *metal complex, NMR relaxation, 1,4-diazabicyclo(2.2.2)octane, 5,10,15,20-tetra(4-chlorophenyl)porphyrinate zinc.*

### **Введение**

За последнее время интерес к жидким кристаллам на основе порфиринов и родственных тетрапиррольных соединений (фталоцианинов, тетразапорфиринов) значительно возрос, так как они могут найти практическое применение в области оптоэлектроники (светоизлучающие приборы) и устройств отображения и хранения информации [1, 2]. Ключевой момент в получении такого рода соединений – это определение механизма их комплексообразования в растворах. Признанным методом исследования процессов комплексообразования является спектроскопия ядерного магнитного резонанса [3].

### Экспериментальная часть

На спектрометре ЯМР Bruker Avance III 500 при комнатной температуре (295 К) получены спектры  $^1\text{H}$  (500 МГц) с использованием  $90^\circ$  импульсной последовательности; задержкой между импульсами 2 с; шириной спектра 12 м. д.; числом накоплений от 16. В качестве внутреннего стандарта использовался тетраметилсилан (ТМС).

Времена спин-решеточной релаксации  $T_1$  определены методом инверсии-восстановления [4] с помощью импульсной последовательности  $5T_1 - 180^\circ - \tau - 90^\circ - \text{FID}$  по 10 значениям  $\tau$  в интервале от 0,1 с до 50 с с использованием программного обеспечения Bruker TopSpin. Для удаления парамагнитных примесей ампулы промывались с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА) [5], затем высушивались. Удаление растворенного кислорода из образцов проводилось методом пятикратного повторения цикла замораживание – откачка – оттаивание [6, 7] в специальных ампулах (J. Young valve фирмы Wilmad Labglass), позволяющих контролировать атмосферу над образцом.

### Результаты и обсуждение

Химические сдвиги и времена релаксации  $T_1$  ядер  $^1\text{H}$  5,10,15,20-тетра(4-хлорфенил)порфирина цинка (**I**) и 1,4-диазабикло(2.2.2)октана (ДАБКО) измерены в двух растворителях (хлороформе-d и бензоле-d<sub>6</sub>) при различных соотношениях молярных концентраций порфирина и субстрата. Обнаружено, что сигнал от протонов ДАБКО, наблюдаемый в спектрах  $^1\text{H}$  при образовании комплекса с порфирином, сильно уширен в результате химического обмена (рис. 1), за исключением области малых концентраций (**I**). Химический сдвиг протонов порфирина с изменением соотношения концентраций (**I**):ДАБКО меняется незначительно (табл. 1). Некоторое изменение (уменьшение) значений химических сдвигов протонов порфирина заметно лишь при первом добавлении (**I**) к растворам ДАБКО в хлороформе-d (рис. 2), в полном соответствии с результатами [8].

Таблица 1

**Химические сдвиги протонов (**I**) и ДАБКО при различном соотношении концентраций (**I**)/ДАБКО в растворах бензола-d<sub>6</sub> и хлороформа-d**

Растворитель	$\text{C}_6\text{D}_6$			$\text{CDCl}_3$		
	( <b>I</b> ) / ДАБКО	1:2	3:4	1:1	1:2	1:1
peri-H	9,011	8,996	8,965	8,839	8,839	8,830
ortho-H	7,976	7,962	7,927	8,094	8,098	8,083
meta-H	7,479	7,468	7,458	7,705	7,707	7,706
ДАБКО	0,591	-0,602	-1,215	2,499	2,038	1,040

Химический сдвиг протонов ДАБКО значительно уменьшается с увеличением концентрации (**I**) (табл. 1). В хлороформе химический сдвиг уменьшается от 2,81 м.д. (без добавления (**I**)) до 2,5 м.д. (при соотношении (**I**) к ДАБКО 1:2), 2,04 м.д.

(при соотношении 1:1) и 1,04 м.д. (при соотношении 2:1). В бензоле химический сдвиг протонов ДАБКО составляет 0,59 м.д. при соотношении молярных концентраций реагентов 1:2; - 0,60 м.д. при соотношении 3:4 и - 1,22 м.д. при соотношении 1:1. Такое поведение химических сдвигов протонов ДАБКО (сильное смещение в область отрицательных значений) является характерным при образовании комплексов ДАБКО с порфиринами и находится в соответствии с результатами квантовохимических расчетов для изолированных комплексов [9]. Изменение химического сдвига протонов ДАБКО при добавлении (I) сильнее выражено в растворах бензола, что можно объяснить конкурирующим влиянием молекул ДАБКО и хлороформа в растворах  $\text{CDCl}_3$ .

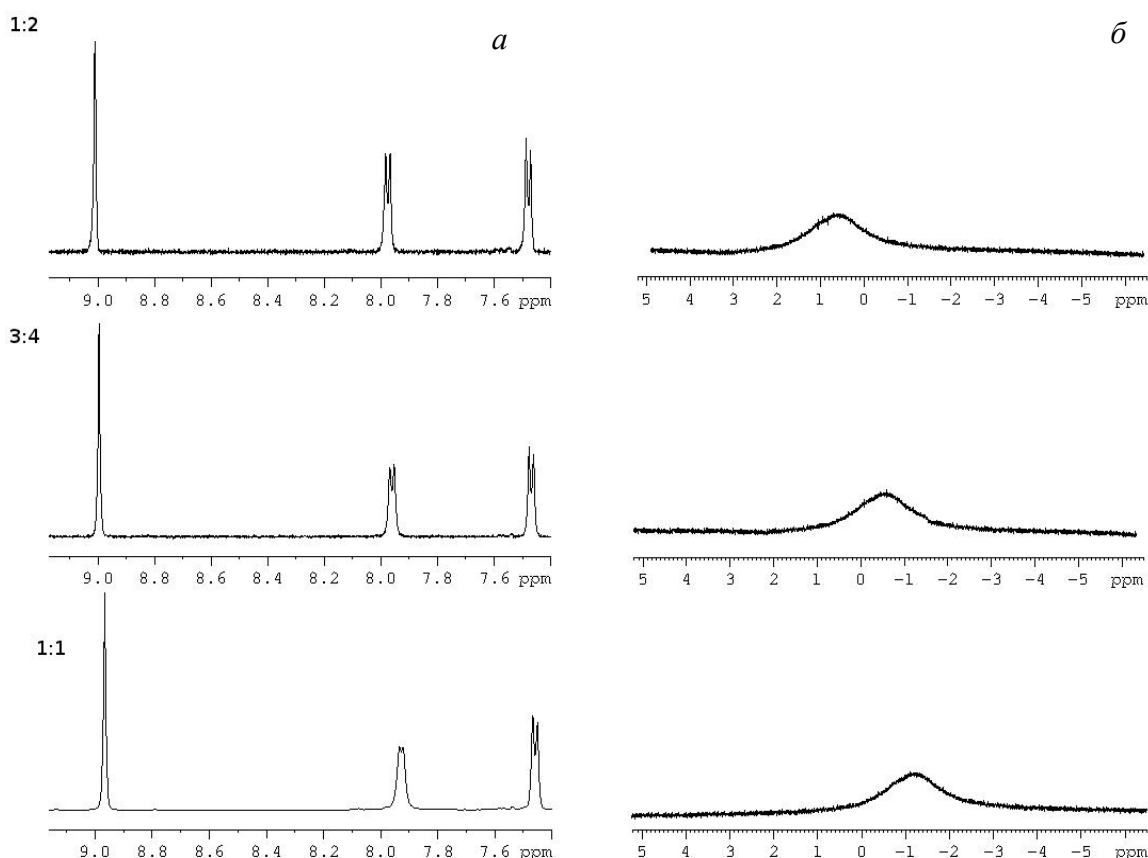


Рис. 1. Спектры  $^1\text{H}$  системы  $\text{Zn}(\text{TCIP})$ , а – ДАБКО, б – в бензоле- $d_6$

С целью установления доминирующего механизма спин-решеточной релаксации  $^1\text{H}$  молекул ДАБКО в растворителях проведены измерения  $T_1$  в широком диапазоне температур (от 288,15 К до 318,15 К). Полученная зависимость логарифма скорости релаксации  $\ln(1/T_1)$  от обратной температуры близка к линейной и имеет положительный наклон (рис. 3). Такое поведение  $\ln(1/T_1)$  от  $1/T_1$  характерно для диполь-дипольного механизма релаксации [10]:

$$\frac{1}{T_1} \approx \frac{1}{(T_1)^{DD}} = A\tau_c, \quad (1)$$

$$\tau_c = \tau_0 \exp(-E/RT), \quad (2)$$

где  $1/(T_1)^{DD}$  – скорость диполь-дипольной релаксации,  $\tau_c$  – время корреляции вращательного движения,  $A$ ,  $E$ ,  $\tau_0$  – константы, не зависящие от состава раствора и температуры.

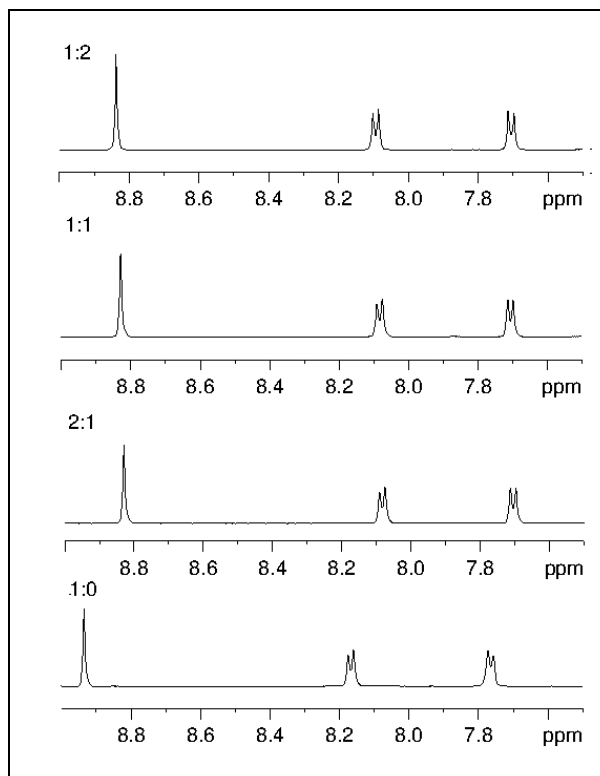


Рис. 2. Сигналы протонов  $^1\text{H}$  Zn(TCIP) для системы Zn(TCIP) – ДАБКО в хлороформе-d

Время спин-решеточной релаксации протонов ДАБКО при добавлении (I) сильно уменьшается как за счет уменьшения вращательной подвижности молекул при образовании комплексов с (I), так и в результате химического обмена ДАБКО между свободным и связанным состояниями. Уже при минимальном добавлении (I) к ДАБКО в хлороформе (1:11), когда пик ДАБКО еще остается острым,  $T_1$  снижается от 3,6 с до 2,7 с. Полагая, что в указанном концентрационном диапазоне формула (1) остается применимой, получаем уменьшение вращательной подвижности молекул ДАБКО (увеличение  $\tau_c$ ) при добавлении (I) в 1,6 раза. Столь существенное изменение  $\tau_c$  при добавлении небольшого количества (I) можно объяснить большим увеличением эффективного диаметра вращения при присоединении молекул ДАБКО к (I). При дальнейшем увеличении содержания (I) в растворе наблюдается сильное уширение линии вследствие химического обмена, связанного с комплексообразованием (1): ДАБКО [11]. При этом основной вклад в скорость релаксации, по-видимому, вносит уже химический обмен; время релаксации уменьшается в несколько раз (от 9,2 с до 2,6 с в бензоле).

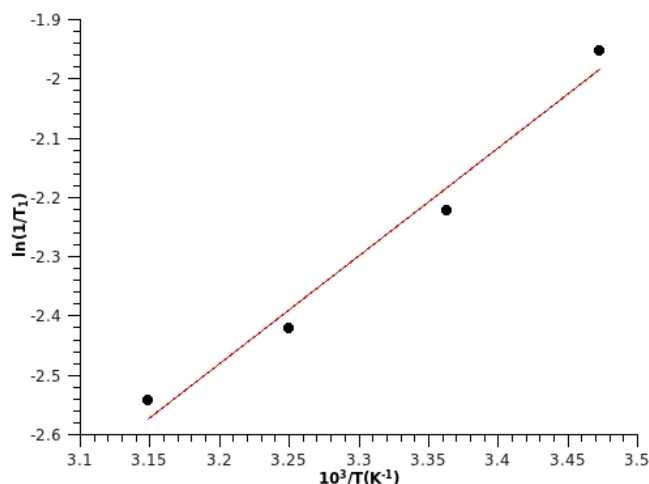


Рис. 3. Зависимость логарифма скорости релаксации  $\ln(1/T_1)$  от обратной температуры  $10^3/T$  для протонов ДАБКО в бензоле

Оценка константы равновесия реакции комплексообразования (**I**) с ДАБКО может быть проведена на основе зависимостей химического сдвига  $^1H$  ДАБКО от соотношения концентраций (**I**): ДАБКО в растворе бензола. Химический сдвиг  $\delta$  протонов ДАБКО, наблюдаемый в эксперименте, выражается соотношением:

$$\delta = \delta_f \frac{M_f}{M} + \delta_b \frac{M_b}{M}, \quad (3)$$

где  $\delta_f$  и  $\delta_b$  – химические сдвиги свободных и связанных протонов ДАБКО соответственно,  $M_f$  и  $M_b$  – молярные концентрации свободных и связанных молекул ДАБКО,  $M$  – аналитическая молярная концентрация ДАБКО в растворе ( $M_f + M_b = M$ ). Уравнение закона действующих масс имеет вид:

$$K = \frac{M_b}{M_f C_f}, \quad (4)$$

а уравнения материального баланса:

$$C_f + K C_f M_f = C, \quad (5)$$

$$M_f + K C_f M_f = M, \quad (6)$$

где  $C_f$  и  $C$  – молярная концентрации несвязанного порфирина (**I**) и аналитическая молярная концентрация порфирина (**I**) соответственно. Химический сдвиг протонов в несвязанных молекулах ДАБКО  $\delta_f = 2,438$  и соответствуют раствору ДАБКО в бензоле, не содержащему (**I**). Значения  $\delta_b$  и  $K$  должны быть определены путем минимизации

суммы  $\sum_i (\delta_i - \delta_{i \text{ эксп}})^2$   $\delta_i$  – расчетные значения химических сдвигов  $^1\text{H}$  ДАБКО, определенные путем решения системы уравнений (3) – (6),  $\delta_{i \text{ эксп}}$  – экспериментальные значения химических сдвигов в  $i$ -ой точке (с концентрацией (I), равной  $C_i$ )

Параметры  $\delta_b$  и  $K$  были найдены равными  $-3,57$  м.д. и  $1,26 \cdot 10^4$  л/моль, соответственно. Стоит отметить в плане сравнения, что значения  $K$  для комплексов  $\text{ZnTPP}$  с ДАБКО в хлороформе- $d$ , полученные в [8], лежат в диапазоне  $1,4 \cdot 10^5 - 5,3 \cdot 10^4$  в интервале температур  $288 - 313$  К.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 12-03-00775-а).*

### Список использованной литературы

1. Yu M., Liu G. A., Cui X. L. // J. Porphyrins Phtalocyanines. 2005. Vol. 9. P. 231 – 239.
2. Усольцева Н. В., Быкова В. В., Аконова О. Б. и др. Успехи в изучении жидкокристаллических материалов / под ред. Н. В. Усольцевой. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2007. 100 с.
3. ЯМР-спектроскопия // Теоретические и экспериментальные методы химии растворов / Г. А. Альпер. М., 2011. Гл. 3. С. 153 – 189.
4. Vold R. L., Waugh J. S., Klein M. P., Phelps D. E. // J. Chem. Phys. 1968. Vol. 48. P. 3831.
5. Iwahara J., Tang C., Clore G. M. // J. Mag. Res. 2007. Vol. 184. № 2. P. 185 – 195.
6. Connor T. M., Blears D. J., Trans G. A. // J. Faraday Soc., 1965. Vol. 61. P. 1097 – 1109.
7. Nanda R. K., Ribeiro A., Jardetzky T. S., Jardetzky O. // J. Mag. Res. 1980 Vol. 39. № 1. P. 119 – 125.
8. Zhao X. -J., Ruan W. -J., Zhang Y. -H. et al. // Chin. J. Chem. 2006. Vol. 24. № 8. P. 1031 – 1036.
9. Gomila R. M., Quinonero D., Frontera A. et al. // J. Molec. Structure. 2000. Vol. 531. P. 381 – 386.
10. Hartmann O. // J. Mag. Res. 1976. Vol. 22. № 1. P. 125 – 138.
11. Hitomi Y., Ohyama J., Takegoshi M. et al. // Bull. Chem. Soc. Jap. 2010. № 83. P. 950 – 952.

*Поступила в редакцию 5.06.2012 г.*