

**Witold Waclawek i Gabriela Dyrda**

Katedra Fizyki Chemicznej  
Instytut Chemii, Uniwersytet Opolski  
ul. Oleska 48, 45-052 Opole  
tel./fax 077 455 49 19  
e-mail: waclawek@uni.opole.pl

**REDOKSOWE PRZEMIANY OSCYLACYJNE  
DIFALOCYJANIN LANTANOWCÓW POD WPLYWEM  
PROTONODONORÓW I ELEKTRONOAKCEPTORÓW****OSCILLATING REDOX TRANSFORMATIONS OF LANTHANIDE DIPHthalOCYANINES  
DUE TO PROTON DONORS AND ELECTRON ACCEPTORS**

**Streszczenie:** Diftalocyjaniny lantanowców  $\text{LnPc}_2$  ( $\text{Ln} = \text{Nd, Eu, Gd}$  lub  $\text{Yb}$ ,  $\text{Pc} = (\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8)^{2-}$ ) w obecności substancji elektroakceptorowych (SE) w roztworze *N,N*-dimetyloformamidu (DMF) ulegają jedno- lub dwuelektronowemu utlenieniu. Reakcja w układzie  $\text{LnPc}_2$ -SE-DMF jest procesem składającym się z kilku etapów, którym towarzyszą zmiany barwy układu. Początkowo niebieski roztwór (forma niebieska,  $[\text{LnPc}_2]^-$ ) pod wpływem SE przechodzi w elektrycznie obojętną formę zieloną,  $\text{LnPc}_2$ , a następnie w pomarańczową,  $[\text{LnPc}_2]^+$ . Po pewnym czasie następuje odtwarzanie formy zielonej. Z chwilą osiągnięcia maksimum intensywności formy zielonej następuje powrót do (niebieskiej) formy zredukowanej. Przemiany zachodzą samorzutnie. Można je opisać w ramach termodynamiki procesów nieodwracalnych. Szybkość tworzenia form przejściowych zależy od rodzaju zastosowanej substancji elektroakceptorowej i jej stężenia.

**Słowa kluczowe:** przemiany oscylacyjne molekuł, termodynamika nieliniowa, diftalocyjaniny, procesy redoks

**Summary:** Lanthanide diphthalocyanines  $\text{LnPc}_2$  ( $\text{Ln} = \text{Nd, Eu, Gd}$  and  $\text{Yb}$ ;  $\text{Pc} = (\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8)^{2-}$ ) in the presence of  $\text{H}^+$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SO}_2$  or  $\text{NO}_x$  in DMF (*N,N*-dimethylformamide) solutions undergo cyclic, spontaneous, oscillating redox transformations accompanied by colour changes. These transformations are described in terms of nonlinear thermodynamics. The rate of those transformations is determined by the nature and concentration of chemical substance used to initiate them, as well as on UV irradiation.

**Keywords:** oscillating transformation of molecules, nonlinear thermodynamics, diphthalocyanines, redox processes

**Wprowadzenie**

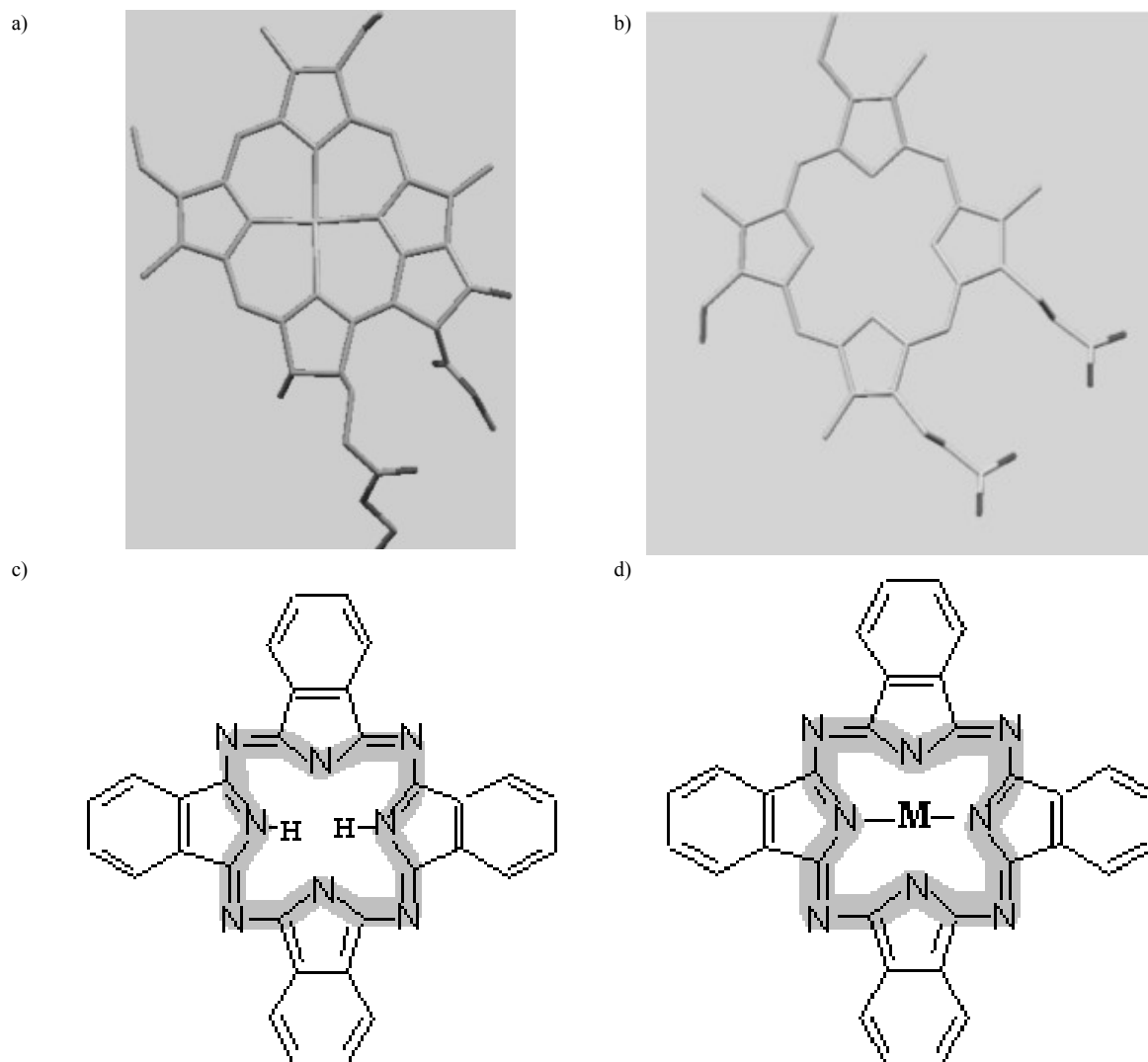
W przyrodzie występują liczne związki makrocykliczne, które odgrywają ważną rolę w procesach niezbędnych dla prawidłowego rozwoju i funkcjonowania organizmów żywych. Substancje te biorą aktywny udział m.in. w fotosyntezie, transporcie gazów ustrojowych ( $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ), a przede wszystkim w procesach metabolicznych. Wśród nich bardzo duże znaczenie mają porfiryny, a zwłaszcza ich chelatowe połączenia z metalami, do których zaliczane są m.in. chlorofil i hem. Ftalocyjaniny pod względem budowy chemicznej są blisko spokrewnione z porfirydami, ale w przeciwieństwie do nich nie występują w przyrodzie. Podobnie jak porfiryny, ftalocyjaniny tworzą liczne związki chelatowe z metalami, w których podstawową rolę, podobnie jak to jest w przypadku porfirydamów, odgrywa pierścieniowy układ zdelokalizowanych elektronów.

Ftalocyjaninę zsyntezowano przypadkowo po raz pierwszy prawdopodobnie w 1907 r. [1]. Natomiast jej

pierwsze połączenia z miedzią i żelazem otrzymano przeszło 20 lat później [2, 3]. Budowę chemiczną uzyskanych wówczas substancji dokładniej opisano w artykułach [4, 5]. Intensywne badania ftalocyjanin zainicjowano na początku lat 30. XX w. [3, 6-10]. Zainteresowanie tymi związkami początkowo było spowodowane przede wszystkim ich głęboką błękitną barwą oraz znakomitymi właściwościami barwiącymi. Dlatego też znalazły one zastosowanie jako pigmenty w przemyśle tekstylnym i poligraficznym [11, 12].

Obecnie jednak jedną z najbardziej rozwijanych dziedzin badań ftalocyjanin jest fotochemia. Procesy pochłaniania kwantów promieniowania widzialnego i ultrafioletowego (UV-VIS) oraz przetwarzania ich energii w inne jej postaci mają wiele cech wspólnych z tymi, które obserwuje się w organizmach żywych. Stąd też badania skupiają się przede wszystkim na poznaniu mechanizmów

różnorodnych przemian stymulowanych światłem, ich

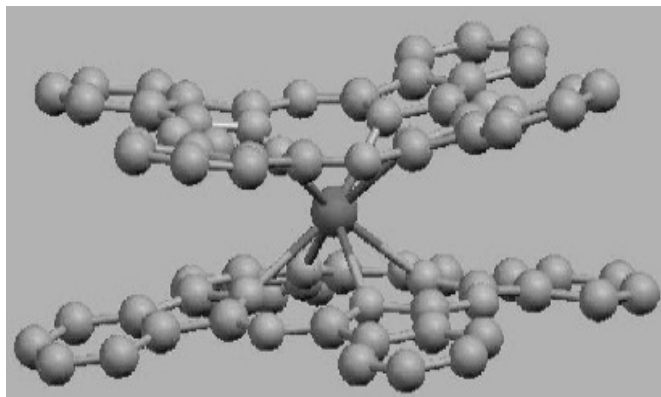


**Rys. 1.** Molekuły: chlorofilu (a) i hemu (b) oraz ftalocyjaniny (bez metalu) H<sub>2</sub>Pc (c) i ftalocyjaniny dwuwartościowego metalu M, MPc (d); zacieniony obszar we wzorach ftalocyjanin przedstawia kontur układu silnie sprzężonych wiązań  $\pi$

kinetyki oraz na czynnikach wpływających na ich przebieg. Ze względu na podobieństwo chemiczne do porfiryn ftalocyjaniny są wykorzystywane w modelowych badaniach procesów biochemicznych.

Molekuła ftalocyjaniny, H<sub>2</sub>Pc, jest zbudowana z czterech pierścieni benzopirolowych, połączonych atomami azotu, N<sub>meso</sub>, w charakterystyczny makropierścień (rys. 1c, Pc = C<sub>32</sub>H<sub>16</sub>N<sub>8</sub><sup>2-</sup>). W połączeniach z metalami atom metalu, zastępujący dwa iminowe atomy wodoru, oddziałuje z czterema wewnętrznymi (pirolowymi) atomami azotu. Właściwości fizykochemiczne tych substancji są zdefiniowane przez układ zdelokalizowanych elektronów  $\pi$  makropierścienia. Trwałość tego układu jest dodatkowo stabilizowana przez centralnie usytuowany atom metalu, oddziałujący z silnie sprzężonymi elektronami  $\pi$  makropierścienia (rys. 1c).

Kompleksy ftalocyjaniny z metalami mogą mieć różne struktury molekularne, od prostych, zawierających jeden czy dwa niepodstawione ligandy ftalocyjaninowe [13], do złożonych, zawierających dwa lub trzy makropierścienie z dodatkowymi podstawnikami [14]. Dla diftalocyjanin z trójwartościowym jonem lantanowca charakterystyczna jest struktura sandwiczowa, gdzie jon metalu umieszczony jest pomiędzy dwoma ligandami ftalocyjaninowymi (rys. 2) [14-17].

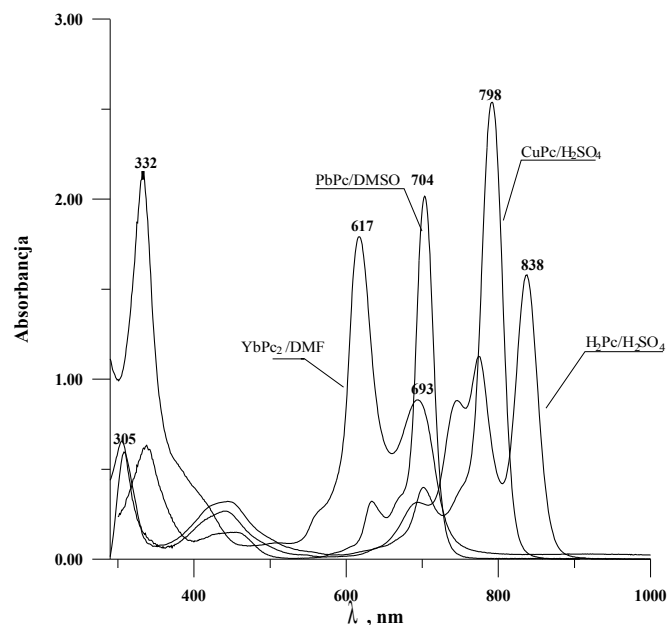


Rys. 2. Struktura molekularna diftalocyjanin lantanowców

### Właściwości spektralne

#### Widma absorpcyjne

Właściwości spektralne ftalocyjanin, zwłaszcza widma absorpcyjne w zakresie UV-VIS, są głównym powodem, dla którego zainteresowanie nimi jest tak duże. Intensywne ( $\epsilon > 10^5$ ), ostre i dobrze rozdzielone pasma absorpcyjne, których położenie można zmieniać w szerokim zakresie poprzez modyfikację molekuly kompleksu lub zmianę warunków środowiska (rys. 3), to podstawowe cechy widm elektronowych ftalocyjanin [18-22].

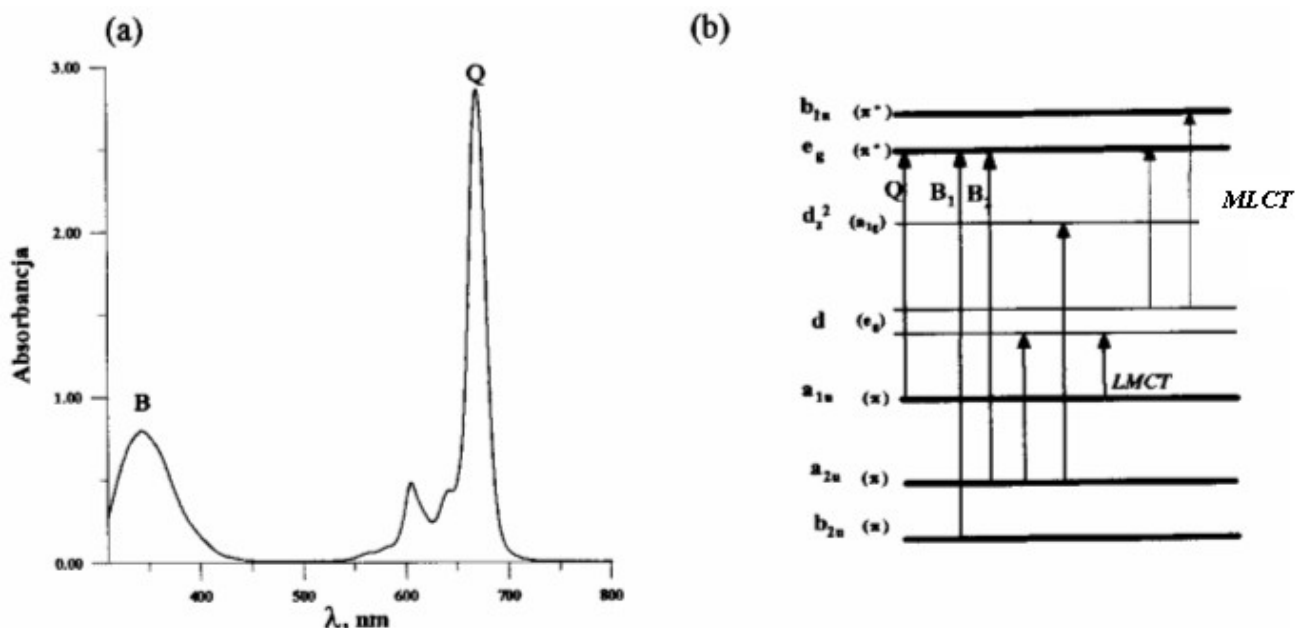


Rys. 3. Widma absorpcyjne MPc

W widmie UV-VIS ftalocyjanin wyróżnia się pasma oznaczane symbolami: Q, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, N, L i C [21-22]. Dwa pierwsze z nich (Q oraz B<sub>1</sub> i B<sub>2</sub>) leżą w zakresie widzialnym. Znaczna intensywność obu tych pasm oraz związana z nimi stosunkowo niewielka energia przejścia ze stanu podstawowego do wzbudzonego wskazują, że pochodzą one od przejść typu  $\pi - \pi^*$  w makropierścieniu. Poziomy, pomiędzy którymi zachodzą te przejścia, odpowiadają obsadzonym orbitalom molekularnym a<sub>1u</sub> oraz a<sub>2u</sub> i b<sub>2u</sub> oraz podwójnie zdegenerowanemu, nieobsadzonemu orbitalowi e<sub>g</sub>. Pasma Q leży w zakresie 600÷800 nm i przypisuje mu się przejście a<sub>1u</sub> → e<sub>g</sub>. Natomiast pasmo B (Soreta) występujące w zakresie 300÷400 nm pochodzi od dwóch przejść a<sub>2u</sub> → e<sub>g</sub> (B<sub>1</sub>) i b<sub>2u</sub> → e<sub>g</sub> (B<sub>2</sub>) (rys. 4b). Ponieważ w przypadku ftalocyjanin orbital a<sub>1u</sub> leży znacznie wyżej niż orbitale a<sub>2u</sub> i b<sub>2u</sub>, w widmach obserwuje się znaczne przesunięcie pasma Q w stronę czerwonej części widma oraz wzrost jego intensywności w stosunku do pasma B.

Poza pasmami Q i B, w zakresie widzialnym mogą pojawić się również pasma typu charge transfer (CT), związane z przeniesieniem ładunku od metalu do ligandu (MLCT) bądź od ligandu do metalu (LMCT). Pojawiają się one przeważnie w zakresie 450÷600 nm. W widzialnej części widma (VIS) sandwichowych kompleksów lantanowców pasmo Q ulega rozszczepieniu wskutek wzajemnego oddziaływania układów  $\pi$ -elektronowych obydwu ligandów ftalocyjaninowych [21, 22].

Pewien wpływ na położenie i intensywność pasma Q wywiera rodzaj użytego rozpuszczalnika (tab. 1) [23]. Wyraźnie silniejszy wpływ kwasu siarkowego na widma wskazuje na znaczenie oddziaływania kwasowo-zasadowego (protonowanie mostkowych atomów azotu N<sub>meso</sub> ftalocyjaniny) w tych układach.



Rys. 4. Widmo UV-VIS dla metalofalocyjaniny (MPc) (a) i sekwencja energii orbitali molekularnych dla molekuly fталocyjaniny z metalem (b). Strzałki pokazują kierunek głównych przejść elektronowych obserwowanych w widmach UV-VIS

Tabela 1. Położenie pasma Q ( $\lambda_{\max}$ ) w widmach absorpcyjnych fталocyjanin wybranych metali w roztworach *N,N*-dimetyloformamidu (DMF), sulfotlenku dimetylowego (DMSO) i stężonego kwasu siarkowego(VI) ( $H_2SO_4$ ), r - następuje rozkład fталocyjaniny

Rozpuszczalnik	$\lambda_{\max}$			
	ZnPc	PbPc	CoPc	YbPc <sub>2</sub>
DMF	669	702	659	617/693
DMSO	674	704	659	622/699
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	784	r	784	r

Również w roztworach rozpuszczalnika zawierającego atomy halogenów obserwuje się znaczne przesunięcie pasma Q w stronę większych długości fali [22, 24-26], co z kolei przypuszczalnie jest związane z silną solwatacją fталocyjanin przez takie rozpuszczalniki. Na co wydają się również wskazywać dane krystalograficzne kryształów otrzymane z tych rozpuszczalników.

Pomiary położenia i intensywności pasm roztworów fталocyjanin w różnych rozpuszczalnikach umożliwiają określenie stopnia multimeryzacji tych związków oraz wpływu właściwości rozpuszczalnika i parametrów fizycznych, np. temperatury na ten proces [27, 28]. Szczególne znaczenie ma badanie multimeryzacji fталocyjaniny. Najczęściej badanym przypadkiem tego zjawiska jest dimeryzacja. W dimerach obserwuje się znaczne przesunięcie pasma Q w stronę większych energii wskutek wzrostu oddziaływań pomiędzy sprzężonymi układami elektronów  $\pi$  ligandów fталocyjaninowych [22]. Należy podkreślić, że właściwości spektralne monometalofталocyjanin w zakresie UV-VIS w przeciwieństwie do difталocyjanin lantanowców są zdominowane przez charakter ligandu. A zatem atom skoordynowanego metalu nie ma znaczącego wpływu na charakter widma. Nawet w przypadku wyraźnego odkształcenia makropierścienia, jak to ma miejsce np. dla PbPc, obserwuje się jedynie przesunięcie pasma Q w stronę większych wartości  $\lambda$ . Widma elektronowe fталocyjanin,

zwłaszcza w roztworach, miały podstawowe znaczenie w pracach dotyczących najważniejszych właściwości tych substancji, co zostało obszernie omówione np. w pracy [29].

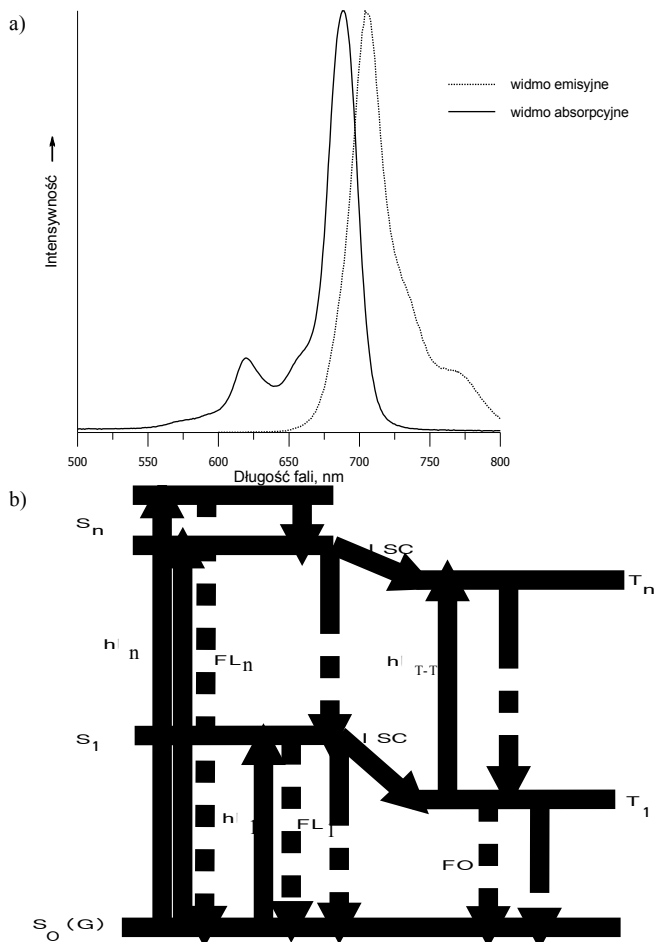
Należy podkreślić, że spektroskopia UV-VIS nie tylko służy do badania fталocyjanin, lecz również umożliwia przewidywanie ich właściwości optoelektronicznych oraz projektowanie nowych układów molekularnych zawierających makrocycliczny ligand fталocyjaninowy.

## Widma emisyjne

### Fluorescencja

Chelaty fталocyjanin z metalami wykazują intensywną, czerwoną emisję w zakresie widzialnym oraz fioletową emisję o niewielkiej intensywności, której odpowiada szerokie pasmo leżące w zakresie 400÷650 nm [30-32]. Widmo emisyjne ZnPc[COOH]<sub>8</sub> zostało przedstawione na rysunku 5a [33], natomiast diagram możliwych przejść na rysunku 5b [34].

Widma emisyjne wielu fталocyjanin spełniają zarówno regułę Stokesa (pasma fluorescencji i jego maksimum są przesunięte w stronę długofalową względem pasma absorpcji i jego maksimum), jak i Lewszyna (reguła zwierciadlanej symetrii pasm absorpcji i fluorescencji) [35], a zatem są one typowymi widmami fluorescencyjnymi. Położenie pasm emisji, podobnie jak pasm absorpcyjnych, uzależnione jest w zakresie paru nanometrów od natury rozpuszczalnika [36].



Rys. 5. Widmo absorpcyjne i emisyjne  $\text{ZnPc}[\text{COOH}]_8$  w roztworze wodnym o  $\text{pH} = 9,4$ ;  $c_{\text{ZnPc}} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ ,  $\lambda_{\text{wzb}} = 350 \text{ nm}$  (a) i diagram energetyczny stanów wzbudzonych ftalocyjaniny (b): FL - fluorescencja, FO - fosfofluorescencja, (—) - przejście bezpromieniste ISC - przejście międzysystemowe

Tabela 2. Położenie pasma fluorescencji  $\text{ZnPc}$  w różnych rozpuszczalnikach,  $\Delta\lambda$  - przesunięcie Stokesa [37]

Rozpuszczalnik	Absorpcja $\lambda_{\text{max}}$ [nm]	Emisja $\lambda_{\text{max}}$ [nm]	$\Delta\lambda$ [nm]
DMSO	672	679	7
DMF	670	675	5
THF*	668	672	5
Pirydyna	674	681	7
n-Butyloamina	669	674	5

\* THF = tetrahydrofuran

Niewielka wartość przesunięcia Stokesa np. dla  $\text{ZnPc}$  ( $\Delta\lambda = 5 \div 7 \text{ nm}$ ) wskazuje, że geometria jej molekuł w singletowym stanie wzbudzonym ( $S_1$ ) nie różni się znacząco od geometrii w stanie podstawowym. Niewielkie przesunięcie Stokesa ( $\Delta\lambda = 3 \text{ nm}$ ) zaobserwowano także w przypadku ftalocyjaniny bez metalu w toluenie [37], w chelatych z magnezem ( $\text{MgPc}$ ,  $\Delta\lambda = 5 \text{ nm}$ ) oraz kadmem ( $\text{CdPc}$ ,  $\Delta\lambda = 7 \text{ nm}$ ) [31]. Natomiast w przypadku ftalocyjanin z podstawnikami peryferyjnymi (np.  $\text{RuPc}(\text{OBU}_8(\text{py})_2)$ ) wartość przesunięcia Stokesa może przekraczać nawet 100 nm, co wyraźnie świadczy o zmianie geometrii tej molekuły w jej singletowym stanie wzbudzonym [38].

Widma emisyjne danej ftalocyjaniny, otrzymane przez wzbudzenie promieniowaniem o różnej długości fali, tj. o różnej energii, poza niewielkimi zmianami wynikającymi z pojawienia się dodatkowych poziomów wibronowych, zasadniczo nie różnią się od siebie [31, 38].

Jednak dla niektórych połączeń, np.  $\text{EuPc}_2$  w toluenie, wykazano wyraźny wpływ energii promieniowania wzbudzającego na charakter widma emisyjnego [39].

Dla wielu ftalocyjanin z metalami, poza intensywną czerwoną emisją w zakresie 600–800 nm, zaobserwowano dodatkową emisję fioletową, z maksimum przy 400–500 nm, np. [40]. Pasma tej emisji są szerokie, mało intensywne i charakterystyczne dla chelatów ftalocyjaninowych, zawierających jony metali:  $\text{Co(III)}$ ,  $\text{Al(III)}$ ,  $\text{Rh(III)}$  i  $\text{Ru(II)}$  [41]. Emisja fioletowa obserwowana jest przy wzbudzeniu dwufotonowym, a zatem dla promieniowania o dużej intensywności, jak również przy wzbudzeniu promieniowaniem z zakresu nadfioletowego. Natura tej emisji nie jest dokładnie wyjaśniona; najprawdopodobniej pochodzi z wyższych stanów wzbudzonych typu  $n-\pi^*$  [32].

### Fosfofluorescencja

Zjawisko fosfofluorescencji występuje wówczas, gdy badane molekuły są wzbudzone do stanu trypletowego. W przypadku ftalocyjaniny z metalami stan ten jest osiągany na drodze przejścia międzysystemowego ze stanu singletowego do trypletowego (rys. 5b), a wydajność generowania tego stanu zależy bardzo silnie od sprzężenia spinowo-orbitalnego. W przypadku  $\text{MgPc}$  czy  $\text{ZnPc}$  obserwuje się przede wszystkim fluorescencję, ponieważ w kompleksach tych sprzężenie spinowo-orbitalne jest niewielkie i dominuje tu proces bezpromienistej dezaktywacji do singletowego stanu wzbudzonego (konwersja wewnętrzna). Natomiast w przypadku ftalocyjanin cięższych metali, w których występuje silne sprzężenie spinowo-orbitalne, np.  $\text{PdPc}$  lub  $\text{RhPc}$ , charakterystyczne jest przejście międzysystemowe ze stanu singletowego do trypletowego, stąd dla obu tych kompleksów obserwuje się silną fosfofluorescencję. Główne pasma fosfofluorescencyjne dla metaloftalocyjanin leżą w zakresie 940–1150 nm, a na położenie ich maksimum wpływa rodzaj koordynowanego metalu (np.  $\text{PtPc}$  - 959 nm,  $\text{PdPc}$  - 1006 nm) oraz rozpuszczalnik.

Zjawisko fluorescencji czy fosfofluorescencji nie występuje w przypadku wszystkich ftalocyjanin. Nie zaobserwowano emisji dla związków otwartopowłokowych, diamagnetycznego  $\text{Ni(II)}$  oraz paramagnetycznego  $\text{Co(II)}$  [31, 37]. Brak emisji stwierdzono również dla porfiryńowych chelatów  $\text{Ni(II)}$  [42], co wskazuje na to, że w tych związkach przejście ze stanu wzbudzonego do podstawowego następuje na drodze bezpromienistej [31].

### Właściwości fotochemiczne

#### Stabilność fotochemiczna

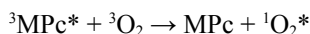
Zjawiska fotochemiczne, obserwowane we ftalocyjaninach wskutek oddziaływania z promieniowaniem UV-VIS, są związane z istnieniem różnych stanów

wzbudzonych tych molekuł, mianowicie:  $\pi-\pi^*$ , charge transfer oraz  $n-\pi^*$  [32, 43]. Rodzaj generowanego stanu wzbudzonego zależy od długości fali promieniowania użytego do wzbudzania oraz stanu, w jakim znajduje się dana molekula. Zastosowanie promieniowania o długości fali odpowiadającej pasmu Q danej ftalocyjaniny prowadzi do powstania najniższej leżących wzbudzonych stanów singletowych i trypletowych typu  $\pi-\pi^*$ . Podczas nasświetlania promieniowaniem monochromatycznym o dużej intensywności może nastąpić wzbudzenie dwufotonowe; wówczas generowane są stany  $n-\pi^*$  [32, 44]. Generowanie wzbudzonych stanów charge transfer zależy od właściwości redoks zarówno metalu, jak i ligandu. Występują one np. we ftalocyjaninach Mn(III), Co(III) czy Fe(II) [32], a ich poziomy energetyczne mogą być położone bardzo blisko reaktywnych stanów  $n-\pi^*$  [45]. Energie i czasy życia stanów wzbudzonych molekuł ftalocyjaniny są uwarunkowane strukturą molekularną kompleksu oraz rodzajem użytego rozpuszczalnika.

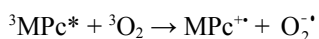
Trwałość wzbudzonych molekuł metaloftalocyjanin zależy od stabilności wiązań w makropierścieniu. W wyniku wzbudzenia następuje przegrupowanie elektronów i w jego rezultacie może powstać molekula, będąca jonom, rodnikiem lub też jonorodnikiem. Ma to zasadniczy wpływ na fotostabilność metaloftalocyjanin. Najważniejszą substancją czynną w procesach redoksowych generowanych fotochemicznie jest tlen.

### Wpływ tlenu na stabilność fotochemiczną

Stanem podstawowym molekuly tlenu jest stan trypletowy (co wynika z obecności dwóch niesparowanych elektronów na molekularnym orbitalu antywiążącym,  $\pi^*$ ). Taką molekulę można wzbudzić do stanu singletowego lub trypletowego o wyższej energii niż stan podstawowy. W przypadku molekuly tlenu największe zainteresowanie dotyczy stanów singletowych - delta ( $^1\Delta_g$ ) oraz sigma ( $^1\Sigma_g^+$ ). Energia wzbudzonych stanów trypletowych ftalocyjaniny jest wystarczająca do wytworzenia stanu singletowego ( $^1\Delta_g$ ) molekuly tlenu. A zatem w wyniku zderzenia molekuly tlenu  $^3O_2$  (będącej w stanie podstawowym) z molekulą metaloftalocyjaniny, będącej we (wzbudzonym) stanie trypletowym,  $^3MPc^*$ , może dojść do przeniesienia energii i powstania molekuly tlenu  $^1O_2^*$  we wzbudzonym stanie singletowym:



Natomiast przeniesienie elektronu ze wzbudzonej molekuly  $^3MPc^*$  do molekuly tlenu prowadzi do powstania anionorodnika  $O_2^{\cdot-}$ :



Powstałe w wyniku tych procesów reaktywne molekuly tlenu  $^1O_2^*$  i  $O_2^{\cdot-}$  mogą działać utleniająco na molekuly ftalocyjaniny, co zazwyczaj prowadzi do degradacji makropierścienia, a co w widmie UV-VIS przejawia się zmniejszeniem natężenia (a następnie zanikiem) pasma Q.

Tlen w roztworach, zawierających ftalocyjaniny, może być wprowadzony do układu zarówno z rozpuszczalnikiem, jak i z samą substancją rozpuszczaną. Rozpuszczalność tlenu w rozpuszczalnikach organicznych jest rzędu  $10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> [46]. Ponadto ftalocyjaniny wykazują naturalną zdolność do adsorbowania tlenu na powierzchni swoich kryształów czy też cienkich warstw. W przypadku cienkich warstw ftalocyjaninowych ich stabilność fotochemiczna jest znacznie większa niż odpowiednich roztworów. Dla ZnPc oszacowano, że na jej powierzchni jedna molekula  $O_2$  przypada na 10 molekuł tej ftalocyjaniny [47].

### Oddziaływania międzymolekularne

Każdy proces rozpuszczania dowolnej substancji w rozpuszczalniku czystym lub mieszaninie jest możliwy tylko w wyniku oddziaływań międzymolekularnych. Oddziaływania te dzielą się na uniwersalne (dipolowe, indukcyjne, dyspersyjne, odpychanie walencyjne), występujące we wszystkich układach, oraz specyficzne, występujące tylko między ściśle określonymi rodzajami molekuł. Takimi oddziaływaniami molekularnymi są: wiązanie wodorowe oraz oddziaływanie z przeniesieniem ładunku. W chemii ftalocyjanin na szczególną uwagę zasługują oddziaływania makropierścienia z molekulami o właściwościach elektronoakceptorowych. Podkreśla się wręcz powinowactwo niektórych substancji, np.  $O_2$ ,  $SO_2$ ,  $NO_2$ , do sprzężonego układu  $\pi$ -elektronowego ligandu Pc. Dlatego tego rodzaju oddziaływanie odgrywa dużą rolę w kształtowaniu właściwości ftalocyjanin w różnych środowiskach, przede wszystkim ciekłym. Jednak możliwe i ważne są też oddziaływania za pomocą wiązań wodorowych, mających miejsce np. wtedy, gdy w środowisku, w którym są rozpuszczone ftalocyjaniny, znajdują się molekuly, mające kwasowe atomy wodoru, np. alkohole. Wtedy za pomocą tych atomów wodoru są wytwarzane wiązania wodorowe z mostkowymi atomami azotu  $N_{meso}$  ftalocyjanin. Podobna jest sytuacja, gdy rozpuszczalnik jest silnym kwasem, czyli ma „swobodne” protony. Wtedy mostkowe atomy azotu  $N_{meso}$  ulegają protonacji i ma miejsce silne batochromowe przesunięcie pasma Q (zob. tab. 1).

### Przemiany redoks ftalocyjanin

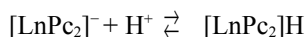
Procesy redoks metaloftalocyjanin dotyczą zarówno ligandu ftalocyjaninowego, jak i jonu metalu. W przypadku ftalocyjaniny metalu „nieaktywnego redokso” (np. MgPc, ZnPc) wszystkie procesy utlenienia i redukcji zachodzą w makrocyclicznym pierścieniu. Dla tych związków zidentyfikowano sześć stanów redoks, od  $[MgPc(0)]^{2+}$  do  $[MgPc(-6)]^{4-}$ . Obecność podstawników aksjalnych, np. w kompleksach  $[L_2MgPc]$  (gdzie L = py, CN<sup>-</sup> i in.), nie wpływa znacząco na procesy zachodzące w ligandzie. Jednoelektronowe fotochemiczne, elektrochemiczne lub chemiczne (np. w reakcji z Br<sub>2</sub> czy HNO<sub>3</sub>) utlenienie tego kompleksu prowadzi do utworzenia rodnika kationowego

$[\text{L}_2\text{MgPc}]^+$  z pasmami absorpcji przy  $\lambda_{\text{max}} = 422, 507, 717, 825 \text{ nm}$  [48].

Podobne widma absorpcyjne, świadczące o obecności kationorodników, uzyskano m.in. w reakcji ftalocyjaniny cynku z tetrabromkiem węgla w roztworze dimetyloacetamidu [49]. Ftalocyjanina cynku w stanie wzbudzonym jest reduktorem zdolnym do zredukowania metylowiologenu ( $\text{MV}^{2+}$ , kation  $N,N'$ -dimetylo-4,4'-bipirydyny). Proces ten może zachodzić wg dwóch mechanizmów, przy czym może nastąpić utlenienie wzbudzonej molekuly  $\text{ZnPc}$  lub też jej redukcja. Jeśli proces przebiega poprzez utlenienie, powstaje utleniona forma ftalocyjaniny,  $\text{ZnPc}^+$ , natomiast jeśli proces zachodzi poprzez redukcję, to powstaje anionorodnik  $\text{ZnPc}^-$  [50, 51].

### Elektrochromizm

W interesujący sposób przebiegają procesy redoks z udziałem ftalocyjanin lantanowców. Związki te wykazują zmianę zabarwienia wywołaną działaniem pola elektrycznego. Zjawisko to jest nazywane elektrochromizmem. Przyczyną zmiany barwy ftalocyjaniny w zależności od wartości przyłożonego pola jest zmiana stopnia utlenienia pierścienia ligandu, w wyniku czego następuje zmiana gęstości elektronowej w makropierścieniu. W efekcie obserwuje się znaczne zmiany w widmie absorpcyjnym. Po raz pierwszy zaobserwowali je Moskalev i Kirin [52], badając wpływ przyłożonego potencjału elektrycznego na widmo absorpcyjne cienkiej warstwy ftalocyjaniny lutetu, z wykorzystaniem roztworu chlorku potasu KCl jako elektrolitu. Uzyskano pełny zakres zmiany barwy, od fioletowej do pomarańczowej, w zakresie potencjałów od  $-0,9$  do  $+0,9 \text{ V}$  [52, 53]. Zmiany barwy były odwracalne, tzn. po zmianie polaryzacji elektrod układ powracał do barwy poprzedniej. Podobny typ zmian zaobserwowano również dla diftalocyjaniny neodymu, europu i itru [52]. Poszczególne odmiany, różniące się stopniem utlenienia, istnieją w równowadze, której położenie zależy od kierunku zmiany napięcia. Charakter zmian badanych widm zależy od kierunku polaryzacji elektrod [54]; dla zakresu ujemnych potencjałów zmiany są powodowane procesem jonizacji molekuł ftalocyjaniny. W badanym układzie istnieje równowaga pomiędzy anionową i obojętną formą ftalocyjaniną, zgodnie z równaniem:



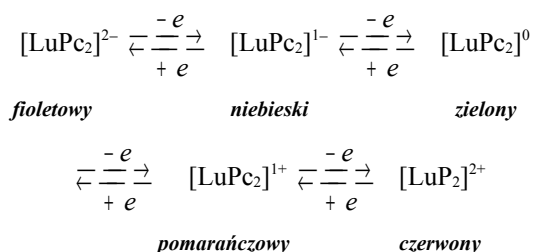
Natomiast w zakresie dodatnich potencjałów zmiany zabarwienia wywołane są tworzeniem kompleksowego połączenia ftalocyjaniny ze związkami o właściwościach elektronoakceptorowych obecnych w elektrolicie (np.  $\text{O}_2$  lub  $\text{H}_2\text{O}$ ). Badania wpływu  $\text{O}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  na elektrochemiczny proces utlenienia diftalocyjanin w roztworze HCl ( $\text{pH} = 0$ ) potwierdziły możliwość utworzenia kompleksu pomiędzy  $\text{O}_2$  czy  $\text{H}_2\text{O}$  oraz molekułą diftalocyjaniny [55].

### Barwne przemiany ftalocyjanin lantanowców w roztworach DMF

Sandwiczowe ftalocyjaniny lantanowców wykazują też barwne przemiany w roztworach w DMF. Dla ftalocyjaniny

lutetu zaobserwowano podobny przebieg zmian położenia pasm absorpcji jak w przypadku cienkiej warstwy tego kompleksu [24]. W wyniku procesów zachodzących na elektrodach uzyskano roztwory o barwie fioletowej, niebieskiej, zielonej i pomarańczowej. Barwy przechodziły jedna w drugą w zależności od przyłożonego napięcia. Formy fioletowa i zielona wykazywały sygnał EPR charakterystyczny dla elektronów wolnych rodników, zatem o barwie badanej ftalocyjaniny decyduje stopień utlenienia makropierścienia. Podstawową postacią jest forma zielona, która ma wzór  $[\text{LuPc}_2]^0$ .

Przeprowadzono badania różnych postaci utlenionych i zredukowanych formy niebieskiej,  $\text{LuPc}_2\text{H}$  i zaproponowano następujący, obecnie powszechnie przyjęty schemat procesów redoks, odpowiadający zaobserwowanym zmianom barwy [56]:



Chang i Marchon [57] jako pierwsi jednoznacznie rozróżnili formy niebieskie, zielone i pomarańczowe oraz zsyntezowali odpowiadające im substancje, które dokładnie oczyścili i scharakteryzowali za pomocą metod fizykalnych. Późniejsze badania potwierdziły, że forma zielona ftalocyjanin jest zbudowana z jonu metalu  $\text{Lu}^{3+}$  umieszczonego pomiędzy dwoma ligandami ftalocyjaninowymi, ( $\text{Pc}^{2-}$ ) i ( $\text{Pc}^-$ ). Niesparowany elektron jest zdelokalizowany w sposób równomierny na obu pierścieniach. Natomiast forma niebieska  $\text{LuPc}_2$  ma prawie taką samą strukturę szkieletu molekuly (na co wskazują dane krystalograficzne) jak forma zielona, jednak różni się posiadaniem dodatkowego atomu wodoru [58, 59].

Dla tego samego układu wykazano istnienie dwóch odwracalnych procesów redoksowych, zachodzących podczas elektrochemicznego utlenienia i redukcji [60]. Zmiany spektralne zarejestrowane dla  $\text{LuPc}_2$  wyraźnie wskazywały na obecność formy niebieskiej po zredukowaniu kompleksu i formy żółtozielonej po jego utlenieniu. Zwrócono też uwagę na wrażliwość układu niebiesko--zielonego na obecność kwasów i zasad.

Zredukowaną formę ftalocyjaniny z lutetem ( $\lambda_{\text{max}} = 620$  i  $700 \text{ nm}$ ) otrzymano w reakcji z hydrazyną w roztworze dichlorometanu, natomiast utlenioną w reakcji z kwasem solnym. Stwierdzono, że po dodaniu do roztworu kwasu solnego zachodzi reakcja dysproporcjonowania, zgodnie z równaniem [61]:



Pasma absorpcji w widmie odpowiadały mieszaninie dwóch form  $\text{LuPc}_2^+$  i  $\text{LuPc}_2\text{H}$ . W otrzymanym widmie formy utlenionej przypisano nowe pasmo przy  $\lambda_{\text{max}} = 855 \text{ nm}$ ,

nieobecne dla formy zredukowanej,  $[\text{LuPc}_2]^-$ , niebieskiej oraz obojętnej  $\text{LuPc}_2$  zielonej.

Z kolei utlenioną, zieloną formę  $[\text{NdPc}_2]^0$  niebieskiej ftalocyjaniny neodymu,  $\text{NdPc}_2\text{H}$ , uzyskano w procesie chemicznego utlenienia tej substancji za pomocą *p*-benzochinonu w mieszaninie dichlorometanu i metanolu [62].

### Przemiany diftalocyjanin lantanowców pod wpływem substancji elektronoakceptorowych

W chemii ftalocyjanin na szczególną uwagę zasługują oddziaływania makropierścienia z molekułami o właściwościach elektronoakceptorowych.

W tej pracy badaliśmy przemiany oksydacyjno--redukcyjne diftalocyjanin lantanowców,  $\text{LnPc}_2\text{H}$ ,

( $\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}$  lub  $\text{Yb}$ ;  $\text{Pc} = (\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8)^{2-}$ ) w obecności kwasów protonowych ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCOOH}$  i  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) oraz aprotowych, czyli Lewisa ( $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SO}_2$  i  $\text{NO}_x$ ), w roztworze *N,N*-dimetyloformamidu, DMF. Wszystkie badane ftalocyjaniny zostały zsyntezowane i oczyszczone wg metody opisanej w pracy [63], polegającej na spiekaniu octanu metalu z *o*-dicyjanobenzenem w temp. 573 K bez dostępu powietrza. Przemiany  $[\text{LnPc}_2]^-$  pod wpływem substancji elektronoakceptorowych (kwasów protonowych i aprotowych) prowadzono zarówno przy użyciu promieniowania UV ( $I_{\text{UV}} = 1,6 \text{ mW/cm}^2$ ), jak i w warunkach bez naświetlania.

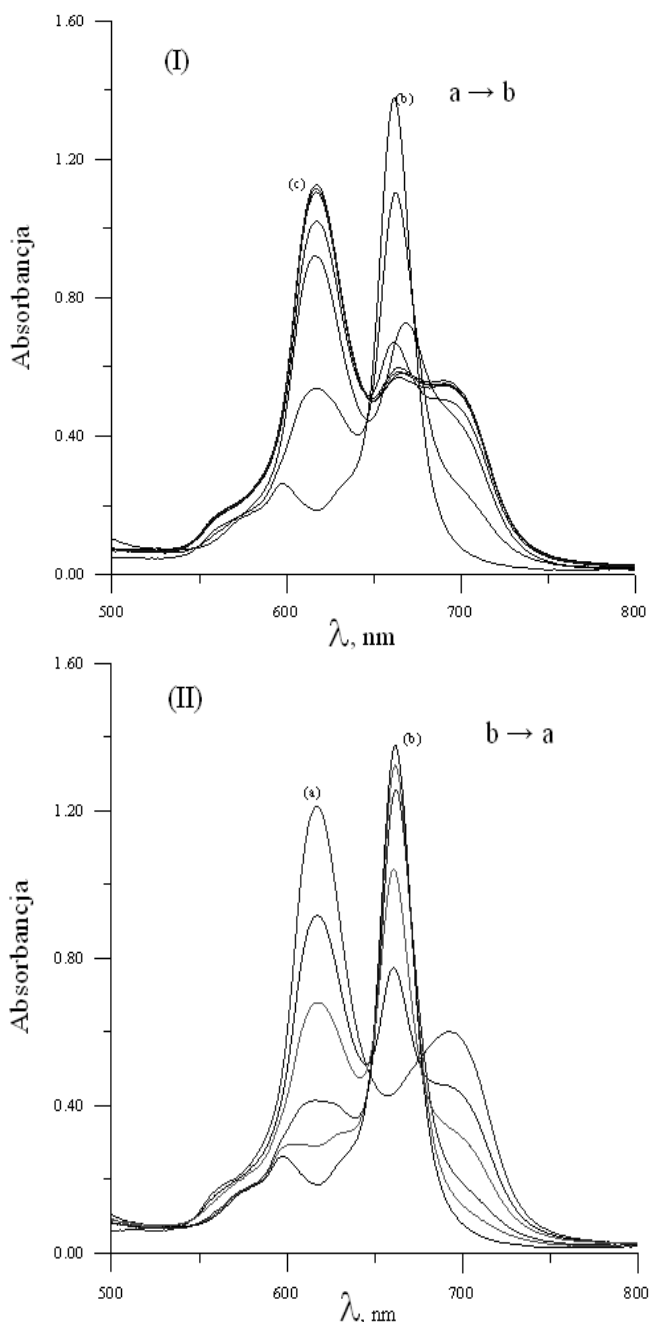
Stężenie badanych ftalocyjanin wynosiło  $6,0 \times 10^{-6} \div 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ , natomiast stężenie substancji elektronoakceptorowej uzależnione było od jej rodzaju: dla  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wynosiło  $6,0 \times 10^{-6} \div 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ , dla  $\text{HCOOH}$   $0,1 \div 0,7 \text{ mol/dm}^3$  i dla  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $0,02 \div 3,5 \text{ mol/dm}^3$ , natomiast dla  $\text{SnCl}_4$   $2,0 \times 10^{-6} \div 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ , dla  $\text{SO}_2$   $1,0 \times 10^{-4} \div 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  i dla  $\text{NO}_x$   $2,0 \times 10^{-5} \div 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ . Przebieg reakcji obserwowano na podstawie zmian w widmie UV-VIS.

### Przemiany z udziałem kwasów protonowych

Przemiany diftalocyjanin pod wpływem kwasów protonowych (niezależnie od rodzaju użytego kwasu) są procesem dwuetapowym. Początkowo niebieski roztwór badanej ftalocyjaniny lantanowca  $[\text{LnPc}_2]^-$  w miarę upływu czasu zmienia barwę na zieloną, związaną z powstawaniem formy elektrycznie obojętnej (rodnikowej)  $[\text{LnPc}_2]^0$ . II etap reakcji diftalocyjaniny z protonami to etap zmniejszenia intensywności pasma formy zielonej i wzrost absorbancji pasm charakterystycznych dla formy wyjściowej - niebieskiej. Przykładowe widma dla cyklu zmian barwy (niebieska (a) - zielona (b) - niebieska (a)) dla ftalocyjaniny iterbu  $\text{YbPc}_2$  przedstawiono na rysunku 6.

Naświetlanie badanych układów znacząco zwiększa szybkość zachodzących przemian; przykładowo zastosowanie promieniowania UV w przemianie  $\text{YbPc}_2\text{H}$  ( $c = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ ) pod wpływem kwasu octowego ( $c = 0,88 \text{ mol/dm}^3$ ) przyspiesza tworzenie formy zielonej

stokrotnie (stała szybkości tworzenia formy zielonej w ciemności,  $k = 0,0019 \text{ min}^{-1}$  ulega zwiększeniu do  $k = 0,19 \text{ min}^{-1}$  w warunkach naświetlania).



Rys. 6. Zmiany w widzialnej części widma VIS podczas przemiany  $\text{YbPc}_2\text{H}$  ( $c = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ ) pod wpływem kwasu octowego w roztworze w DMF ( $c = 0,44 \text{ mol/dm}^3$ ), I etap w czasie 0=400 min, II etap w czasie 0=45 dni

### Degradacja diftalocyjaniny w roztworze DMF zawierającym kwas siarkowy

We wszystkich badanych układach ilość diftalocyjaniny po zakończeniu przemiany była mniejsza od ilości początkowej, a zatem diftalocyjanina ulegała w pewnym stopniu rozkładowi. Stopień  $\delta$  jej degradacji zależy od ilości



moli wprowadzonych do układu jonów wodorowych i tak np.: dla  $\text{YbPc}_2\text{H}$  o stężeniu  $c = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o  $c = 4,2 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$  wynosił 10,3%, natomiast dla  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o  $c = 5,9 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$   $\delta = \text{ok. } 27\%$ .

Tabela 3. Położenie pasma Q ( $\lambda_{\text{max}}$ , nm) ftalocyjanin lantanowców podczas przemiany w środowisku kwaśnym (w obecności jonów wodorowych) w roztworze w DMF

	NdPc <sub>2</sub>	EuPc <sub>2</sub>	GdPc <sub>2</sub>	YbPc <sub>2</sub>
Forma niebieska	633	624	624	617/693
Forma zielona	674	672	671	661

W warunkach braku naświetlania promieniowaniem UV proces zmiany barwy niebieska - zielona - niebieska powtarza się cyklicznie kilka razy, w każdym cyklu miał miejsce rozkład diftalocyjaniny.

#### Proces protonizacji diftalocyjaniny w roztworach kwasu w DMF-ie

W celu określenia liczby jonów wodorowych  $\text{H}^+$  przyłączonych do molekuly diftalocyjaniny  $\text{LnPc}_2$  zmierzono intensywności pasma Q (powstającej formy zielonej) w zależności od stosunku stężeń  $\text{H}^+/\text{LnPc}_2$  (przed reakcją kwasu z  $\text{LnPc}_2$ ). Badano diftalocyjaninę iterbu, a donorami protonów były trzy wyżej wymienione kwasy. Stwierdzono, że po przekroczeniu pewnej wartości stężenia jonów wodorowych, dla danego stężenia  $\text{YbPc}_2$ , intensywność pasma Q (dla  $\lambda_{\text{max}} = 661 \text{ nm}$  powstałej formy zielonej) osiągała wartość maksymalną i dalej się nie zmieniała. Dla tej wartości stosunek  $\text{H}^+/\text{LnPc}_2$  wynosił 8. A zatem dla tego stężenia (i większych) jonów wodorowych ma miejsce przyłączenie protonów do wszystkich 8 mostkowych azotów  $\text{N}_{\text{meso}}$  badanej diftalocyjaniny.

#### Molowy współczynnik absorpcji formy zielonej

W celu wyznaczenia molowego współczynnika absorpcji,  $\epsilon$ , badano bez naświetlania układy  $\text{LnPc}_2^-$  (forma niebieska) - jony wodorowe. Zakładając, że procesowi degradacji nie podlega forma niebieska, lecz ulega jej forma zielona wyznaczono molowe współczynniki absorpcji formy zielonej z doświadczalnych wartości absorbancji formy zielonej, powstającej w I etapie przemian oscylacyjnych. Wyniki zamieszczone w tabeli 2 pokazują, że dla danej ftalocyjaniny wartości  $\epsilon$  nie zależą od rodzaju kwasu w danym roztworze, a zatem w każdym z nich mamy takie samo indywidualne chemiczne -  $(\text{LnPc}_2)\text{H}_8^+$ .

Tabela 4. Molowe współczynniki absorpcji formy zielonej  $\text{LnPc}_2$  powstającej w reakcji  $[\text{LnPc}_2]^-$  z kwasami,  $\epsilon$  [ $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot 10^3$ ]

$\text{LnPc}_2/\text{DMF}$	Nd $\lambda_{\text{max}} = 674$	Eu $\lambda_{\text{max}} = 672$	Gd $\lambda_{\text{max}} = 670$	Yb $\lambda_{\text{max}} = 661$
$\text{H}_2\text{SO}_4$	0,85	1,58	1,16	1,58
$\text{HCOOH}$	0,83	1,62	1,12	1,60
$\text{CH}_3\text{COOH}$	0,86	1,60	1,19	1,61

#### Energia termicznej aktywacji procesu tworzenia formy zielonej $\text{LnPc}_2$ w środowisku kwaśnym

Dla badanych ftalocyjanin lantanowców (Nd, Eu, Gd i Yb) w roztworach DMF wyznaczono wartości termicznej energii aktywacji procesu powstawania formy zielonej w warunkach nadmiaru kwasu zapewniającego pełną protonizację mostkowych atomów azotów  $\text{N}_{\text{meso}}$  badanej diftalocyjaniny. W tym celu wykonano pomiary zależności absorbancji pasma Q w różnych temperaturach, bez udziału promieniowania UV. Z danych tych obliczono wartości odpowiednich stałych szybkości powstawania form zielonych. Następnie, korzystając z równania Arrheniusa

$$k = B \cdot \exp(-E_a/RT)$$

gdzie symbole R i T mają swoje zwykłe znaczenia, a  $B = \text{const}$ ,

wyznaczono wartości  $E_a$  [kJ/mol] z wartości  $k_{\text{dośw.}}$  i odpowiadających im temperatur T, wykorzystując w tym celu program komputerowy. Uzyskano wyniki zebrane w tabeli 5.

Tabela 5. Wartości termicznej energii aktywacji przemiany formy niebieskiej w zieloną

Ln	Nd	Eu	Gd	Yb
$E_a$ [kJ/mol]	76	72	68	57

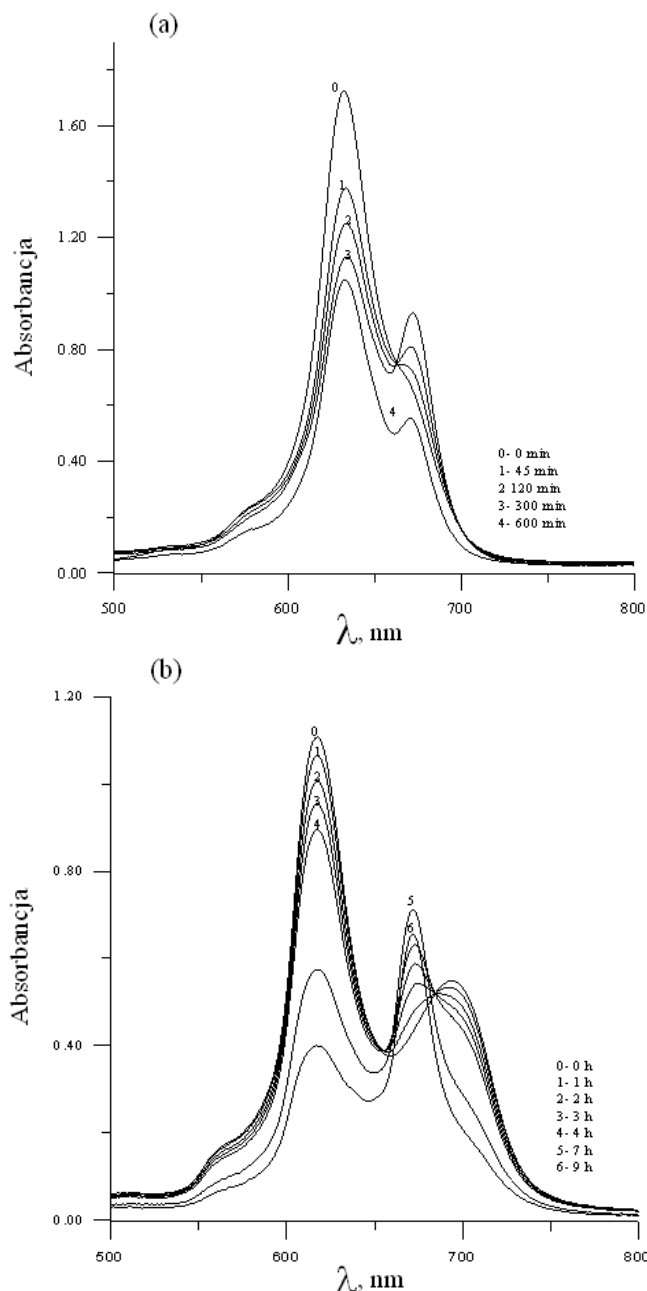
Zmiany obserwowane w widmie elektronowym (rys. 6) zachodzą zarówno bez użycia promieniowania, jak i w warunkach naświetlania. Przedstawione powyższe wartości  $E_a$  pokazują, jak subtelną jest przemiana formy niebieskiej badanych diftalocyjanin do formy zielonej. Obserwowane zmiany są wyrazem cyklicznej, wzajemnej przemiany dwu indywidualów chemicznych różniących się barwą. Takie procesy chemiczne zwane reakcjami oscylacyjnymi są relatywnie rzadkie [64]. Opiswane są one za pomocą pojęć termodynamiki nieliniowej i mają duże znaczenie w opisie procesów zachodzących w organizmach żywych.

Należy mocno podkreślić, że używane powyżej określenie „obserwowane ... przemiany ... zachodzą bez użycia promieniowania” jest pewnym skrótem językowym. Wszystkie wyżej opisane pomiary widm UV-VIS wykorzystują w czasie pomiaru promieniowanie UV-VIS. A zatem badana próbka jest napromieniowywana w czasie wykonywania pomiaru widma. I to kwanty tego promieniowania inicjują reakcję utlenienia anionowej formy niebieskiej diftalocyjaniny do jej rodnikowej formy zielonej, która później wraca do niebieskiej itd. Dodany kwas jest tylko katalizatorem tego procesu. Natomiast obecność kwasów używanych w tej pracy zawsze prowadzi do protonizacji diftalocyjaniny zarówno jej formy niebieskiej, jak i formy zielonej, na co wskazują badania konduktometryczne prowadzone w naszym zespole [65].

#### Przemiany z udziałem kwasów aprotonowych (Lewisa)

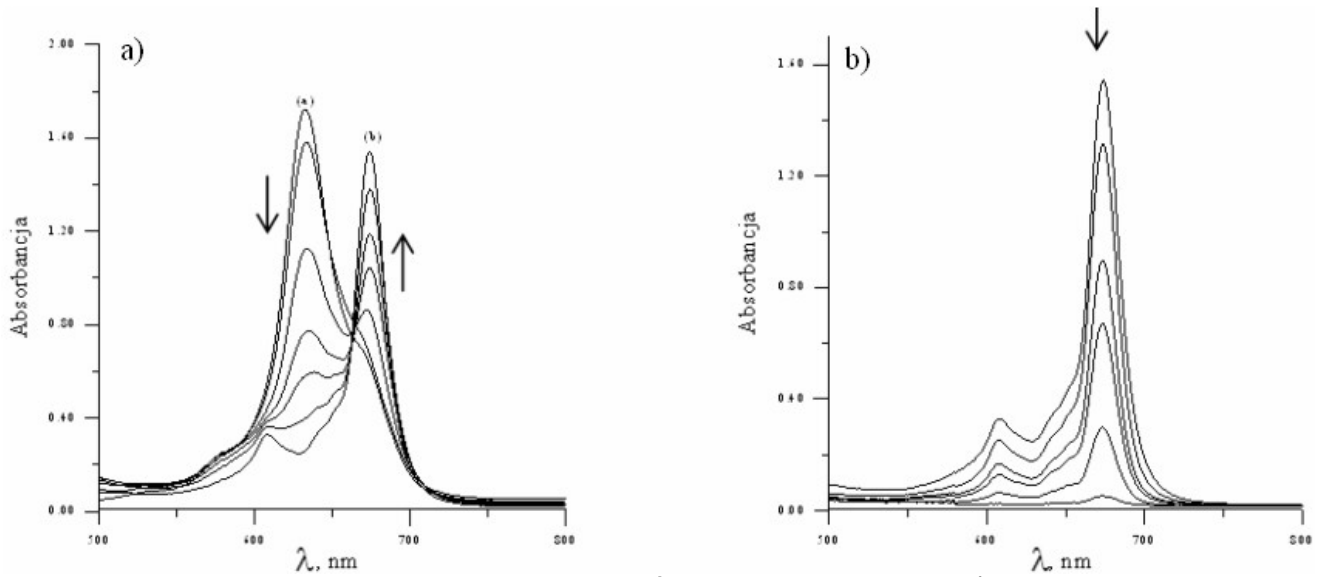
Tetrachlorek cyny  $\text{SnCl}_4$

Reakcja sandwichowych kompleksów ftalocyjaniny z  $\text{SnCl}_4$  jest bardzo wolna, zależy ona od początkowego stężenia  $\text{SnCl}_4$  i na przykład dla roztworu  $\text{YbPc}_2$  o stężeniu  $9,2 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$  i stężeniu  $\text{SnCl}_4$  mniejszym niż  $2,0 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$  w ogóle nie zachodzi. Podobnie jest dla  $\text{NdPc}_2$  o stężeniu  $1,4 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$  i stężeniu  $\text{SnCl}_4$  mniejszym niż  $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ . Dopiero naświetlenie takich układów promieniowaniem UV wywołuje zmiany spektralne pokazane na rysunku 7.

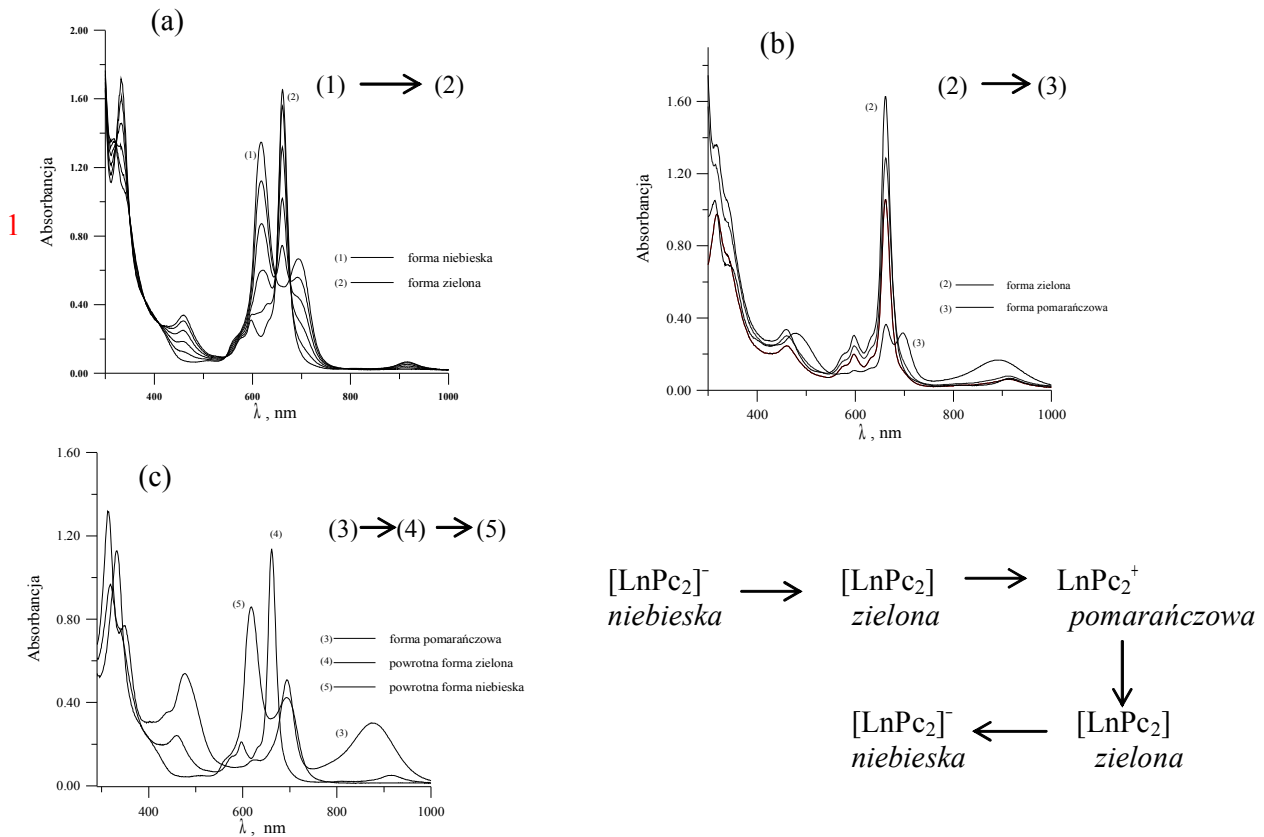


**Rys. 7.** Zmiany w widmie w zakresie widzialnym VIS podczas reakcji (a)  $\text{NdPc}_2$  ( $c = 1,4 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ ) z  $\text{SnCl}_4$  ( $c = 6,0 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ ) w DMF i (b)  $\text{YbPc}_2$  ( $c = 9,2 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ ) z  $\text{SnCl}_4$  ( $c = 6,0 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ ), (a) I etap, w czasie 0÷600 min, UV, (b) II etap, w czasie 0÷9 h, UV

Zmiany spektralne obserwowane podczas naświetlania układów  $\text{LnPc}_2 + \text{SnCl}_4$  związane są ze zmniejszaniem intensywności pasm charakterystycznych dla form



Rys. 8. Zmiany w widmie VIS podczas nasświetlania NdPc<sub>2</sub> ( $c = 1,4 \times 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>) z SnCl<sub>4</sub> ( $c = 1,65 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>) w DMF,  $I_{UV} = 1,8$  mW/cm<sup>2</sup>: a)  $t = 0 \div 25$  min, b)  $t = 0 \div 95$  min



Rys. 9. Zmiany w widmie UV-VIS podczas fotolizy YbPc<sub>2</sub> ( $c = 1,1 \times 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>) w DMF zawierającym SO<sub>2</sub> ( $c = 1,2 \times 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>): a) I etap, b) II etap, c) III etap

wyjściowych LnPc<sub>2</sub> oraz zwiększeniem absorpcji pasma przy

$\lambda = 668$  nm dla NdPc<sub>2</sub>,  $\lambda = 670$  nm dla EuPc<sub>2</sub>,  $\lambda = 671$  nm dla GdPc<sub>2</sub> i  $\lambda = 672$  nm dla YbPc<sub>2</sub>. Po około 5 h nasświetlania

w widmach widoczne są tylko zmiany charakterystyczne

dla procesu fotodegradacji (zmniejszanie intensywności pasm). Zwiększenie stężenia początkowego SnCl<sub>4</sub> ( $2,0 \times 10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup> dla YbPc<sub>2</sub> i  $1,0 \times 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> dla NdPc<sub>2</sub>) w układach zmienia charakter przemian i w widmach VIS można zaobserwować powstawanie formy zielonej z charakterystycznym pasmem przy  $\lambda = 674$  nm dla NdPc<sub>2</sub>

(rys. 6) i  $\lambda = 661$  nm dla  $\text{YbPc}_2$  oraz zmianą barwy roztworu z niebieskiej na zieloną.

Przedstawione zmiany zachodzą szybko nawet bez użycia promieniowania. Naświetlenie układów dodatkowo przyspiesza proces, np.: dla układu pokazanego na rysunku 8 stała szybkości tworzenia formy zielonej wynosi  $0,12 \text{ min}^{-1}$ , natomiast w warunkach bez naświetlania  $k = 0,04 \text{ min}^{-1}$ , podobnie dla  $\text{YbPc}_2$  o  $c = 9,2 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$  i stężeniu  $\text{SnCl}_4$   $1,65 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$  szybkość reakcji w warunkach naświetlania zwiększa się czterokrotnie (stała szybkości tworzenia formy zielonej w ciemni,  $k = 0,08 \text{ min}^{-1}$  ulega zwiększeniu do  $k = 0,3 \text{ min}^{-1}$  w warunkach naświetlania).

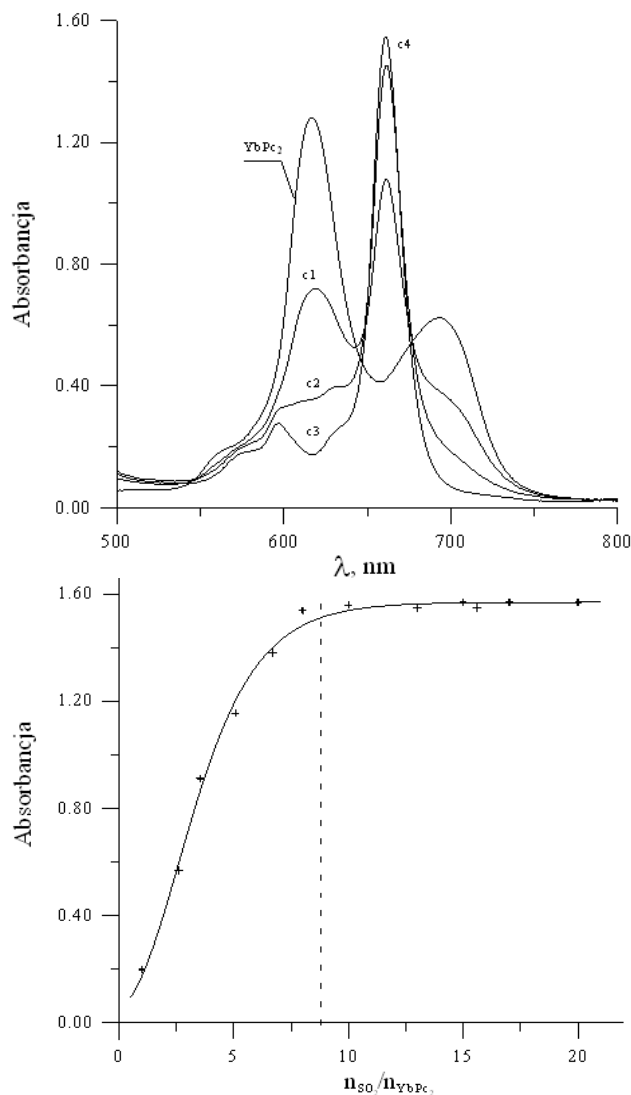
Po osiągnięciu maksimum absorpcji formy zielonej molekula diftalocyjaniny wraca do swojej formy wyjściowej lub ulega całkowitej degradacji, co zależy od początkowego stężenia  $\text{SnCl}_4$ . Mechanizm oddziaływania  $\text{SnCl}_4$  na molekule ftalocyjanin nie jest w pełni jasny. Obserwowane zmiany spektralne są takie same jak w obecności kwasów protonowych, można zatem przypuszczać, że pod wpływem  $\text{SnCl}_4$  następuje rozkład molekul DMF, którego produktem jest kwas mrówkowy. Z kolei jego obecność w układzie powoduje protonowanie makropierścieni. Możliwe i bardziej prawdopodobne jest powstanie między niebieską formą ( $[\text{LnPc}_2]^-$ ) i  $\text{SnCl}_4$  kompleksu z przeniesieniem ładunku. Jego następstwem może być wytworzenie zielonej formy  $\text{LnPc}_2$ . Podobnego typu połączenia zauważono dla reakcji monoftalocyjanin z  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{GaCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  i  $\text{SnCl}_4$  w nitrobenzenie [66-68].

#### Ditlenek siarki $\text{SO}_2$

Reakcja diftalocyjanin z ditlenkiem siarki  $\text{SO}_2$ , bez udziału promieniowania UV, jest bardzo wolna i znaczny jej postęp można zaobserwować dopiero po kilkudziesięciu dniach. Badania kinetyczne wykazały, że proces ten ma charakter złożony i składa się z trzech etapów. Zmiany, jakie zachodzą w widmach UV-VIS poszczególnych układów w czasie ich naświetlania przy udziale  $\text{SO}_2$ , najlepiej ilustruje przykład  $\text{YbPc}_2$ , co przedstawiono na rysunku 9. Pozostałe badane związki (z Nb, Eu i Gd) zachowywały się podobnie. Difalocyjanina iterbu wyróżniała się najmniejszym stopniem degradacji (bez naświetlania) wynoszącym jednak 40%, podczas gdy dla ftalocyjaniny europu wynosił on 90%.

I etap fotosensybilizowanej reakcji w obecności ditlenku siarki  $\text{SO}_2$  miał podobny przebieg dla wszystkich sandwichowych ftalocyjanin lantanowców. Początkowo układ ma barwę niebieską (forma niebieska,  $\text{YbPc}_2$ ). Pod wpływem  $\text{SO}_2$  difalocyjanina przechodzi w formę zieloną,  $\text{YbPc}_2$  (I etap, rys. 9a), która jest kompleksem z przeniesieniem ładunku CT (tj. elektronodonorowoakceptorowym) powstałym z połączenia diftalocyjaniny iterbu z ditlenkiem siarki. Wyznaczono skład stechiometryczny tego kompleksu (formy zielonej). W tym celu badano zależność intensywności absorpcji pasma Q tej formy od jej stężenia, które obliczano jako różnicę pomiędzy wyjściowym stężeniem formy niebieskiej ( $c_0$ ) a jej stężeniem w danym punkcie reakcji. Wyniki przedstawiono na rysunku 10.

Skład stechiometryczny tego połączenia, jak wynika z zależności przedstawionej na rysunku 10b, odpowiada stosunkowi molowemu  $\text{YbPc}_2:\text{SO}_2 = 1:8$ . A zatem mamy tu podobną sytuację jak w opisanym wcześniej przypadku działania kwasów protonowych na formy niebieskiej  $\text{LnPc}_2$ . Ditlenek siarki  $\text{SO}_2$  jest kwasem aprotonowym (akceptorem elektronowym), a zatem jego molekule przyłączają się do mostkowych atomów azotu  $\text{N}_{\text{meso}}$  (centrów elektronodonorowych, czyli zasadowych) obydwu makropierścieni (tych atomów jest 8), co powoduje pewną zmianę w rozkładzie gęstości elektronowej w makropierścieniu, mianowicie jej przemieszczenie w pobliże atomów,  $\text{N}_{\text{meso}}$ . Dlatego też zmienia się widmo badanego układu oraz następuje utlenienie ftalocyjaniny do rodnikowej formy zielonej. Podobne zmiany w rozkładzie elektronów wewnątrz makropierścienia opisane są w literaturze [69, 70], gdzie również wskazuje się je jako przyczynę utlenienia formy niebieskiej do zielonej.

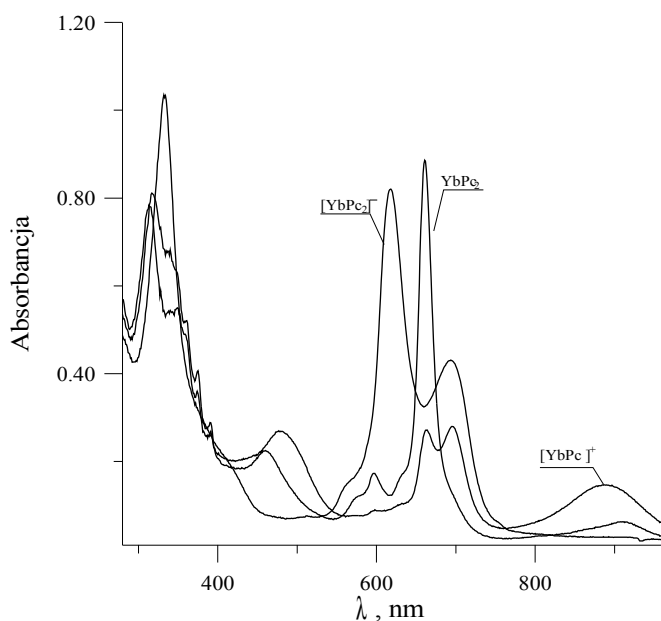


**Rys. 10.** a) Tworzenie formy zielonej w układach  $\text{YbPc}_2 + \text{SO}_2$  o różnej zawartości  $\text{SO}_2$ , gdzie stężenie  $\text{YbPc}_2$ ,  $c = 1,05 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ ; stężenie  $\text{SO}_2$ :  $c_1 = 3,72 \times 10^{-5}$ ,  $c_2 = 7,02 \times 10^{-5}$ ,  $c_3 = 8,5 \times 10^{-5}$  oraz  $c_4 = 1,64 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ , b) Zależność absorbancji dla pasma Q formy zielonej  $\text{YbPc}_2$  w DMF ( $\lambda = 661 \text{ nm}$ ) od stosunku  $n_{\text{SO}_2} / n_{\text{YbPc}_2}$

Po pewnym czasie następuje kolejna faza reakcji (II etap, rys. 10b), w której forma zielona o długości fali maksimum pasma Q  $\lambda_{\text{max}} = 661 \text{ nm}$  (czyli o takiej samej wartości jak ma forma zielona otrzymana przy użyciu kwasów protonowych, *vide super*) przechodzi w formę pomarańczową  $\text{YbPc}_2$  (rys. 9b)<sup>1</sup>; przejście to związane jest ze znacznym zmniejszeniem intensywności pasm Q. W literaturze przypisuje się je dalszemu utlenieniu makropierścienia w  $\text{LnPc}_2$  (przeniesienie kolejnego elektronu do akceptora) [22]. Kolejnym etapem procesu jest stopniowe odtwarzanie obojętnej formy zielonej  $\text{YbPc}_2$ . Z chwilą osiągnięcia maksimum intensywności formy zielonej następuje powrót do pierwotnego stanu układu, czyli formy niebieskiej  $[\text{YbPc}_2]^-$  (rys. 9c). W procesie fotosensybilizowanej reakcji  $\text{YbPc}_2$  z  $\text{SO}_2$  zasadniczą rolę odgrywają trzy jego formy różniące się stopniem utlenienia - zredukowana  $[\text{YbPc}_2]^-$  (niebieska), obojętne  $\text{YbPc}_2$  (zielona) oraz utlenione  $\text{YbPc}_2^+$  (pomarańczowa). Ich widma są zgodne z danymi opisanymi w wspomnianej pracy Changa i Marchona w 1981 r. [57].

#### Tlenki azotu $\text{NO}_x$

Przemiany diftalocyjanin pod wpływem tlenków azotu  $\text{NO}_x$  w roztworze DMF zachodzą wg podobnego mechanizmu jak z  $\text{SO}_2$ . W widmie absorpcyjnym można było zaobserwować pojawienie się formy obojętnej i utlenionej (rys. 11).



**Rys. 11.** Zmiany w widmie UV-VIS  $\text{YbPc}_2$  ( $c = 8,2 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ ) w DMF zawierającym  $\text{NO}_x$  ( $c = 2,4 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ )

<sup>1</sup> tego przejścia nie udało się zaobserwować dla pozostałych badanych  $\text{LnPc}_2$ , tj. dla  $\text{Ln} = \text{Nb}, \text{Eu}$  oraz  $\text{Gd}$

Przebieg fotosensybilizowanej przemiany wszystkich diftalocyjanin z  $\text{NO}_x$ , dla danego stężenia diftalocyjaniny, uwarunkowany jest ilością  $\text{NO}_x$  w układzie na początku procesu. W roztworach o stężeniu  $\text{LnPc}_2$  rzędu  $10^{-6} \text{ mol/dm}^3$  i stężeniu  $\text{NO}_x$  ok.  $10^{-6}$  (lub większym) przemiana zachodzi poprzez dwie formy: zieloną i pomarańczową. Zmniejszenie stężenia  $\text{NO}_x$  w badanym układzie do ok.  $10^{-7} \text{ mol/dm}^3$  (i mniej) powoduje, że tworzy się jedynie forma zielona, natomiast nie obserwuje się przejścia do formy pomarańczowej.

Położenie pasm absorpcyjnych dla poszczególnych form  $\text{LnPc}_2$  tworzących się w czasie procesu fotolizy w obecności substancji elektronoakceptorowych zestawiono w tabeli 6.

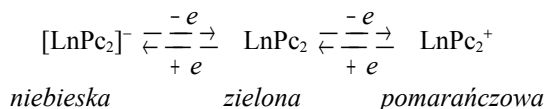
Tabela 6. Położenie pasma Q ( $\lambda_{\text{max}}$ , nm) dla form przejściowych  $\text{LnPc}_2$  podczas fotolizy UV w obecności  $\text{NO}_x$  w roztworze DMF

Forma niebieska	$\text{NdPc}_2$	$\text{EuPc}_2$	$\text{GdPc}_2$	$\text{YbPc}_2$
		633	626	624
Forma zielona	674	672	671	661
Forma pomarańczowa	721*	711*	711*	696

\*) - tylko dla  $\text{NO}_x$ , dla  $\text{YbPc}_2$  również dla  $\text{SO}_2$

#### Podsumowanie

Przemiany fталocyjanin lantanowców z substancjami elektronoakceptorowymi są procesami redoksowymi, polegającymi na cyklicznej, samorzutnej przemianie  $\text{LnPc}_2$  z wyjściowej formy anionowej (niebieskiej) do formy elektrycznie obojętnej (zielonej), która przechodzi do formy kationowej (pomarańczowej):



#### Literatura

- [1] Braun A. i Tcherniac J.: Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1907, 40, 2709-2714.
- [2] De Diesbach H. i von der Weide E.: Helv. Chim. Acta, 1927, 10, 886-889.
- [3] Linstead R.: J. Chem. Soc., 1934, 1016-1017.
- [4] Robertson J.M.: J. Chem. Soc., 1935, 615-621.
- [5] Robertson J.M.: J. Chem. Soc., 1936, 1195-1209.
- [6] Byrne G., Linstead R. i Lowe A.: J. Chem. Soc., 1934, 1017-1022.
- [7] Dent C. i Linstead R.: J. Chem. Soc., 1934, 1022-1027.
- [8] Dent C. i Linstead R., Lowe A.: J. Chem. Soc., 1934, 1033-1039.
- [9] Barret P., Dent C. i Linstead R.: J. Chem. Soc., 1936, 1719-1736.
- [10] Barret P., Frye D. i Linstead R.: J. Chem. Soc., 1938, 1157-1163.
- [11] Stiepanov B.I.: Podstawy chemii i technologii barwników organicznych. WNT, Warszawa 1980.
- [12] Gregory P.: J. Porphyrins Phthalocyanines, 2000, 4, 432-437.
- [13] Simon J. i Andre J.J.: Molekularnyje poluprowodniki. Izd. Mir, Moskwa 1988.
- [14] Kobayashi N.: Coord. Chem. Rev., 2002, 227, 129-152.
- [15] Kroenke W.J. i Kenney M.E.: Inorg. Chem., 1964, 3, 251-254.
- [16] Bennett W.E., Broberg D.E. i Baenziger N.C.: Inorg. Chem., 1973, 12, 930-937.
- [17] Janczak J. i Kubiak R.: J. Alloys Comp., 1994, 204, 5-11.
- [18] Basu S.: Ind. J. Phys., 1954, 28, 511-521.
- [19] Schaffer A.M. i Gouterman M.: Theor. Chim. Acta, 1972, 25, 62-82.
- [20] Schaffer A.M., Gouterman M. i Davidson E.R.: Theor. Chim. Acta, 1973, 30, 9-30.
- [21] Lever A.B.P.: Adv. Inorg. Radiochem., 1965, 7, 27-114.

- [22] Phthalocyanines Properties and Applications (Edited by C.C. Leznoff and A.B.P. Lever), Vol. 1. 1989; Vol. 2 i 3, 1993, VCH Publishers, New York
- [25] Korovina V.M. i Bashiev N.G.: Opt. i Spektr., 1969, **26**, 100-102.
- [26] Korovina V.M. i Bashiev N.G.: Opt. i Spektr., 1969, **26**, 318-319.
- [27] Schaffer A. M. i Gouterman M.: Theor. Chim. Acta, 1972, **25**, 62-82.
- [28] Schaffer A. M., Gouterman M i Davidson E.R.: Theor. Chim. Acta, 1973, **30**, 9-30.
- [29] Berezin B.D.: Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines. J. Wiley and Sons, New York 1981.
- [30] Vincett P.S., Voight E.M. i Rieckhoff K.E.: J. Chem. Phys., 1971, **55**, 4131-4140.
- [31] Ferraudi G.J. [w:] Phthalocyanines Properties and Applications (Edited by C.C. Leznoff and A.B.P. Lever), Ch. 4, Vol. 1. VCH Publishers, New York 1989.
- [32] Tokumaru K.: J. Porphyrins Phthalocyanines, 2001, **5**, 77-86.
- [33] Nackiewicz J.: Praca doktorska. Wydz. Mat. Fiz. Chem., Uniwersytet Opolski, Opole 2005.
- [34] Suppan P.: Chemia i światło. WN PWN Warszawa 1998.
- [35] Kawski A.: Fotoluminescencja roztworów. WN PWN, Warszawa 1992.
- [36] Ogunsipe A., Maree D. i Nyokong T.: J. Mol. Struc., 2003, **650**, 131-140.
- [37] Van Mingroot H., De Backer S., van Stam J., Van der Auweraer M. i Schryver F.C.: Chem. Phys. Lett., 1996, **253**, 397-40.
- [38] Rither B.D., Kenny M.E., Ford W.E. i Rodgers A.J.: J. Am. Chem. Soc., 1990, **112**, 8064-8070.
- [39] Sun X., Ma Ch. i Jiang J.: Synth. Met., 2003, **139**, 497-500.
- [40] Kaneko Y., Nishimura Y., Takane N., Arai T., Sakuragi H., Kobayashi N., Matsunaga D., Pac Ch. i Tokumaru K.: J. Photochem. Photobiol. A: Ch., 1997, **106**, 177-183.
- [41] Ferraudi G. i Muralidharan S.: Inorg. Chem., 1983, **22**, 1369-1374.
- [42] Eastwood D. i Gouterman M.: J. Mol. Spectry, 1970, **35**, 359-375.
- [43] Nensala N., Nzimande A. i Nyokong T.: J. Photochem. Photobiol. A, Chem., 1996, **98**, 129-135.
- [44] Van Vlierberge B. i Ferraudi G.: Inorg. Chem., 1987, **26**, 337-340.
- [45] Ferraudi G. i Granifo J.: J. Phys. Chem., 1985, **89**, 1206-1210.
- [46] Bartosz G.: Druga twarz tlenu. WN PWN, Warszawa 1995.
- [47] Kerp H.R. i van Faassen E.E.: Proc. 11th Workshop on Quantum Solar Energy Conversion (QUANTSOL '98), 1999, Wildhaus, Switzerland.
- [48] Ough E., Gasyna Z. i Stillman M.J.: Inorg. Chem., 1991, **30**, 2301-2310.
- [49] Nyokong T., Gasyna Z. i Stillman M.J.: Inorg. Chem., 1987, **26**, 548-553.
- [50] Kasuga K., Nishie K., Handa M. i Sugimori T.: Inorg. Chim. Acta, 2000, **307**, 164-166.
- [51] Zakrzewski J. i Giannotti Ch.: Inorg. Chim. Acta, 1995, **232**, 63-68.
- [52] Moskalev P.N. i Kirin I.S.: Opt. i Spektr., 1970, **29**, 414-415.
- [53] Suglobov D.N., Sidorenko G.V. i Legin E.K.: Letucyje organiceskije i kompleksnyje soedinenija f-elementov. Energoatomizdat, Moskva 1987.
- [54] Moskalev P.N. i Kirin I.S.: Zh. Fiz. Chim., 1972, **46**, 1778-1781.
- [55] M'Sadak M., Roncali J. i Garnier F.: J. Electroanal. Chem., 1985, **189**, 99-111.
- [56] Harnooode Ch., Takamura K., Kubota H., Sho K., Fujisawa K., Kitamura F., Ohsaka T. i Tokuda K.: Electrochemistry, 1999, **24**, 832-838.
- [57] Chang A.T. i Marchon J.C.: Inorg. Chim. Acta, 1981, **53**, L241-L243.
- [58] De Cian A., Moussavi M., Fischer J. i Weiss R.: Inorg. Chem., 1985, **24**, 3162-3167.
- [59] Moussavi M., De Cian A., Fischer J. i Weiss R.: Inorg. Chem., 1988, **27**, 1287-1291.
- [60] L'Her M., Cozien Y. i Courtot-Coupez J.: J. Electroanal. Chem., 1983, **157**, 183-187.
- [61] Markovitsi D., Tran-Thi T.H., Even R. i Simon J.: Chem. Phys. Letters, 1987, **137**, 107-112.
- [62] Kasuga K., Ando M. i Morimoto H.: Inorg. Chim. Acta, 1986, **112**, 99-101.
- [63] Słota R., Waclawek W. i Dyrda G.: Chem. Dydak. Ekol. Metrol., 1998, **3**, 51-58.
- [64] Orlik M.: Reakcje oscylacyjne - porządek i chaos. WNT, Warszawa 1996.
- [23] Słota R., Dyrda G. i Waclawek W.: Chem. Anal. (Warsaw), 2001, **46**, 889-895.
- [24] Corker G.A., Grant B. i Clecak N.J.: J. Electrochem. Soc., 1979, **126**, 1339-1343.
- [65] Kłós A. i in.: Informacja prywatna, 2006.
- [66] Białkowska E. i Graczyk A.: Org. Mag. Reson., 1978, **11**, 167-171.
- [67] Graczyk A. i Białkowska E.: Terahedron, 1978, **34**, 3505-3509.
- [68] Graczyk A. i Dobkowski J., J. Magn. Reson., 1979, **34**, 467-474.
- [69] Nensala N., Nzimande A. i Nyokong T.: J. Photochem. Photobiol. A, Chem., 1996, **98**, 129-135.
- [70] Nensala N. i Nyokong T.: Polyhedron, 1997, **16**, 2971-2976.