

Дослідження комплексоутворення в системі «фталоціанін заліза — аліфатичний амін»

В.Я. Черній*

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України
просп. Палладіна, 32/34, Київ, 03680, Україна*

Резюме. Досліджено комплексоутворення в системі «фталоціанін заліза — аліфатичний амін» і розраховано константи стійкості комплексів. Установлено, що константа стійкості комплексів залежить від стеричного фактора аксіального ліганду, а основність аміну не відіграє істотної ролі в комплексоутворенні. Константа стійкості збільшується в ряді $t\text{-BuNH}_2$, $i\text{-PrNH}_2$, $\text{Pr}^i = \text{Mf}$, $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$. Виявлено кореляцію між $\lg K$ і положенням СПЗ у спектрах поглинання і стеричними параметрами аксіального ліганду. Показано, що в системах із діетил- і дипропіламіном комплексоутворення не відбувається.

Ключові слова: бісаксіально координовані комплекси фталоціаніну заліза, комплексоутворення, константа стійкості.

Вступ. Незважаючи на те, що хімія фталоціанінів має майже столітню історію, інтерес до цього класу сполук постійно зростає. В останні десятиріччя разом із традиційними методами використання фталоціанінів (пігменти, каталізатори) інтенсивно розвиваються нові напрями [1]. Серед них передусім слід відмітити застосування цих сполук у напівпровідникових, сенсорних, оптоелектронних і лазерних пристроях, як міток для флуоресцентної спектроскопії в біологічних системах [2, 3]. Нещодавно виявлено високу цитотоксичну і цитостатичну активність у деяких комплексів фталоціаніну цирконію та гафнію [4, 5]. Крім того, останнім часом бурхливо розвивається фотодинамічна (із використанням комплексів неперехідних металів) і темнова (із застосуванням комплексів заліза і кобальту) терапія онкологічних захворювань. Вона є одним із перспективних методів неінвазивного лікування злоякісних новоутворень [1].

Одним із найбільш цікавих представників

металофталоціанінів є залізовмісні комплекси. Їх характерна риса — надзвичайна різноманітність координаційних і редокс-форм, що обумовлює як підвищений науковий, так і практичний інтерес до цих сполук.

Зазначимо, що бісаксіально координовані комплекси фталоціаніну заліза (II) з аліфатичними амінами відповідають, наприклад, як за транспортування комплексів заліза до клітин-мішеней, так і за проходження клітинних мембран, що є вирішальним для ефективного використання цих сполук у терапії злоякісних новоутворень. Менша стійкість комплексів з аліфатичними амінами, у порівнянні з гетероциклічними, зумовлює їх більшу пероксидазну активність у каталітичних процесах. Тому вивчення впливу природи аксіального ліганду на властивості бісаксіально координованих комплексів фталоціаніну заліза є актуальним для з'ясування поведінки цих комплексів в організмі і селективності каталітичних процесів, які проходять за його участі в цілому.

Експериментальна частина. Фталоціанін заліза (PcFe) отримано згідно з [6], аміни і диметилсульфоксид (ДМСО) виробництва «Fluka» використовували без попередньої очистки. Готували розчин $\text{PcFe} \approx 10^{-5}$ моль/л у ДМСО в

* Corresponding author.

Tel.: +38050-3874118

E-mail address: v.chernii@google.com

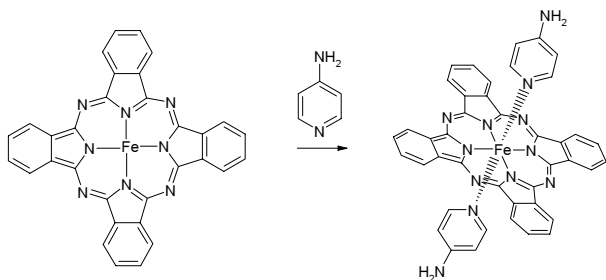


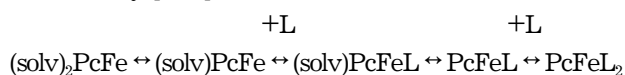
Рис. 1. Селективність аксіальної координації 4-амінопіридину до $PcFe$.

атмосфері аргону. Концентрацію встановлювали за реакцією з $PcFe$ піридином, у результаті якої утворюється стійкий комплекс складу $PcFePy_2$. Коефіцієнт екстинкції цього комплексу відомий [7, 8].

Електронні спектри поглинання (ЕСП) реєстрували на спектрофотометрі «Specord-M40» у кварцевих кюветах із товщиною поглинального шару 10 мм.

Для експерименту брали серію розчинів із відомою концентрацією $PcFe$ і різною концентрацією аміну в межах від 10^{-4} до 10^{-1} моль/л. Після встановлення рівноваги (близько 1 год) виміряли оптичну густину смуги переносу заряду (СПЗ) і Q-смуги для отриманих комплексів. Вимірювання проводили до виходу оптичної густини на постійне значення. Для визначення констант стійкості комплексів (K) вивчали зміну оптичної густини СПЗ в області 430 нм.

Результати й обговорення. Реакцію утворення бісаксіально координованих комплексів $PcFeL_2$ для азотистих основ піридинового ряду детально досліджено кінетичними методами [7-9]. Відповідно до цього відбувається ступінчаста послідовна координація двох молекул аксіального ліганду за схемою дисоціативного механізму [7-9]:



На відміну від піридинових основ, фосфінів та фосфітів, ізонітрилів і CO, алкіламіни є чистими σ -донорами [10], проте дослідники відмічають важливий вплив саме π -акцепторних властивостей аксіального ліганду в комплексах типу $PcFeL_2$ на їх властивості [11-13]. Дійсно, якщо в молекулі аксіального ліганду знаходяться два азотні центри (рис. 1), один з яких є одночасно σ -донорним і π -акцепторним (на-

приклад, азот-піридинового типу), а другий — чистий σ -донор (наприклад, алкіл- або ариламінного типу [13]), то координація спостерігається тільки по першому центру.

Наші дослідження також підтверджують ці спостереження. Так, зокрема, вивчення реакції $PcFePy_2$ (аксіальний ліганд — σ -донор і π -акцептор) при 300 К із триптаміном, який є σ -донором, методом месбауерівської спектроскопії показало, що заміни піридинового ліганду на триптаміновий не спостерігається навіть за співвідношення комплекс : триптамін (1:5) [14, 15]. Тобто зв'язування аксіального ліганду, який є одночасно σ -донором і π -акцептором, атомом заліза енергетично більш вигідне, ніж зв'язування із чистим σ -донором. Це підтверджується також стійкістю бісаксіально координованих комплексів фталоціаніну заліза: месбауерівський спектр комплексу $PcFePy_2$ не змінюється у звичайних умовах протягом року. У відповідних спектрах алкіламінових комплексів уже через три місяці спостерігається додатковий дублет із меншим, у порівнянні з біскомплексом, квадрупольним розщепленням, що свідчить про деструкцію комплексів [14, 15].

Відомо, що для біс-комплексів піридинового ряду, в яких здійснюється координація до центрального атома макроциклу через піридиновий атом азоту, спостерігається кореляція між основністю ліганду і константою стійкості комплексів [7]. Під час виникнення стеричних перепон, наприклад, у випадку 2-піколіну, кореляція порушується [7].

Науковцями встановлено, що σ -донорна здатність аліфатичних амінів збільшується в ряді $NH_3 < RNH_2 < R_2NH < R_3N$ [16, 17].

У цій же послідовності зростає і їх стерична константа [18], яка була розрахована за методом кінетичних кутів [19] (табл. 1).

Для з'ясування впливу стеричного фактора на комплексоутворення нами визначено константи стійкості комплексів фталоціаніну заліза (II) з рядом аліфатичних амінів, які істотно відрізняються за стеричними параметрами. Зокрема було вивчено 7 систем із такими амінами, як ізопропіламін, трет-бутиламін, пентамілін, піперидин, морфолін, діетиламін і дипропіламін.

У системах із діетил- і дипропіламіном при збільшенні концентрації амінів від 10^{-4} до

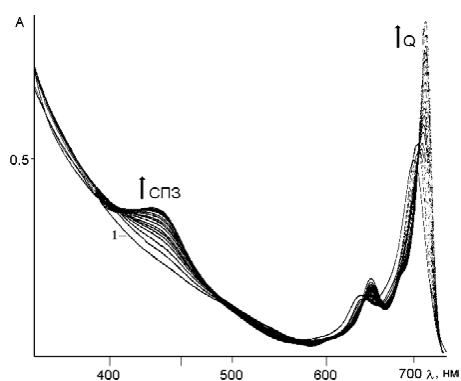
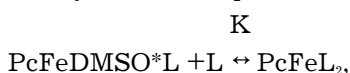


Рис. 2. Зміна ЕСП при взаємодії фталоціаніну заліза з пентиламіном у ДМСО при збільшенні C_{AM} від 0 (профіль 1) до 5×10^{-3} м/л.

10^{-1} моль/л СПЗ не спостерігалася. Також не виявлено істотних змін в області Q-смуги, що можна пояснити відсутністю реакції заміщення ДМСО цими амінами. Для ізопропіламіну і трет-бутиламіну утворення комплексів складу $PcFeL_2$ проходить за більш високих концентрацій аміну, що обумовлено зменшенням стійкості цих комплексів. Для всіх інших амінів спостерігалася зростання оптичної густини в області СПЗ, а також збільшення інтенсивності і зменшення ширини Q-смуги (рис. 2). При переході від стерично неускладнених до розгалужених амінів зміни в системі виражені менш чітко.

Реакція відбувається за рівнянням:



де K (у нашому випадку) можна розрахувати за формулою:

$$K = \frac{[PcFeL_2]}{[PcFeDMSO \cdot L][L]},$$

загальне рівняння для розрахунку:

$$(A - A_1)/(A_2 - A) = KC_{AM},$$

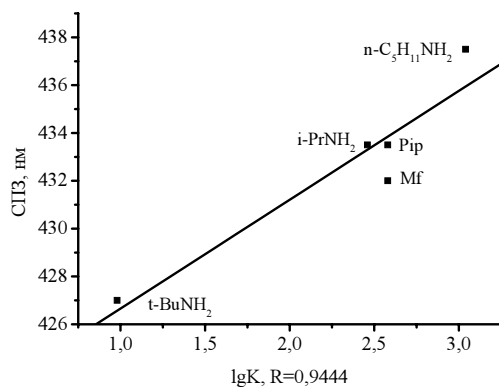


Рис. 3. Кореляція між $\lg K$ і положенням СПЗ у ДМСО (R — коефіцієнт кореляції).

Таблиця 1
Основності та стеричні параметри лігандів, дані електронних спектрів і константи стійкості комплексів типу $PcFeL_2$

Ліганд	Основність аміну	Конусний кут ($^\circ$)	СПЗ, нм	Q, нм	K
i-PrNH ₂	10,63	81	433,5	663	2,46
t-BuNH ₂	10,45	114	427,0	661	0,98
n-C ₅ H ₁₁ NH ₂	10,64	65	437,5	665	3,04
Pip	11,22	83	433,5	663	2,58
Mf	8,36	83	432,0	660	2,58
Et ₃ NH	10,93	89	—	662	—
Pr ₂ NH	10,91	89	—	663	—

Примітка. * Q-смуга відповідає комплексу $PcFe(DMSO)_2$.

або в логарифмічному вигляді:

$$\lg K = \lg(A - A_1)/(A_2 - A) - \lg C_{AM},$$

де A_1 — оптична густина за відсутності аміну, A — оптична густина за цієї рівноважної концентрації аміну, A_2 — оптична густина за повної заміни ДМСО аміном, C_{AM} — концентрація аміну.

Одержані константи стійкості комплексів представлено в таблиці 1.

Спостерігається кореляція між $\lg K$ і положенням СПЗ у спектрах (рис. 3). Зі збільшенням стійкості довжина хвилі поглинання зростає. Кореляція узгоджується із запропонованим у роботі [20] механізмом переносу електрона із центрального атома заліза на макроцикл. Також знайдено кореляцію між константою стійкості комплексу і стеричними параметрами аксіального ліганду (рис. 4). Водночас кореляції між константою стійкості комплексу й основністю аміну не виявлено.

Висновки. Таким чином, досліджено комплексоутворення в системі «фталоціанін залі-

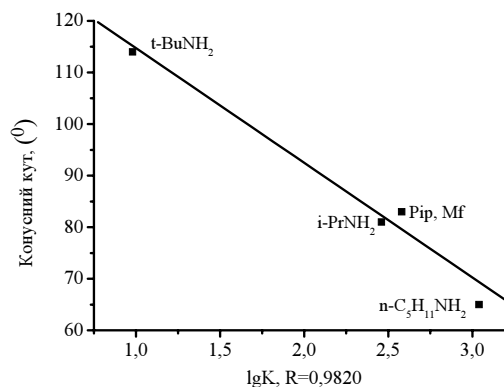


Рис. 4. Кореляція між $\lg K$ і конусним кутом аміну (R — коефіцієнт кореляції).

за — аліфатичний амін» і розраховано константи стійкості комплексів. Установлено, що константа стійкості залежить від стеричного фактора, а основність аміну не відіграє істотної ролі: у системах із діетил- і дипропіла-

міном комплексоутворення не спостерігалось. Константа стійкості збільшується в ряді $t\text{-BuNH}_2$, $i\text{-PrNH}_2$, $\text{Pip}=\text{Mf}$, $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$.

Надійшла в редакцію 12.10.2008 р.

Studies of complex formation in «iron phthalocyanine — aliphatic amine» system

V.Ya. Chernii

V.I. Vernadsky Institute of General & Inorganic Chemistry, NAS of Ukraine
32/34 Palladin ave., Kyiv, 03680, Ukraine

Summary. Complex formation in systems iron phthalocyanine — aliphatic amines was studied and stability constants for these complexes were calculated. It was shown that stability constant depends on the steric factor, when basicity of amine slightly affect on the complex formation. Stability constant values for the complexes increase in the row $t\text{-BuNH}_2$, $i\text{-PrNH}_2$, $\text{Pip}=\text{Mf}$, $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$. The correlation between $\lg K$ values as well as metal-to-ligand charge transfer (MLCT) position in absorption spectra and steric characteristics of axial ligand was ascertained. Complex formation was not observed in the systems of iron phthalocyanine with diethyl or dipropyl amine.

Keywords: bisaxial coordinated complexes of iron phthalocyanine, complex formation, stability constant.

Перелік літератури

1. Третьякова И.Н., Черний В.Я., Томачинская Л.А., Волков С.В. Прикладные аспекты фталоцианиновых комплексов металлов // Укр. хим. журн. — 2005. — Т. 71, № 11-12. — С. 85-92.
2. Devlin R.F., Studholme R.M., Dandliker W.B., Fahy E., Blumeyer K., Ghosh S.S. Heterogeneous detection of nucleic acids by transient-state polarized fluorescence // Clin. Chem. — 1993. — Vol. 39. — P. 1939-1943.
3. Walker G.T., Nadeau J.G., Linn C.P., Devlin R.F., Dandliker W.B. Strand displacement amplification (SDAO) and transient-state fluorescence polarization detection of Mycobacterium tuberculosis DNA // Clin. Chem. — 1996. — Vol. 42. — P. 9-13.
4. Томачинская Л.А., Горбенко Е.Н., Филоненко В.В., Черний В.Я., Волков С.В. Цитотоксическая противоопухолевая активность нового смешанно лигандного фталоцианинового комплекса циркония с лизином // Укр. хим. журн. — 2003. — Т. 69, № 3. — С. 11-13.
5. Tomachynski L., Chernii V., Gorbenko H., Filonenko V., Volkov S. Synthesis, spectral properties, and anti-tumor activity of a new axially substituted phthalocyanine complex of zirconium (IV) with citric acid // Chemistry & Biodiversity — 2004. — Vol. 1. — P. 862-867.
6. Костромина Н.А., Черний В.Я., Немькин В.Н., Комаров И.В. Комплексные соединения фталоцианина железа (II) с аминами // Журн. неорг. химии. — 1995. — Т. 40, № 9. — С. 1491-1495.
7. Jones J.G., Twigg M.V. Binding of nitrogenous bases to iron(II) phthalocyanine in dimethylsulfoxide // Inorg. Chim. Acta. — 1974. — Vol. 10. — P. 103-108.
8. Stymne B., Sauvage F.X., Wettermark G. A spectroscopic study of complexation of phthalocyanines with pyridine // Spectrochim. Acta. — 1980. — Vol. 36A. — P. 397-405.
9. Ascenzi P., Ercolani C., Monacelli F. Equilibrium and kinetic study of piperidine binding to phthalocyaninatoiron(II) in dimethyl sulfoxide // Inorg. Chim. Acta. — 1994. — Vol. 219. — P. 199-202.
10. Коллмен Дж. Металлоорганическая химия переходных металлов. Основы и применение. Пер. с англ.: В 2-х частях. — М.: Мир, 1989. — Ч. 1. — 540 с. — Ч. 2. — 397 с.
11. Ohta T., Morohoshi H., Sato M. Preparation and characterization of low-spin iron(II) porphyrin complexes with bis(phosphine) or bis(phosphite) axial ligands // Inorg. Chem. — 1984. — Vol. 23. — P. 1303-1323.
12. Hanack M., Renz G., Strahle J., Schmid S. Synthesis and characterization of substituted (1,2-naphthalocyaninato) iron compounds and bisaxially coordinated isocyanide complexes // J. Org. Chem. — 1991. — Vol. 56. — P. 3501-3509.
13. Choy C.K., Mooney J.R., Kenney M.E. Selective iron phthalocyanine shift reagents // J. Magn. Reson. — 1979. — Vol. 35. — P. 1-12.
14. Немькин В.Н., Черний В.Я., Польшин Э.В., Волков С.В. Электронные и Мессбауэровские спектры бисаксиальных комплексов фталоцианина железа с алифатическими и алициклическими аминами // Укр. хим. журн. — 1997. — Т. 63, № 12. — С. 75-84.
15. Nemykin V.N., Polshina A.E., Chernii V.Ya., Polshin E.V., Kobayashi N. Synthesis, properties and mossbauer spectra of low-spin bisaxially coordinated iron (II) phthalocyanine complexes: the first semi-quantitative explanation of the influence of an axial ligand properties on spectral parameters // Dalton Trans. — 2000. — 7. — P. 1019-1025.
16. Aue D.H., Webb H.M., Bowers M.T. Quantitative proton affinities, ionization potentials, and hydrogen affinities of alkylamines // J. Am. Chem. Soc. — 1976. — Vol. 98. — P. 311-317.
17. Aue D.H., Webb H.M., Bowers M.T. A thermodynamic analysis of solvation effects on the basicities of alkylamines. An electrostatic analysis of substituent effects // J. Am. Chem. Soc. — 1976. — Vol. 98. — P. 318-326.
18. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. — М.: Химия, 1977. — 360 с.
19. Tolman C.A. Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis // Chem. Rev. — 1977. — Vol. 77. — P. 313-318.
20. Ough E.A., Stillman M.J. Analysis of the absorption and magnetic circular dichroism spectra of iron(II) phthalocyanine // Inorg. Chem. — 1994. — Vol. 33. — P. 573-583.