

ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

ім. В.І. ВЕРНАДСЬКОГО

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

На правах рукопису

НЕМИЖІН ВІКТОР МИКОЛАЙОВИЧ

**СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК
ЛАНТАНОЇДІВ З ФТАЛАЦІАНИНОМ ТА ЙОГО АНАЛОГАМИ**

02.00.01 - неорганічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата хімічних наук

Київ - 1995

596
Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті
хімії ім. В.І.Вернадського НАН
України.

Науковий керівник

ЛНБ України ім.В.Стефаника
00761183 (Q)
хімічних наук, професор
Волков Сергій Васильович

Науковий консультант

доктор хімічних наук, професор
Костроміна Ніна Анатоліївна

Офіційні опоненти

1. д.х.н. Малетін Юрій Андрійович
2. к.х.н. Зайцев Володимир
Миколайович

Провідна установа

Інститут Фізико - хімічний Інститут
А.В.Богацького
Національної Академії Наук
України, м.Одеса

Захист відбудеться "26" жовтня 1995 р. о 10 год. на
засіданні спеціалізованої ради Д 016.16.01 при Інституті
Загальної та неорганічної хімії ім. Вернадського НАН України
(252680 Київ-142, проспект академіка Палладіна 32/34).


З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту за-
гальної та неорганічної хімії ім. Вернадського НАН України.

Автореферат розісланий "26" вересня 1995 р.

Вчений секретар спеціалізованої ради,
кандидат хімічних наук

Т.С.Глушак

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України



ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Поряд з традиційним використанням фталоціанінів у якості пігментів та фарб, у останні роки з'явилися нові перспективні напрямки їх використання: напівпровідникові та сенсорні пристрої, каталізatori, фотосенсебілізатори для фотодінамічної терапії ракових захворювань тощо. У багатьох випадках активними виявляються фталоціанінові комплекси лантаноїдів. Перш за все, слід відзначити їх яскраві електро- та хеміохромні властивості. Завдяки цьому вони знайшли широке застосування у різноманітних сенсорних пристроях. Однак, при цьому головна увага приділялася діфталоціаніновим сполукам. Змішанолігандні фталоціанінові комплекси лантаноїдів вивчені значно менше, а відомостей про синтез та властивості їх анельованих та дезанельованих аналогів практично немає. Таким чином, актуальність пошуку шляхів синтезу та дослідження властивостей змішанолігандних фталоціанінових комплексів лантаноїдів та їх анельованих та дезанельованих аналогів з метою виявлення властивостей, які можуть відкрити нові шляхи їх використання, є досить обґрунтованою.

Мета роботи полягала в синтезі та дослідженні властивостей фталоціанінових комплексів лантаноїдів, перш за все, змішанолігандних сполук; а також вивчення зміни спектроскопічних властивостей у залежності від будови ліганду.

Наукова новизна. Розроблені методи одержання змішанолігандних фталоціанінових комплексів лантаноїдів та їх анельованих та дезанельованих аналогів. Розроблений метод стерично направленої синтезу несиметричних макроциклічних лігандів та металокомплексів на їх основі. Одержані 32 нові сполуки. Вперше: проведені дослідження процесів екстраординації до змішанолігандних фталоціанінових комплексів лантаноїдів та одержані змішанолігандні фталоціанінові комплекси європію, у яких у основному стані фталоціаніновий ліганд є одноелектронно-окисленим. Виявлено два принципово різних методи агрегації нафталоціанінових та несиметричних лігандів та відповідних комплексів лантаноїдів. Методом розкладання на Гаусо-

ві складові показано, що при анелюванні тетраазпорфіринового макроциклу якісна схема енергетичних рівнів яким відповідають смуги у Q- області, не змінюється.

Практична цінність. Результати роботи розширили відомості про властивості змішанолігандних фталоціанінових комплексів лантаноїдів та їх аналогів. Виявлені хеміохромні властивості та селективність до екстраординації у випадку деяких з цих комплексів відкриває можливість використання їх у різноманітних сенсорних пристроях.

Апробація роботи та публікації. Матеріали роботи доповідались на XIV науковій сесії міжнародного семінару по хімії порфірінов та їх аналогів (Іваново 1993), II міжнародній конференції по F-елементам (Хельсінки 1994), першій міжнародній конференції по біокоординаційній хімії (Іваново 1994) та VII міжнародній конференції по хімії порфірінів та їх аналогів (С-Петербург 1995). Основний зміст роботи відображений у 12 публікаціях.

Об'єм та структура роботи. Дисертація складається з вступу, огляду літератури, експериментальної частини, обговорення результатів, заключення, висновків та списку цитованої літератури. Вона викладена на 210 сторінках друкованого тексту, включає 45 малюнків та 20 таблиць.

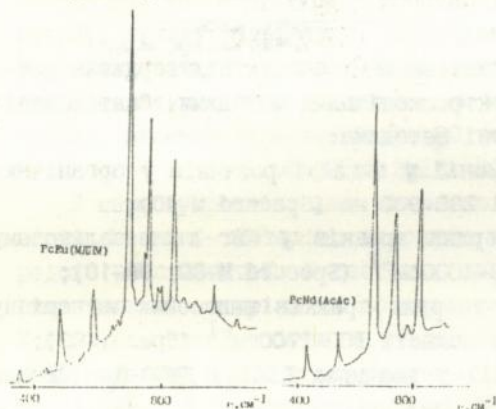
ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ.

У першому розділі дана загальна характеристика фталоціанінів d- та f- металів, головним чином їх спектральних та редокс властивостей. У наступних розділах викладений експериментальний матеріал та обговорюються одержані результати. У ході виконання роботи за наведеними нижче схемами синтезовані наведені нижче фталоціанінові (Pc), 1,2-нафтоціанінові (1,2Nc), 2,3-нафтоціанінові (2,3Nc^t) та тетраазпорфіринові (TAP^R) комплекси лантаноїдів. При цьому використовували відомі та вдосконалені нами шляхи їх одержання.

Для синтезу несиметричних сполук (Pc^{Ph}Nc^t) була розроблена загальна стратегія стерично направленою синтезу несиметричних фталоціанінів та їх аналогів, яка полягає у тому,

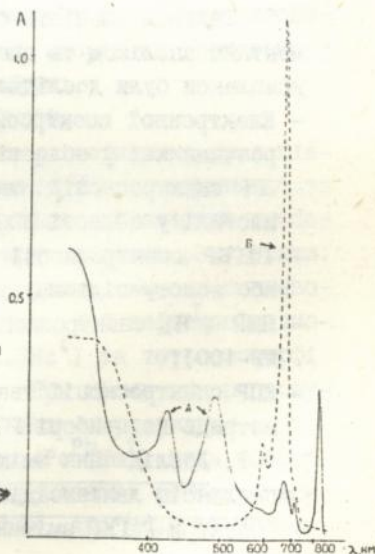
еклексів лантаноїдів виявилися досить характеристичними (мал 1). Головною характерною особливістю досліджених комплексів є інтенсивна смуга у області 810см^{-1} . Така інтенсивна смуга спостерігається лише у змішанолігандних монофталоціанінових комплексів лантаноїдів та відсутня у випадку діфталоціанінових аналогів. Смуга у області $720-730\text{см}^{-1}$, яка виявлена у випадку моно- та діфталоціанінових сполук з симетрією нижчею ніж D_{4h} є досить слабкою у випадку досліджених комплексів. Спектри ГІГКР змішанолігандних монофталоціанінових комплексів лантаноїдів з β -дікетонами як аксиальними лігандами досить схожі між собою та відрізняється від комплексу $\text{PcLu}(\text{OAc})$. Цей факт пов'язаний з тим, що зв'язок лантаноїд - аксиальний ліганд у випадку ацетатного аксиального ліганду є більш йоним у порівнянні з β -дікетонатними аксиальними лігандами.

Типовий ЕСП монофталоціанінових комплексів лантаноїдів наведений на мал.2б. Він є характерним для змішанолігандних монофталоціанінових комплексів лантаноїдів та відрізняється



Мал.1. Фрагменти спектрів ГІГКР комплексів PcLnX .

Мал.2. ЕСП комплексу $\text{PcEu}(\text{ФОЛ}) \rightarrow$ червона (А) та синя (Б) форма.



від найбільш схожої на нього зеленої форми діфталоціанінових аналогів відсутністю малоінтенсивної смуги у області 450nm, яка є характерною для "сандвічевих" сполук фталоціанінів. Як і у випадку d- металів, довгохвильова частина ЕСП відображає ефективну симетрію ліганду, яка відноситься до крапкової групи D_{4h} .

Таким чином, ЕСП та ГІГКР дозволяють швидко та надійно характеризувати змішанолігандні монофталоціанінові комплекси лантаноїдів. Спектри ГІГКР дозволяють також у першому наближенні розрізняти характер аксиального ліганду.

Для комплексів $PcEu(a-z)$ та $PcPr(d)$ методом ЯМР спектроскопії були проведені дослідження екстраординації до цих

Таблиця 1. Індуцьовані зсуви (м.д.) сигналів ГМР для деяких субстратів, які викликаються комплексом $PcEu(MDPM)$ (розчинник- $CDCl_3$).

субстрат	індуцьований зсув, тип протонів			
н-гексиламін	67(NH_2)	12.6(1- CH_2)	9.7(2- CH_2)	4.4(3- CH_2)
		1.5(4- CH_2)	1.5(5- CH_2)	0.9(CH_3)
і-пропіламін	74(NH_2)	18.7(CH)	12.1(CH_3)	
трет-бутиламін	14.5(NH_2)	2.5(CH_3)		
ді-н-пропіламін	1.1(1- CH_2)	0.6(2- CH_2)		
піридин	3.1(2,6- H)	1.3(3,5- H)	1.2(4- H)	
н-гексанол	5.5(OH)	1.1(1- CH_2)		
N- (γ-амінопро- піл)піперидин	60.1(NH_2)	13.8(1- CH_2)	9.7(2- CH_2)	
	4.8(3- CH_2)	1.2(4,8- CH_2)		
н-пропаноламін	13.7(1- CH_2)	17.7(2- CH_2)	7.9(3- CH_2)	

сполук органічних кисень- та азотвмісних нуклеофілів. Виявилось, що комплекси $PcEu(MDPM)$ та $PcPr(MDPM)$ виявляють дуже високу селективність по відношенню до азот- та кисеньвмісних нуклеофілів (табл. I). Вони координуються лише з первинними стерично не ускладненими аліфатичними амінами, та не координуються з іншими азот- та кисеньвмісними нуклеофілами. При екстраординації аміноспиртів відбувається хелатування центрального атому, що відображається у індуктованих зсувах (табл. I). За допомогою цих двох комплексів можливо вирішувати аналітичні задачі, наприклад, дослідження розчинів які містять різноманітні органічні сполуки, або поліфункціональні субстрати (табл. I). Спостерігаємо висока селективність екстраординації різноманітних органічних кисень- та азотвмісних нуклеофілів пов'язана з наступними причинами:

- координаційною ненасиченістю центрального атому;
- великою π -електронною густиною фталоціанінового макрокільця;
- стеричними перепонами, яких завдає аксіальний ліганд.

2. Характеристика комплексів $PcEu(ФОД)$ та $PcEu(ГФКМ)$.

На відміну від комплексів типу $PcLnX$ при синтезі комплексів $PcEu(ФОД)$ та $PcEu(ГФКМ)$ були виделені окрім звичайних продуктів реакції синього кольору ще червона та фіолетова форми відповідно. ЕСП цих продуктів у неполярних розчинниках наведені на мал. 2а та 2б. ЕСП першого комплексу, який має червоний колір, практично співпадає з ЕСП фталоціанінових комплексів з одноелектронно-окисленим фталоціаніновим лігандом, наприклад магнієвого, та характеризується смугами при 292, 320, 424, 500, 714 та 821нм. ЕСП другого комплексу, який має фіолетовий колір, являє собою суперпозицію ЕСП одноелектронно-окисленого та неокисленого фталоціанінового макрокільця. Слід підкреслити, що до виявлення цих сполук вважалося, що одержання форм для фталоціанінових комплексів складу метал:ліганд = 1:1 з одноелектронно-окисленим фталоціаніновим лігандом можливе лише при хімічному, фотохімічному та електрохімічному окисленні. При цьому експерименти ба-

жано проводити у інертній атмосфері. Синтезовані нами сполуки є стійкими у звичайних умовах на протязі значного часу. Ці сполуки являють перший приклад мимовільного внутрішньомолекулярного переносу електрону з утворенням стабільного одноелектронно-окисленого фталоціанінового ліганду. Спектри ЯМР не дають сигналів протонів комплексу, що підтверджує присутність парамагнітних центрів у молекулі. У спектрах ЕПР у розчинах також не спостерігається сигналів характерних для органічних радикалів, що пов'язано з швидкою (у шкалі часу ЕПР) внутрішньокмлексною спін-спіновою релаксацією між двома парамагнітними центрами комплексу. При взаємодії вихідної бірадикальної форми з органічними амінами утворюється комплекс Pc^2-Eu^{III} (ФОД) який має типовий для фталоціанінових комплексів ЕСП та характеризується смугами при 330, 610 та 670нм (мал. 2б). При цьому колір комплексу змінюється з червоного на синій. Цей перехід є зворотнім. При зв'язуванні аміну або окисленні синьої форми знову утворюється вихідна червона форма. Процес переходу червоної форми у синю характеризується ізобестичними крапками у ЕСП, при цьому реалізується механізм з безпосереднім переносом електрону з молекули аміну на макрокільце. Побічним доказом бірадикальної природи червоної форми є дослідження динаміки її переходу до синьої форми за допомогою методу ЕПР. Наприклад, при додаванні до розчину діциклогексіламіну у толуолі червоної форми комплексу спостерігається розщеплений на протоні триплет діциклогексіламіну катіон-радикалу який поступово зникає при переході червоної форми у синю яка не виявляє сигналів у спектрі ЕПР. Таким чином, для вищезгаданих змішанолігандних фталоціанінових комплексів європію, на відміну від всіх інших фталоціанінових комплексів, основним станом є такий, у якому фталоціаніновий ліганд є одноелектронно-окисленим та являє собою катіон-радикал.

3. 1,2- та 2,3-нафталоціанінові комплекси лантаноїдів.

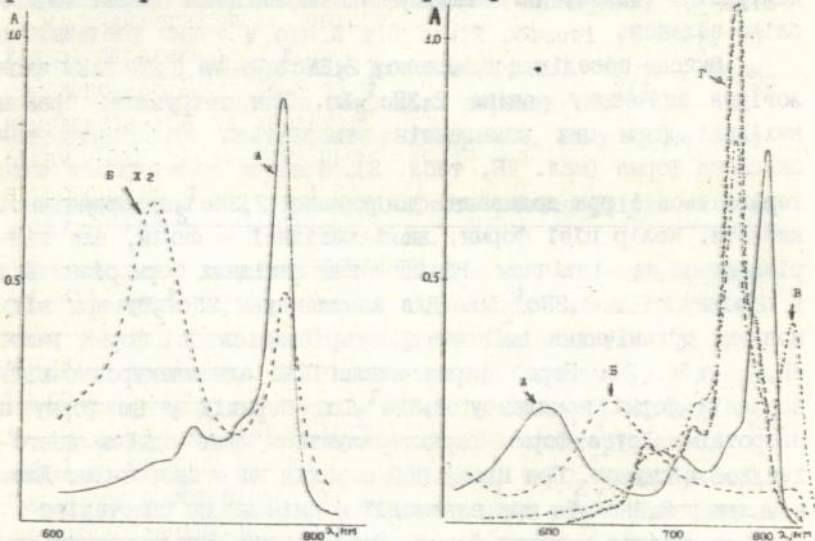
Аналогічно одержанню фталоціанінових комплексів лантаноїдів, взаємодія 1,2-діціанонафталіну з солями лантаноїдів

приводить до утворення суміші моно- та дінафталоціанінів. На відміну від фталоціанінів та 2,3-нафталоціанінів, похідні 1,2-нафталоціаніну мають рандомери, при цьому кожен рандомер має свій ЕСП. Мала розчинність одержаних нами комплексів не дозволила їх розділити. Таким чином, наведені у табл. 2 характеристики ЕСП для деяких 1,2-нафталоціанінових комплексів лантаноїдів відповідають поглинанню статистичної суміші всіх можливих рандомерів. ЕСП характеризується невеликим батохромним зсувом Q-смуги у порівнянні з фталоціаніновими аналогами.

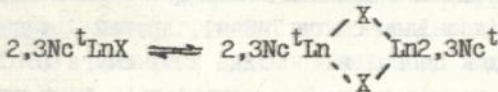
ЕСП комплексів $2,3\text{Nc}^t\text{Lu}(\text{OAc})$ та $2,3\text{Nc}^t_2\text{Dy}$ наведені на мал. 3а та 4а відповідно, а типові характеристики у табл. 2. У ЕСП комплексу $2,3\text{Nc}^t_2\text{Dy}$, у порівнянні з комплексами 2,3-Таблиця 2. Характеристики ЕСП деяких форм нафталоціанінових, тетраазалпорфіринових та несиметричних комплексів лантаноїдів.

комплекс	розчинник	λ , нм
$1,2\text{NcLuCl}$	ДМФА	687, 655пл, 620пл, 380
$1,2\text{Nc}_2\text{Lu}$	H_2SO_4	868, 780пл, 658, 489, 354
$2,3\text{Nc}^t\text{Lu}$ (ДПМ)	PhMe/DEA	769, 740пл, 683, 410пл, 340, 333шир
окислена форма	PhMe	815, 687
$2,3\text{Nc}^t_2\text{Dy}$	PhMe	785, 742пл, 694, 590, 420пл, 356пл, 329
форма о1	PhMe	825, 641, 400пл, 323
форма в1	PhMe/DEA	810, 741, 710пл, 670, 400пл, 329шир
форма в2	PhMe/DEA	755пл, 748, 710, 690пл, 670, 400пл, 328шир
$\text{TAP}^{\text{Ph}}\text{Lu}(\text{OAc})$	PhMe	640, 594, 381, 314
$\text{TAP}^{\text{EtS}}\text{Eu}(\text{OAc})$	PhMe	674, 620пл, 496, 376, 282
$\text{PC}^{\text{Ph}}\text{Nc}^t\text{Lu}(\text{OAc})$	PhMe/DEA	770, 739, 696, 662, 400пл, 356пл, 346

Nc^tInX , додатково спостерігається смуга у області 600нм, яка є аналогічною смузі 450нм зелених форм фталоціанінових аналогів та характеризує "сандвічеву" будову цих сполук. Лінійне анелювання фталоціанінового ліганду, на відміну від ангулярного, приводить до значного (близько 100нм) батохромного зсуву Q-смуги у ЕСН. На відміну від 2,3-нафтоціанінових комплексів перехідних металів, аналогічні комплекси лантанодів стабільні у розчинах; лише наявність кислоти приводить до їх деструкції. Комплекси типу $2,3\text{Nc}^t\text{InX}$ у неполярних органічних розчинниках мають добре виражену тенденцію до аг-



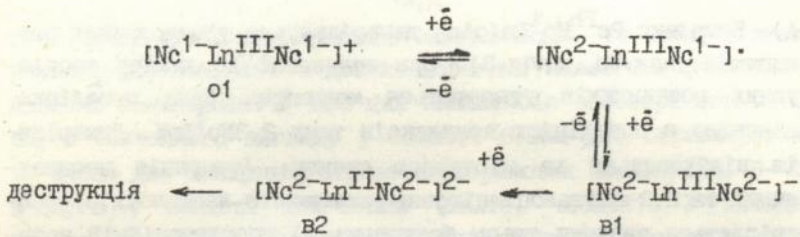
Мал.3. ЕСН комплексу $2,3\text{Nc}^t\text{Ln}(\text{OAc})$ (А), та його агрегату (В). Мал.4. ЕСН комплексу $2,3\text{Nc}^t\text{Ln}_2\text{Du}$ (А), та його форм-ої-(В), вІ-(В), в2-(Г). агрегації (мал. 3В). При додаванні координуючих розчинників до агрегованих форм відбувається їх дезагрегація. Цей перехід характеризуються ізобестичними крапками. Запропонована наступна схема агрегації для комплексів цього типу:



Для комплексів типу $2,3\text{Nc}^{\dagger}\text{LnX}$ спостерігається незначний від'ємний сольватохромний ефект для Q- смуги, при цьому її положення корелює з спектроскопічним параметром E_{q} . Титрування бромом у інертній атмосфері комплексів $2,3\text{Nc}^{\dagger}\text{LnX}$ приводить до одержання одноелектронно-окисленої форми $[\text{Nc}^{\dagger}\text{LnX}]^{\dagger}$ (табл.2). У спектрі ЕПР, на відміну від діаманітних вихідних сполук, спостерігається сигнал з g-фактором 2.0025. Перехід є зворотнім. Подальше окислення комплексів приводить до їх деструкції. Колір одноелектронно-окисленої форми як і дімірної - синій, на відміну від мономерної форми яка є блідо-зеленою.

Окисна поведінка комплексу $2,3\text{Nc}^{\dagger}_2\text{Dy}$ та $2,3\text{Nc}^{\dagger}_2\text{Eu}$ аналогічна вивченому раніше $2,3\text{Nc}^{\dagger}_2\text{Lu}$. При титруванні бромом вихідних форм цих комплексів утворюються одноелектронно-окислена форма (мал. 4Б, табл. 2). Така ж сама картина спостерігається і при додаванні до розчину $2,3\text{Nc}^{\dagger}_2\text{Dy}$ органічної кислоти. Колір цієї форми, як і вихідної - синій, але відрізняється за відтінком. Відновлення вихідних форм різняться у порівнянні з $2,3\text{Nc}^{\dagger}_2\text{Lu}$. Для комплексу $2,3\text{Nc}^{\dagger}_2\text{Dy}$ при відновленні органічними амінами спостерігається дві форми (мал. 4В,Г, табл. 2). Перша форма аналогічна одноелектронно-відновленій формі комплексу $2,3\text{Nc}^{\dagger}_2\text{Lu}$. Перехід у цю форму є зворотнім. Друга форма характеризується лише однією довгохвильовою смугою. При цьому цей перехід не є зворотнім. Для комплексу $2,3\text{Nc}^{\dagger}_2\text{Eu}$ при взаємодії з амінами не спостерігається перехід у першу форму. Друга форма характеризується Q- смугою, положення якої близько до змішанолігандних мононафталоціанінових комплексів лантаноїдів. Колір всіх відновлених форм є блідо-зеленим. Окисно-відновні переходи дінафталоціанінових комплексів лантаноїдів наведені нижче на схемі.

ЕСП форми ві відповідає випадку двох нерівноцінних нафталоціанінових лігандів однакового заряду. Один з них є планарним (йому відповідає смуга 748нм), другий - є деформованим та як наслідок цього, відповідна йому смуга (810нм) зсунута батохромно та має меншу інтенсивність. При подальшому



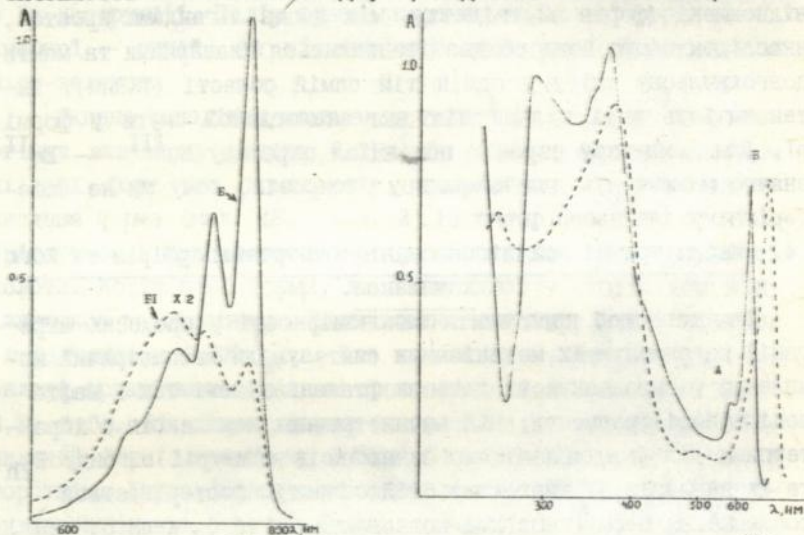
Ln= Eu, Dy

відновлені (форма в2) відстань між двома лігандами зростає, внаслідок цього вони обидва становляться планарними та мають довгохвильову смугу у одній тій самій області (748нм), інтенсивність якої більше ніж для аналогічної смуги у формі в1. Для комплексу європію потенціал переходу $\text{Eu}^{\text{III}} \rightarrow \text{Eu}^{\text{II}}$ значно менший ніж для комплексу диспрозія, тому ми не спостерігаємо для нього форми в1.

4. Несиметричні 2:2 дібензодінафтотетраазазпорфірін та його комплекси.

Для того щоб простежити закономірності у процесах агрегації та виявити їх механізм ми синтезували несиметричні комплекси у склад яких входять як фталоціанінові так і нафталоціанінові фрагменти. ЕСП несиметричних комплексів є характерними для фталоціанінових комплексів симетрії ліганду D_{2h} та їх аналогів. У довгохвильовій області спостерігається розщеплення Q-смуги на дві компоненти Q_1 та Q_2 (мал.5, табл. 2). Комплекс $\text{Pc}^{\text{Ph}}\text{Nc}^{\text{t}}\text{Cu}$ є мономірним у всіх типах розчинників (неполярних, полярних, координуючих, протонодонорних). Це впливає як з ЕСП, так і із спектрів ЕПР. Останні є характерними для мономірних плоско-квадратних комплексів міді, та значно відрізняються від ЕПР спектрів агрегованих мідьемісних фталоціанінів. Нездатність до агрегації у випадку комплексу $\text{Pc}^{\text{Ph}}\text{Nc}^{\text{t}}\text{Cu}$, яка є повною протилежністю фталоціанінових комплексів міді, пов'язана з стеричними перешкодами, які створюються фенільними групами виходячими з площини макрокільця. Це не дозволяє двом молекулам наблизитися до відстані, на якій відбувається ефективна взаємодія Cu-Cu (

4А). Комплекс $Pc^{Ph}Nc^tLn(OAc)$ димеризується у неполярних розчинниках (мал.5а, табл.2). При додаванні до диміру координуючих розчинників утворюються мономері. Така поведінка співпадає з поведінкою комплексів типу $2,3Nc^tLnX$. Димеризація відбувається за містковою схемою. Агрегація несиметричних та 2,3-нафталоціанінових комплексів лантаноїдів спостерігається завдяки трьом факторам: 1) координаційній ненасиченості атома лантаноїда; 2) відносно більшій площі непо-



Мал.5. ЯМН комплексу $Pc^{Ph}Nc^tLn(OAc)$ Мал.6. ЕОН комплексів $TAP^{Ph}Ln(OAc)$ (А) і його агрегованої форми (Б). (А) та $TAP^{EtS}Ln(OAc)$ (Б).

лярної частини макрокілля у порівнянні з фталоціанінами; 3) виходу йону лантаноїду з площини макрокілля. Для комплексу $Pc^{Ph}Nc^tH_2$ агрегація спостерігається у спиртах (табл.2). Така ж сама агрегація спостерігається і у випадку сполуки $2,3Nc^tH_2$, та не спостерігається для Pc^tH_2 . Для безметалевих сполук міжмолекулярна агрегація відбувається за участю водневих зв'язків.

5. Тетраазопорфірінові комплекси лантаноїдів.

За допомогою електронної, ЯМР та ІЧ- спектроскопії були

досліджені деякі представники октаалкілтіо- та октафенілтетраазопорфіринів, які є дезанельованими аналогами фталоціанінових комплексів. У ЕСП цих комплексів спостерігається Q-смуга звичайного вигляду у області 670нм для октаалкілтіо- та 640нм для октафенілтетраазопорфіринових комплексів, В- та N-смуги у області 280-380нм (мал.6, табл.2). У випадку алкілтіовмісних комплексів додатково спостерігається смуга у області 500нм, яка також була виявлена і у випадку комплексів перехідних металів і є специфічною для алкілтіотетраазопорфіринових комплексів. Всі досліджені нами комплекси не виявляють тенденції до агрегації. Як і слід було передбачати, кількість смуг у короткохвильовій області зменшується у ряді 2,3-нафталоціаніни>фталоціаніни>тетраазопорфірини. За даними ЯМР та ІЧ-спектроскопії комплексу $TaR^{Ph}Li_5O$ до його складу входить молекула краун-ефіру. Зсув сигналів метиленових протонів у сильне поле у спектрах ЯМР та положення смуг, відповідаючих коливанням C-O-C та Ag-O-C у ІЧ спектрах свідчать про комплексоутворення краун-ефіру з центральним атомом лютецію.

6. Аналіз ЕСП нафталоціанінових, фталоціанінових та тетраазопорфіринових комплексів лантаноїдів у області Q- смуги.

Результати аналізу ЕСП (методом розкладення експериментальної кривої на Гаусові компоненти) нафталоціанінових, фталоціанінових та тетраазопорфіринових комплексів лантаноїдів у області Q- смуги наведені у табл. 3.

Мономірні комплекси симетрії ліганду D_{4h} . ЕСП комплексів цього типу мають найменш складний характер. Найбільш інтенсивною є Q-смуга яка характеризується високими значеннями сили осцилятора. Найбільш інтенсивна Q-смуга спостерігається у випадку 2,3-нафталоціанінів, а найменш інтенсивна у випадку октаалкілтіотетраазопорфіринів. Напівширина Q-смуги лежить у досить вузькому інтервалі для фтало- та нафталоціанінових комплексів, вона дещо більша для октафенілтетраазопорфіринових комплексів та приблизно вдвічі більша у випадку октаалкілтіотетраазопорфіринових комплексів. Як і у випадку

Таблиця 3. * Характеристики деяких смуг виявлених при розкладанні на Гаусові складові ЕСП у області Q- смуги.

сполука	вщнесеня	$\Delta, \text{см}^{-1}$	$\Delta, 1/2, \text{см}^{-1}$	f	D
PoSmCl	Q	14840	481	0,23	2,82
	Q _{vib1}	15530	444	0.03	0.4
	Q _{vib2}	16420	390	0.04	0.42
Nc ^t Eu(oAc)	Q	13050	484	0,32	4,54
	Q _{vib1}	13770	389	0.04	0.6
	Q _{vib2}	14640	586	0.05	0.69
Nc ^t ₂ Dy	Q	12920	364	0,27	3,90
	Q _{vib1}	13470	492	0.08	1.04
	Q _{vib2}	14390	538	0.06	0.72
TAP ^{Fh} Lu(oAc)	Q	15700	731	0,35	4,13
	Q _{vib1}	16260	360	0.03	0.34
	Q _{vib2}	17010	777	0.1	1.11
TAP ^{EtS} Eu(oAc)	Q	14840	1179	0,22	2,68
	Q _{vib1}	15520	338	0.003	0.04
	Q _{vib2}	16200	799	0.03	0.32
Nc ^t Lu(oAc)-д	Q	15620	1117	0,27	3,20
Po ^{Fh} Nc ^t Lu(OAc)-д	Q ₁	15250	966	0,18	1,06
	Q ₂	15895	747	0,05	0,32
Po ^{Fh} Nc ^t H ₂ -д	Q ₁	14210	1108	0,19	1,23
	Q ₂	15075	994	0,10	0,59
Nc ^t H ₂ -д	Q	14175	1126	0,23	1,47
Po ^t H ₂	Q ₁	14330	362	0,21	1,35
	Q _{1vib1}	14870	300	0.05	0.29
	Q _{1vib2}	15750	493	0.09	0.54
	Q ₂	15170	367	0,18	1,10
	Q _{2vib1}	**			
	Q _{2vib2}	16705	880	0.13	0.72
Po ^{Fh} Nc ^t H ₂	Q ₁	12770	372	0,19	1,95
	Q _{1vib1}	13275	297	0.05	0.33
	Q _{1vib2}	14330	470	0.06	0.37
	Q ₂	13555	340	0,09	0,64

Таблиця 3. (продовження).

сполука	вднесеня	$\Delta, \text{см}^{-1}$	$\Delta_{1/2}, \text{см}^{-1}$	f	D
$\text{Pc}^{\text{Pn}}\text{No}^{\text{t}}\text{Ln}(\text{oAc})$	Q _{2vib1}	13970	453	0.06	0.41
	Q _{2vib2}	15170	710	0.06	0.37
	Q ₁	13035	393	0,24°	1,72
	Q _{1vib1}	***			
	Q _{1vib2}	14465	543	0.09	0.54
	Q ₂	13645	487	0,20	1,34
	Q _{2vib1}	14130	314	0.02	0.13
$\text{Pc}^{\text{Pn}}\text{No}^{\text{t}}\text{Cu}$	Q _{2vib2}	15260	570	0.09	0.55
	Q ₁	12905	379	0,26	1,88
	Q _{1vib1}	13615	440	0.07	0.46
	Q _{1vib2}	14445	466	0.2	1.29
	Q ₂	13975	340	0,09	0,59
	Q _{2vib1}	***			
	Q _{2vib2}	15770	786	0.11	0.67

* - повна таблиця наведена у дисертації; ** - співпадає з Q_{1vib2}, *** - співпадає з Q₂, **** - співпадає з Q_{1vib2}, No^t - 2,3No^t, д - димер, TAP^{Pn}Lucr - комплекс Lu56. Pc^t - тетра-трет-бутилфталоціанін

добре вивчених фталоціанінових комплексів цинку, магнію та заліза, у області Q-смуги для досліджених нами комплексів спостерігається декілька малоінтенсивних смуг. Були досліджені різниці енергій між переходами, яким відповідає Q-смуга та смуги Q_{vib1} та Q_{vib2}. Різниця енергій Q-Q_{vib1} для всіх досліджених сполук лежить у інтервалі 580 - 740см⁻¹, що близько до такої ж величини для комплексів PсMgI₂, PсFeI₂ та PсZn. Різниця енергій Q-Q_{vib2} лежить у межах 1360-1660см⁻¹, при цьому вона виявляється чутливою до анелювання.

Мономірні комплекси симетрії ліганду D_{2h}. Зниження симетрії ліганду у цих комплексах приводить до зняття виродженості з НВМО та, як наслідок, до розщеплення Q-смуги. Для всіх комплексів спостерігаються дві смуги Q₁ та Q₂. Найбільше розщеплення (1070см⁻¹), як і слід очікувати, спостерігається у ви-

падку ковалентного комплексу міді. Як і у випадку комплексів симетрії ліганду D_{4h} , виділили для кожної з смуг Q_1 та Q_2 смуги Q_{v1b1} та Q_{v1b2} . Різниця енергій для пар Q_1-Q_{v1b1} та Q_2-Q_{v1b2} дещо менша ніж у комплексів симетрії ліганду D_{4h} , тоді як для пар Q_1-Q_{v1b2} та Q_2-Q_{v1b2} ця різниця однакова з комплексами симетрії ліганду D_{4h} . Таким чином, незважаючи на те, що енергія переходу e_g-a_{1u} (для молекул симетрії ліганду D_{4h}) або $b_{2g}-a_u$ та $b_{3g}-a_u$ (для молекул симетрії ліганду D_{2h}) яким відповідає Q-смуга або Q_1 - та Q_2 -смуги відповідно, змінюється приблизно на 4000см^{-1} при поступовому аелюванні тетраазанпорфірину, якісна схема енергетичних рівнів зостається приблизно однаковою для всіх сполук.

Агреговані комплекси з симетрією ліганду D_{4h} та D_{2h} . Агрегація фталоціанінових сполук та їх аналогів у ЕСП перш за все відображається у області Q-смуги. Для всіх досліджених сполук Q- смуга (або Q_1 - та Q_2 - смуги для сполук симетрії D_{2h}) гіпсохромно зсунута та уширена у порівнянні з Q-смугою у неагрегованих аналогах. Гіпсохромний зсув Q-смуги у випадку агрегації шляхом міжмолекулярного водневого зв'язку приблизно у 1.5-2 рази менший ніж у випадку агрегованих комплексів лантаноїдів які утворюють димери місткового типу. Оцінка відстані між лігандами у безметалевому тетра-третбутил-2,3-нафталоціанін та відповідних комплексах лантаноїдів дає відстань порядку 3.96 та 4.6-5.18А відповідно. Для першого випадку відстань приблизно такаж сама, як і у випадку краунмісних фталоціанінів перехідних металів. Для другого випадку вона приблизно відповідає подвійній відстані між площинами N_4 та O_4 у комплексі $PcLn(OAc)(H_2O)_2$.

ВИСНОВКИ.

1. Синтезований ряд змішанолігандних монофталоціанінових комплексів Eu та Pr. Методом ЯМР досліджена селективність їх екстраординації з широким колом органічних азотмісних нуклеофілів. Показано, що комплекси складу $PcLn(MDPM)$, де

$\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Pr}$, добре координуються лише з первинними аліфатичними стерично не ускладненими амінами. Показана можливість селективної координації цих комплексів до поліфункціональних субстратів.

2. Дослідження ряду змішанолігандних монофталоціанінових комплексів лантаноїдів методом ГІГКР виявило характеристичне лише для цього класу сполук коливання у області 810cm^{-1} . Показано, що зв'язок лантаноїд-аксіальний ліганд більш ковалентний у випадку комплексів з β -дікетонатом як аксіальним лігандом у порівнянні з неорганічними аксіальними лігандами.

3. Вперше синтезовані та досліджені спектроскопічними методами стабільні змішанолігандні монофталоціанінові комплекси европію одноелектронно-окисленим фталоціаніновим лігандом у основному стані. Для цих комплексів виявлені яскраві хеміохромні властивості.

4. Синтезовані моно- (практично для всіх лантаноїдів) та дінафталоціанінові (Eu, Dy) комплекси та досліджені їх агрегаційні та окисно-відновні властивості.

5. Вперше синтезовані змішанолігандні монотетраазапорфіринові комплекси лютецію та европію. Показана принципова можливість комплексоутворення комплексів цього типу з краун-ефірами.

6. Розроблений метод стерично направленої синтезу несиметричних фталоціанінових сполук та їх аналогів. Досліджені закономірності та типи агрегації для дібензо-дінафтотетраазапорфірину та його комплексів з міддю та лютецієм. Показано, що змішанолігандні моно-2,3-нафталоціанінові комплекси лантаноїдів і дібензодінафтотетраазапорфіриновий комплекс лютецію, з одного боку, та відповідні безметалеві ліганди агрегують за різними механізмами.

7. Проведений аналіз ЕСП у області Q- смуги для фталоціанінових комплексів лантаноїдів, їх анелюваних та дезанелюваних аналогів а також їх агрегованих форм. Показано, що при поступовому анелюванні тетраазапорфіринового макреліганду

схема рівнів енергій якісно не змінюється. Гіпсохромний зсув Q- смуги суттєво відрізняється для кожного типу агрегації. Оцінка відстаней між макроциклічними молекулами у агрегованому стані знаходиться у відповідності до запропонованих схем агрегації. Запропоноване пояснення щодо величини розщеплення Q- смуги у безметалевих фталоціанінах та їх анельованих та дезанельованих аналогах.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ

1. I.V.Komarov, V.N.Nemykin, N.B.Subbotin / New selective shift reagent for primary aliphatic amines on the base of monophthalocyanine lanthanide complexes // Appl. Magn. Reson. 1993, N4 p.377-382.
2. В.Н.Немыкин, Н.Б.Субботин, Я.З.Волошин / Способ получения безметалльного фталоцианина или комплексов на его основе // положительное решение по заявке N5050502 от 13.03.1995г.
3. V.N.Nemykin, N.A.Kostromina, S.V.Volkov / Synthesis and properties of some mixed ligand high soluble lanthanide(III) 2,3-naphthalocyanines. // Abstracts of 2nd International Conference on f-Elements, Helsinki, 1994, p.107.
4. В.Н.Немыкин, Н.Б.Субботин, Н.А.Костромина, С.В.Волков / Синтез новых несимметричных фталоцианинов на основе фтало- и нафталоцианиновых фрагментов // Тез. докладов первой международной конференции по биokoординационной химии, Иваново, 1994, с. 187.
5. В.Н.Немыкин, Н.А.Костромина, С.В.Волков / Синтез октаалкилтотетраазопорфиринатов лутеция // Изв. Акад. Наук сер. Хим. 1995, N3, с.572-573.
6. V.N.Nemykin, N.B.Subbotin, N.A.Kostromina, S.V.Volkov / A new non-symmetrical 2:2 phthalocyanines. 1,2,3,4,15, 16,17,18-octaphenyl-9,23(24)dinitrophthalo- and 1,2,3,4, 19,20,21,22- octaphenyldiphalo-11,29(30)-di-tert-butyl-naphthalocyanine copper complexes // Mendeleev Commun. 1995, N2, p.71-72.

7. В.Н.Немыкин, Н.Б.Субботин, Н.А.Костромина, С.В.Волков, Е.А.Лукьянец / Новые несимметричные динафтодибензотетра-азапорфириновые комплексы с симметрией лиганда D_{2h} // Журн. Неорг. Химии, 1995, , №7, С. 1183-1188
8. В.Н.Немыкин, Н.Б.Субботин, Н.А.Костромина, С.В.Волков / Синтез и свойства некоторых 1,2-нафталоцианиновых комплексов лантанойдов // Укр. хім. журнал, 1995, т.61, N 5-6, С.3-7.
9. В.Н.Немыкин, Н.А.Костромина, Н.Б.Субботин, С.В.Волков / Синтез и свойства высокорастворимых тетра-трет-бутил-2,3-нафталоцианиновых комплексов лантанойдов // Изв. Акад. Наук сер. Хим. 1996, N1 в печати
10. В.Н.Немыкин, Н.А.Костромина, С.В.Волков / Синтез и изучение хемиохромных свойств окта-трет-бутилдинафталоцианината диспрозия // Изв. Акад. Наук сер. Хим. 1995, N10, С.1963-1965.
11. В.Н.Немыкин, А.Ю.Цивадзе, Н.Б.Субботин, Н.А.Костромина, С.В.Волков / Синтез и спектры смешаналигандных монофталоцианиновых комплексов лантанойдов с кислородсодержащими бидентатными лигандами // Коорд. Химия 1995, N12,
12. Н.А.Костромина, В.Н.Немыкин / Новые комплексные соединения на основе фталоцианинов и их аналогов и перспективы их использования // Тез. докладов VII международной конференции по химии порфиринов и их аналогов С-Петербург 1995, С.9.

Немыкин В.Н. Синтез и свойства координационных соединений лантаноидов на основе фталоцианина и его аналогов.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия, Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского, г.Киев 1995.

Диссертация посвящена синтезу и исследованию свойств координационных соединений лантаноидов на основе фталоцианина и его анелированных и дезанелированных аналогов. Получены и исследованы спектральными (ЭСП, ЯМР, ИК, ЭПР, РКР) методами более 30 смешанолигандных макроциклических комплекса лантаноидов. Установлена взаимосвязь между свойствами этих соединений, центрального атома, а также макроциклических, и аксиальных лигандов.

Nemykin V.N. Synthesis and study of coordination compounds on lanthanides on the base of phthalocyanine and their analoges.

Thesis on degree of Candidate of sciences in chemistry on speciality 02.00.01 - inorganic chemistry, Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, Kiev 1995.

The thesis is devoted to the synthesis and properties of coordination compounds of lanthanides on the base of phthalocyanine and its annelated and desannelated analoges. More than 30 mixed-ligand macrocyclic complexes of lanthanides was obtained and studied by means spectroscopic (UV-VIS, NMR, IR, ESR, RRS) methods. Relationship between properties of these compounds and central ion, macrocyclic and axial ligands are found.

Ключові слова:

фталоціаніни, нафталоціаніни, тетраазапорфірини, комплекси лантаноїдів, спектроскопія, агрегація.

54h

443374

AB 33.198
AB 33.198