

УДК 546.824

Л. А. Томачинская, В. Я. Черний, С. В. Волков

## СИНТЕЗ АКСИАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ ФТАЛОЦИАНИНА ТИТАНА (IV)

Синтезированы новые комплексы фталоцианина титана, содержащие аксиально координированные хелатирующие лиганды. Все полученные соединения охарактеризованы ИК- и электронными спектрами. Состав комплексов подтвержден данными элементного анализа на содержание титана.

Фталоцианиновые комплексы металлов вызывают повышенный интерес исследователей уже на протяжении ряда лет. В последнее время найдены новые нетрадиционные области использования соединений этого класса — нелинейная оптика, лазерная и полупроводниковая техника, катализ [1]. Традиционным и основным направлением в исследованиях ранее было получение фталоцианиновых комплексов металлов с заданными свойствами введением заместителей различной природы во фталоцианиновый макроцикл. Введение хелатирующих лигандов в аксиальные положения фталоцианиновых комплексов металлов является перспективным методом синтеза новых представителей этого класса, что дает возможность направлено менять их физико-химические свойства варьированием аксиальных заместителей непосредственно у атома металла. В литературе описаны фталоцианиновые комплексы Al, In, Fe, Ru и некоторых других элементов, содержащие аксиально координированные к центральному атому металла лиганды различной природы [1—6]. Однако фталоцианиновые комплексы *d*-элементов IV группы Периодической системы изучены недостаточно [7, 8] и реакции аксиального замещения координированных лигандов в них систематически не исследовались.

В настоящей работе осуществлен синтез фталоцианиновых комплексов титана, содержащих хелатообразующие полифенолы в качестве аксиальных лигандов. Состав подтвержден данными элементного анализа на содержание титана (табл. I). Все соединения охарактеризованы ИК- и электронными спектрами поглощения (ЭСП).

Электронные спектры поглощения растворов новых синтезированных соединений регистрировали спектрофотометром "Specord M-40" в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя  $l = 1$  см, концентрация (*c*) соединений в растворах

варьировалась в интервале  $10^{-5} - 10^{-3}$  моль/л, в качестве растворителя был использован толуол.

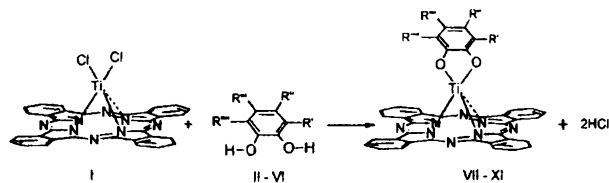
ИК-спектры полученных соединений регистрировали в области  $4000 - 200$  см<sup>-1</sup> спектрофотометром "Specord M-80" в таблетках KBr.

Таблица 1

Данные элементного анализа, выход реакции

Ли-ганд	Соединение	Содержание Ti, %		Выход, %
		Вычислено	Найдено	
VII	PcTi(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> )	7.19	7.30	94.3
VIII	PcTi(C <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>2</sub> )	5.96	5.95	88.5
IX	PcTi(C <sub>6</sub> Br <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	5.81	5.68	92.4
X	PcTi(C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (OH)COOH)	6.59	6.50	86.2
XI	PcTi(C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (OH)COOCH <sub>3</sub> )	6.47	6.40	92.9

Исходный комплекс PcTiCl<sub>2</sub> получен по известной методике [8] реакцией динитрила фталевой кислоты и TiCl<sub>4</sub>. Все новые комплексы были синтезированы по реакции лигандного обмена, исходя из PcTiCl<sub>2</sub> и соответствующих лигандов (II—VI).



II, VII: R', R'', R''', R'''' — H, III, VIII: R', R'', R''', R'''' — Cl, IV, IX: R', R'''' — H; R'', R''' — Br, V, X: R' — OH, R'', R'''' — H; R''' — COOH, VI, XI: R' — OH; R'', R'''' — H; R''' — COOMe.

Ниже приведена общая методика синтеза на примере получения тетрахлорпирокатехинового комплекса.

$\text{PcTi}(\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2)$ . 500 мг (0,8 ммоль)  $\text{PcTiCl}_2$  суспензировали в 7 мл 1,2,4-трихлорбензола, после чего добавили 270 мг (1,1 ммоль) тетрахлорпирокатехина. Реакционную смесь нагревали до кипения и кипятили в течение 30 мин, при этом наблюдалось выделение  $\text{HCl}$ . После охлаждения осадок был отфильтрован, промыт бензолом и метанолом. Полученный продукт сушили на воздухе, а затем в вакууме при 60 °С.

$\text{PcTiO}$ . 500 мг (0,8 ммоль)  $\text{PcTiCl}_2$  суспензировали в 10 мл водно-метанольного раствора ( $\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 4:1$ ). Реакционную смесь нагревали до кипения и кипятили в течение 2 ч. После охлаждения осадок был отфильтрован, промыт метанолом. Полученный продукт сушили на воздухе, а затем в вакууме при 60 °С.

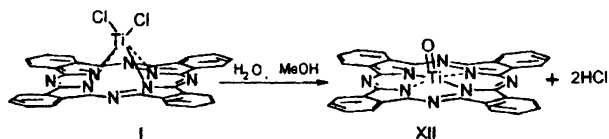
Синтезированные комплексы представляют собой микрокристаллические порошки сине-черного цвета, плохо растворимые в большинстве органических растворителей, за исключением соединений X, XI (достаточно растворимы в толуоле, хлороформе и др.).

ИК-спектр синтезированного исходного  $\text{PcTiCl}_2$  соответствует описанному в литературе [7]. При замещении атомов хлора другими аксиально расположенными лигандами наблюдалось исчезновение полос поглощения в длинноволновой ИК-области при 398 и 353  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленных симметричным  $\nu_{\text{sym}}$  ( $\text{Ti}-\text{Cl}$ ) и антисимметричным  $\nu_{\text{asym}}$  ( $\text{Ti}-\text{Cl}$ ) колебаниями соответствующей связи в исходном комплексе, и в ИК-спектрах всех новых комплексов появилась полоса поглощения в области 840—820  $\text{cm}^{-1}$ , скорее всего, соответствующая валентному колебанию связи  $\text{Ti}-\text{O}$ .

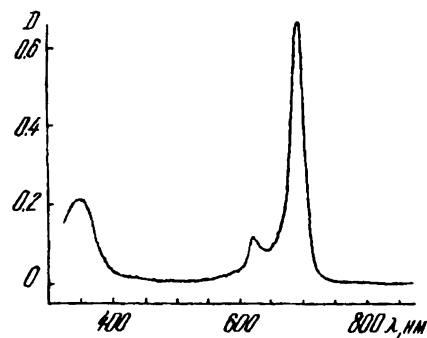
В спектрах комплексов, содержащих галловую кислоту или ее метиловый эфир в качестве аксиального лиганда наблюдалась полоса поглощения и в области 1720—1710  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям  $\text{C}=\text{O}$  карбоксильной группы.

В ИК-спектрах фталоцианиновых комплексов титана с тетрахлорпирокатехином и 4,5-дибромпирокатехином в качестве аксиально расположенных лигандов отмечались полосы при 1000 и 670  $\text{cm}^{-1}$ , которые можно отнести к валентным колебаниям связей  $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{Cl}$  и  $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{Br}$  соответственно.

Следует отметить, что нами был получен фталоцианин титанила (XII) по следующей схеме:



Образование комплекса XII подтверждается данными ИК-спектроскопии — во-первых, отсутствием полос поглощения в области 3600—3500  $\text{cm}^{-1}$ , которые соответствуют валентным колебаниям  $\text{O}-\text{H}$ ; во-вторых тем, что наблюдается характеристическая полоса поглощения в области 970  $\text{cm}^{-1}$ , которая соответствует валентным колебаниям  $\text{Ti}=\text{O}$ . Также была предпринята попытка проведения гидролиза комплексов VII—XI по этой методике, однако комплексы были выделены в неизменном виде. Таким образом, фталоцианиновые комплексы титана с введенными в аксиальное положение замещенными производными пирокатехина обладают высокой устойчивостью к гидролизу в водно-метанольной среде.



Электронный спектр поглощения комплекса  $\text{PcTi}(\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2)$ .

На рисунке приведен электронный спектр поглощения, типичный для фталоцианиновых комплексов титана. В ЭСП всех синтезированных комплексов наблюдаются *Q*- и *B*-полосы фталоцианинового лиганда (табл. 2). Необходимо отме-

Т а б л и ц а 2

Параметры электронных спектров полученных комплексов

Комплекс	$\lambda$ , нм		
	<i>B</i>	Колебательные спутники	<i>Q</i>
$\text{PcTiCl}_2$ (I)	350.04	622.74	692.62
$\text{PcTi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)$ (VII)	349.43	625.86	693.58
$\text{PcTi}(\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2)$ (VIII)	352.88	628.74	694.54
$\text{PcTi}(\text{C}_6\text{Br}_2\text{H}_2\text{O}_2)$ (IX)	350.83	629.01	696.48
$\text{PcTi}(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{COOH})$ (X)	349.92	621.20	692.90
$\text{PcTi}(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{COOCH}_3)$ (XI)	349.92	628.22	698.42

тительны к аксиальному замещению лигандов при атоме титана. Замещение атомов хлора на полифенольные аксиально координированные к фталоцианиновому макроциклу лиганды вызывает незначительное bathochromное смещение Q-полосы.

Опираясь на результаты исследований и приведенные в литературе данные [8] о цис-строении комплекса I, можно утверждать, что полученные соединения VII—XI имеют близкую пространственную конфигурацию.

Таким образом, используя реакцию лигандного обмена, можно получить смешанные макроциклические комплексы титана, содержащие аксиально координированные органические лиганды. Полифенольные хелатообразующие лиганды дают устойчивые к гидролизу комплексы, которые отличаются по своим физическим свойствам, что позволяет использовать данный метод для синтеза новых фталоцианинов с заданными свойствами.

**РЕЗЮМЕ.** Синтезовано нові комплекси фталоціаніну титану, які містять аксіально координовані хелатуючі ліганди. Всі отримані сполуки охарактеризовані ІЧ- та електронними спектрами. Склад підтверджено елементним аналізом на вміст титану.

**SUMMARY.** The synthesis of unknown axial substituted titanium phthalocyanines are described. All compounds were characterized by IR and UV/Vis spectra.

1. Hanack M., Heckmann H. // Eur. J. Inorg. Chem. -1998. -P. 367—373.
2. Brewis M., Clarkson G. J., Goddard V. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. -1998. -37, № 8. -P. 1092—1094.
3. Kraus G. A., Vander Louw S. J. // Synlett. -1996. -8. -P. 726.
4. Watkins J. J., Balch A. L. // Inorg. Chem. -1975. -14. -P. 2720—2727.
5. Костромина Н. А., Черный В. Я., Немцын В. Н., Комаров И. В. // Журн. неорган. химии. -1995. -40, № 9. -С. 1491—1495.
6. Bossard G. E., Abrams M. J., Darkes M. C. et al. // Inorg. Chem. -1995. -34. -P. 1524—1527.
7. Block B. P., Meloni E. G. // Inorg. Chem. -1965. -4, № 1. -P. 111—112.
8. Goedken V. L., Dessy G., Ercolani C. et al. // Inorg. Chem. -1985. -24. -P. 991—995.

Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского  
НАН Украины, Киев

Поступила 17.03.2000

УДК 541.6.63:66-536.423.1

Е. А. Мазуренко, Л. И. Цымбал, Л. И. Железнова, А. И. Герасимчук

## ЭФФЕКТЫ СТЕРИЧЕСКОГО ЭКРАНИРОВАНИЯ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С ГЕКСАМЕТИЛДИСИЛАЗАНОМ И ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Изучена стереохимия молекул гексаметилдисилазанатов металлов. Количественно оценена степень пространственного экранирования центрального иона металла гексаметилдисилазаном и дополнительными донорными лигандами с помощью расчета телесных углов. Показана возможность использования расчета телесного угла в определении строения комплексных соединений.

Осуществление направленного синтеза веществ с заранее заданными свойствами предполагает знание строения комплексов. При изучении возможности комплексообразования с пространственно разветвленными лигандами, в частности имеющими две метильные или фторметильные группы, необходимым является рассмотрение возможного экранирования, стерической доступности координирования того или иного лиганда. Особенно важно такое рассмотрение при изучении возможностей образования комплексов с несколькими лигандами и др.

В настоящей работе исследовалась стереохимия молекул гексаметилдисилазанатов металлов,

а именно степень пространственного экранирования активного центра молекулы (атома металла) гексаметилдисилазаном и дополнительными донорными лигандами, на основе модельных расчетов.

Одним из факторов летучести комплексных соединений является максимальное экранирование центрального иона металла. Гексаметилдисилазанаты — это комплексы, содержащие группу  $-N[Si(CH_3)_2]_2$ . Эта группа обладает уникальными для монодентатных лигандов экранирующими свойствами, что связано с присутствием двух объемных триметилсилильных групп и с тем, что разветвление осуществляется непосредственно на

© Е. А. Мазуренко, Л. И. Цымбал, Л. И. Железнова, А. И. Герасимчук, 2000