

РАЗДЕЛ II. ХИМИЯ

УДК 542.91:547.538.

*Кострюкова Т.С.^{1,2}, Гончарова О.А.^{1,3}, Березин М.Б.³,
Березина Н.М.⁴, Семейкин А.С.⁴, Васильев Н.В.^{1,2}*

¹Московский государственный областной университет

²Государственный научно-исследовательский институт
биологического приборостроения (г. Москва)

³Институт химии растворов имени Г.А. Крестова РАН (г. Иваново)

⁴Ивановский государственный химико-технологический университет

СПЕКТРАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ ДИПИРРОЛИАМЕТЕНОВ ПЛАТИНОЙ И ПАЛЛАДИЕМ

*T. Kostryukova^{1,2}, O. Goncharova¹, N. Berezina³,
M. Berezin⁴, A. Semeikin⁴, N. Vasilev^{1,2}*

¹Moscow State Regional University

²Federal State Unitary Enterprise 'State Scientific-Research Institute
of Biological Engineering', Moscow

³G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian
Academy of Sciences, Ivanovo

⁴Ivanovo State University of Chemistry and Technology

SPECTRAL INVESTIGATION OF COMPLEXATION OF METHYLSUBSTITUTED DIPYRROLIMETHENE WITH PLATINUM AND PALLADIUM

Аннотация. В работе представлены результаты спектрального изучения реакции комплексообразования 3,3',5,5'-тетрамethyl- и 3,3',4,4',5,5'-гексамethylдипирролилметенов с платиной (II) и палладием (II) в водных и безводных растворах (ДМФА). Отмечается активное комплексообразование изученных комплексонов с палладием (II) в безводных условиях, что проявляется в изменении электронных спектров поглощения, комплексообразование платины (II) не удалось зафиксировать. Полученные комплексы палладия не проявляют активной люминесценции в условиях эксперимента.

Ключевые слова: дипирролилметены, комплексообразование, спектрофлуориметрия, платина, палладий.

Abstract. The paper presents the results of a spectral study of the complexation reaction of 3,3',5,5'-tetramethyl- and 3,3',4,4',5,5'-hexamethyldipyrrolylmethenes with platinum (II) and palladium (II) in aqueous and non-aqueous solutions (DMFA). We have observed active complexation of the studied complexes with palladium (II) in non-aqueous solutions, which manifests itself in changes in the electronic absorption spectra. At the same time, we have failed to fix complexation of platinum (II). The resulting complexes of palladium are not active in the luminescence experiment.

Key words: dipyrrolylmethenes, complexation, spectrofluorimetry, platinum, palladium.

Дипирролилметены как активные хелатирующие лиганды в последнее время широко исследуются в координационной, супрамолекулярной и аналитической химии, медицине, а также химии полимеров и красителей. Разнообразие областей применения этих соединений обусловлено, главным образом, их хелатирующей способностью по отношению к ионам d-металлов, а также их высокой подвижностью и сравнительно высокой растворимостью в органических и водных средах [2]. Хелатные свойства дипирролилметенов обусловлены наличием двух противоположных по природе функциональных центров, содержащих атомы азота: протонодонорного (N-H) и электронодонорного (=N:). Судя по литературным сведениям, в металлокомплексах дипирролилметен находится в виде моноаниона, образуя устойчивые ковалентные и донорно-акцепторные связи с катионом металла [3; 8]. При этом степень ионности связей в известных комплексах не устанавливалась.

Одной из основных областей прикладного применения циклических олигопирролов (порфиринов и др.), а также их гетероаналогов (фталоцианинов и др.), является применение комплексных соединений с этими лигандами в иммунофлуоресцентном медико-биологическом анализе в качестве долгоживущих люминесцентных меток [5; 6; 7]. При этом мечение достигается применением комплексов с платиной(II) и палладием(II), которые обеспечивают аукохромные свойства в спектрах электронного поглощения (ЭСП) и, что наиболее важно, люминесценцию с высокими квантовыми выходами и значительной временной задержкой (~40-100 мкс) [9]. Интересным вопросом является возможность комплексообразования платины (II) и палладия (II) с дипирролилметенами, предшественниками порфиринов, поскольку образующиеся комплексы структурно подобны порфириновым комплексам платины и палладия. В настоящей работе предпринято спектральное изучение такого комплексообразования.

Оборудование, аппаратура, растворители, реактивы

В работе использовались стандартные приборы и стеклопосуда. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре UV-1650PC фирмы Shimadzu, спектры возбуждения и эмиссии люминесценции – на флюориметре Perkin Elmer LS-5В и на спектрометре «Varioscan Flash» фирмы «ThermoFisher Scientific». При проведении экспериментов использовали следующие реактивы:

$H_2[PtCl_4]$ – тетрахлороплатинат (II) водорода получен по методу, приведенному в [4];

$H_2[PdCl_4]$ – тетрахлоропалладат (II) водорода получен по методу, приведенному в [4];

$PtCl_2$ – хлорид палладия производства ОАО «Аурат»;

$PdCl_2$ – хлорид палладия производства ОАО «Аурат»;

HCl – соляная кислота ОСЧ «36 - 4» «БАУМ ЛЮКС»;

$(N_2H_5)_2SO_4$ – сульфат гидразина производства «Aldrich»;

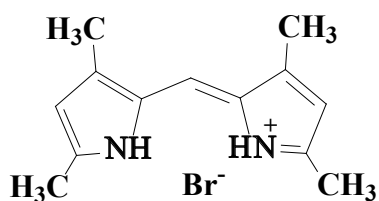
Na_2SO_3 – производства «Реахим»;
диметилформамид – производства «Sigma».

Лиганды I и II (рис. 1) синтезировали согласно известным методикам.

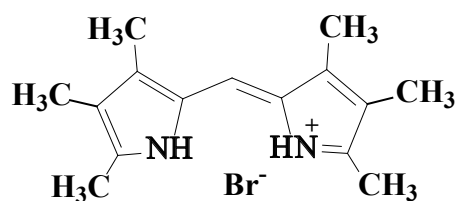
Реакцию комплексообразования исследовали в растворах бидистиллированной воды и диметилформамиде (DMFA) «Sigma».

Методика проведения эксперимента

1) *Изучение комплексообразования лигандов I и II с платиной и палладием в водной фазе (спектрофотометр UV-1650PC, Shimadzu).* К 6 мл водного раствора лиганда I или II (10^{-5} моль/л) при перемешивании при комнатной температуре прибавляли 3 мл раствора соответствующего тетрахлорокомплексного соединения или дихлорида платины или палладия ($5 \cdot 10^{-6}$ моль/л). Сразу после смешивания реагентов регистрировали спектры поглощения (рис. 2, 3). Спектр раствора не изменялся через 60 минут.



3,3',5,5'-Тетраметил-2,2'-
дипирролил-метен гидробромид
(лиганд I)



3,3',4,4',5,5'-Гексаметил-2,2'-
дипирролил-метен гидробромид
(лиганд II)

Рис. 1. Структурные формулы используемых в работе лигандов

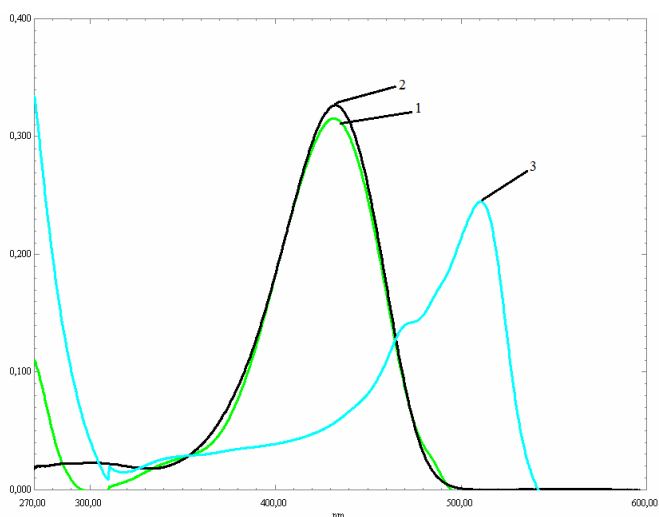


Рис. 2. Спектр поглощения раствора лиганда I (1), лиганда I в присутствии тетрахлолоплатината (II) водорода (2) и тетрахлолопалладата (II) водорода (3)

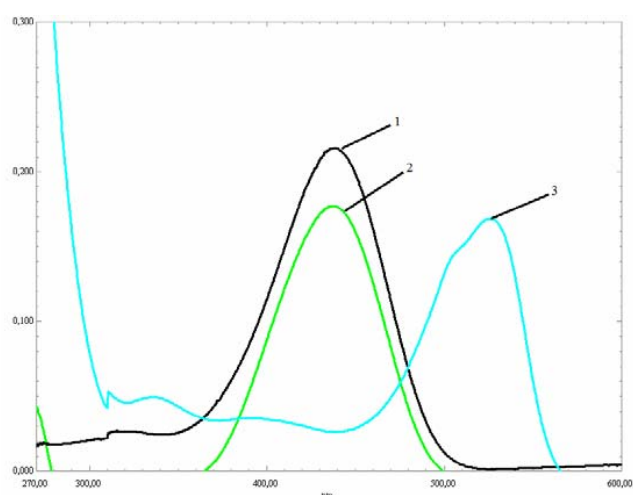


Рис. 3. Спектр поглощения раствора лиганда II (1) и лиганда II в присутствии тетрахлолоплатината (II) водорода (2) и тетрахлолопалладата (II) водорода (3)

2) Изучение комплексообразования лигандов I и II с платиной и палладием в ДМФА (спектрофотометр UV-1650PC, Shimadzu). К 4 мл раствора лиганда I или II (10^{-5} моль/л) при перемешивании при комнатной температуре прибавляли 2 мл раствора дихлорида платины или палладия ($5 \cdot 10^{-6}$ моль/л) и сразу после смешения реагентов снимали спектр поглощения (рис. 3, 4). В случае платины спектр не изменился и через 60 минут, в случае палладия спектр через 60 минут изменился (рис. 4, 5).

3) Изучение люминесценции лигандов I и II с платиной и палладием в водных растворах и в ДМФА (микроплашетный ридер Varioscan Flash, Thermofisher Scientific, спектрофлуориметр LS-5B, Perkin Elmer). Спектры эмиссии полученных в опытах 1 и 2 растворов лигандов в присутствии ионов платины и палладия изучали в отсутствии и присутствии сульфита натрия Na_2SO_3 . Для этого перед снятием спектров к растворам прибавляли 0,1 г твердого сульфита натрия. Люминесценция не была зафиксирована ни в одном эксперименте.

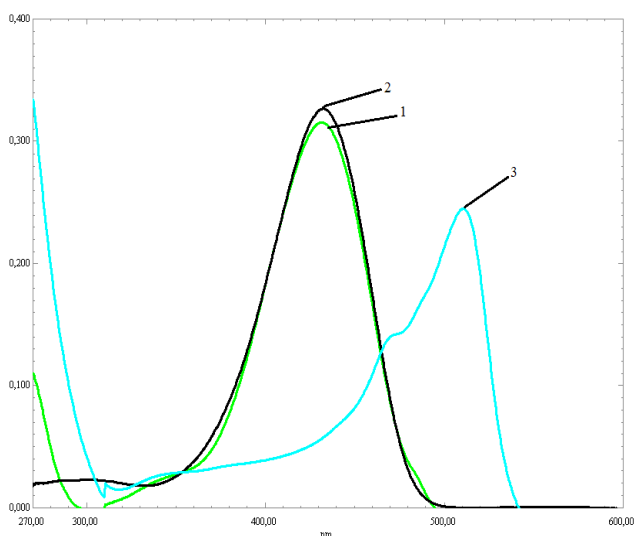


Рис. 4. Спектр поглощения в ДМФА лиганда I (1), лиганда I с раствором хлорида платины (2) и с раствором хлорида палладия (3) (через 60 мин.)

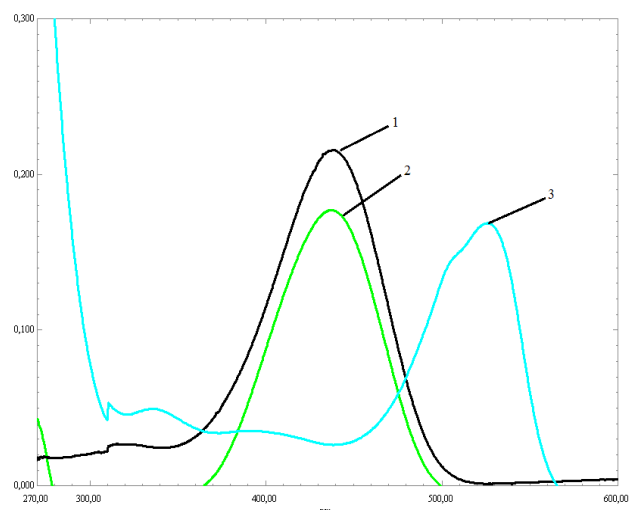


Рис. 5. Спектры поглощения в ДМФА лиганда II (1), лиганда II с раствором хлорида платины (2) и с раствором хлорида палладия (голубой) (3).

Результаты и обсуждение

Комплексообразование дипирролилметенов I и II оценивалось по изменению спектров поглощения. Судя по спектрам поглощения смеси водных растворов лигандов I и II с тетрахлороплатинатом (II) водорода и с тетрахлоропалладатом (II) водорода, существенных отличий в спектрах поглощения от исходных лигандов не наблюдалось. Такие же результаты получены и при использовании дихлоридов металлов. Спектры не изменялись и после нагревания смесей в течение одного часа (90°C). По всей видимости, в водных растворах комплексообразование реагентов не наблюдается. Дополнительным подтверждением отсутствия комплексообразования является отсутствие люминесценции в характерных для порфириновых комплексов палладия и платины областях.

В связи с тем, что при комплексообразовании должен выделяться бромоводород, казалось целесообразным изучить реакции в растворителе электронодонорного типа – диметилформамиде (ДМФА), который относится к группе сильно координирующихся растворителей ($DN=26,6$) [10]. Оказалось, что при введении водных растворов реагентов в

ДМФА комплексообразование, судя по спектрам поглощения, не наблюдается, несмотря на то, что концентрация воды в таких смесях не превышала 0,01%. В безводных условиях при проведении реакции в ДМФА лиганда I с хлоридом платины комплексообразование также не наблюдается (рис. 4). При взаимодействии лиганда I с хлоридом палладия в безводных условиях в спектрах поглощения произошли существенные изменения, которые зафиксированы через 60 минут после смешивания реагентов. Так, полосы поглощения сместились в длинноволновую область на ≈ 90 нм, кроме того, появилось «плечо», которое свидетельствует об усложнении электронного строения. Таким образом, в результате взаимодействия реагентов предполагается образование комплекса следующего строения (рис. 6).

При проведении комплексообразования в ДМФА лиганда II с хлоридом платины реакция не наблюдается, как и в случае с лигандом I (рис. 4), а реакция лиганда II с хлоридом палладия эффективно осуществляется с длинноволновым смещением и усложнением спектра, что свидетельствует об образовании комплексного соединения (рис. 7).

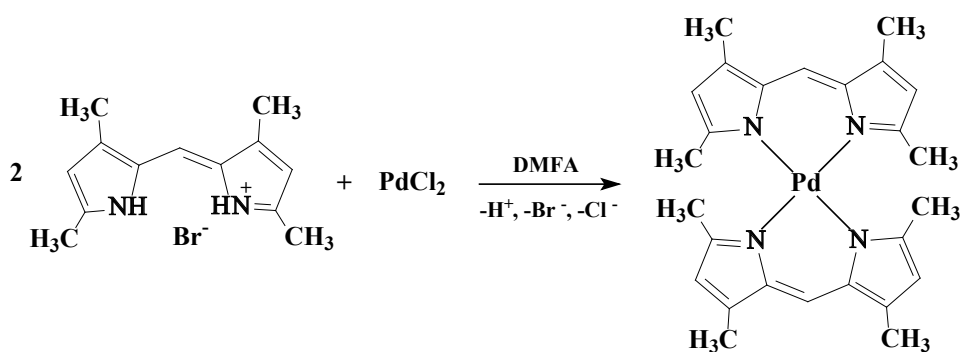


Рис. 6. Схема образования комплекса палладия с лигандом I в ДМФА

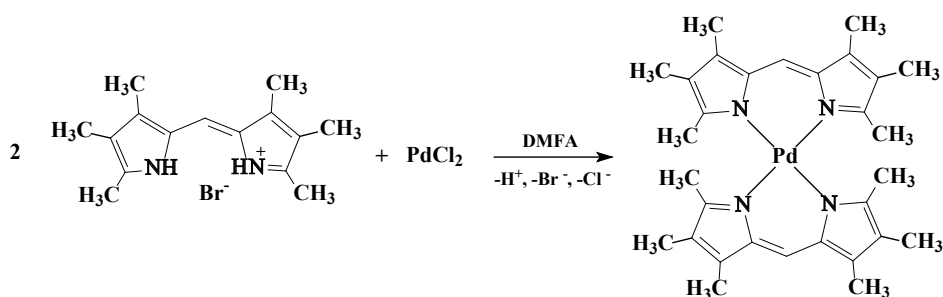


Рис. 7. Схема образования комплекса палладия с лигандом II в ДМФА

Следует отметить, что в спектрах эмиссии смесей растворов реагентов не выявлено сколько-нибудь значимой люминесценции. Это оказалось справедливым и для комплексообразования дипирролилметенов с палладием, которое эффективно осуществляется в ДМФА, судя по спектрам поглощения. Известно, что люминесценция комплексов платины и палладия «гасится» в присутствии кислорода воздуха [9], в связи с этим нами предпринималось удаление кислорода при действии сульфита натрия, однако и в этом случае люминесценция не наблюдалась. Такой результат может свидетельствовать о значительном ионном вкладе в образующиеся координационные связи комплексов, и существенных длин этих связей. На основании проведенного исследования следует сделать заключение о том, что дипирролилметены как лиганды «открытого типа» плохо моделируют свойства порфиринов и фталоцианинов

(проявляющих макроциклический эффект [1]) при комплексообразовании с платиной и палладием.

Таким образом, комплексообразование платиной (II) и палладием (II) с дипирролилметенами не осуществляется в водных растворах или в присутствии воды. Однако комплексообразование палладия (II) происходит в безводных условиях в ДМФА в системе дипирролилметен- PdCl_2 . Это фиксируется по характерному длинноволновому преобразованию полосы поглощения лиганда в полосу комплекса, реализующемуся в результате ауксохромного эффекта иона металла на хромофорную сопряженную систему дипирролилметена.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Березин М.Б., Березин Б.Д. Макроциклический эффект как особый вид пространственного экранирования // Журн. физ. химии. – 1989. – Т. 63 (№ 12). – С. 3166-3181.

2. Березин М.Б. Изучение термодинамики реакций комплексообразования солей меди (II) и цинка (К) с дипирролилметенами в н-пропанол / М.Б. Березин, Н.А. Пашанова, Е.В. Антипа, А.С. Семейкин // Координационная химия. – 1999. – Т. 25 (№ 9). – С. 704-707.
3. Березин М.Б. Термохимия сольватации хлорофилла и родственных соединений. – М.: Кранд, 2008. – 256 с.
4. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу: в 6 т. / Г. Брауэр [и др.]. – М.: Мир, 1985. – Т. 5. – 360 с.
5. Кострюкова Т.С., Васильев Н.В. Перспективы развития химии реагентов для иммунофлуоресцентного анализа и клинической диагностики заболеваний // Вестник МГОУ. Сер. Естественные науки. – 2011. – № 5. – С. 54-59.
6. Ломова Т.Н. Основы синтеза и механизмы химических превращений порфиринов и их аналогов: текст лекций. – Иваново: ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол.ун-т, 2006. – 78 с.
7. Миронов А.Ф. Методы получения природных порфиринов и их аналогов // Порфирины: структура, свойства, синтез / под ред. Н.С. Ениколопяна. – М.: Наука, 1985. – 299 с.
8. Семейкин А.С. Взаимосвязь строения и сольватационных характеристик алкилзамещенных дипирролилметенов / А.С. Семейкин, М.Б. Березин, О.М. Чернова и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 2003. – № 8. – С. 1712-1718.
9. Monosubstituted phosphorescent metalloporphyrin labeling reagents – syntheses and applications in bioanalysis / A.E.Soini // Turun Yliopiston Julkaisuja. Annales Universitatis Turkuensis. Ser. A.1. – 2003. – № 306.
10. Rottel R. Dielectric relaxation and molecular motions in liquids // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1971. – Bd. 75. – P. 286-294.