ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ, 2019, том 89, № 10, с. 1566–1571

УДК 547.979.057:661.7.091

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ОКТАЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ АЛЮМИНИЯ С БИФЕНИЛОКСИГРУППАМИ

© 2019 г. С. А. Знойко*, Д. А. Ерзунов, Т. В. Тихомирова, В. Е. Майзлиш, А. С. Вашурин

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Научно-исследовательский институт макрогетероциклических соединений,
пр. Шереметевский 7, Иваново, 153000 Россия
**e-mail: znoykosa@yandex.ru*

Поступило в Редакцию 11 апреля 2019 г.
После доработки 11 апреля 2019 г.
Принято к печати 22 апреля 2019 г.

На основе предварительно полученных 4,5-дизамещенных фталонитрилов синтезированы смешанно-замещенные фталоцианины алюминия, сочетающие на периферии бифенилоксизаместители и нитрогруппы или фрагменты 1-бензотриазола и изучены их спектрально-люминесцентные свойства.

Ключевые слова: бифенилоксигруппы, фталонитрилы, фталоцианины алюминия, макроциклические соединения

DOI: 10.1134/S0044460X19100111

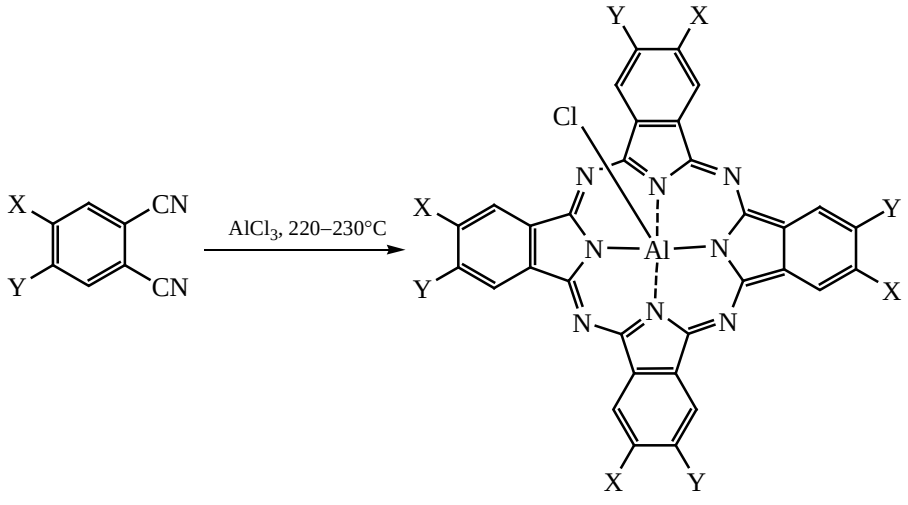
Фталоцианиновые макроциклы несколько десятилетий подряд привлекают внимание исследователей во всем мире [1]. К настоящему времени в области химии данного класса соединений достигнуты значительные успехи [2, 3]. За счет варьирования структуры периферического окружения фталоцианинового макроцикла и природы центрального катиона металла достигается направленное регулирование их каталитической активности [4, 5], агрегационного поведения в жидкофазных системах и пленках [6–9], фотофизических [10–11] и фотохимических свойств [12]. Именно эти свойства определяют современные перспективы и расширяют спектр областей применения фталоцианинов и их металлокомплексов от традиционных красителей [13] до высокотехнологичных областей, например, фотоники [14–15], молекулярной органической электроники [16–18], сенсорики [19–21] и др.

Введение в состав алифатического и(или) ароматического периферического окружения фталоцианинового остова дополнительных функциональных групп позволяет конъюгировать фталоцианины с другими функциональными молекулами или наночастицами [22–24], а также проводить иммобилизацию макроцикла на поверхности твердофазных носителей [25–27] за счет ковалентного и нековалентного взаимодействия. Все это позволяет переходить от индивидуальных соединений к гибридным материалам, сохраняющим свойства макроциклического красителя [28–29].

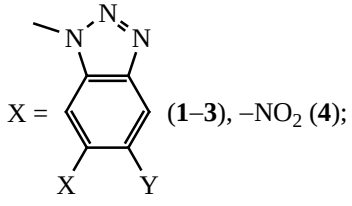
Наличие в молекуле фталоцианина объемных арилоксильных заместителей, например (моно/ди)-метилбифенилоксигрупп, обеспечивает их хорошую растворимость в органических растворителях, облегчающую процесс выделения и очистки целевых продуктов, а также расширяет возможные области применения этих соединений. Например, известно, что композиция одного из производных перилена с тетра-4-(4-карбоксибифенилокси)фталоцианином меди обладает высокой фотокаталитической активностью [30]. При этом данных по металлокомплексам бифенилоксизамещенных фталоцианинов с алюминием нами не обнаружено.

В связи с вышеизложенным, представляет интерес синтез и исследование спектрально-люминесцентных свойств металлокомплексов

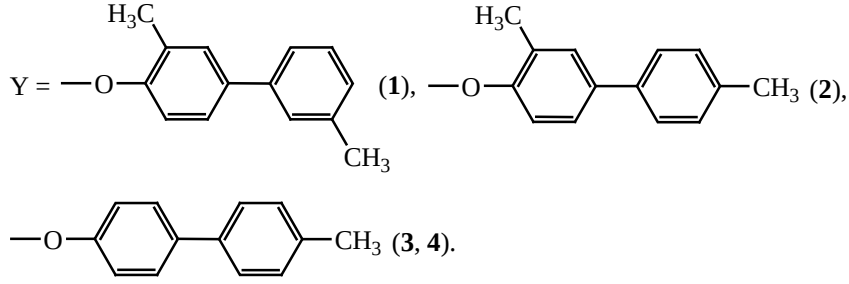
Схема 1.



1–**4**



X = **(1**–**3)**, –NO_2 **(4)**;



Y = **(1)**, **(2)**,

(3, **4)**.

октазамещенных фталоцианинов с алюминием, содержащих на периферии бифенилоксигруппы. Указанные соединения синтезированы на основе предварительно полученных 4-[4-(4-метилфенил)-феноксил]-5-нитрофталонитрила [31] или 4-(1-бензотриазолил)-5-(моно/диметилбифенилокси)фталонитрилов [32] нагреванием последних с безводным хлоридом алюминия при 220–230°C в присутствии мочевины до полного затвердевания реакционной смеси (схема 1). Очистку целевых фталоцианинов осуществляли экстракцией хлороформом с последующей жидкостной колоночной хроматографией на оксиде алюминия.

Исследование спектрально-люминесцентных свойств синтезированных фталоцианинов алюминия **1–4** осуществляли в двух растворителях – малополярном хлороформе и сильнополярном пиридине, проявляющем выраженные основные свойства. Полученные данные приведены в таблице.

Спектры поглощения и возбуждения фталоцианинов **1–4** совпадают, что позволяет сделать вывод об индивидуальном состоянии исследуемых нами соединений. При переходе от хлороформа к пиридину наблюдается гипсохромный сдвиг Q-полосы. Кроме того, при анализе данных, представленных в таблице, выявлено снижение квантового выхода флуоресценции исследуемых соединений в пиридине в зависимости от строения периферийных заместителей: **1** > **3** > **2** > **4**. По-видимому, это объясняется увеличением степени

Спектрально-люминесцентные свойства фталоцианинов **1–4**

№	Растворитель	λ_{max}, нм		Стоксов сдвиг, нм	Φ_F, %
		λ_{abs} (lgε)	λ_{em}		
1	Хлороформ	701 (4.91)	709	8	19.3
	Пиридин	698 (4.80)	714	16	54.5
2	Хлороформ	705 (4.85)	718	9	20.1
	Пиридин	696 (4.81)	705	9	44.6
3	Хлороформ	701 (4.87)	708	7	26.9
	Пиридин	693 (4.84)	702	10	46.7
4	Хлороформ	705 (4.68)	721	16	12.5
	Пиридин	705 (4.74)	718	13	18.6

ассоциации рассмотренных в работе соединений. В хлороформе значения квантовых выходов заметно ниже, чем в пиридине и уменьшаются в ряду: **3** > **1**, **2** > **4**. Судя по величинам коэффициентов экстинкции (см. таблицу), данное изменение связано с увеличением степени ассоциации рассмотренных в работе производных фталоцианина алюминия.

Судя по уширению длинноволновой полосы поглощения и значительному снижению величины коэффициентов экстинкции, а также квантовых выходов, соединение **4**, содержащее на периферии нитрогруппы в *орто*-положениях к бифенилоксифрагментам, в хлороформе и в пиридине находится в ассоциированной форме.

Установлено, что замена нитрогруппы в соединении **4** на фрагменты 1-бензотриазола в случае соединения **3** вызывает гипсохромный сдвиг Q-полосы в спектре поглощения и увеличение квантового выхода флуоресценции (см. таблицу).

Известно, что окта-4,5-бифенилфталоцианин и его металлокомплекс с цинком в дихлорметане находятся в сильно ассоциированном состоянии, и их квантовые выходы составляют лишь 6.5 и 4.3% соответственно [33], что значительно ниже, чем для рассмотренных в данной работе соединений, не проявляющих выраженной ассоциации.

Для металлокомплекса тетра-4-[(бифенил-4-ил)метокси]фталоцианина с цинком [34] квантовый выход в ДМСО составляет 19%, что близко по величине к значению квантового выхода для соединения **4** в пиридине (см. таблицу). Однако, к сожалению, отсутствуют данные о его коэффициенте экстинкции. При этом квантовый выход тетра-4-(бифенил-4-ил)фталоцианина цинка в пиридине составляет 31.5, а в хлороформе – 25.7% [35], что заметно выше, чем для вышерассмотренного метоксизамещенного аналога [34], а также нитрозамещенного фталоцианина алюминия **4**, и близко по значению к бензотриазолилзамещенным фталоцианинам **1–3** (см. таблицу).

Следовательно, смешанно-замещенные фталоцианины алюминия, сочетающие в молекуле как электронодонорные (бифенилоксигруппы), так и электроноакцепторные (бензотриазол) заместители, за счет снижения степени ассоциации демонстрируют более высокие квантовые выходы флуоресценции по сравнению с аналогичными одноразнозамещенными фталоцианинами [33, 34].

Таким образом, синтезирован ряд октазамещенных фталоцианинов алюминия, содержащих на периферии наряду с замещенными бифенилоксигруппами фрагменты бензотриазола или нитрогруппы. Выявлено снижение квантового выхода флуоресценции исследуемых соединений в пиридине в зависимости от структуры бифенилоксигруппы и природы заместителя-электроноакцептора, расположенного в *орто*-положении к ней. Обнаружено значительное снижение величины квантового выхода флуоресценции в случае нитрозамещенного фталоцианина алюминия в сравнении с соответствующим 1-бензотриазолилзамещенным аналогом, которое объясняется, по-видимому, склонностью нитропроизводного к ассоциации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения записывали в органических растворителях (пиридине и хлороформе) на спектрофотометре HITACHI U-2001 при 298.15 K в диапазоне длин волн 325–900 нм. ИК спектры регистрировали на приборе Avatar 360 FT-IR ESP в области 400–4000 $см^{-1}$ в таблетках с бромидом калия. Масс-спектры (MALDI-TOF) получали на масс-спектрометре Shimadzu Biotech Axima Confidence в режиме регистрации положительных ионов. В качестве матрицы использовали 2,5-дигидроксибензойную кислоту. Спектры флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре Cary Eclipse Varian с применением кварцевых ячеек (10 × 10 мм). Определение квантовых выходов флуоресценции осуществляли с помощью сравнительного метода по формуле (1). В качестве стандарта флуоресценции брали раствор PcZn в 1-пропаноле [Φ_F(PcZn) = 0.45, λ_{ex} = 600 нм].

$$\Phi_F^R = \frac{G^R n_{1\text{-prop}}^2 A^S(\lambda_{ex})}{G^S n_{solv}^2 A^R(\lambda_{ex})} \Phi_F^{SH}. \qquad (1)$$

Здесь G – интегрированная площадь испускания, n – показатель преломления растворителя, A – оптическая плотность (≤0.02) при длине волны возбуждения, Φ_F – квантовый выход флуоресценции.

Общая методика синтеза бифенилоксизамещенных фталоцианинов алюминия. Тщательно растертую смесь 0.5 ммоль соответствующего бифенилоксизамещенного фталонитрила и 34 мг (0.25 ммоль) безводного хлорида алюминия и 0.24 г (0.4 ммоль) мочевины нагревали при 220–230°C в течение 1.5 ч. По окончании нагревания реакционную массу промывали разбавленной соляной кислотой для удаления продуктов разложения мочевины, затем водой до исчезновения реакции на хлорид-анионы с нитратом серебра и сушили на воздухе при 70–80°C. Полученный образец растворяли в хлороформе и хроматографировали на оксиде алюминия, элюируя хлороформом. Получены твердые вещества темно-зеленого цвета, нерастворимые в воде, хорошо растворимые в ДМФА и хлороформе.

Тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-{[3,3'-диметил(1,1'-бифенил)-4-ил]окси}фталоцианинат (хлоро)алюминия (1) синтезировали из 220 мг 4-(1-бензотриазолил)-5-{[3,3'-диметил(1,1'-бифенил)-4-ил]окси}фталонитрила. Выход 128 мг (58%). ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 2873, 2942 (CH_3), 1617 (C–C), 1559 (N=), 1218 (Ar–O–Ar), 1047 (N=N), 748 (C–N). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 1829.62 (85) $[M + H]^+$. Найдено, %: C 73.09; H 4.22; N 15.29. $C_{112}H_{76}AlClN_{20}O_4$. Вычислено, %: C 73.57; H 4.19; N 15.32.

Тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-{[3,4'-диметил(1,1'-бифенил)-4-ил]окси}фталоцианинат (хлоро)алюминия (2) синтезировали из 220 мг 4-(1-бензотриазолил)-5-{[3,4'-диметил(1,1'-бифенил)-4-ил]окси}фталонитрила. Выход 115 мг (52%). ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 2881, 2929 (CH_3), 1617 (C–C), 1561 (N=), 1218 (Ar–O–Ar). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 1828.55 (88) $[M]^+$. Найдено, %: C 73.15; H 4.30; N 15.23. $C_{112}H_{76}AlClN_{20}O_4$. Вычислено, %: C 73.57; H 4.19; N 15.32.

Тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-{[4'-метил(1,1'-бифенил)-4-ил]окси}фталоцианинат (хлоро)алюминия (3) синтезировали из 210 мг 4-(1-бензотриазолил)-5-{[4'-метил(1,1'-бифенил)-4-ил]окси}фталонитрила. Выход 113 мг (53%). ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 2876, 2933 (CH_3), 1617 (C–C), 1559 (N=), 1218 (Ar–O–Ar). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 1772.48 (78) $[M]^+$. Найдено, %: C 72.98; H 3.78; N 11.29. $C_{108}H_{68}AlClN_{20}O_4$. Вычислено, %: C 72.98; H 3.66; N 11.29.

Тетра-4-{[4'-метил(1,1'-бифенил)-4-ил]окси}тетра-5-нитрофталоцианинат (хлоро)алюминия (4) синтезировали из 180 мг 4-{[4'-метил(1,1'-бифенил)-4-ил]окси}-5-нитрофталонитрила. Выход 116 мг (63%). ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 2875, 2938 (CH_3), 1531, 1378 (NO_2), 1238 (Ar–O–Ar). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 1482.31 (71) $[M - H]^+$. Найдено, %: C 67.77; H 3.66; N 12.69. $C_{84}H_{52}AlClN_{12}O_{12}$. Вычислено, %: C 67.99; H 3.53; N 12.94.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение 17-73-20017).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The Porphyrin Handbook / Eds K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. New York: Academic Press, 2003. Vol. 15–17
2. *Claessens C.G., Hahn U., Torres T.* // Chem. Rec. 2008. Vol. 8. N 2. P. 75. doi 10.1002/tcr.20139
3. *Mack J., Kobayashi N.* // Chem. Rev. 2011. Vol. 111. N 2. P. 281. doi 10.1021/cr9003049
4. *Sorokin A.B.* // Chem. Rev. 2013. Vol. 113. N 10. P. 8152. doi 10.1021/cr4000072
5. *Вашурин А.С., Кузьмин И.А., Литова Н.А., Петров О.А., Пуховская С.Г., Голубчиков О.А.* // ЖФХ. 2014. Т. 88. № 12. С. 1904; *Vashurin A.S., Kuzmin I.A., Litova N.A., Petrov O.A., Pukhovskaya S.G., Golubchikov O.A.* // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2014. Vol. 88. N 12. P. 2064. doi 10.1134/S0036024414120395
6. *Tolbin A.Y., Pushkarev V.E., Sedova M.V., Maklakov S.S., Tomilova L.G.* // Spectrochim. Acta. (A). 2018. Vol. 205. P. 335. doi 10.1016/j.saa.2018.07.052
7. *Göka Y., Zeki H., Mustafa G., Yılmaz K., Farsak M., Karayiğit İ. Ü.* // Polyhedron. 2018. Vol. 153. P. 128. doi 10.1016/j.poly.2018.06.053
8. *Kobak R.Z.U., Arı M.U., Tekin A., Gül A.* // Chem. Phys. 2015. Vol. 448. P. 91. doi 10.1016/j.chemphys.2014.12.015
9. *Jeong J., Kumar R. S., Mergu N., Son Young-A* // J. Mol. Struct. Vol. 1147. P. 469. doi 10.1016/j.molstruc.2017.06.125
10. *Wong R.C.H., Lo Pui-Chi, Ng D.K.P.* // Coord. Chem. Rev. 2017. Vol. 379. P. 30. doi 10.1016/j.ccr.2017.10.006
11. *Idowu M.A., Xego S., Arslanoglu Y., Mark J., Antunes E., Nyokong T.* // Spectrochim. Acta (A). 2018. Vol. 193. P. 407. doi 10.1016/j.saa.2017.12.052
12. *Günsel A., Kırbaç E., Tüzün B., Erdoğmuş A., Bilgiçli A.T.; Yarasir M.N.* // J. Mol. Struct. Vol. 1180. P. 127. doi 10.1016/j.molstruc.2018.11.094
13. *Wöhrle D., Schnurpfeil G., Makarov S.G., Kazarin A., Suvorova O.N.* // Macroheterocycles. 2012. Vol. 5. N 3. P. 191. doi 10.6060/mhc2012.120990w
14. *van Staden J.K.* // Talanta. 2015. Vol. 139. P. 75. doi 10.1016/j.talanta.2015.02.026
15. *Nyokong T., Antunes E.* // Coord. Chem. Rev. 2013. Vol. 257. N. 15–16. P. 2401. doi 10.1016/j.ccr.2013.03.016
16. *Sevim A.M., Çakar S., Ozacar M., Gül A.* // Solar Energy. Vol. 160. P. 18. doi 10.1016/j.solener.2017.12.001
17. *Wang Ch., Chen X., Chen F., Shao J.* // Org. Electronics. 2019. Vol. 66. P. 183. doi 10.1016/j.orgel.2018.12.035
18. *Deng Z., Lü Z., Chen Y., Yin Y., Zou Y., Xiao J., Wang Y.* // Solid State Electronics. 2013. Vol. 89. P. 22. doi 10.1016/j.sse.2013.03.003
19. *Demirbaş Ü., Bayrak R., Dilber G., Menteşe E., Akçay H.T.* // J. Luminescence. 2019. Vol. 206. P. 199. doi 10.1016/j.jlumin.2018.10.051
20. *Diab N., Morales D.M., Andronescu C., Masoud M., Schuhmann W.* // Sensors and Actuators (B). 2019. doi 10.1016/j.snb.2019.01.022
21. *Chaabene M., Gassoumi B., Mignon P., Ben Chaâbane R., Allouche A.R.* // J. Mol. Graph. Model. 2019. Vol. 88. P. 174. doi 10.1016/j.jmgm.2019.01.008
22. *Chen X., Ye Q., Ma D., Chen J., Wang Y.; Yang H., Xie Sh., Yu R., Peng Y.* // J. Luminescence. 2018. V. 195. P. 348. doi 10.1016/j.jlumin.2017.11.047
23. *Matshitse R., Khene S., Nyokong T.* // Diamond Relat. Mater. 2019. doi 10.1016/j.diamond.2019.03.013
24. *Matlou G.G., Kobayashi N., Kimura M., Nyokong T.* // Dyes and Pigments. 2018. Vol. 149. P. 393. doi 10.1016/j.dyepig.2017.10.030
25. *Tarasyuk I.A., Kuzmin I.A., Marfin Y.S., Vashurin A.S., Voronina A.A., Rumyantsev E.V.* // Synth. Met. 2016. Vol. 217. P. 189. doi 10.1016/j.synthmet.2016.03.037
26. *Vashurin A., Marfin Y., Tarasyuk I., Kuzmin I., Znoyko S., Goncharenko A., Rumyantsev E.* // Appl. Organomet. Chem. 2018. Vol. 32. N 9. P. 4482. doi 10.1002/aoc.4482
27. Nanocarbon and Its Composites: Preparation, Properties and Applications / Eds A. Khan, M. Jawaid, Inamuddin, A.M. Asiri. Cambridge: Woodhead Publishing, 2018. 872 p.
28. *Mthethwa T., Nyokong T.* // J. Luminescence. 2015. Vol. 157. P. 207. doi 10.1016/j.jlumin.2014.09.005
29. *Yanık H., Şahin M.G., Yeşilot S., Durmuş M.* // Tetrahedron Lett. 2016. Vol. 57. N 26. P. 2922. doi 10.1016/j.tetlet.2016.05.080
30. *Wang H., Zhao L., Liu X., Xu J., Hou W., Wang J., He E., Zhang R., Zhang H.* // Dyes and Pigments. 2017. Vol. 137. P. 322. doi 0.1016/j.dyepig.2016.11.014
31. *Михайлова А.И., Знойко С.А., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Абрамов И.Г., Абрамова М.Б.* // ЖОХ. 2018. Т. 88. № 7. С. 1133; *Mikhailova A.I., Znoi-*

ko S.A., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P., Abramov I.G., Abramova M.B. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 7. P. 1425. doi 10.1134/S1070363218070125

32. *Савинова А.И., Знойко С.А., Березина Г.Р., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Абрамов И.Г.* // Рос. хим. ж. 2017. Т. 61. № 4. С. 97.
33. *Penon O., Marsico F., Santucci D., Rodríguez L., Amabilino D.B., Pérez-García L.* // J. Porph. Phthal. 2012. Vol. 16. P. 1293. doi 10.1142/S1088424612501453
34. *Dilber G., Durmus M.,, Kantekin H., Çakır V.* // J. Organomet. Chem. 2011. Vol. 696. N 15–16. P. 2805. doi 10.1016/j.jorganchem.2011.04.026
35. *Тихомирова Т.В., Филиппова А.А., Говорова Д.К., Шапошников Г.П., Вашурин А.С.* // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 6. С. 1008; *Tikhomirova T.V., Filippova A.A., Govorova D.K., Shaposhnikov G.P., Vashurin A.S.* // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 6. P. 1188. doi 10.1134/S1070363218060221

Synthesis and Spectral-Luminescent Properties of Octa-Substituted Aluminium Phthalocyanines Bearing Biphenyloxy Groups

S. A. Znoiko*, D. A. Erzunov, T. V. Tikhomirova, V. E. Maizlish, and A. S. Vashurin

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Research Institute of Macroheterocyclic Compounds, pr. Sheremetevskii 7, Ivanovo, 153000 Russia
**e-mail: znoykosa@yandex.ru*

Received April 11, 2019; revised April 11, 2019; accepted April 22, 2019.

Mixed-substituted alumiinum phthalocyanines bearing biphenyloxy substituents and nitro groups or 1-benzotriazole fragments on the periphery were synthesized based on the previously obtained 4,5-disubstituted phthalonitriles. Their spectral-luminescent properties were studied.

Keywords: biphenyloxy groups, phthalonitriles, aluminium phthalocyanines, macrocyclic compounds