

УДК 547.979:541.49

2,3,9,10,16,17,23,24-ОКТАКИС[(4-ФЕНОКСИ)ФЕНОКСИ]-ФТАЛОЦИАНИН И ЕГО КОМПЛЕКСЫ С ЭРБИЕМ. СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И САМОАССОЦИАЦИЯ

© 2019 г. А. И. Коптяев, Н. Е. Галанин*, Г. П. Шапошников

Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский 7, Иваново, 153000 Россия

*e-mail: nik-galanin@yandex.ru

Поступило в Редакцию 12 июля 2018 г.

После доработки 12 июля 2018 г.

Принято к печати 16 июля 2018 г.

При взаимодействии 4,5-дихлорбензол-1,2-дикарбонитрила с 4-феноксифенолом получен 4,5-бис[(4-фенокси)фенокси]бензол-1,2-дикарбонитрил. На его основе синтезированы 2,3,9,10,16,17,23,24-октакис[(4-фенокси)фенокси]фталочинин и его одно- и двухпалубные комплексы с эрбием. Исследованы спектрально-люминесцентные свойства полученных фталочининов. Склонность к ассоциации фталочининов в дихлорметане зависит от строения их молекул.

Ключевые слова: фталочинины, комплексы эрбия, флуоресценция, самоассоциация

DOI: 10.1134/S0044460X19020173

Фталочинины – представители большого класса тетрапиррольных макрогетероциклов. Замещенные фталочинины, растворимые в органических растворителях, используются в качестве катализаторов и фотокатализаторов [1, 2], жидкокристаллических материалов [3], в ксерографии [4], оптике [5], в технологиях преобразования солнечной энергии [6].

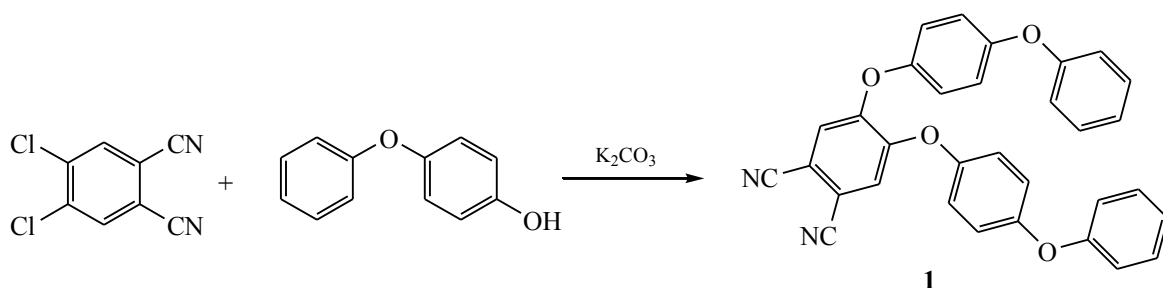
Важнейший фактор, положительно влияющий на способность порфиринов и фталочининов к мезоморфизму, на формирование упорядоченных молекулярных ансамблей и на другие физико-химические свойства, – их ассоциация в растворах [7–9]. Склонность фталочининов к агрегации может оказаться и негативным фактором, препятствующим их использованию, например, в фотодинамической терапии, поскольку ассоциация уменьшает время жизни триплетного состояния и снижает квантовый выход люминесценции [10]. На параметры ассоциации фталочининов влияние оказывают природа растворителя, температура и в наибольшей степени – их химическое строение [9, 11, 12]. Один из факторов, препятствующих агрегации, – присутствие в составе макроциклов значительных по объему заместителей.

Для многих фталочининов с объемными заместителями, наименее склонных к агрегации в растворах, их концентрации, при которых ассоциация становится заметной, находятся в пределах 1×10^{-5} – 1×10^{-4} моль/л [13, 14]. Расширение круга подобных соединений представляется актуальной задачей. В связи с этим мы синтезировали 2,3,9,10,16,17,23,24-октакис[(4-фенокси)фенокси]фталочинин и его комплексы различного строения с эрбием, исследовали их спектрально-люминесцентные свойства и определили концентрационные параметры ассоциации в растворах в дихлорметане.

В качестве исходного соединения для синтеза фталочининов был использован 4,5-бис[(4-фенокси)фенокси]бензол-1,2-дикарбонитрил **1**. Он был получен с выходом 80% при взаимодействии 4,5-дихлорбензол-1,2-дикарбонитрила с 4-феноксифенолом в присутствии карбоната калия в ДМФА при 110°C в течение 5 ч (схема 1).

Нитрил **1** после перекристаллизации из этанола представляет собой светло-серое вещество, растворимое в различных органических растворителях. Его состав и строение подтверждено данными

Схема 1.



элементного анализа, спектроскопии ЯМР ^1H и масс-спектрометрии.

В спектре ЯМР ^1H нитрила **1** присутствуют три сигнала. Триплет в области слабого поля при 7.41 м. д. соответствует резонансу четырех протонов в *м*-положениях фенильных групп, мультиплет в области 7.20–7.17 м. д. характеризует резонанс четырех протонов, два из которых находятся во фрагменте фталонитрила и два – в *п*-положениях фенильных групп, а мультиплет в области 7.12–7.08 м. д. соответствует резонансу восьми протонов фениленовых и четырех протонов в *о*-положениях фенильных групп. В масс-спектре (LDI-TOF) соединения **1**, измеренном в режиме регистрации отрицательных ионов, присутствует интенсивный пик при 494.83 Да, соответствующий иону $[M - \text{H}]^-$.

При нагревании нитрила **1** в гексан-1-оле в присутствии гексан-1-олята лития с последующей обработкой уксусной кислотой образуется

2,3,9,10,16,17,23,24-октаakis[(4-фенокси)фенокси]-фталоцианин **2**, взаимодействие которого с избытком шестиводного хлорида эрбия в кипящем ДМФА приводит к однопалубному комплексу с эрбием **3** (схема 2).

Синтез двухпалубного комплекса эрбия **4** с 2,3,9,10,16,17,23,24-октаakis[(4-фенокси)-фенокси]-фталоцианином проводили при взаимодействии дилитийфталоцианина, полученного кипячением нитрила **1** в октан-1-оле в присутствии октан-1-олята лития, с прокаленным при 220°C в течение 3 ч хлоридом эрбия (схема 3).

Для выделения и очистки полученных фталоцианинов использовали либо адсорбционную (соединения **2**, **3**), либо гель-проникающую колоночную хроматографию (комплекс **4**). После очистки выходы фталоцианинов **2–4** составили соответственно 70, 63 и 42%. Все полученные фталоцианины – порошкообразные темно-зеленые вещества. Их состав и строение подтверждены элементным

Схема 2.

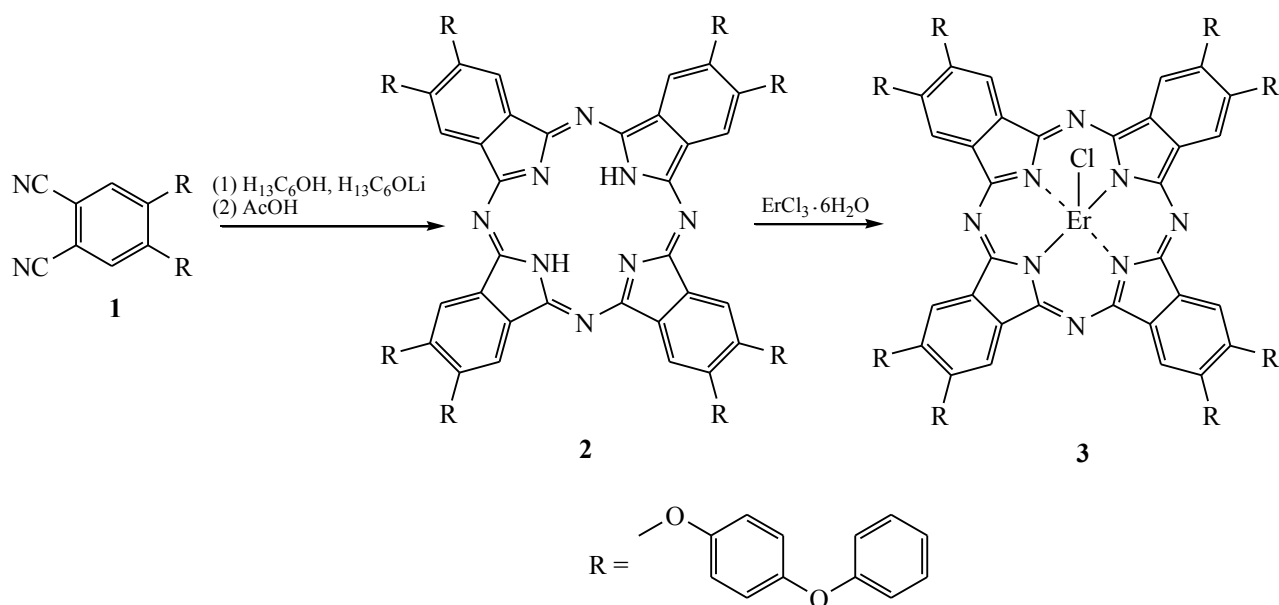
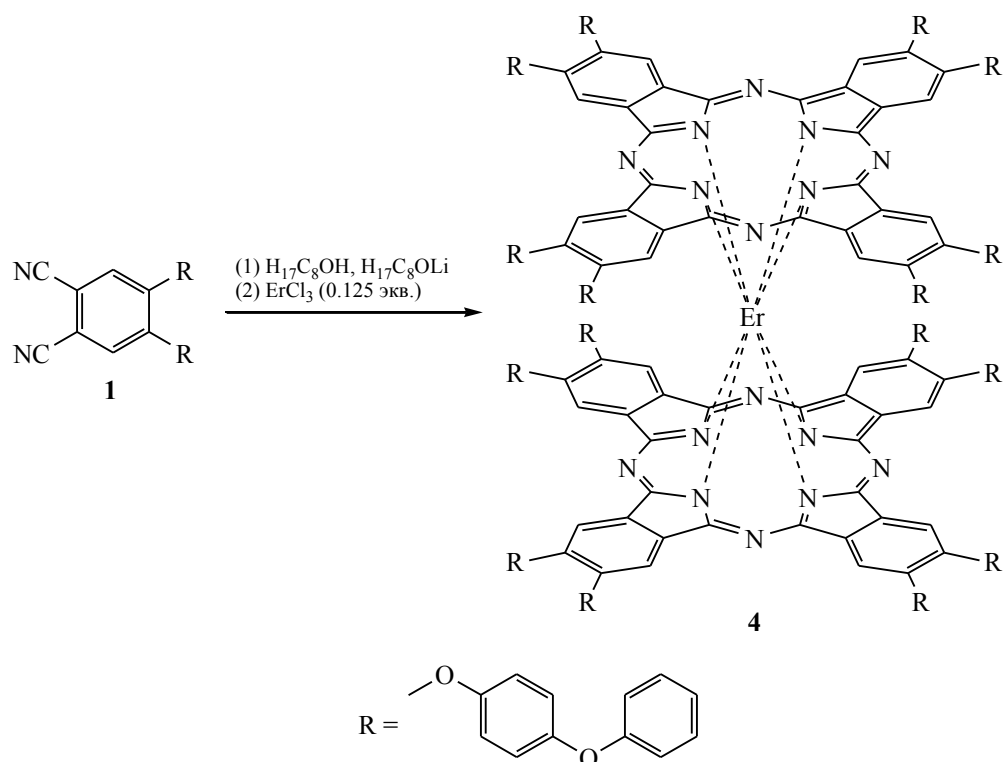


Схема 3.



анализом, масс-спектрометрией MALDI-TOF, ЯМР ^1H и электронной спектроскопией.

В масс-спектрах фталоцианина **2** и двухпалубного комплекса **4** присутствуют сигналы максимальной интенсивности соответственно при 1988.34 и 4140.63 Да, характерные для ионов $[M + \text{H}]^+$. В обоих случаях отмечена лишь незначительная фрагментация молекул, связанная с отщеплением заместителей. В масс-спектре однопалубного комплекса **3** присутствуют сигналы при 2189.99 и 2251.78 Да с интенсивностями 50 и 100%, соответствующие ионам $[M + \text{H}]^+$ и $[M + \text{K} + \text{Na}]^+$.

В спектре ЯМР ^1H фталоцианина **2**, измеренном в CDCl_3 , присутствуют четыре группы сигналов. Синглет при 8.56 м. д. характеризует резонанс 8 протонов в бензольных кольцах макроцикла, мультиплет в области 7.37–7.33 м. д. соответствует резонансу 32 протонов в фениленовых фрагментах, а мультиплет в области 7.11–7.05 м. д. – резонансу 40 протонов фенильных групп. Сигнал двухвнутрициклических протонов в виде уширенного синглета находится в сильном поле при –3.31 м. д.

Электронные спектры поглощения фталоцианинов **2** и **3** (растворы в дихлорметане, с $\sim 5 \times 10^{-6}$ моль/л), представлены на рис. 1. В спектре

соединения **2** (рис. 1, 1) максимумы расщепленной на две компоненты полосы Q находятся при 699 и 665 нм. В спектре комплекса **3** (рис. 1, 2) полоса Q, λ_{max} 677 нм, не расщеплена. В коротковолновой области в спектрах соединений **2** и **3** присутствуют полосы В с максимумами при 344 и 356 нм соответственно.

Спектр поглощения сэндвичевого комплекса **4** в дихлорметане (рис. 2, 1) в длинноволновой области характеризуется полосой Q с максимумом при 674 нм, сопровождаемой колебательным спутником при 611 нм. На коротковолновом спаде полосы Q присутствует инфлексия в области 648 нм. Характер спектра позволяет утверждать, что в дихлорметане комплекс **4** существует в нейтрально-радикальной «зеленой» форме. В растворе в ДМФА с добавлением 1% гидразингидрата в качестве восстановителя спектр соединения **4** (рис. 2, 2) изменяется. Максимум полосы Q смещается гипсохромно до 632 нм, а широкая полоса в области 450–500 нм, присутствующая в спектре соединения **4** в дихлорметане, исчезает. Это свидетельствует о переходе комплекса **4** в анионную «синюю» форму.

Спектры флуоресценции соединений **2** и **3** представлены на рис. 3. В спектре фталоцианина **2**

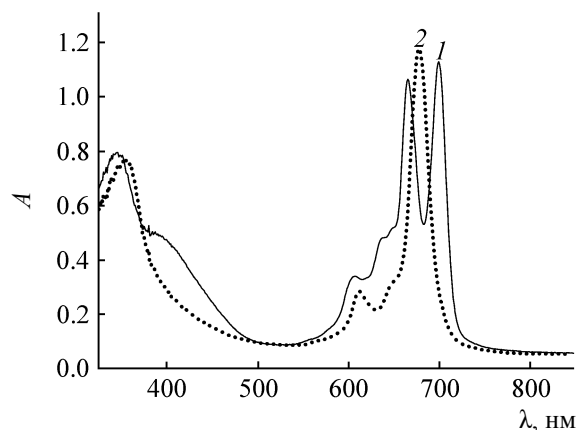


Рис. 1. Электронные спектры поглощения соединений 2 (1) и 3 (2) в дихлорметане.

присутствует интенсивная полоса с максимумом при 707 нм, сопровождаемая двумя обертонами, при 743 и 786 нм. Спектр флуоресценции комплекса 3 характеризуется полосой при 698 нм с обертоном при 755 нм. Стоксов сдвиг составляет 8 и 21 нм соответственно.

Флуоресценция комплексов сэндвичевого типа по сравнению с монофталоцианинатами лантанидов имеет меньшую интенсивность [15]. Как и следовало ожидать, комплекс 4 в толуоле не обладает сколько-нибудь заметной люминесценцией.

Характер электронных спектров поглощения (узкие интенсивные, хорошо разрешенные полосы) позволяет утверждать, что при малых концентрациях фталоцианины 2–4 в дихлорметане не ассоциированы. Для определения концентраций, при которых ассоциация становится заметной, были измерены зависимости логарифмов коэффициентов экстинкции длинноволновых полос в спектрах поглощения фталоцианинов 2–4 от концентрации. Из полученных данных следует, что концентрация фталоцианина 2, при которой начинается ассоциация (уменьшение значения $\lg \epsilon$ при увеличении концентрации), составляет $\sim 1.05 \times 10^{-5}$ моль/л, а для комплекса 3 она значительно больше и близка к 3.77×10^{-5} моль/л из-за присутствия в молекуле комплекса 3 хлора в качестве аксиального экстралиганда, который затрудняет межмолекулярные взаимодействия. По сравнению с фталоцианинами 2 и 3 молекула комплекса 4 характеризуется удвоенным числом оксиарильных заместителей, способных к π – π -взаимодействиям, большей молекулярной массой и отсутствием экстралигандов. Это позволяет

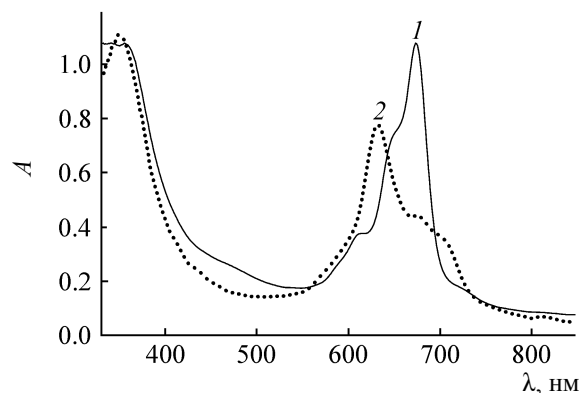


Рис. 2. Электронные спектры поглощения соединения 4 в дихлорметане (1) и ДМФА + 1% $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2).

предположить, что соединение 4 более склонно к ассоциации в растворах, чем соединения 2 и 3. Действительно, концентрация комплекса 4, при которой начинается его ассоциация в дихлорметане, оказалась меньше, чем для соединений 2 и 3, и составила $\sim 8.01 \times 10^{-6}$ моль/л.

Таким образом, синтезированные нами 2,3,9,10,16,17,23,24-октакис[(4-фенокси)фенокси]-фталоцианин и его одно- и двухпалубные сэндвичевые комплексы с эрбием не ассоциированы в растворах в дихлорметане при концентрациях менее 8.01×10^{-6} моль/л, причем большей склонностью к ассоциации обладает сэндвичевый комплекс, а наименьшей – однопалубный комплекс, для которого ассоциация становится заметной при концентрации $\sim 3.77 \times 10^{-5}$ моль/л.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения измеряли в кварцевых прямоугольных кюветах с толщиной

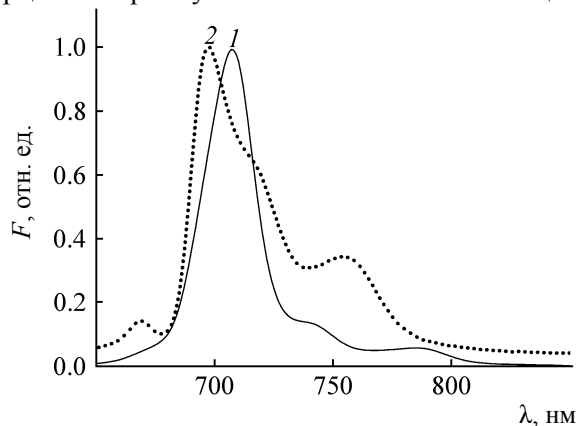


Рис. 3. Нормализованные спектры флуоресценции в толуоле соединений 2 (1) и 3 (2).

поглощающего слоя 1 мм или 10 мм при 295 К на спектрофотометре Helios Zeta в области 325–900 нм. Спектры ЯМР ^1H в CDCl_3 регистрировали на приборе Bruker Avance-500 (500.17 МГц, внутренний стандарт TMC). Масс-спектры (LDI-TOF, без матрицы, или MALDI-TOF, матрица – 2,5-дигидроксибензойная кислота) регистрировали на масс-спектрометре Shimadzu AXIMA Confidence. Элементный анализ выполняли на приборе FlashEA 1112 CHNS–O Analyzer.

4,5-Дихлорбензол-1,2-дикарбонитрил (99%) и 4-феноксифенол (99%, Sigma-Aldrich), дихлорметан и ДМФА квалификации ХЧ (Экос-1) использовали без дополнительной обработки.

4,5-Бис[(4-фенокси)фенокси]бензол-1,2-дикарбонитрил (1). Смесь 1.0 г (5.1 ммоль) 4,5-дихлорбензол-1,2-дикарбонитрила, 1.9 г (10.2 ммоль) 4-феноксифенола, 4.0 г (29 ммоль) K_2CO_3 и 30 мл ДМФА перемешивали 5 ч при 110°C, затем охлаждали и разбавляли 200 мл воды. Осадок отфильтровывали, промывали 40 мл 2%-ного раствора КОН, затем водой до pH = 7, сушили и перекристаллизовывали из этанола. Выход 2.0 г (80%), светло-серый порошок, растворимый в бензоле, хлороформе, ацетоне, ДМФА. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.12–7.08 м (12H), 7.20–7.17 м (4H), 7.41 т (4H, $J = 7.7$ Гц). Масс-спектр (LDI-TOF), m/z : 494.83 $[M]^-$. Найдено, %: C 77.48; H 4.09; N 5.58. $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 77.41; H 4.06; N 5.64. M 496.52.

2,3,9,10,16,17,23,24-Октакис[(4-фенокси)фенокси]фталочианин (2). В кипящий раствор 0.2 г (28 ммоль) лития в 30 мл безводного гексан-1-ола вносили 0.5 г (1.0 ммоль) нитрила **1**. Смесь выдерживали 4 ч, затем растворитель отгоняли. Реакционную массу суспендировали в 50 мл 50%-ной уксусной кислоты, осадок отфильтровывали, промывали 20 мл 10%-ного раствора аммиака, 50 мл воды, 40 мл ацетонитрила и сушили. Остаток растворяли в дихлорметане и хроматографировали на колонке, заполненной силикагелем Kieselgel 60 (Merck) (элюент – дихлорметан), собирая основную зеленую зону. Выход 0.35 г (70%), темно-зеленый порошок, растворимый в бензоле, дихлорметане, плохо растворимый в ацетонитриле. ЭСП (CH_2Cl_2), λ_{max} , нм (lg ϵ): 344 (4.86), 606 (4.49), 636 (4.64), 665 (4.99), 699 (5.05). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: –3.31 уш. с (2H), 7.13–7.05 м (40H), 7.37–7.33 м (32H), 8.56 с (8H). Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z : 1988.34 $[M + H]^+$. Найдено, %: C 77.78; H 4.22;

N 5.29. $\text{C}_{128}\text{H}_{82}\text{N}_8\text{O}_{16}$. Вычислено, %: C 77.33; H 4.16; N 5.64. M 1988.10.

2,3,9,10,16,17,23,24-Октакис[(4-фенокси)фенокси]фталочианин хлороэрбия (3). Смесь 50 мг (0.025 ммоль) фталочианина **2**, 50 мг (0.13 ммоль) гексагидрата хлорида эрбия и 10 мл ДМФА кипятили при перемешивании 3 ч, затем охлаждали, добавляли 20 мл дихлорметана и 50 мл воды. Органический слой отделяли, растворитель отгоняли. Остаток растворяли в дихлорметане и хроматографировали на колонке, заполненной силикагелем Kieselgel 60 (Merck) (элюент – дихлорметан), собирая основную (вторую) зеленую зону. Выход 35 мг (63%), темно-зеленый порошок, растворимый в бензоле, дихлорметане, плохо растворимый в ацетонитриле. ЭСП (CH_2Cl_2), λ_{max} , нм (lg ϵ): 356 (4.94), 612 (4.50), 677 (5.12). Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z : 2189.99 $[M + H]^+$, 2251.78 $[M + K + Na]^+$. Найдено, %: C 69.88; H 3.82; N 4.98. $\text{C}_{128}\text{H}_{80}\text{ClErN}_8\text{O}_{16} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 69.10; H 3.81; N 5.04. M 2188.80.

Бис{2,3,9,10,16,17,23,24-октакис[(4-фенокси)фенокси]фталочианинато}эрбий (4). В кипящий раствор 0.1 г (14 ммоль) лития в 20 мл безводного октан-1-ола вносили 0.25 г (0.5 ммоль) нитрила **1**. Смесь выдерживали 3 ч, затем добавляли 0.02 г (0.07 ммоль) безводного хлорида эрбия, перемешивали еще 4 ч, и растворитель отгоняли. Реакционную массу суспендировали в 50 мл 10%-ного раствора уксусной кислоты. Осадок отфильтровывали, промывали 100 мл воды, 50 мл ацетонитрила, затем растворяли в дихлорметане, фильтровали через слой оксида алюминия толщиной 10 см. Растворитель отгоняли. Остаток подвергали гель-проникающей хроматографии на колонке, заполненной сорбентом BIORAD® Bio-Beads SX-1 (элюент – дихлорметан), собирая основную зеленую зону. Выход 0.11 г (42%), темно-зеленый порошок, растворимый в бензоле, дихлорметане, плохо растворимый в ацетонитриле. ЭСП (CH_2Cl_2), λ_{max} , нм (lg ϵ): 351 (5.00), 473 (4.38), 612 (4.55), 674 (5.01); в ДМФА + 1% $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 350 (5.02), 632 (4.87), 676 (4.61), 706 (4.52). Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z : 4140.63 $[M + H]^+$. Найдено, %: C 75.01; H 3.98; N 4.97. $\text{C}_{256}\text{H}_{160}\text{ErN}_{16}\text{O}_{32}$. Вычислено, %: C 74.28; H 3.90; N 5.41. M 4139.43.

Исследования проведены с использованием ресурсов Центра коллективного пользования Ивановского государственного химико-технологического университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sorokin A.B. // *Chem. Rev.* 2013. Vol. 113. P. 8152. doi 10.1021/cr4000072
2. Wang R.M., Wang H., Wang Y., Li H.R., He Y.F., Hao E.X. // *Color. Technol.* 2014. Vol. 130. P. 32. doi 10.1111/cote.12062
3. Usol'tseva N.V., Kazak A.V., Luk'yanov I.Yu., Sotsky V.V., Smirnova A.I., Yudin S.G., Shaposhnikov G.P., Galanin N.E. // *Phase Trans.* 2014. Vol. 87. P. 801. doi 10.1080/01411594.2014.893343
4. Wang Y., Liang D. // *Adv. Mater.* 2010. Vol. 22. P. 1521. doi 10.1002/adma.200903120
5. de la Torre G., Vazquez P., Agullo-Lopez F., Torres T. // *Chem. Rev.* 2004. Vol. 104. P. 3723. doi 10.1021/cr030206t
6. Ince M., Yum J.H., Kim Y., Mathew S., Grätzel M., Torres T., Nazeeruddin M.K. // *J. Phys. Chem. (C)*. 2014. Vol. 118. P. 17166. doi 10.1021/jp502447y
7. Snow A.W. In: *The Porphyrin Handbook* / Eds K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guillard. New York: Elsevier Science, 2003. Vol. 17. P. 129. doi 10.1016/B978-0-08-092391-8.50009-1
8. Harvey P.D. In: *The Porphyrin Handbook* / Eds K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guillard. Amsterdam: Elsevier Science, 2003. Vol. 18. P. 63. doi 10.1016/B978-0-08-092392-5.50008-0
9. Nyokong T., Antunes E. In: *Handbook of Porphyrin Science* / Eds K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guillard. Singapore: World Scientific Publishing Co., 2010. Vol. 7. P. 247. doi 10.1142/9789814307246_0006
10. Esenpinar A.A., Durmus M., Bulut M. J. // *Photochem. Photobiol. (A)*. 2010. Vol. 213. P. 171. doi 10.1016/j.jphotochem.2010.05.021
11. Vagin S., Hanack M. // *Eur. J. Org. Chem.* 2004. P. 600. doi 10.1002/ejoc.200300507
12. Burat A.K., Öz Z.P., Bayir Z.A. // *Monatsh Chem.* 2012. Bd 143. S. 437. doi 10.1007/s00706-011-0614-3
13. Makhseed S., Ibrahim F., Samuel J., Helliwell M., Warren J.E., Bezzu C.G., McKeown N.B. // *Chem. Eur. J.* 2008. Vol. 14. P. 4810. doi 10.1002/chem.200701980
14. Makhseed S., Machacek M., Alfadly W., Tuhl A., Vinodh M., Simunek T., Novakova V., Kubat P., Rudolf E., Zimcik P. // *Chem. Commun.* 2013. Vol. 49. P. 11149. doi 10.1039/c3cc44609c
15. Smola S.S., Snurnikova O.V., Fadeyev E.N., Sinelshchikova A.A., Gorbunova Y.G., Lapkina L.A., Tsivadze A.Yu., Rusakova N.V. // *Macrocyclics*. 2012. Vol. 5. P. 343. doi 10.6060/mhc2012.121193r

2,3,9,10,16,17,23,24-Octakis[(4-phenoxy)phenoxy]phthalocyanine and Its Erbium Complex. Synthesis, Spectral, and Luminescent Properties, Self-Association

A. I. Koptyaev, N. E. Galanin*, and G. P. Shaposhnikov

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, pr. Sheremetevskii 7, Ivanovo, 153000 Russia

*e-mail: nik-galanin@yandex.ru

Received July 12, 2018; revised July 12, 2018; accepted July 16, 2018

4,5-Bis[(4-phenoxy)phenoxy]phthalonitrile was obtained by reacting 4,5-dichlorophthalonitrile with 4-phenoxyphenol. 2,3,9,10,16,17,23,24-Octakis[(4-phenoxy)phenoxy]phthalocyanine and its single and double-decker complexes with erbium were synthesized. Spectral and luminescent properties of the phthalocyanines obtained were studied. The propensity for association of phthalocyanines in dichloromethane depends on their structure.

Keywords: phthalocyanines, erbium complexes, fluorescence, self-association