

Фараонов М.А., Конарев Д. В.

**Синтез, структура и свойства
ионных соединений
фталоцианина железа (II) с
двумерной упаковкой анионов**



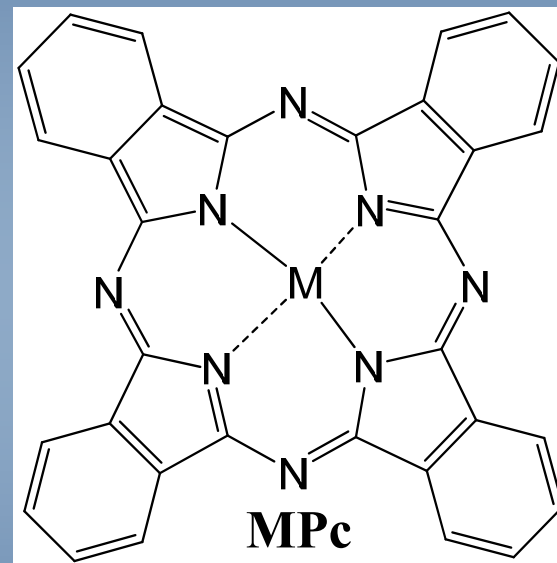
Фталоцианины

Фталоцианины - обширный класс макрогетероциклических соединений, которые нашли широкое применение в различных областях.

Фталоцианины относятся к донорным молекулам. При их окислении получают проводящие соединения.

Акцепторные свойства выражены в меньшей степени. Но при восстановлении фталоцианинов также могут быть получены соединения с интересными свойствами.

Анионные соединения фталоцианинов могут обладать высокой проводимостью при перекрытии π -орбиталей, что может реализоваться в структурах со слоистым расположением анионов фталоцианинов.





Постановка задачи

Задача: отработка методов получения анионных соединений фталоцианинов с двухмерной структурой

Метод синтеза:

- сокристаллизация анионов фталоцианинов с двумя донорными компонентами с образованием комплекса $(D_1^+) \cdot (MPc^-) \cdot (D_2)$.

D_1^+ - это маленький катион или донор

D_2 - компонент остается нейтральным и определяет кристаллическую упаковку комплекса из-за большого размера молекул

Синтез комплекса

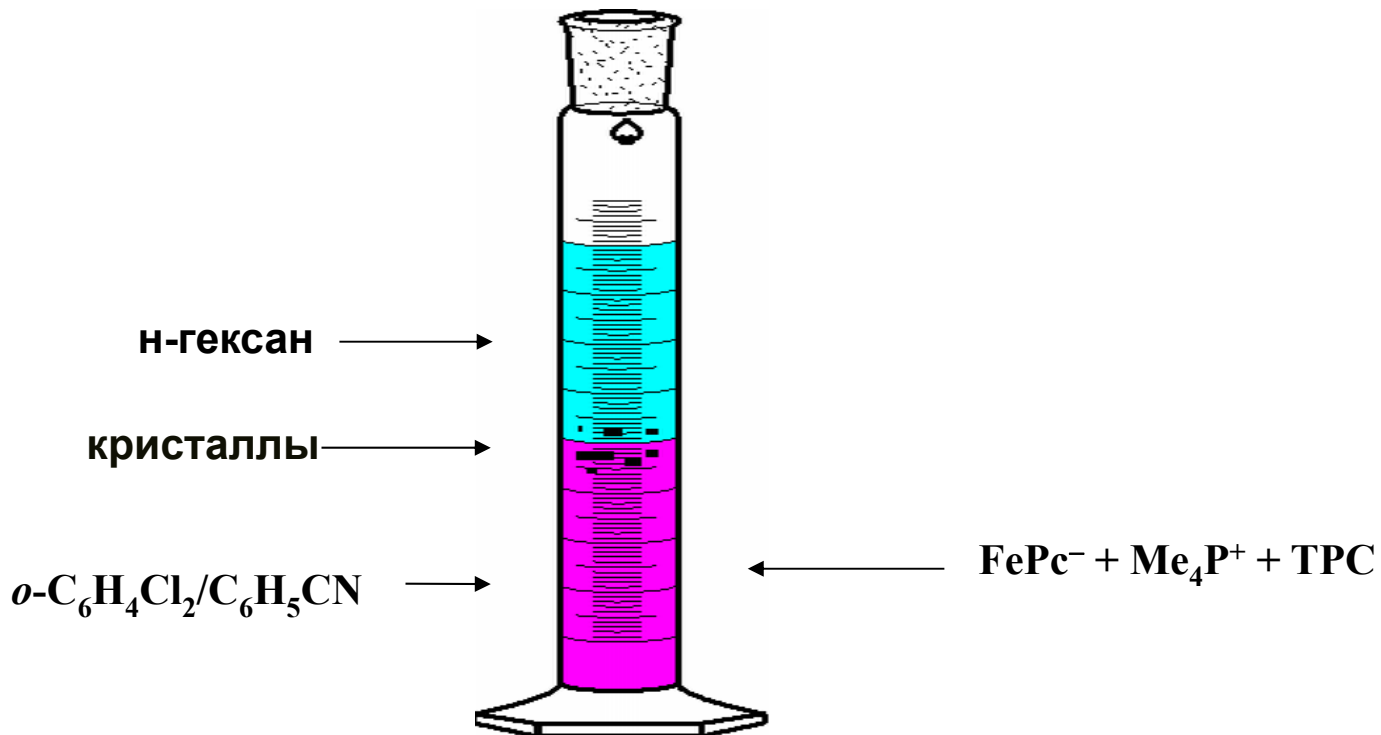
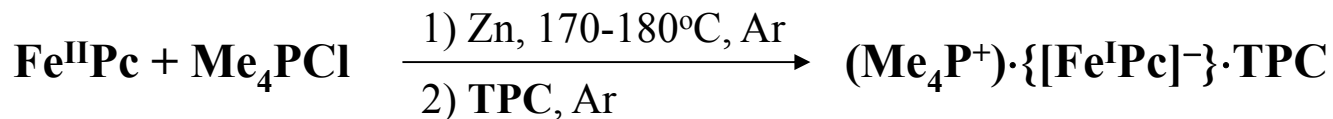
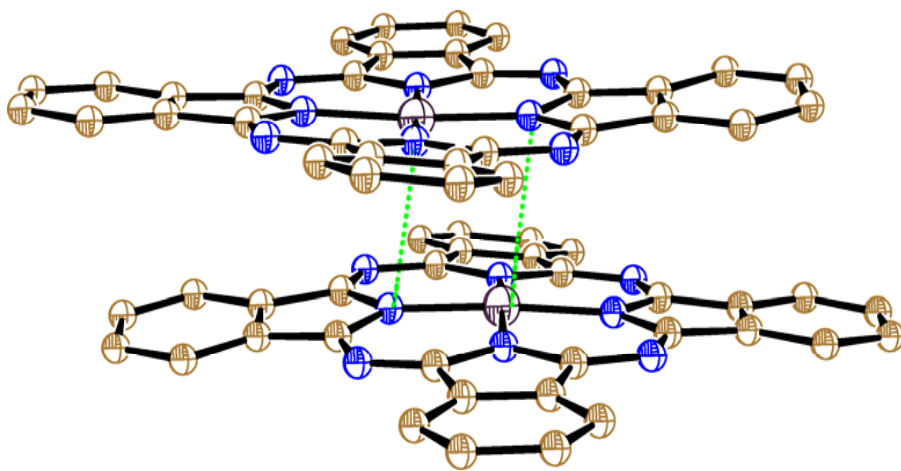


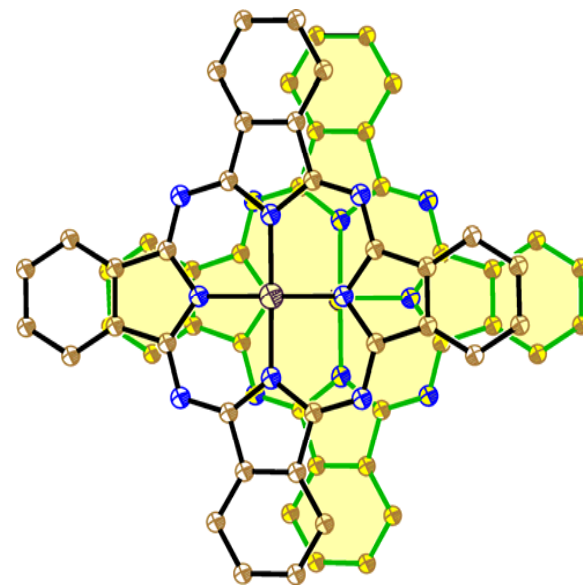
Схема. Получение монокристаллов комплекса



Формирование димеров

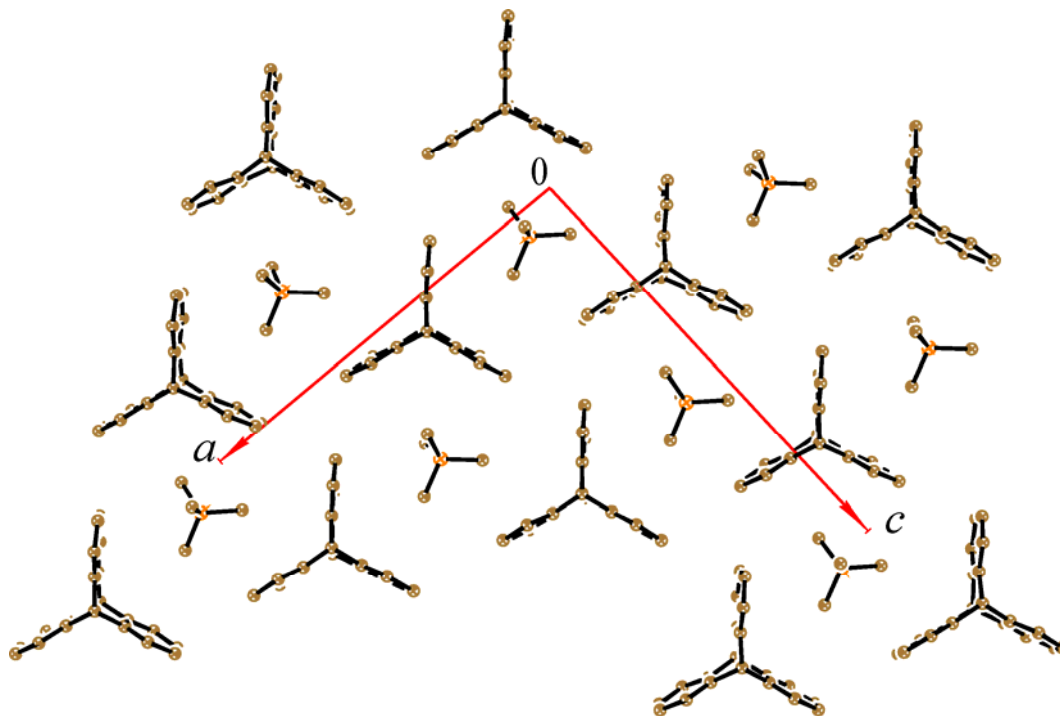


вид димера сбоку
(координационные связи Fe-N(Pc) между анионами показаны пунктиром)



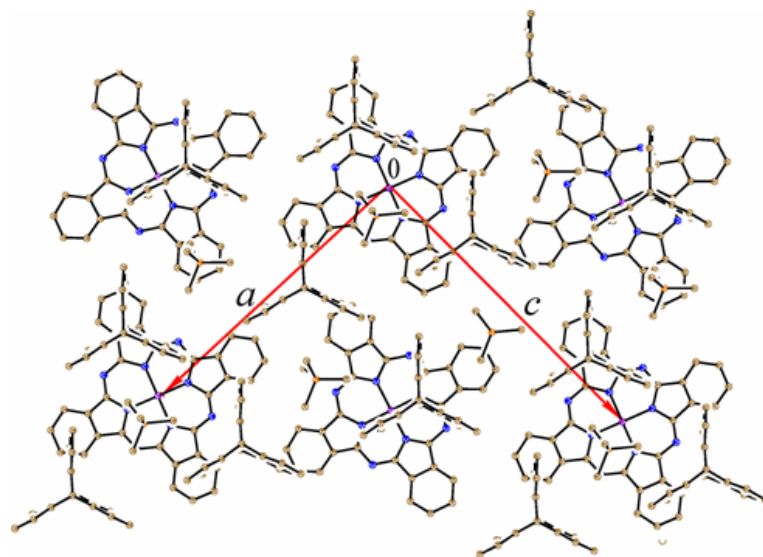
перекрытие двух $[\text{Fe}^{\text{I}}\text{Pc}]^-$ анионов в димере

Кристаллическая структура

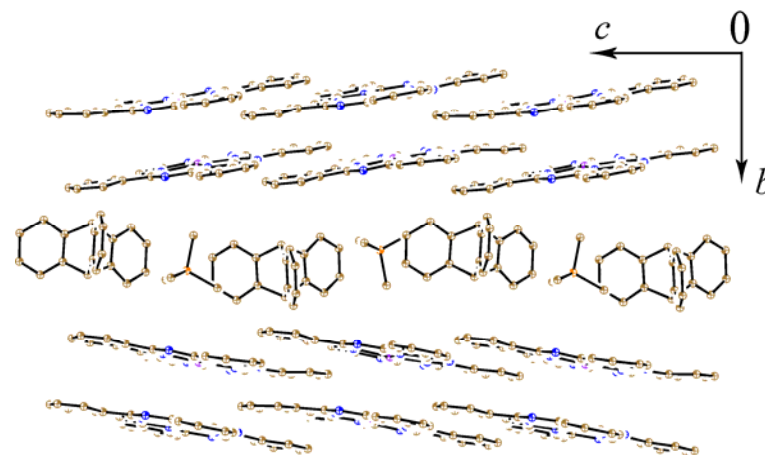


вид на Me_4P^+ -TPC слои

Кристаллическая структура

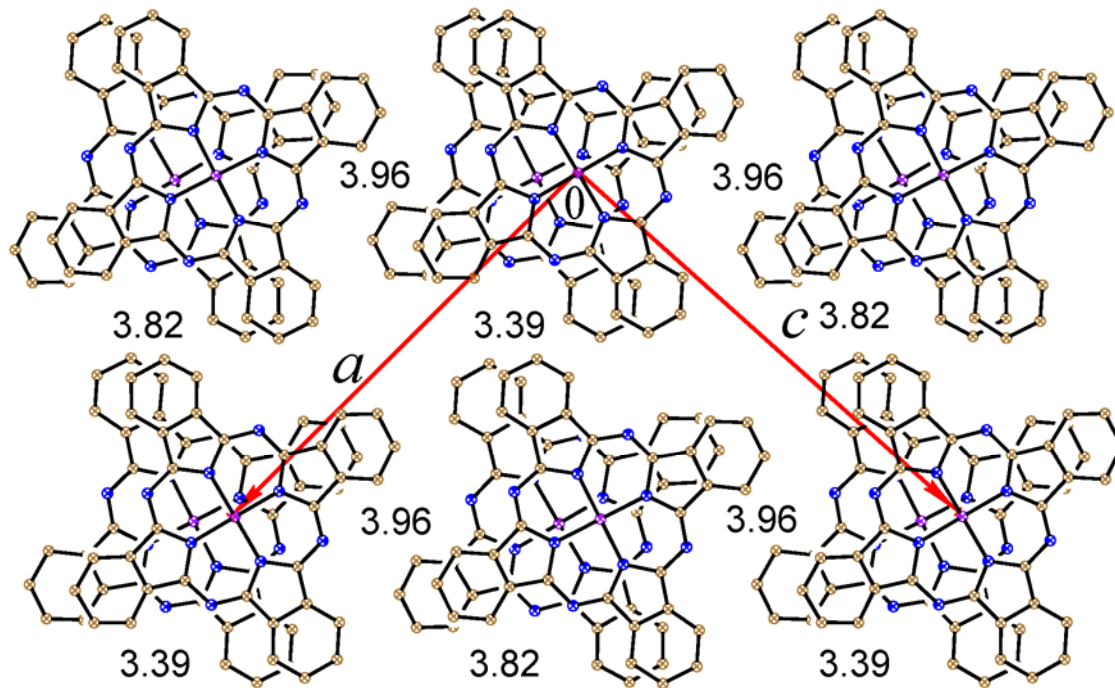


проекция слоя Me_4P^+ -TPC на фталоцианиновый слой



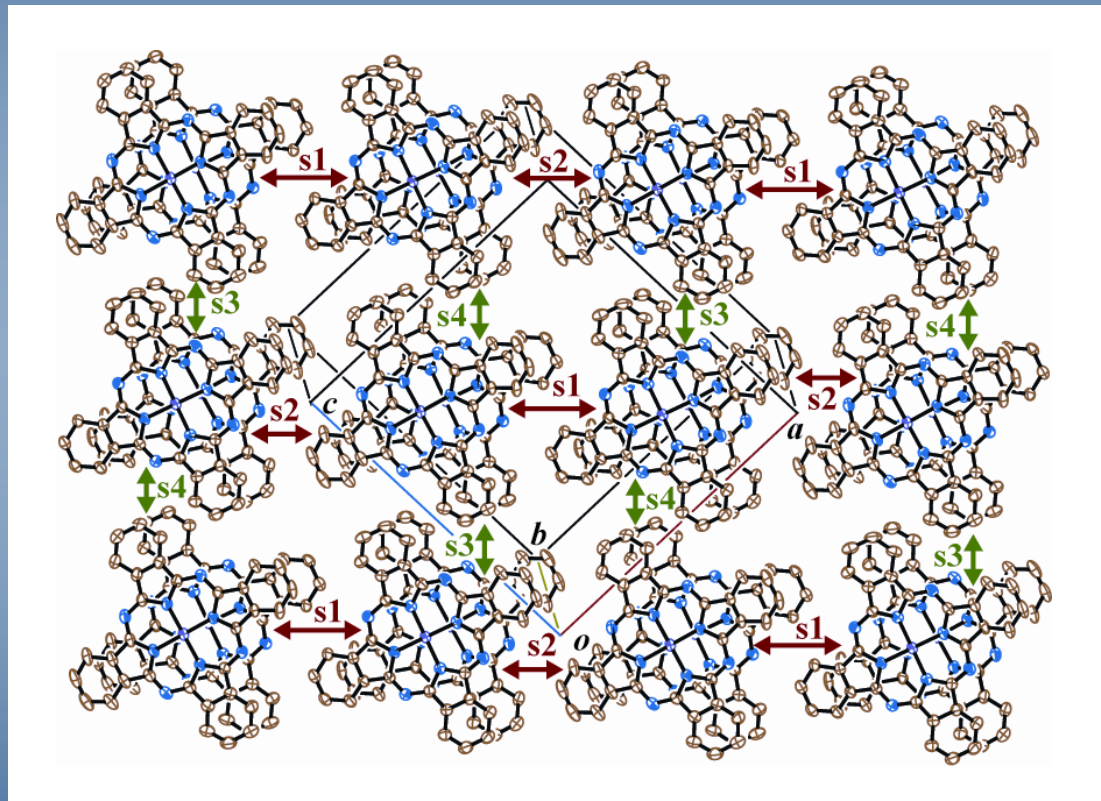
вид на фталоцианиновый и Me_4P^+ -TPC слои

Кристаллическая структура



вид на фталоцианиновый слой

Интегралы перекрытия



Внутри димера: $0.5 \cdot 10^{-3}$

Между димерами:

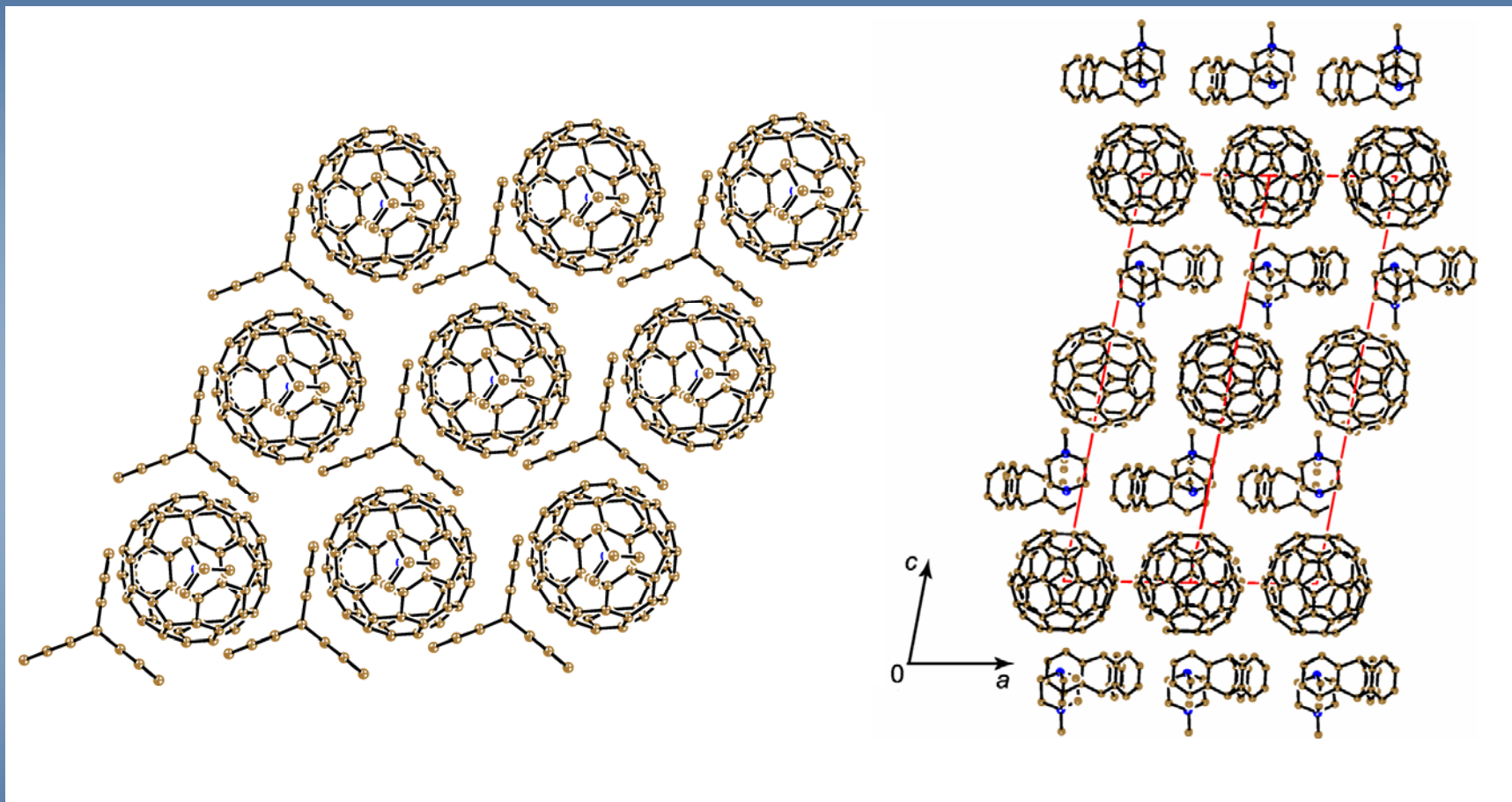
$$s1 = 0.1 \cdot 10^{-3}$$

$$s2 = -0.2 \cdot 10^{-3}$$

$$s3 = 0.2 \cdot 10^{-3}$$

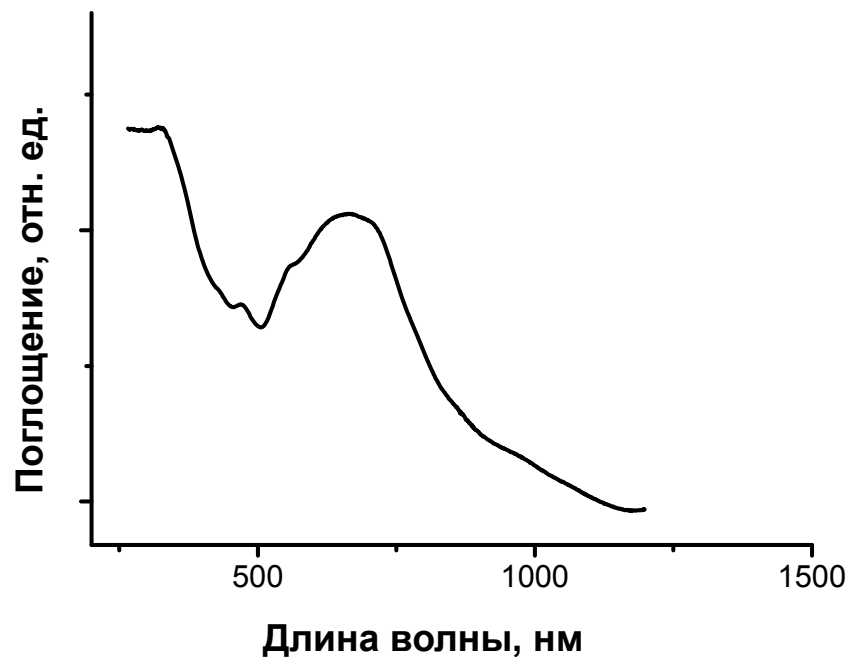
$$s4 = 0.2 \cdot 10^{-3}$$

Комплекс $(\text{MDABCO}^+) \cdot (\text{C}_{60}^{\bullet-}) \cdot \text{TPC}$



D.V. Konarev, S.S. Khasanov, A. Otsuka, M. Maesato, G. Saito, R.N. Lyubovskaya, *Angew. Chem.*, 2010, **49**, 4829-4832

Оптические свойства комплекса



Спектр исходного $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Pc}$ в видимой и ближней ИК областях в таблетках KBr. Максимум поглощения при 662 и 326 нм.

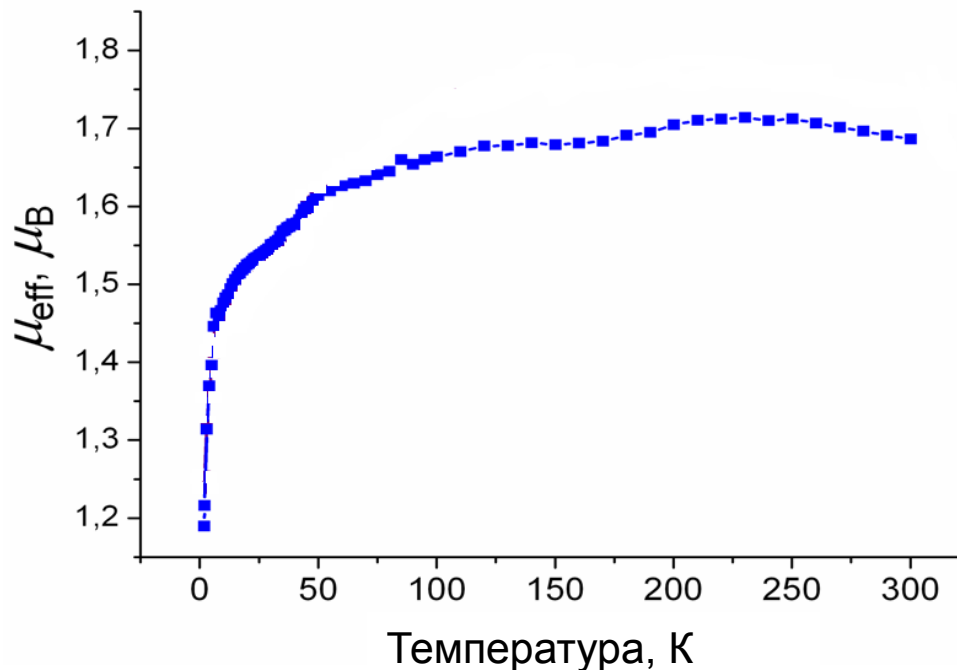


Спектр комплекса.
Полосы поглощения при 821, 688, 554, 528, 487, 445, 325 нм.

В ИК-спектре комплекса полосы, характерные для $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Pc}$, остаются практически неизменными, что указывает на сохранение геометрии макроцикла.



Магнитные свойства комплекса



Температурная зависимость эффективного магнитного момента для комплекса. Эффективный магнитный момент комплекса равен **1.69 μ_B** при 300 К. Эти значения указывают на вклад одного спина $S = 1/2$ на формульную единицу

Температурная зависимость магнитной восприимчивости соответствует закону Кюри-Вейса с отрицательной температурой Вейса **-7.6 К** в интервале 30-300 К, что указывает на антиферромагнитное взаимодействие спинов в димере.



Выводы

- Разработан метод получения анионных комплексов фталоцианинов восстановлением фталоцианина цинковой пылью в присутствии соли органического катиона.
- Разработан метод получения качественных монокристаллов трехкомпонентного анионного комплекса фталоцианина железа (I) с **двумерной** упаковкой анионов $(Me_4P^+) \cdot \{[Fe^I Pc]^- \}$ · TPC. Установлена кристаллическая структура полученного соединения.
- Изучены оптические и магнитные свойства. Показано, что атом железа (I) в $[Fe^I Pc]^-$ находится в низкоспиновом состоянии, а анионы $[Fe^I Pc]^-$ в координированных димерах взаимодействуют антиферромагнитно.