

УДК 543.51:546.(831+832):667.287.5

В.Я.Черний, Я.М.Довбий, И.Н.Третьякова, О.В.Севериновская, С.В.Волков**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФТАЛОЦИАНИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ С ДЕГИДРАЦЕТОВОЙ КИСЛОТОЙ ***

Синтезированы новые фталоцианиновые комплексы циркония и гафния с дегидрацетовой кислотой в качестве внеплоскостного лиганда, предложены три способа их синтеза. Методами масс-спектрометрии, ПМР-спектроскопии, ЭСП определены состав, строение и спектральные свойства полученных соединений. Установлено, что к центральному атому фталоцианиновых комплексов координируются два лиганда дегидрацетовой кислоты в *цис*-положение.

ВВЕДЕНИЕ. Интерес к синтезу и исследованию фталоцианиновых комплексов металлов (PcM) обусловлен их использованием в создании функциональных материалов для микроэлектроники, сенсоров, фотоники [1]. Физические и химические свойства фталоцианиновых систем зависят от наличия периферических заместителей в макроцикле и их природы, электронного строения центрального атома металла. PcM, содержащие центральный атом металла с высоким координационным числом, имеют дополнительную возможность координации лигандов вне плоскости макроцикла, которая позволяет модифицировать их функциональные характеристики и влиять на спектральные свойства.

Методы модификации фталоцианиновых комплексов путем реакций лигандного обмена при центральном атоме металла макроцикла, описанные в работах [2–5], позволили получить фталоцианиновые комплексы циркония и гафния с различными дикарбонильными лигандами, включая такие пространственно затрудненные, как метоксидипивалоилметан [2, 3], изопропилацетат [4], производные пиразолона [5]. Координация дикарбонильных внеплоскостных лигандов к центральному атому оказывает влияние на электронное сопряжение макромолекулы, ее дипольный момент, пространственное строение и межмолекулярное взаимодействие, а также спектральные свойства.

Доступность методов синтеза фталоцианиновых комплексов циркония и гафния с ацетил-

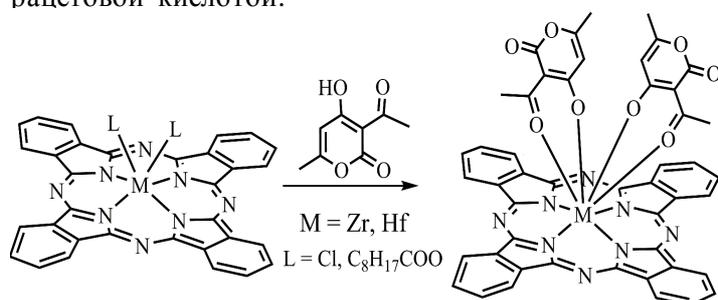
ацетонатными и кетоэфирными лигандами [2–4] позволила предположить возможность получения комплексов с другими представителями дикарбонильных соединений. Данная работа посвящена синтезу и исследованию спектральных свойств фталоцианинов циркония и гафния с дегидрацетовой кислотой.

Дегидрацетовая кислота (Hdha) (3-ацетил-4-гидрокси-6-метил-2*H*-пиран-2-он) является производным пирона, она существует в виде двух таутомерных форм с внутримолекулярной водородной связью [6], что характерно для дикарбонильных соединений.

В литературе описаны комплексы дегидрацетовой кислоты с ионами алюминия, цинка, меди (II), бериллия, марганца (II) и другими металлами. Дегидрацетовая кислота применяется как комплексообразователь в аналитической химии при гравиметрическом определении меди, алюминия и бериллия [7]. Ее аннелированный аналог — 3-ацетил-4-гидроксикумарин предложен для определения ионов титана (IV), церия (IV), тория (IV), урана (VI) и железа (II) [8–12]. Данные РСА, полученные для комплексов дегидрацетовой кислоты с марганцем (II) ($Mn(dha)_2(CH_3OH)_2$) [13], цинком и кадмием, подтверждают образование хелатных комплексов, в которых атом металла координирован через 3-ацетильные и 4-оксигруппы дегидрацетовой кислоты [14]. Электронное строение и характеристики колебательных спектров комплексов переходных металлов с дегидрацетовой кислотой приведены в работе [15].

* Работа выполнена при финансовой поддержке НТЦУ—НАНУ, проект 5972.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Комплексы фталоцианинов циркония и гафния с дегидрацетовой кислотой получены тремя способами, которые отличаются использованием дихлоридо- ($PcMCl_2$, где $M = Zr, Hf$) или диалканоато фталоцианинов циркония и гафния ($PcM(C_nH_{2n+1}COO)_2$) в качестве исходных соединений, а также проведением синтеза в органических растворителях или в водной среде. Ниже представлена схема синтеза фталоцианиновых комплексов циркония и гафния с дегидрацетовой кислотой:



Первый способ синтеза аналогичен описанным ранее методикам получения фталоцианиновых комплексов циркония и гафния с различными дикарбонильными лигандами исходя из $PcMCl_2$ [2–4] в среде органического растворителя. Поскольку $PcMCl_2$ практически не растворимы в основных органических растворителях, синтез комплексов происходит в гетерофазной среде. Возможность образования комплексов в гетерофазных условиях натолкнула нас на идею проведения синтеза в водной среде. В литературе такой способ синтеза не описан, нами в данной работе впервые показана возможность получения фталоцианиновых комплексов $PcZr(dha)_2$ и $PcHf(dha)_2$ в водной среде (табл. 1). Преимуществом метода является отказ от высококипящих органических растворителей. Однако выходы реакций при этом ниже (табл. 1), а процедура выделения конечного продукта сложнее, чем по первому методу.

В отличие от $PcMCl_2$ фталоцианиновые комплексы циркония и гафния с карбоксилатными внеплоскостными лигандами $PcM(C_nH_{2n+1}COO)_2$, где $n = 7–12$, хорошо растворяются в толуоле, ксилоле, ДМСО и других органических растворителях. Таким образом, третий способ синтеза $PcM(dha)_2$ заключается в использовании $PcM(C_8H_{17}COO)_2$ в качестве исходных соедине-

ний, что позволило проводить синтез в гомогенных условиях. Это привело к сокращению времени проведения реакций, а также повышению выходов конечных продуктов (табл. 1).

Полученные комплексы представляют собой кристаллические вещества насыщенного синего цвета, которые растворимы в большинстве органических растворителей (бензол, толуол, хлороформ и др.). Они охарактеризованы данными масс-спектрометрии, ПМР, электронной спектроскопии и элементного анализа.

В масс-спектрах исследованных соединений наблюдаются интенсивные хорошо разрешенные пики, соответствующие массам молекулярных ионов $[PcM(dha)_2]^+$ (с m/z 936 и 1026 для комплексов Zr и Hf соответственно), и пики, отвечающие массам фрагментов с одним отщепленным лигандом $[PcM(dha)]^+$ (с m/z 769 и 859 для комплексов Zr и Hf соответственно) (рис. 1, табл. 2). В области более низких масс обна-

Т а б л и ц а 1
Условия синтеза и выход $PcZr(dha)_2$ и $PcHf(dha)_2$

Pc-комплекс		Растворитель (среда)	τ , ч	Выход, %
синтезированный	исходный			
$PcZr(dha)_2$	$PcZrCl_2$	Толуол	3	50
$PcHf(dha)_2$	$PcHfCl_2$	Толуол	3	55
$PcZr(dha)_2$	$PcZrCl_2$	Вода	3	40
$PcHf(dha)_2$	$PcHfCl_2$	Вода	3	42
$PcZr(dha)_2$	$PcZr(C_8H_{17}COO)_2$	Толуол	1	75
$PcHf(dha)_2$	$PcHf(C_8H_{17}COO)_2$	Толуол	1	85

Т а б л и ц а 2
Экспериментальные и рассчитанные массы фрагментов комплексов $PcM(dha)_2$

Фрагмент	m/z (эксперимент)	Масса, Da (расчет)
$[PcZr(dha)_2]^+$	936.05	936.12
$[PcZr(dha)]^+$	768.9	769.09
$[PcZr=O]^+$	619.1	618.05
$[PcHf(dha)_2]^+$	1026.2	1026.17
$[PcHf(dha)]^+$	859.1	859.13
$[PcHf=O]^+$	709.1	708.09

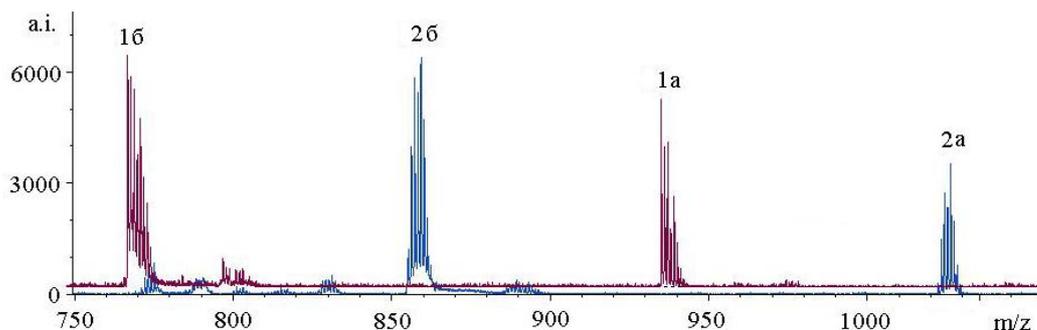


Рис. 1. Фрагменты масс-спектров $\text{PcZr}(\text{dha})_2$ (1) и $\text{PcHf}(\text{dha})_2$ (2).
1a и 2a — молекулярные ионы $[\text{PcM}(\text{dha})_2]^+$, 16 и 26 — фрагменты состава $[\text{PcM}(\text{dha})]^+$.

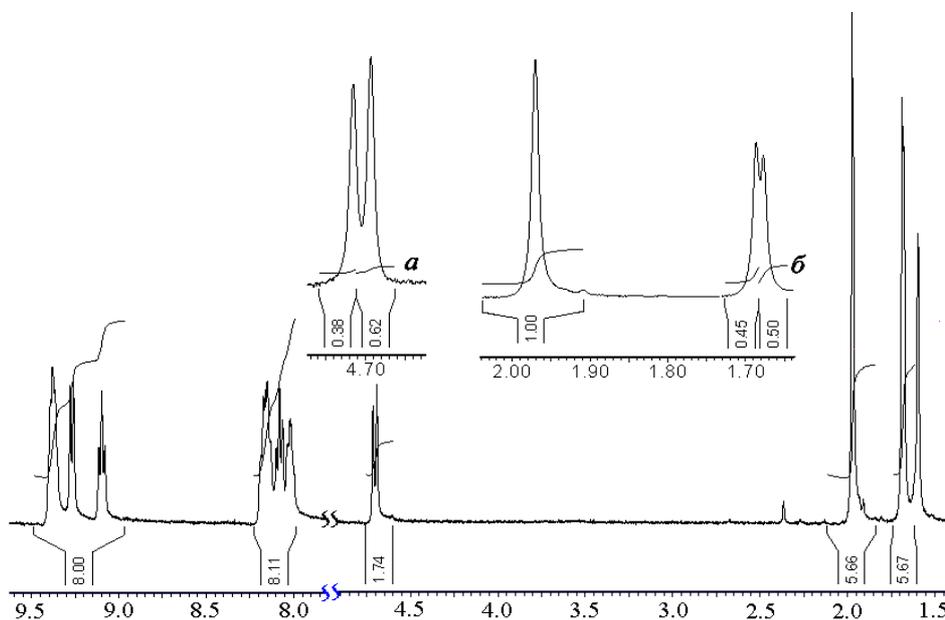


Рис. 2. ПМР-спектр $\text{PcZr}(\text{dha})_2$. На вставках представлены области пиранового (а) и метильных (б) протонов, которые в симметричных комплексах проявляются в виде синглетов.

ружены пики с массами, соответствующими фрагментам состава $[\text{PcM}=\text{O}]^+$ (m/z 619 и 709).

Положение сигналов в ПМР-спектрах $\text{PcZr}(\text{dha})_2$ (рис. 2) и $\text{PcHf}(\text{dha})_2$, их морфология в области фенильных протонов фталоцианинового макроцикла и $-\text{CH}=\text{}$ протонов внеплоскостных лигандов подобны приведенным спектрам бис(ацетилацетонато)фталоцианинов $\text{PcM}(\text{acac})_2$ [16] и бис(трифторацетилацетонато)фталоцианинов $\text{PcM}(\text{CF}_3\text{acac})_2$ [2] (табл. 3).

Как было описано в работе [2], морфология метинового протона во внеплоскостно координированных фталоцианиновых комплексах зависит от симметричности лиганда и возможности образования цис- и транс-изомеров. В слу-

чае симметричного ацетилацетонатного лиганда сигнал метинового протона является синглетом, а для асимметричного β -дикетонатного лиганда расщепляется. В ПМР-спектрах $\text{PcM}(\text{dha})_2$ наблюдается расщепление сигналов $-\text{CH}=\text{}$ протонов лигандов (соотношение интегральных интенсивностей 2:3), а также расщепление сигналов протонов метильных групп с примерно таким же соотношением интенсивностей (рис. 2, вставка). Из этого можно сделать вывод, что $\text{PcM}(\text{dha})_2$ существуют в виде двух изомеров (имеется в виду положение внеплоскостных лигандов друг относительно друга).

Электронные спектры поглощения $\text{PcM}(\text{dha})_2$ практически совпадают и являются типичными

Т а б л и ц а 3

Данные ПМР-спектроскопии комплексов $PcM(dha)_2$ — S, м.д.

Комплекс	Pc-лиганд		β -дикарбонильный лиганд		Литература
	$H^{\alpha}(M, 8H)$	$H^{\beta}(M, 8H)$	-CH=	-CH ₃	
$PcZr(acac)_2$	9.46	8.16	4.25 с	1.23 (12H, с)	[16]
$PcHf(acac)_2$	9.47	8.18	4.19 с	1.19 (12H, с)	[16]
$PcZr(CF_3acac)_2$	9.46	8.19	4.57 д	1.36 (6H, д)	[2]
$PcHf(CF_3acac)_2$	9.37	8.13	4.44 д	1.19 (6H, д)	[2]
$PcZr(dha)_2$	9.39–9.01	8.37–8.08	4.70 д	2.07 (6H, с) 1.68 (6H, д)	
$PcHf(dha)_2$	9.41–9.01	8.21–8.01	4.67 д	1.96 (6H, с) 1.66 (6H, д)	

для фталоцианиновых комплексов. Они характеризуются В-полосами в области 346 нм, Q-полосами в области 684 нм и ее сателлитами — 616 нм (рис. 3). Уширение Q-полосы свидетельствует о понижении симметрии молекулы в результате присоединения двух дегидрацетовых лигандов, а также дополнительно подтверждает наличие в системе цис- и транс-изомеров.

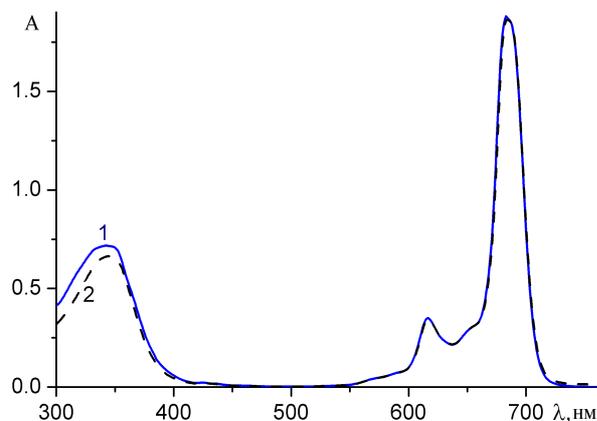


Рис. 3. Электронные спектры поглощения: 1 — $PcZr(dha)_2$; 2 — $PcHf(dha)_2$ ($C_{DMCO} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

Синтез ди(дегидрацето)фталоцианинатов циркония и гафния. Способ 1. 0.5 ммоль $PcMCl_2$ суспендировали в 10 мл толуола, добавляли 1.1 ммоль дегидрацетовой кислоты. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 3 ч, затем смесь фильтровали горячей для отделения непрореагировавших исходных веществ. Продукт оставляли для кристаллизации, выпав-

ший осадок фильтровали, промывали спиртом и водой, сушили на воздухе, затем в вакууме при 60 °С.

$PcZr(dha)_2$. Найдено, %: С 61.33, Н 3.62, N 11.80, Zr 9.47. Вычислено, %: С 61.46, Н 3.22, N 11.95, Zr 9.73. $PcHf(dha)_2$. Найдено, %: С 56.55, Н 2.90, N 10.24, Hf 17.35. Вычислено, %: С 56.23; Н 2.95; N 10.93, Hf 17.41.

Способ 2. 0.65 ммоль дегидрацетовой кислоты растворяли в 5 мл воды при кипячении, добавляли 0.3 ммоль $PcMCl_2$, кипятили 3 ч. Фильтровали, промывали горячей водой, а затем метанолом. Осадок сушили на воздухе. Затем переносили в колбу и экстрагировали хлористым метилом. Продукт осаждали из полученного раствора гексаном, фильтровали, промывали гексаном, сушили на воздухе, а затем в вакууме при 60 °С.

$PcZr(dha)_2$. Найдено, %: С 61.53, Н 3.43, N 11.65, Zr 9.56. $PcHf(dha)_2$. Найдено, %: С 56.67, Н 3.04, N 10.57, Hf 17.29.

Способ 3. 0.5 ммоль $PcM(C_8H_{17}COO)_2$ растворяли в 3 мл толуола, добавляли 1.1 ммоль дегидрацетовой кислоты, растворенной в 3 мл толуола. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 1 ч, затем охлаждали. Образовавшиеся кристаллы фильтровали, промывали спиртом и водой, сушили на воздухе, а затем в вакууме при 60 °С.

$PcZr(dha)_2$. Найдено, %: С 61.23, Н 3.48, N 11.73, Zr 9.62. $PcHf(dha)_2$. Найдено, %: С 56.37, Н 2.79, N 10.52, Hf 17.29.

Масс-спектры регистрировали с помощью прибора Autoflex II (Bruker Daltonics, Германия), оснащенного азотным лазером ($\lambda = 337$ нм) методом матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации. В качестве матрицы использовали раствор дегидрацетовой кислоты в толуоле с концентрацией 10 мг/мл. Растворы исследуемых веществ в толуоле (концентрация 0.01 мг/мл) смешивали с раствором матрицы в соотношении 1:1. Аликвоту 4 мкл полученных растворов наносили на поверхность стандартной стальной подложки и оставляли до полного высыхания. Затем подложку помещали в рабочую зону при-

бора и снимали масс-спектры в рефлектронном режиме регистрации положительных ионов. Результирующие масс-спектры были получены суммированием 100 одиночных и обработаны с помощью программного обеспечения mMass [17]. ПМР-спектры записывали на спектрометре Varian VXR (рабочая частота 300 МГц), внутренний стандарт — ТМС, растворитель — дейтеро-хлороформ. Электронные спектры поглощения (ЭСП) регистрировали на спектрометре Perkin Elmer UV/VIS Lambda 35 в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм в ДМСО и концентрацией комплексов $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано нові фталоціанінові комплекси цирконію та гафнію з дегідрасцевою кислотою як позаплощинним лігандом, запропоновано три способи їх синтезу. Методами мас-спектрометрії, ПМР-спектроскопії, ЕСП встановлено склад, будову та спектральні властивості отриманих сполук. Встановлено, що до центрального атома фталоціанінових комплексів координуються два ліганда дегідрасцевої кислоти в цис-положення.

SUMMARY. Novel phthalocyanine complexes of zirconium and hafnium with dehydroacetic acid as out-of-plane ligand were synthesized, three methods for their synthesis are offered. Composition, structure and spectral properties of the compounds obtained were established by mass spectrometry, ^1H NMR and UV-vis spectroscopy. It was established that the central atom of the phthalocyanine complexes coordinated two dehydroacetic acid ligands in the cis-position.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Третьякова И.Н., Черний В.Я., Томачинская Л.А., Волков С.В. // Укр. хим. журн. -2005. -**71**, № 11–12. -С. 85–92.
2. Tomachynski L.A., Chernii V.Ya., Volkov S.V. // J. Porphirins Phthalocyanines. -2002. -№ 6. -P. 114–121.
3. Tomachynski L.A., Tretyakova I.N., Chernii V.Ya. et al. // Inorg. Chim. Acta. -2008. -**361**. -P. 2569–2581.
4. Tomachynski L.A., Chernii V.Ya., Kolotilova Yu.Yu. et al. // Ibid. -2007. -**360**. -P. 1493–1501.
5. Третьякова И.Н., Черний В.Я., Томачинская Л.А., Волков С.В. // Теорет. и эксперимент. химия. -2006. -**42**, № 3. -С. 162–167.
6. Edwards J.D., Page J.E., Pianka M. // J. Chem. Soc. -1964. -**995**. -P. 5200–5206.
7. Manku G.S., Sapral P.D. // Talanta. -1971. -**18**, № 10. -P. 1079–1082.
8. Bhat A. N., Jain B. D. // Ibid. -1961. -**5**, № 34. -P. 271–275.
9. Bhat A.N., Jain B.D. // Ibid. -1960. -**4**, № 31. -P. 13–16.
10. Bhat A.N., Jain B.D. // J. Less-Common Metals. -1961. -**3**, № 3. -P. 259–261.
11. Bhat A.N., Jain B.D. // J. Inorg. Nucl. Chem. -1961. -**23**, № 1–2. -P. 136–139.
12. Bhat A.N., Jain B.D. // Proc. Indian Acad. Sci. -1961. -**53A**. -P. 147–150.
13. Hsieh W.-Y., Zaleski C.M., Pecoraro V.L. et al. // Inorg. Chim. Acta. -2006. -**359**. -P. 228–236.
14. Chalaca M.Z., Figueroa-Villar J.D., Ellena J.A. et al. // Ibid. -2002. -**328**. -P. 45–52.
15. Zouchoune F., Zendaoui S.-M., Bouchakri N. et al. // J. Molec. Struct. THEOCHEM. -2010. -**945**. -P. 78–84.
16. Томачинская Л.А., Черний В.Я., Волков С.В. // Укр. хим. журн. -2001. -**67**, № 5. -С. 3–5.
17. Strohm M., Kavan D., Novak P. et al. // Anal. Chem. -2010. -**82**. -P. 4648–4651.

Поступила 20.11.2014