

УДК 667.287.53:546.663

СИНТЕЗ И ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ НЕСИММЕТРИЧНЫХ БИС-ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ТЕРБИЯ(III) – ПЕРСПЕКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ГИБРИДНЫХ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2023 г. А. В. Ягодин^а, И. Д. Кормщиков^б,

А. Г. Мартынов^{а, *}, Ю. Г. Горбунова^{а, с}, А. Ю. Цивадзе^{а, с}

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^сИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: martynov@phycr.ac.ru

Поступила в редакцию 28.04.2023 г.

После доработки 13.06.2023 г.

Принята к публикации 13.06.2023 г.

Темплатной кросс-конденсацией диэтоксифталонитрила (А) и фталонитрила (В), функционализированного фрагментом диэтиленгликоля, получен новый несимметричный бис-фталоцианинат тербия состава $Tb(A_7B)$ с одной терминальной алифатической ОН-группой. Дальнейшая функционализация комплекса включала последовательную замену данной группы на иодидный и тиоацетатный заместители. Синтезированные комплексы могут выступать компонентами гибридных материалов за счет иммобилизации молекул на поверхностях различной природы.

Ключевые слова: фталоцианин, двухпалубный комплекс, тербий, якорные группы, молекулярный магнетизм, гибридные материалы

DOI: 10.31857/S0044457X23600706, EDN: WRKOIB

ВВЕДЕНИЕ

Развитие технологий, связанных с хранением информации высокой плотности и квантовых вычислений, является актуальной задачей, решаемой на стыке химических и физических наук. С этой точки зрения мономолекулярный магнетизм как квантовое свойство, ассоциированное с одной из наименьших частиц материи, рассматривается как одно из наиболее перспективных явлений, на основе которых возможно создание устройств хранения и обработки информации на молекулярном уровне [1, 2].

Успехи в поиске молекулярных магнетиков были ознаменованы рядом достижений, среди которых основополагающим было открытие такого поведения у бис-фталоцианината тербия(III), благодаря чему “сэндвичевые” комплексы лантанидов с тетрапиррольными лигандами стали одним из наиболее активно исследуемых объектов [3, 4]. Важным преимуществом именно этого класса комплексов по сравнению с другими координационными и особенно металлоорганическими производными лантанидов является высокая химическая стабильность,

в том числе в условиях окружающей среды, а также возможность интеграции данных соединений в тонкопленочные и гибридные материалы [5–8].

Известно, что варьирование природы тетрапиррольных лигандов позволяет на стадии синтеза настраивать всевозможные физико-химические, в том числе и магнитные свойства получаемых комплексов, однако в последнее время особый интерес стало вызывать использование постсинтетической модификации комплексов с применением обратимых реакций протонирования [9], окисления и восстановления [10, 11], а также супрамолекулярной сборки [12, 13] и иммобилизации магнитных материалов на поверхности различных неорганических подложек – металлов и их оксидов [14–16], а также углеродных наноматериалов [17–19]. При этом для образования гибридных материалов применяют как физическую адсорбцию фталоцианинатов лантанидов на поверхностях неорганических подложек, так и ковалентную иммобилизацию за счет введения в молекулы комплексов подходящих якорных групп.

Последний способ сложнее в реализации с точки зрения необходимости получения функци-

анализированных производных, однако он позволяет добиться существенно большего разнообразия в архитектуре слоев, образованных фталоцианинами на поверхностях. Так, варьируя количество и расположение якорных групп, можно получать материалы, где плоскости тетрапиррольных макроциклов ориентированы параллельно или перпендикулярно поверхности [20], что сказывается на взаимодействиях между компонентами гибридов и их функциональными характеристиками.

В настоящей работе впервые синтезированы новые гетеролептические *бис*-фталоцианинаты тербия(III), содержащие по одной гидроксильной, иодидной или тиоэфирной якорной группе. Полученные комплексы потенциально способны к иммобилизации на поверхностях различной природы, выступая таким образом в качестве компонентов новых гибридных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные в работе 1-гексанол и 1,8-диазабисцикло[5.4.0]ундецен-7 перегоняли при пониженном давлении над металлическим магнием и гидридом кальция соответственно и хранили в атмосфере аргона. Хлороформ для колоночной хроматографии и дихлорметан для синтеза перегоняли над карбонатом калия. Остальные реагенты использовали без дополнительной очистки.

Для получения окиси алюминия с пониженной активностью к навеске сухой нейтральной окиси алюминия (Macherey Nagel) I степени активности по Брокману добавляли 10 мас. % дистиллированной воды. Полученную смесь интенсивно встряхивали до полного распределения воды по окиси, выдерживали в течение 1 сут и далее использовали для проведения колоночной хроматографии в смесях хлороформа с гексаном или метанолом.

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре V-700 (JASCO) в кварцевых прямоугольных кюветах с длиной оптического пути 1 см. Времяпролетные масс-спектры с матричной адсорбцией и лазерной десорбцией и ионизацией (MALDI TOF MS) регистрировали на масс-спектрометре Ultraflex (Bruker Daltonics) в режиме регистрации положительных ионов. В качестве матрицы использовали 2,5-дигидроксибензойную кислоту. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре Avance-III (Bruker), используя в качестве реперов сигналы остаточных протонов в дейтерированных растворителях. Элементный анализ на углерод, водород и азот осуществляли анализаторе EuroVector EA3000.

Синтез 1,2-диэтоксibenзола (2). Пирокатехин **1** (2.20 г, 20 ммоль) и карбонат калия (22.2 г, 0.16 моль) помещали в двугорлую колбу, снабженную обратным холодильником, и добавляли 25 мл диметилформамида. Смесь дегазировали трехкратным ва-

куумированием и заполнением реакционной емкости аргоном, добавляли через септу шприцом этилбромид (6 мл, 8.72 г, 80 ммоль), нагревали до 70°C и перемешивали в атмосфере аргона в течение 12 ч. После охлаждения реакционную массу выливали в воду, нейтрализовывали разбавленной соляной кислотой, экстрагировали этилацетатом (3×30 мл), промывали органическую фазу насыщенным водным раствором хлорида натрия и упаривали на роторном испарителе. Полученное красноватое масло хроматографировали на силикагеле градиентным элюированием смесью гексана с $0 \rightarrow 20$ об. % ацетона. Получили соединение **1** в виде желтоватого масла. Выход 3.07 г (92%).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 6.89 (4H, м, аром. H), 4.10 (4H, квартет, $^3J = 7.0$ Гц, OCH_2), 1.45 (6H, т, $^3J = 7.0$ Гц, CH_3).

Синтез 1,2-дибромо-4,5-диэтоксibenзола (3). Диэтоксibenзол **2** (3.07 г, 18 ммоль) растворяли в 30 мл диметилформамида, добавляли N-бромосукцинимид (NBS, 6.91 г, 39 ммоль) и перемешивали смесь в круглодонной колбе при комнатной температуре в течение 2 сут. Затем к реакционной массе добавляли 50 мл насыщенного водного раствора хлорида натрия, твердый сульфит натрия до обесцвечивания и экстрагировали раствор этилацетатом (3×30 мл). Органическую фазу промывали водой и упаривали на роторном испарителе. Полученное желтое масло хроматографировали на силикагеле градиентным элюированием смесью гексана с $0 \rightarrow 20$ об. % ацетона. Получили дибромид **3** в виде желтоватого вязкого масла. Выход 5.85 г (98%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 7.07 (2H, м, аром. H), 4.05 (4H, квартет, $^3J = 7.0$ Гц, OCH_2), 1.44 (6H, т, $^3J = 7.0$ Гц, CH_3).

Синтез 4,5-диэтоксифталонитрила А. Дибромид **3** (5.62 г, 17 ммоль), цианид цинка (3.04 г, 26 ммоль), *трис*(дибензальацетон)дипалладий(0) ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 159 мг, 0.17 ммоль), 1,1'-*бис*(дифенилфосфино)ферроцен (dppf, 130 мг, 0.23 ммоль) помещали в двугорлую колбу, снабженную обратным холодильником, и дегазировали трехкратным вакуумированием и заполнением реакционной емкости аргоном, добавляли шприцом через септу 12 мл диметилацетамида. Смесь перемешивали при температуре 120°C в атмосфере аргона и контролировали протекание реакции с помощью ТСХ на силифоле, используя смесь гексана с 25 об. % ацетона в качестве элюента. Через 2 ч нагревание прекращали, реакционную массу охлаждали до комнатной температуры и добавляли 50 мл насыщенного водного раствора аммиака. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, смывали с фильтра ацетоном. Фильтрат упаривали и полученное коричневатое твердое вещество хроматографировали на окиси алюминия хлороформом. После перекристаллизации из толуола получили фталонитрил

А в виде светло-бежевого мелкокристаллического порошка. Выход 2.96 г (79%).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 7.12 (2H, с, аром. H), 4.15 (4H, кватрет, $^3J = 7.0$ Гц, OCH_2), 1.50 (6H, т, $^3J = 7.0$ Гц, CH_3).

Синтез 2-(2-(2-метоксифенокси)этокси)этан-1-ола 5. Гваякол **4** (922 мг, 7.4 ммоль) и карбонат калия (7.70 г, 56 ммоль) помещали в двугорлую колбу, снабженную обратным холодильником, и добавляли 15 мл диметилформамида. Смесь дегазировали трехкратным вакуумированием и заполнением реакционной емкости аргоном, добавляли шприцом через септу 2-(2-хлорэтокси)этанол (1.53 мл, 1.81 г, 14 ммоль). Смесь нагревали до 70°C и перемешивали в атмосфере аргона в течение 12 ч. После охлаждения реакционную массу выливали в воду, нейтрализовывали разбавленной соляной кислотой, экстрагировали этилацетатом (3×30 мл), промывали органическую фазу насыщенным водным раствором хлорида натрия и упаривали на роторном испарителе. Полученное коричневое масло хроматографировали на силикагеле градиентным элюированием смесью гексана с 30 \rightarrow 40 об. % ацетона. Получили соединение **5** в виде желтоватого масла. Выход 1.36 г (87%).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 6.95–6.88 (4H, м, аром. H), 4.18 (2H, м, OCH_2), 3.89 (2H, м, OCH_2), 3.85 (3H, с, OCH_3), 3.74 (2H, м, OCH_2), 3.67 (2H, м, OCH_2).

Синтез 2-(2-(4,5-дибromo-2-метоксифенокси)этокси)этанола-1 (6). Соединение **5** (1.35 г, 6.4 ммоль) растворяли в 20 мл диметилформамида, добавляли N-бромосукцинимид (2.38 г, 13 ммоль) и полученную смесь перемешивали при 50°C в течение 12 ч. Затем к реакционной массе добавляли 50 мл насыщенного водного раствора хлорида натрия и твердый сульфит натрия до обесцвечивания. Полученный раствор экстрагировали этилацетатом (3×30 мл), органическую фазу промывали водой и упаривали на роторном испарителе. Полученное желтое масло хроматографировали на силикагеле градиентным элюированием смесью гексана с 20 \rightarrow 70 об. % ацетона. Получили дибромид **6** в виде желтоватого вязкого масла. Выход 2.10 г (91%).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 7.11 (1H, с, аром. H), 7.06 (1H, с, аром. H), 4.13 (2H, м, OCH_2), 3.87 (2H, м, OCH_2), 3.82 (с, 3H), 3.74 (2H, м, OCH_2), 3.66 (2H, м, OCH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 149.58, 148.24, 118.35, 116.55, 115.63, 114.78, 72.75, 69.37, 69.15, 61.83, 56.38.

Синтез 4-(2-(2-гидроксиэтокси)этокси)-5-метоксифталонитрила В. Дибромид **5** (2.01 г, 57 ммоль), цианид цинка (994 мг, 85 ммоль), *трис*(дибензальацетон)дипалладий(0) ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 52 мг, 57 мкмоль), 1,1'-*бис*(дифенилфосфино)ферроцен (*dppf*, 42 мг,

76 мкмоль) помещали в двугорлую колбу, снабженную обратным холодильником, дегазировали трехкратным вакуумированием и заполнением реакционной емкости аргоном и добавляли шприцом через септу 7 мл диметилацетамида. Смесь перемешивали при 120°C в атмосфере аргона и контролировали протекание реакции по ТСХ на силуфоле, используя смесь гексана с 40 об. % ацетона в качестве элюента. Через 2 ч нагревание прекращали, реакционную массу охлаждали до комнатной температуры и добавляли 50 мл насыщенного водного раствора аммиака. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, смывали с фильтра ацетоном, фильтрат упаривали и полученное коричневатое твердое вещество хроматографировали на окиси алюминия смесью хлороформа и 2 об. % метанола. После перекристаллизации из толуола получили фталонитрил **В** в виде бежевого порошка, $T_{\text{пл}} 146^\circ\text{C}$. Выход 890 мг (60%).

	C	H	N
Найдено, %	59.53;	5.60;	10.50
Для $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$			
вычислено, %	59.54;	5.38;	10.68

Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6), δ , м.д.: 7.59 (1H, с, аром. H), 7.56 (1H, с, аром. H), 4.37 (2H, м, OCH_2), 4.02 (3H, с, OCH_3), 3.90 (2H, м, OCH_2), 3.65 (2H, м, OCH_2), 3.61 (2H, м, OCH_2), 3.55 (1H, т, $^3J = 5.8$ Гц, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 154.05, 153.23, 117.58 (аром. $\underline{\text{C}}\text{H}$), 116.80 (аром. CH), 116.66, 109.24, 109.08, 73.75 (OCH_2), 70.23 (OCH_2), 69.84 (OCH_2), 62.01 (OCH_2), 61.88, 57.12 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$).

Синтез (2,3,9,10,16,17,23,24-октаэтоксифталонитрилато)[(2-(2-гидроксиэтокси)этокси)-3-метокси-9,10,16,17,23,24-гексаэтоксифталонитрилато]тербия(III) (A_4)Tb($\text{A}_3\text{B-OH}$). Смесь фталонитрилов **A** (887 мг, 4.1 ммоль) и **B** (54 мг, 0.21 ммоль) суспендировали в 7 мл 1-гексанола, добавляли Tb(OAc) $_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (352 мг, 1.0 ммоль) и 1,8-дизабицикло[5.4.0]ундецен-7 (DBU, 0.31 мл, 2.0 ммоль), дегазировали трехкратным вакуумированием и заполнением реакционной емкости аргоном и кипятили в атмосфере аргона в течение 12 ч. После завершения реакции растворитель упаривали на роторном испарителе, маслянистый осадок суспендировали в смеси воды и этанола (1 : 1 об.) на ультразвуковой бане, выпавший осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водным этанолом, смывали с фильтра хлороформом и фильтрат упаривали. Смесь комплексов разделяли колоночной хроматографией на дезактивированной окиси алюминия, содержащей 10 мас. % воды, градиентным элюированием смесью хлороформа с 20 \rightarrow 0 об. % гексана и затем смесью хлороформа с 0.5 \rightarrow 2 об. % метанола. Дополнительную очистку целевого комплекса проводили гельпроникаю-

шей хроматографией на сорбенте Bio-Beads S-X1 элюированием смесью хлороформа и 2.5 об. % метанола. После упаривания хроматографических фракций комплекс $(A_4)Tb(A_3B-OH)$ был выделен в виде темно-зеленого твердого вещества (78 мг, 19%). Масс-спектр MALDI TOF: для $C_{97}H_{98}N_{16}O_{18}Tb$ $m/e = 1935$ (расчет), 1934 (найденно) $[M]^+$. ЭСП ($CHCl_3$), λ , нм ($A_{норм}$): 292 (0.76), 335 (0.69), 370 (0.83), 485 (0.28), 608 (0.22), 673 (1.00), 802 (0.03), 909 (0.05), 1434 (0.08), 1580 (0.11).

Синтез (2,3,9,10,16,17,23,24-октаэтоксифталоцианинато)[(2-(2-иодэтоксидэтокси)-3-метокси-9,10,16,17,23,24-гексаэтоксифталоцианинато]тербия(III) $(A_4)Tb(A_3B-I)$. Кристаллический иод (28 мг, 0.11 ммоль) растворяли в 3 мл сухого дихлорметана, к раствору добавляли трифенилфосфин (35 мг, 0.13 ммоль) и имидазол (15 мг, 0.22 ммоль). К полученной суспензии прибавляли раствор комплекса $(A_4)Tb(A_3B-OH)$ (72 мг, 37 мкмоль) в 3 мл сухого дихлорметана. Колбу оборачивали фольгой для защиты реакционной массы от света. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре и контролировали протекание реакции по ТСХ на силуфол, используя смесь хлороформа с 5 об. % метанола в качестве элюента. Через 1 ч к смеси добавляли водный раствор сульфата натрия, продукт реакции экстрагировали хлороформом, экстракт промывали водой и упаривали на роторном испарителе. Целевой продукт выделяли с использованием хроматографии на окиси алюминия градиентным элюированием смесью хлороформа с 20 → 0 об. % гексана. Дополнительную очистку целевого комплекса проводили гель-проникающей хроматографией на сорбенте Bio-Beads S-X1 элюированием смесью хлороформа и 2.5 об. % метанола. После упаривания хроматографических фракций комплекс $(A_4)Tb(A_3B-I)$ выделили в виде темно-зеленого твердого вещества. Выход 60 мг (79%). Масс-спектр MALDI TOF: для $C_{99}H_{97}IN_{16}O_{17}Tb$ $m/e = 2045$ (расчет), 2045 (найденно) $[M]^+$. ЭСП ($CHCl_3$), λ , нм ($A_{норм}$) 292 (0.65), 335 (0.60), 370 (0.77), 485 (0.27), 608 (0.21), 673 (1.00), 804 (0.03), 909 (0.05), 1434 (0.09), 1579 (0.11).

Синтез (2,3,9,10,16,17,23,24-октаэтоксифталоцианинато)[(2-(2-ацетилтиозокси)этокси)-3-метокси-9,10,16,17,23,24-гексаэтоксифталоцианинато]тербия(III) $(A_4)Tb(A_3B-SAc)$. Комплекс $(A_4)Tb(A_3B-I)$ (45 мг, 22 мкмоль) растворяли в 12 мл ДМФА, добавляли тиоацетат калия (10 мг, 88 мкмоль), реакционную массу перемешивали при 50°C, контролируя протекание реакции по масс-спектрам MALDI TOF. Через 5 ч реакционную массу выливали в 100 мл воды, выпавший осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой, смывали с фильтра хлороформом и упаривали. Целевой комплекс выделяли колоночной хроматографией на окиси алюминия градиентным элюированием смесью хлороформа с 20 → 0 об. % гексана,

а затем смесью хлороформа с 0.5 → 2 об. % метанола. Дополнительную очистку целевого комплекса проводили гельпроникающей хроматографией на сорбенте Bio-Beads S-X1 элюированием смесью хлороформа и 2.5 об. % метанола. После упаривания хроматографических фракций комплекс $(A_4)Tb(A_3B-SAc)$ выделили в виде темно-зеленого твердого вещества. Выход 30 мг (68%). Масс-спектр MALDI TOF: для $C_{99}H_{100}N_{16}O_{18}STb$ $m/e = 1993$ (расчет), 1993 (найденно) $[M]^+$. ЭСП ($CHCl_3$), λ , нм ($A_{норм}$) 292 (0.86), 336 (0.79), 369 (0.92), 485 (0.33), 608 (0.25), 673 (1.00), 803 (0.03), 908 (0.05), 1436 (0.10), 1580 (0.14). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: -2.05 (3H, с, $SCOCH_3$), -8.46 и -8.86 ($2 \times 1H$, 2 с, $\delta^{exo, endo}-OCH_2$), -10.90 и -11.13 ($2 \times 1H$, 2 с, $\gamma^{exo, endo}-OCH_2$), -18.03 и -19.26 ($2 \times 1H$, 2 с, $\beta^{exo, endo}-OCH_2$), -21.07...-21.80 (42H, м, OCH_2CH_3), -28.84 (1H, с, $\alpha^{exo}-OCH_2$), -29.57 (14H, с, $exo-OCH_2CH_3$), -34.87 (3H, с, OCH_3), -42.33 (1H, с, $\alpha^{endo}-OCH_2$), -43.46 (14H, с, $endo-OCH_2CH_3$), -116.72...-117.54 (16H, ш. м, H_{PC}).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее нами был синтезирован новый несимметричный фталоцианин, содержащий три 4,5-ди-*n*-бутоксизамещенные изоиндольные группы, а также одну изоиндольную группу с двумя диэтиленгликолевыми заместителями с терминальными функционализируемыми OH-группами [21–23]. На основе этого фталоцианина синтезированы двух- и трехпалубные комплексы европия(III), содержащие четыре и шесть якорных гидроксильных групп, использованных далее для иммобилизации комплексов на поверхности квантовых точек с целью получения гибридных оптических ограничителей [24]. Следует отметить, что наличие в синтезированных комплексах нескольких якорных групп может обеспечивать более эффективное связывание молекул с квантовыми точками, однако при этом нельзя исключать связывание одной молекулы с парой квантовых точек, что объясняет наблюдаемую агрегацию частиц в полученном материале. В связи с этим в данной работе нами предложен подход к получению гетеролептических *bis*-фталоцианинатов тербия(III), содержащих всего один якорный фрагмент диэтиленгликоля, для реализации единственного механизма связывания комплекса с наноструктурированными материалами.

В качестве исходных компонентов для получения таких *bis*-фталоцианинов нами синтезированы фталонитрилы **A** и **B** – производные пирока-техина **1** (рис. 1) и гваякола **4** (рис. 2).

Обе синтетические последовательности включали алкилирование фенольных OH-групп соответствующими реагентами с последующим электрофильным ароматическим бромированием под

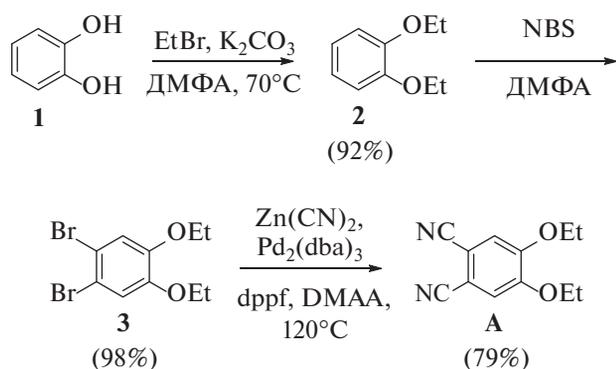


Рис. 1. Схема синтеза 4,5-диэтоксифталонитрила **A**.

действием *N*-бромосукцинимид (NBS) и Pd-катализируемым цианированием [25, 26]. В качестве цианирующего агента был использован цианид цинка $Zn(CN)_2$, а в качестве каталитической системы – *трис*(дибензальацетон)дипалладий(0) $Pd_2(dba)_3$ и 1,1'-*бис*(дифенилфосфино)ферроцен *dppf*. Следует отметить, что фталонитрил **A** уже был описан и использован для получения фталоцианинов [27, 28], а соединение **B** ранее не было известно.

На следующем этапе работы была предпринята попытка темплатной конденсации фталонитрила **B** с избытком фталонитрила **A** в кипящем пентаноле в присутствии металлического магния с последующим демееталлированием смеси магниевого комплексов MgA_xB_{4-x} с образованием смеси фталоцианинов $H_2A_xB_{4-x}$, где $x = 0-4$ (рис. 3, путь а). Предполагалось выделение из данной смеси лигандов состава H_2A_4 и H_2A_3B для их последующего взаимодействия с ацетатом тербия(III) и получения целевого комплекса, содержащего данные лиганды. Однако оказалось, что введение в молекулы свободных оснований фталоцианинов этоксильных групп недостаточно для придания им растворимости, необходимой для возможности их разделения с использованием колоночной хроматографии.

В связи с этим далее была проведена темплатная конденсация смеси фталонитрилов **A** и **B** в присутствии ацетата тербия(III) и 1,8-дизабицикло[5.4.0]ундецена-7, DBU в кипящем 1-гексаноле (рис. 3, путь б). Чтобы подавить образование продуктов реакции, содержащих более одного фрагмента диэтиленгликоля, в реакции использовали значительный избыток фталонитрила **A** (20 экв) по отношению к фталонитрилу **B** [29]. По данным масс-спектрометрии MALDI TOF, в смеси продуктов присутствовали комплексы состава $Tb(A_8)$, $Tb(A_7B)$ и $Tb(A_6B_2)$. В отличие от малорастворимых свободных оснований, эти комплексы хорошо растворялись в хлороформе и его смесях с гексаном и метанолом, что позволило использовать

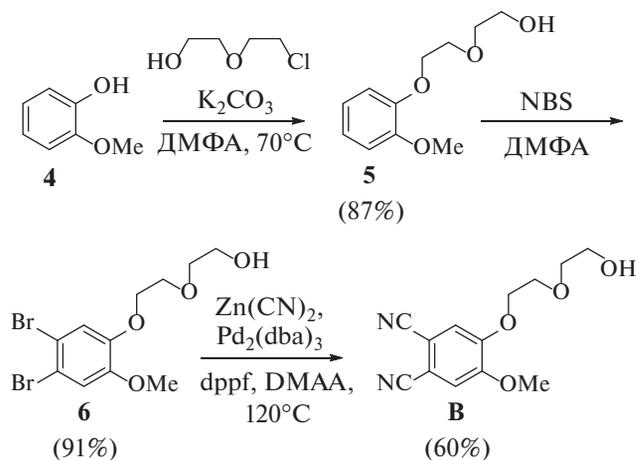


Рис. 2. Схема синтеза 4-(2-(2-гидроксиэтокси)этокси)-5-метоксифталонитрила **B**.

колоночную хроматографию на окиси алюминия для их разделения.

Отделение симметричного комплекса $Tb(A_8)$ от более полярных несимметричных производных легко осуществляли колоночной хроматографией смеси на нейтральной окиси алюминия I степени активности по Брокману, однако на этом же сорбенте не удалось разделить смесь $Tb(A_7B)$ и $Tb(A_6B_2)$. Обнаружено, что снижение активности до IV степени путем введения в сухую окись 10 мас. % воды до проведения колоночной хроматографии позволило получить сорбент, на котором градиентным элюированием смесью хлороформа и метанола удалось добиться разделения этих комплексов, в результате выход целевого несимметричного производного составил 19%. Попытки разделения изомерных комплексов состава $Tb(A_6B_2)$ не предпринимались.

Полученный *бис*-фталоцианинат, содержащий одну терминальную OH-группу, сам по себе уже может выступать в качестве компонента гибридных материалов из-за возможности его иммобилизации на поверхностях, модифицированных остатками карбоновых кислот. Так, данный подход был использован нами ранее для образования сложноэфирных мостиков между квантовыми точками, модифицированными меркаптоянтарной кислотой, и фталоцианинатами европия(III), содержащими фрагменты диэтиленгликоля с терминальными OH-группами [24]. Для расширения возможности применения комплекса $Tb(A_7B)$ мы провели его дальнейшую модификацию в соответствии с ранее разработанным подходом [22, 30, 31], включавшим последовательную замену OH-группы на атом иода и тиоацетатный фрагмент (рис. 4а). Для удобства в дальнейшем будем использовать новое обозначение синтезированных несиммет-

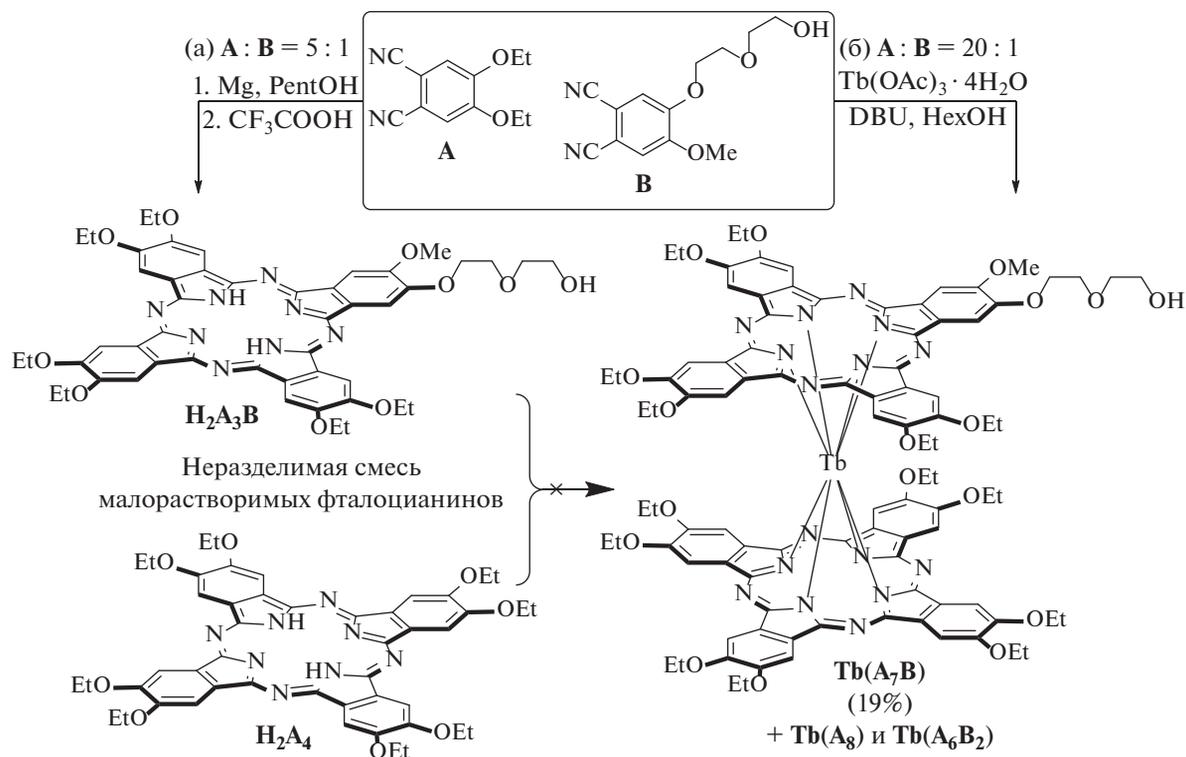


Рис. 3. Схема синтеза бис-фталоцианината тербия, функционализированного фрагментом диэтиленгликоля с терминальной OH-группой.

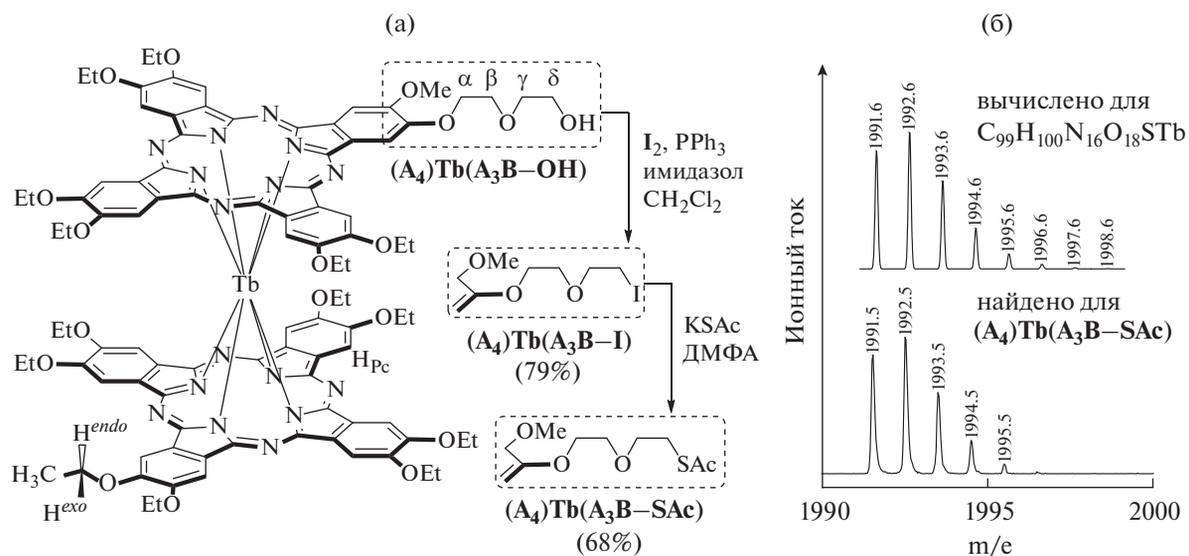


Рис. 4. Схема функционализации бис-фталоцианината тербия(III) (A₄)Tb(A₃B-OH) с обозначениями протонов, использованными для отнесения спектров ЯМР ¹H (а); сравнение расчетного и экспериментально наблюдаемого изотопного распределения молекулярного иона в масс-спектре MALDI TOF комплекса (A₄)Tb(A₃B-SAc) (б).

ричных комплексов – (A₄)Tb(A₃-X), где X = OH, I или SAc.

Для замены гидроксильной группы на атом иода использовали реакцию (A₄)Tb(A₃B-OH) с ад-

дуктом молекулярного иода с трифенилфосфином и имидазолом в дихлорметане, выход (A₄)Tb(A₃B-I) составил 79%. Взаимодействием полученного иодопроизводного с тиацетатом калия в диме-

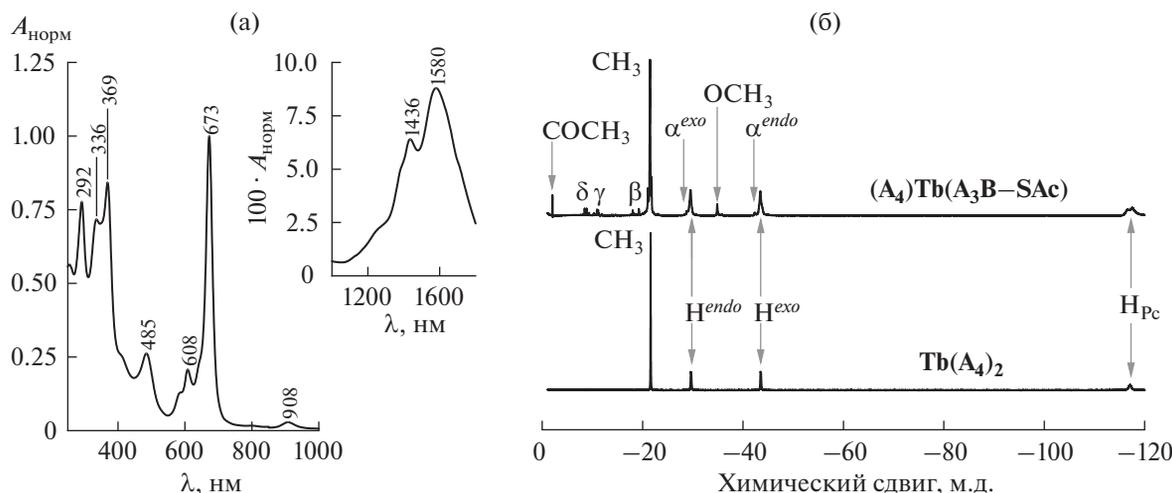


Рис. 5. Нормированный электронный спектр поглощения *bis*-фталоцианината тербия(III) $(A_4)Tb(A_3B-SAc)$ в хлороформе; на вставке показано поглощение в ближней ИК-области (а); сравнение спектров ЯМР комплексов $Tb(A_4)_2$ и $(A_4)Tb(A_3B-SAc)$ в $CDCl_3$ (б). Обозначения протонов приведены на рис. 4а.

тилформамиде с выходом 68% был получен целевой тиоэфир $(A_4)Tb(A_3B-SAc)$. Все целевые соединения были идентифицированы с помощью масс-спектрометрии MALDI TOF (рис. 4б).

Электронные спектры поглощения синтезированных двухпалубных комплексов имели типичный вид для нейтральных *bis*-фталоцианинатов трехвалентных лантанидов $(Pc^{2-})Ln^{3+}(Pc^{2-})$ с интенсивными полосами Q и Core, обусловленными электронными переходами между заполненными и вакантными молекулярными орбиталями, локализованными на макроциклах (рис. 5а). В спектрах также наблюдали полосы поглощения в ближней ИК-области, обусловленные наличием в молекулах неспаренного электрона, делокализованного по π -системе [32]. Положение полос поглощения не зависело от природы терминального заместителя.

Другой характерной особенностью синтезированных комплексов является значительное смещение сигналов резонанса ароматических и алифатических протонов в спектрах ЯМР 1H , обусловленное парамагнитной природой иона Tb^{3+} [33] (рис. 5б). Величина наблюдаемого лантанид-индуцированного сдвига уменьшается с увеличением расстояния между металлоцентром и рассматриваемым протоном. Значительный парамагнетизм комплекса обуславливает возможность конструирования на его основе молекулярных магнитных материалов.

Таким образом, с использованием темплатной кросс-конденсации 4,5-диэтоксифталонитрила **A** и 4-(2-(2-гидрокси)этокси)-5-метоксифталонитрила с ацетатом тербия(III) синтезирован несимметричный *bis*-фталоцианинат $(A_4)Tb(A_3B-OH)$, терминальная группа которого замещена на иодидную и тиоацетатную якорные группы, которые

впоследствии могут быть использованы для иммобилизации синтезированных комплексов на поверхностях различной природы для получения функциональных гибридных материалов. Так, тиоацетатное производное может быть иммобилизовано на поверхности благородных металлов и их наночастиц за счет гидролиза тиоэфирной связи, протекающей *in situ* в присутствии таких металлов [30, 31].

Следует отметить, что применение гибридов на основе данного комплекса может не ограничиваться только созданием магнитных материалов, области их потенциального применения также включают нелинейную оптику [24], молекулярное распознавание [31, 34] и органическую электронику [35, 36].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 18-73-10174-П, <https://rscf.ru/project/21-73-03031/>).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coronado E. // Nat. Rev. Mater. 2019. V. 5. № 2. P. 87. <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0146-8>
2. Yamashita M. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2021. V. 94. № 1. P. 209. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20200257>
3. Wang H., Wang B.W., Bian Y. et al. // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 306. № P1. P. 195. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.07.004>

4. *Martynov A.G., Horii Y., Katoh K. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2022. V. 51. № 22. P. 9262.
<https://doi.org/10.1039/d2cs00559j>
5. *Basova T.V., Ray A.K.* // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2020. V. 9. № 6. P. 061001.
<https://doi.org/10.1149/2162-8777/ab9fe8>
6. *Koifman O.I., Ageeva T.A., Beletskaya I.P. et al.* // Macroheterocycles 2020. V. 13. № 4. P. 311.
<https://doi.org/10.6060/mhc200814k>
7. *Chan W.L., Xie C., Lo W.S. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2021. V. 50. № 21. P. 12189.
<https://doi.org/10.1039/c9cs00828d>
8. *Bouvet M., Gaudillat P., Suisse J.-M.M.* // J. Porphyr. Phthalocyanines 2013. V. 17. № 08n09. P. 628.
<https://doi.org/10.1142/S1088424613300048>
9. *Tanaka D., Inose T., Tanaka H. et al.* // Chem. Commun. 2012. V. 48. № 63. P. 7796.
<https://doi.org/10.1039/c2cc00086e>
10. *Gonidec M., Davies E.S., McMaster J. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 6. P. 1756.
<https://doi.org/10.1021/ja9095895>
11. *Konarev D.V., Khasanov S.S., Batov M.S. et al.* // Inorg. Chem. 2019. V. 58. № 8. P. 5058.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00131>
12. *Horii Y., Kishiue S., Damjanović M. et al.* // Chem. – A Eur. J. 2018. V. 24. № 17. P. 4320.
<https://doi.org/10.1002/chem.201705378>
13. *Katoh K., Yasuda N., Damjanović M. et al.* // Chem. – A Eur. J. 2020. V. 26. № 21. P. 4805.
<https://doi.org/10.1002/chem.201905400>
14. *Stepanow S., Honolka J., Gambardella P. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 34. P. 11900.
<https://doi.org/10.1021/ja105124r>
15. *Zhang Y., Wang Y., Liao P. et al.* // ACS Nano 2018. V. 12. № 3. P. 2991.
<https://doi.org/10.1021/acs.nano.8b00751>
16. *Malavolti L., Poggini L., Margheriti L. et al.* // Chem. Commun. 2013. V. 49. № 98. P. 11506.
<https://doi.org/10.1039/c3cc46868b>
17. *Urdampilleta M., Nguyen N.V., Cleuziou J.P. et al.* // Int. J. Mol. Sci. 2011. V. 12. № 10. P. 6656.
<https://doi.org/10.3390/ijms12106656>
18. *Gómez-Segura J., Díez-Pérez I., Ishikawa N. et al.* // Chem. Commun. 2006. № 27. P. 2866.
<https://doi.org/10.1039/B606276H>
19. *Katoh K., Sato J., Nakanishi R. et al.* // J. Mater. Chem. C 2021. V. 9. № 33. P. 10697.
<https://doi.org/10.1039/D1TC01026C>
20. *Schweikart K.-H., Malinovskii V.L., Diers J.R. et al.* // J. Mater. Chem. 2002. V. 12. № 4. P. 808.
<https://doi.org/10.1039/b108520d>
21. *Britton J., Martynov A.G., Oluwole D.O. et al.* // J. Porphyr. Phthalocyanines 2016. V. 20. P. 1296.
<https://doi.org/10.1142/S1088424616501042>
22. *Oluwole D.O., Yagodin A.V., Britton J. et al.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 46. P. 16190.
<https://doi.org/10.1039/C7DT03867D>
23. *Managa M., Khene S., Britton J. et al.* // J. Porphyr. Phthalocyanines 2018. V. 22. № 01n03. P. 137.
<https://doi.org/10.1142/S1088424618500128>
24. *Oluwole D.O., Yagodin A.V., Mkhize N.C. et al.* // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. № 12. P. 2820.
<https://doi.org/10.1002/chem.201604401>
25. *Iqbal Z., Lyubimtsev A., Hanack M.* // Synlett 2008. № 15. P. 2287.
<https://doi.org/10.1055/s-2008-1078269>
26. *Martynov A.G., Birin K.P., Gorbunova Y.G. et al.* // Macroheterocycles 2013. V. 6. № 1. P. 23.
<https://doi.org/10.6060/mhc130221m>
27. *Takamatsu S., Ishikawa T., Koshihara S. et al.* // Inorg. Chem. 2007. V. 46. № 18. P. 7250.
<https://doi.org/10.1021/ic700954t>
28. *Platonova Y.B., Volov A.N., Tomilova L.G.* // J. Catal. 2019. V. 373. P. 222.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.04.003>
29. *Alpugan S., İşci Ü., Albrieux F. et al.* // Chem. Commun. 2014. V. 50. № 56. P. 7466.
<https://doi.org/10.1039/c4cc02523g>
30. *Shokurov A.V., Yagodin A.V., Martynov A.G. et al.* // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2020. V. 9. № 5. P. 051006.
<https://doi.org/10.1149/2162-8777/ab9a5e>
31. *Shokurov A.V., Yagodin A.V., Martynov A.G. et al.* // Small 2022. V. 18. № 2. P. 2104306.
<https://doi.org/10.1002/smll.202104306>
32. *May A., Majumdar P., Martynov A.G. et al.* // J. Porphyr. Phthalocyanines 2020. V. 24. № 04. P. 589.
<https://doi.org/10.1142/S108842462050011X>
33. *Gorbunova Y.G., Martynov A.G., Birin K.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 2. P. 202.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621020091>
34. *Mukherjee D., Manjunatha R., Sampath S. et al.* // Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors, in: Mater. Chem. Sens., Springer International Publishing, Cham, 2017: pp. 165–226
https://doi.org/10.1007/978-3-319-47835-7_8
35. *Zhang Y., Cai X., Bian Y. et al.* // Organic Semiconductors of Phthalocyanine Compounds for Field Effect Transistors (FETs), in: J. Jiang (Ed.), Funct. Phthalocyanine Mol. Mater., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010: pp. 275–322
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-04752-7>
36. *Kumar A., Meunier-Prest R., Bouvet M.* // Sensors. 2020. V. 20. № 17. P. 4700.
<https://doi.org/10.3390/s20174700>