

УДК 543.51:546.(831+832):667.287.5

В.Я.Черний, И.Н.Третьякова, Я.М.Довбий, С.В.Волков

СИНТЕЗ ФТАЛОЦИАНИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ *d*- И *f*-МЕТАЛЛОВ *

Рассмотрены методы синтеза макроциклических комплексов фталоцианинов и их аналогов с *d*- и *f*-металлами. Обсуждены особенности их строения, влияние природы центрального атома, периферических и внеплоскостных заместителей на физико-химические свойства. Показана возможность их модификации введением заместителей как на периферию макроцикла, так и к центральному атому металла. Приведены методы синтеза бис(8-оксихинолинато)фталоцианинов циркония и гафния.

Ключевые слова: фталоцианиновые комплексы, *d*-металлы, *f*-металлы, синтез, ПМР, ЭСП.

ВВЕДЕНИЕ. Макроциклические соединения играют важную роль в химии, биологии и медицине, а также в создании новых высокотехнологичных материалов. К ним относятся фталоцианины и их аналоги — нафталоцианины, тетраазпорфирины и другие, способные образовывать комплексы с большинством металлов Периодической системы Д.И.Менделеева. Макроциклический эффект, электронные эффекты координации, влияние функциональных заместителей на фотофизические, электрохимические и биологические свойства обуславливают научный интерес к этим соединениям, а их использование как фотосенсибилизаторов, электрокатализаторов, сенсоров, элементов нелинейной оптики и других материалов стимулирует поиск новых методов синтеза и исследование физико-химических свойств, открывающих перспективные пути их применения.

Исследования фталоцианиновых комплексов и их аналогов в ИОНХ НАН Украины начали проводить в середине 80-х годов прошлого века под руководством профессора Н.А.Костроминой. С 90-х годов работы по химии фталоцианиновых соединений выполняются в отделе академика НАН Украины С.В.Волкова. Так, в 1988 году Н.Б.Субботиным была защищена диссертация по теме “Синтез, структура и свойства фталоцианинов РЗЭ” [1]. В ней описаны разработанные им методы синтеза фталоцианинов путем спекания реагентов: синтез безметалльного фталоцианина (а), безметалльного фталоцианина с заместителями на периферии макроцикла [2], а также некоторых смешанолигандных моно-

фталоцианинов РЗЭ (б) (β-дикетонато-, ацетато-) [3–6] и дифталоцианинов РЗЭ (в) несимметричного строения [7]:

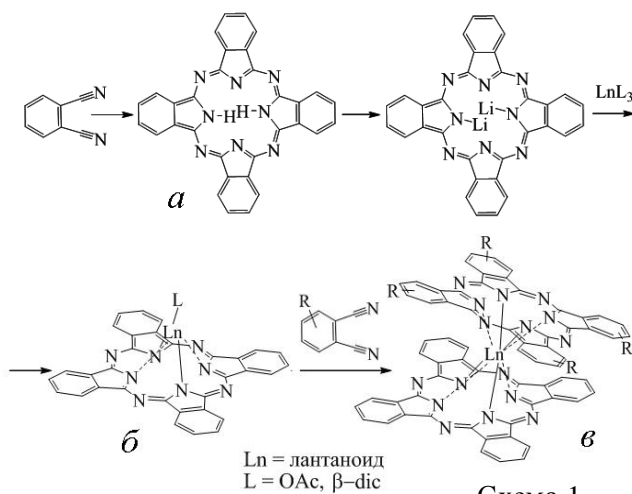


Схема 1.

Установлено, что в ряду монофталоцианинов РЗЭ его природа не влияет на положение полос в ЭСП [6]. Для дифталоцианинов РЗЭ исследовано влияние нарушения симметрии на ЭСП. Спектрально-электрохимические исследования монофталоцианинов РЗЭ позволили предложить их в качестве катодно-активных материалов для литиевых ХИТ и электрохромных материалов [5].

Продолжением этой темы были работы В.Н.Немыкина, направленные на синтез ряда смешанолигандных монофталоцианиновых комплексов [8]. Им получены моно- (практически для всех РЗЭ) [6] и динафтодобензопорфиразиновые

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке проектов УНТЦ-НАНУ № 5508 и 5972.

комплексы (Eu, Dy) [9, 10], впервые синтезированы смешанолигандные монотетраазапорфириновые комплексы (Lu, Eu) [11]. Для получения несимметричных соединений и их аналогов разработан метод направленного синтеза, состоящий в том, что при взаимодействии двух нитрилов, один из которых имеет объемные группы в орто-положениях к нитрильным, образуется нестатистическая смесь несимметричных соединений [12]. В случае использования тетрафенилфталодинитрила (схема 2) выходы фталоцианиновых комплексов уменьшаются в следующей последовательности: AAAA>AAAB>ABAB>AABB>ABBB, а комплекс BBBB (перфенилфталоцианин) не образуется вообще. Если в качестве исходного динитрила (А) взят фталодинитрил, то продукт AAAA представляет собой нерастворимый незамещенный фталоцианин, который легко удаляется из реакционной смеси. Остальные четыре продукта существенно отличаются по своим свойствам и разделяются с помощью хроматографии [13, 14].

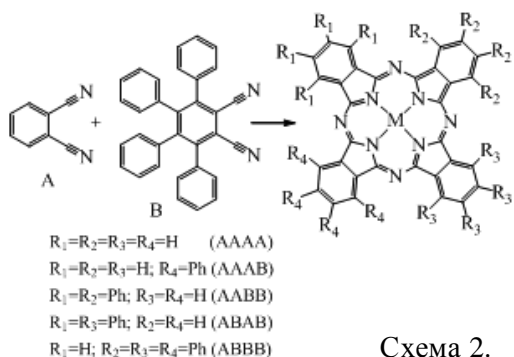


Схема 2.

Введение различных заместителей в макроциклические лиганды несимметричных бис-макроциклических комплексов РЗЭ и актиноидов позволяет варьировать их окислительно-восстановительные потенциалы, что открывает возможность их применения в электро- и хемиохромных сенсорных устройствах [10].

Были разработаны также простые методы синтеза фталоцианиновых комплексов с использованием метоксида натрия в тетрагидрофуране, органических восстановителей [15], дисперсного железа [16], алканатов металлов в качестве реакционной среды и доноров ионов металла [17]. Это позволило получать фталоцианиновые комплексы в более мяг-

ких, чем по классическим методам, условиях. Предложен темплатный синтез фталоцианиновых комплексов при комнатной температуре (обычно подобные реакции проводят при $t > 130$ °C), что дает возможность получать комплексы из низкоустойчивых динитрилов [18]. Исходя из тетрахлоридов металлов, разработан новый метод синтеза дихлоридных комплексов фталоцианинатов титана, циркония и гафния, который заключается во введении в реакционную смесь соединения, легко подвергающегося хлорированию, в результате чего не происходит хлорирование макроцикла [19, 20].

Работы по синтезу фталоцианиновых комплексов с периферическими заместителями нашли продолжение в синтезе гетероядерных платиносодержащих комплексов В.М.Мыцыком с сотрудниками [21—23]. Известно, что фталоцианиновые соединения применяются в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической противоопухолевой терапии. Идея работы заключалась в комбинации фотодинамической активности фталоцианиновых фотосенсибилизаторов с высокой способностью к селективному накоплению в злокачественных образованиях некоторых комплексов платины с высокой противоопухолевой активностью. Были разработаны методы синтеза новых, фотодинамически и каталитически активных фталоцианиновых комплексов алюминия, кобальта и цинка, содержащих на периферии макроцикла различные донорные группы и гетерополиядерные комплексы с цито-статическими платиносодержащими фрагментами.

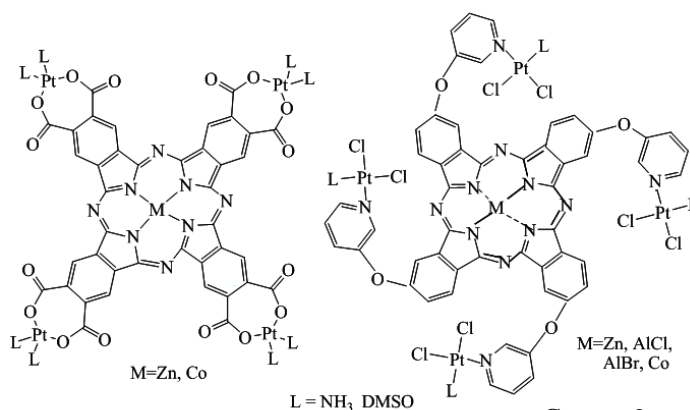


Схема 3.

При исследовании спектральных свойств ацетатных, бета-дикетонатных и бис-фталоцианинов РЗЭ обнаружено влияние внеплоскостного ли-

ганда на характер электронных спектров поглощения (ЭСП) комплексов. Более детально это влияние исследовано на примере аксиально-координированных комплексов фталоцианина железа [24]. Установлена селективность аксиальной координации фталоцианина железа (II) в реакциях с первичными, вторичными и третичными аминогруппами полифункциональных аминов. Показано, что бис-аксиально-координированные комплексы с алифатическими аминами менее устойчивы по сравнению с их гетероциклическими аналогами, а в ряду комплексов с алифатическими аминами обнаружено влияние электронных и стерических свойств лигандов не только на положение полос в ЭСП, но и на квадрольное расщепление в мессбауэровских спектрах и химический сдвиг протонов аминогруппы в ПМР. Полученные корреляции позволили прогнозировать направление изменения спектральных характеристик в бис-аксиально-координированных комплексах фталоцианина железа в зависимости от природы аксиального лиганда [25–27].

Перспективным подходом к синтезу новых фталоцианиновых комплексов оказалось использование способности центрального атома металла с высокими координационными числами связывать дополнительные лиганды вне плоскости макроцикла. Следует отметить, что такие соединения, например, ацетатные и дикетонатные комплексы фталоцианинов РЗЭ и их аналогов были известны и ранее [6, 8, 11], но их направленный синтез не проводился, внеплоскостной лиганд всегда вводился на стадии сборки макроцикла. Нами была предложена реакция обмена атомов хлора, оксо-, гидрокси- или других внеплоскостных лигандов во фталоцианиновых комплексах циркония и гафния в среде апротонных растворителей для получения новых соединений [28–30]. Особенностью этого метода является возможность введения свободных β-дикетонов, β-кетозфиров, алифатических карбоновых кислот, замещенных пирокатехинов и салициловых кислот в реакцию с фталоцианинами циркония и гафния, что позволяет легко синтезировать ряд новых координационных соединений в одну стадию. Эти комплексы можно получить не только в апротонных средах, но и в протонных, например, в воде [31, 32].

Таким образом, была установлена возмож-

ность синтеза внеплоскостно-координированных комплексов фталоцианинов циркония и гафния с достаточно широким кругом лигандов. Подобные комплексы с азотсодержащими хелатирующими лигандами на сегодняшний день описаны не были. Способность 8-оксихинолина образовывать со многими катионами металлов хелаты позволила использовать его в качестве внеплоскостных лигандов для синтеза новых фталоцианиновых комплексов. Ниже приведена схема синтеза бис(8-оксихинолинато)фталоцианинов циркония и гафния путем реакций обмена пеларгонатных лигандов в апротонной среде и хлоридных — в водной:

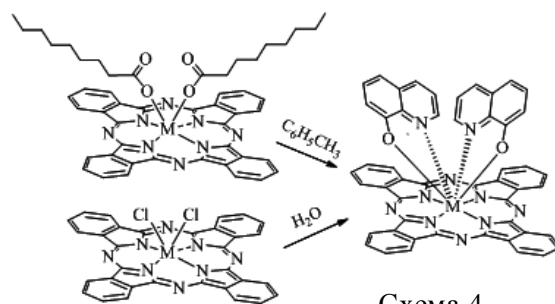
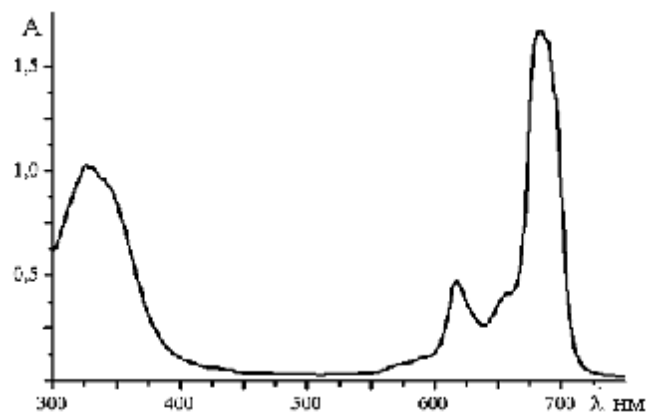


Схема 4.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Бис(8-оксихинолинато)фталоцианины циркония и гафния представляют собой мелкокристаллические вещества темно-синего цвета. Их состав и строение установлены элементарным анализом и ПМР-спектроскопией. По данным ПМР-спектроскопии два лиганда присоединяются в cis-положение к центральному атому металла фталоцианинового макроцикла. Следует отметить, что по сравнению с бис-β-дикетонатными комплексами фталоцианинов циркония и гафния, ПМР-спектры полученных комплексов имеют более сложную морфологию в области ароматических протонов. Это может быть связано с наличием взаимодействия между двумя ароматическими системами — фталоцианинового макрокольца и двух 8-оксихинолинатных внеплоскостных лигандов.

Электронные спектры поглощения синтезированных комплексов являются типичными для фталоцианиновых комплексов. Они характеризуются B-полосами в области 342 нм, Q-полосами в области 682 нм и ее сателлитами — 616 нм (рисунок). Уширение Q-полосы свидетельствует о понижении симметрии молекулы в результате присоединения двух 8-оксихинолинатных ли-

гандов в цис-положение относительно фталоцианинового макроцикла.



ЭСП бис(8-оксхинолинато)фталоцианина циркония в толуоле.

Синтез путем реакции обмена внеплоскостных карбоксилатных лигандов. 307 мг (0.3 ммоль) дипеларгонатофталоцианина циркония или 335 мг (0.3 ммоль) дипеларгонатофталоцианина гафния растворяли при нагревании в 4 мл толуола. В смесь добавляли 110 мг (0.76 ммоль) 8-оксхинолина, растворенного в 3 мл толуола, и кипятили с обратным холодильником на протяжении 2.5 ч. Реакционную смесь оставляли на ночь, затем доводили до кипения, добавляли 3 мл гептана, охлаждали и фильтровали. Дважды промывали гептаном на фильтре и перекристаллизовывали из 3 мл толуола. Фильтровали, 2 раза промывали гептаном и метанолом на фильтре, а затем сушили в вакууме при 50 °С. Выход бис(8-оксхинолинато)фталоцианина циркония 230 мг (77 %), бис(8-оксхинолинато)фталоцианина гафния — 245 мг (75 %).

Синтез в водной среде. В 223 мг (0.3 ммоль) дихлоридофталоцианина циркония или 251 мг (0.3 ммоль) дихлоридофталоцианина гафния и 145 мг 8-оксхинолина (1 ммоль) добавляли 10 мл воды и 0.2 мл пиридина. Смесь при постоянном перемешивании кипятили с обратным холодильником на протяжении 4 ч, а затем фильтровали горячей. Промывали 3 раза горячей водой (по 30 мл) и 2 раза метанолом. Твердый остаток экстрагировали хлористым метиленом (4 раза по 5 мл), упаривали до объема 5 мл и разбавляли гептаном в 2 раза. Выделившиеся кристаллы фильтровали и дважды промывали

гептаном на фильтре, а затем сушили в вакууме при 50 °С. Выход бис(8-оксхинолинато)фталоцианина циркония 190 мг (64 %), бис(8-оксхинолинато)фталоцианина гафния 175 мг (54 %).

Бис(8-оксхинолинато)фталоцианин циркония. Найдено, %: С 65.51, Н 3.11, N 14.81, Zr 10.75. $C_{50}H_{28}N_{10}O_2Zr$. Вычислено, %: С 67.32, Н 3.16, N 15.70, Zr 10.23. 1H ЯМР (400 МГц, ДМСО) δ 9.76–9.55 (м, $J = 19.9, 9.0$ Гц, 1H), 9.54–9.39 (м, $J = 20.4, 12.8$ Гц, 1H), 9.33–9.17 (м, $J = 20.4, 13.7$ Гц, 1H), 9.01–8.79 (м, $J = 22.5, 18.9, 13.1$ Гц, 1H), 8.59–8.29 (м, 6H), 8.21–7.94 (м, 2H), 7.90 (д, 3H), 7.42–7.09 (м, 3H), 7.12–6.98 (м, 3H), 6.77 (дд, 3H), 6.51 (д, 1H), 6.30 (с, 1H), 5.77 (д, 2H). ЭСП (толуол, λ , нм): 342, 619, 682.

Бис(8-оксхинолинато)фталоцианин гафния. Найдено, %: С 61.17, Н 2.73, N 14.02, Hf 18.46. $C_{50}H_{28}N_{10}O_2Hf$. Вычислено, %: С 61.32, Н 2.88, N 14.30, Hf 18.23. 1H ЯМР (400 МГц, ДМСО) δ 9.70 (д, $J = 7.1$ Гц, 1H), 9.42 (д, $J = 7.3$ Гц, 1H), 9.24 (д, $J = 7.7$ Гц, 1H), 8.83 (д, $J = 7.1$ Гц, 1H), 8.52–8.26 (м, 4H), 8.18 (д, 1H), 8.10–7.82 (м, 5H), 7.42–7.28 (м, 2H), 7.27–6.93 (м, 5H), 6.75 (дд, $J = 16.3, 8.3$ Гц, 3H), 6.47 (д, $J = 8.2$ Гц, 1H), 6.23 (с, 1H), 5.73 (д, $J = 7.7$ Гц, 2H). ЭСП (толуол, λ , нм): 345, 617, 683.

ПМР-спектры регистрировали на спектрометре Varian VXR (рабочая частота 300 МГц), внутренний стандарт — ТМС, растворитель — дейтерохлороформ. Электронные спектры поглощения записывали на спектрометре Perkin Elmer UV/VIS Lambda 35 в кварцевых кюветках с толщиной поглощающего слоя 10 мм в ДМСО, концентрация комплексов составляла $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

РЕЗЮМЕ. Розглянуто методи синтезу макроциклічних комплексів фталоціанінів та їх аналогів з *d*- і *f*-металами. Обговорено особливості їх будови; закономірності впливу природи центрального атома, периферичних і позаплощинних замісників на фізико-хімічні властивості. Показано можливість їх модифікації шляхом введення замісників на периферії макроциклу і до центрального атома металу. Наведено методи синтезу бис(8-оксхинолінато)фталоціанінів цирконію та гафнію.

Ключові слова: фталоціанінові комплекси, *d*-метали, *f*-метали, синтез, ПМР, ЕСП.

SUMMARY. Methods for the synthesis of macrocyclic complexes of phthalocyanines and their analogues

with *d*- and *f*-metals have been considered. The characteristic features of their structure; patterns of influence of the nature of the central atom, the peripheral and out-of-plane substituents on the physico-chemical properties were discussed. Possibility of their modification by introduction of substituents at the periphery of the macrocycle and to the central metal atom was shown. Methods for the synthesis of bis (8-hydroxyquinolato)phthalocyanines zirconium and hafnium are given.

Keywords: phthalocyanine complexes, *d*-metals, *f*-metals, synthesis, NMR, UV-vis spectroscopy.

ЛИТЕРАТУРА

1. Субботин Н.Б. // Дисс. ... канд хим. наук. - Киев, 1988.
2. А. с. №1325885. -Опубл. 22.03.1987.
3. А. с. №1262933. -Опубл. 8.06.1986.
4. А. с. №1241696. -Опубл. 01.03.1986.
5. Субботин Н.Б., Томилова Л.Г., Костромина Н.А., Лукьянец Е.А. // Журн. общ. химии. -1986. -**56**, № 2. -С. 397—400.
6. Немыкин В.Н., Цивадзе А.Ю., Субботин Н.Б. и др. // Координац. химия. -1996. -**22**, № 4. -С. 315—320.
7. Субботин Н.Б., Томилова Л.Г., Костромина Н.А., Лукьянец Е.А. // Журн. общ. химии. -1986. -**56**, № 1. -С. 232.
8. Немыкин В.Н., Волков С.В. // Координац. химия. -2000. -**26**, № 6. -С. 465—480.
9. Немыкин В.Н., Субботин Н.Б., Костромина Н.А. и др. // Журн. неорганической химии. -1995. -**40**, № 7. -С. 1183—1188.
10. Немыкин В.Н., Костромина Н.А., Волков С.В. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. -1995. -№ 10. -С. 1963—1965.
11. Немыкин В.Н., Костромина Н.А., Волков С.В. // Укр. хим. журн. -1997. -**63**, № 7. -С. 3—6.
12. Nemykin V., Lukyanets E. // ARKIVOC. -2010. -№ 1. -Р. 136—208.
13. Subbotin N.B., Nemykin V.N., Voloshin Y.Z. // Mendeleev Commun. -1993.-№ 3. -Р. 121—122.
14. Nemykin V.N., Subbotin N.B., Kostromina N.A., Volkov S.V. // Ibid.-1995. -№ 2. -Р. 71—72.
15. Декларац. пат. 41630 А, Україна, МПК 7 C07D487/22, C07F19/00. -Опубл. 17.09.2001; Бюл. № 8.
16. Пат. на корисну модель 49784, Україна, МПК (2009) C09B 47/04. -Опубл. 11.05.2010; Бюл. № 9.
17. Пат. на корисну модель 54080 Україна, МПК (2009) C09B 47/04. -Опубл. 25.10.2010; Бюл. № 20.
18. Декларац. пат. 55010, Україна, МПК А 7 C07D487/22. -Опубл. 17.03.2003; Бюл. № 3.
19. Пат. 38908 А, 7 C07D487/22, C07F19/00. -Опубл. 15.05.2001; Бюл. № 4.
20. Томачинская Л.А., Черний В.Я., Волков С.В. // Журн. неорганической химии. -2002. -**47**, № 2. -С. 254—257.
21. Немыкин В.Н., Мыцык В.М., Волков С.В. // Укр. хим. журн. -2000. -**66**, № 8. -С. 67—70.
22. Nemykin V.N., Mytsyk V.M., Volkov S.V., Kobayashi N. // J. Porph. Phthalocyan. -2000. -**4**, № 5. -Р. 551—554.
23. Пат. 38332 А, МПК 7 C07D487/22, C07F19/00. -Опубл. 15.05.2001; Бюл. № 4.
24. Костромина Н.А., Черний В.Я., Немыкин В.Н., Комаров И.В. // Журн. неорганической химии. -1995. -**40**, № 9. -С. 1491—1495.
25. Немыкин В.Н., Черний В.Я., Трачевский В.В., Волков С.В. // Укр. хим. журн. -1997. -**63**, № 11. -С. 3—6.
26. Немыкин В.Н., Черний В.Я., Польшин Э.В., Волков С.В. // Там же. -1997. -**63**, № 12. -С. 75—84.
27. Nemykin V. N., Polshina A. E., Chernii V.Y. et al. // Dalton Trans. -2000. -7. -Р. 1019—1025.
28. Томачинская Л.А., Черний В.Я., Волков С.В. // Укр. хим. журн. - 2001. -**67**, № 5. -С. 3—5.
29. Пат. 38909 А, 7 C07D487/23, C07F19/00. -Опубл. 15.05.2001; Бюл. № 4.
30. Tomachynski L.A., Chernii V.Ya., Volkov S.V. // J. Porph. Phthalocyan. -2002. -№ 6. -Р. 114—121.
31. Пат. на корисну модель № 79344, Україна, и 201209344 МПК (2006.01) C07D 487/22. -Опубл. 25.04.2013; Бюл. № 8.
32. Пат. на корисну модель №85648, Україна, и 201307075 C07D 487/22. -Опубл. 25.11.2013; Бюл. №22.

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

Поступила 18.06.2015