

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ 2,9,16,23-ТЕТРА-*трет*-БУТИЛ-3,10,17,24-ТЕТРАНITPO- ФТАЛОЦИАНИНА С ЛАНТАНИДАМИ

© 2019 г. С. А. Знойко*, Н. А. Толстых, Т. В. Тихомирова, А. А. Филиппова,
В. Е. Майзлиш, А. С. Вашурин

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

Поступило в Редакцию 30 мая 2019 г.
После доработки 21 июня 2019 г.
Принято к печати 22 июня 2019 г.

Металлизацией 2,9,16,23-тетра-*трет*-бутил-3,10,17,24-тетранитрофталоцианина или темплатной конденсацией 4-*трет*-бутил-5-нитрофталодинитрила с хлоридами некоторых лантанидов синтезированы соответствующие металлокомплексы. Исследованы спектральные свойства синтезированных соединений.

Ключевые слова: *трет*-бутилзамещенные фталоцианины, лантаниды, электронные спектры поглощения

DOI: 10.1134/S0044460X19120138

Фталоцианины привлекают к себе большое внимание благодаря уникальности своей химической природы и возможности применения в качестве органических полупроводников [1], солнечных элементов [2], жидких кристаллов [3], катализаторов различных процессов [4] и лекарственных средств [5]. Со времени синтеза этого макроцикла в 1907 году было получено огромное количество производных фталоцианинов.

Свойства комплексов фталоцианинов с металлами сильно зависят от заместителей, оказывающих заметное влияние на состояние агрегации, интенсивность светопоглощения в видимом диапазоне, термическую и химическую стабильность фталоцианинов [6]. Среди разнообразных производных фталоцианина *трет*-бутилзамещенные выделяются своей химической стойкостью, универсальностью и высокой растворимостью. Они проявляют ряд ценных прикладных свойств [7], таких как нелинейно-оптические [8], сенсорные [9, 10], электрокаталитические [11].

Развитие синтетической химии фталоцианинов *f*-металлов расширило потенциал их практиче-

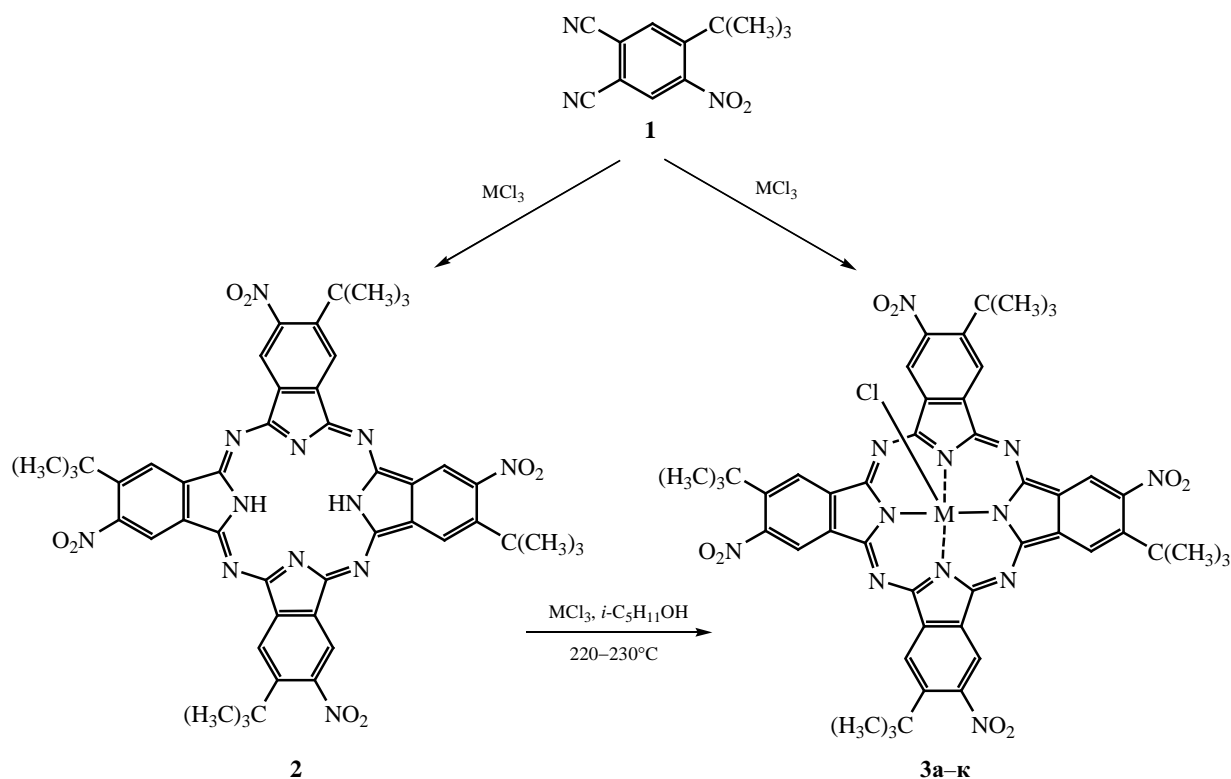
ского применения [12] из-за возможности получения на их основе сэндвичевых структур [13, 14], количество которых в реакционной смеси зависит от соотношения исходной соли металла и фталонитрила, а также от других условий реакции [15–16].

Известны гомолептические комплексы бис-(фталоцианинато)эрбия(III) и фталоцианината эрбия(III) с *трет*-бутильными заместителями, содержащие в качестве координированного лиганда ацетилацетонат. Комплексы хорошо растворимы в обычных органических растворителях, изучены их спектральные и электрохимические свойства [17].

Сведения о синтезе лантанидных комплексов смешанно-замещенных фталоцианинов с *трет*-бутильными группами отсутствуют. Мы получили и исследовали спектрально-люминесцентные свойства металлокомплексов 2,9,16,23-тетра-*трет*-бутил-3,10,17,24-тетранитрофталоцианина с некоторыми лантанидами.

Наиболее простой способ получения металлокомплексов фталоцианина – сплавление предварительно полученных замещенных фталодинитрилов с солями соответствующих металлов. На пер-

Схема 1.



вом этапе была предпринята попытка синтезировать металлокомплексы 2,9,16,23-тетра-*tert*-бутил-3,10,17,24-тетранитрофталоцианина с лантанидами нагреванием предварительно полученного [19] 4-*tert*-бутил-5-нитрофталодинитрила **1** с хлоридами лантанидов (схема 1). Однако таким способом удалось синтезировать металлокомплексы с Lu, Yb, Er, обладающими наименьшими ионными радиусами среди лантанидов, а также с Gd и La. Металлокомплексы с Pr, Sm, Eu, Dy, Nd этим способом получить не удалось, вместо них с хорошим выходом (около 85–90%) образовался исключительно 2,9,16,23-тетра-*tert*-бутил-3,10,17,24-тетранитрофталоцианин **2**.

Металлокомплексы фталоцианинов с лантанидами могут быть получены металлизацией соответствующих фталоцианинов. Получен ряд феноксизамещенных фталоцианиновых комплексов тяжелых лантанидов (Dy, Er и Lu) прямым взаимодействием фталоцианина с избытком соли металла в соотношении 1:4 [18].

С целью получения комплексов с Pr, Sm, Eu, Dy, Nd соединение **2** выделяли из реакционной

смеси и вводили в реакцию с хлоридом соответствующего металла в изоамиловом спирте. При хроматографировании продуктов реакции на оксиде алюминия хлороформом элюируется сначала непрореагировавшее соединение **2**, затем сэндвичевый комплекс, выход которого не превышал 1–2%. В масс-спектрах растворов сэндвичевых металлокомплексов в хлороформе обнаружены сигналы, соответствующие по молекулярной массе соединениям М–лиганд, 1:2. Смесью этанол–хлороформ, 1:1(об.), элюировали металлокомплексы М–лиганд, 1:1.

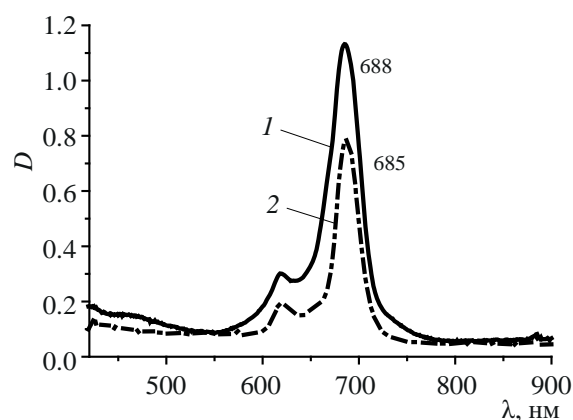
Характерная особенность электронных спектров поглощения (ЭСП) сэндвичевых комплексов – дополнительная полоса поглощения слабой интенсивности в области 450–470 нм, которая отсутствует в ЭСП комплексов металл–лиганд, 1:1. Q-полоса комплекса 1:1 батохромно смещена относительно Q-полосы «сэндвичевого» соединения (см. рисунок).

На положение Q-полосы в ЭСП синтезированных металлокомплексов влияет природа металла-комплексобразователя. Чем больше атомный

номер лантанида, а, следовательно, чем меньше его ионный радиус, тем в более длинноволновой области расположена Q-полоса соответствующего комплекса лантанида с фталоцианином (см. таблицу). Размер ионного радиуса лантанида также влияет на ИК спектры синтезированных металлофталоцианинов: полоса валентных колебаний связи N–Ln смещается в область больших длин волн.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения записывали в органических растворителях (ДМФА и хлороформе) на спектрофотометре HITACHI U-2001 при комнатной температуре в диапазоне длин волн 325–900 нм. ИК спектры фиксировали на приборе Avatar 360 FT-IR ESP в области 400–4000 см⁻¹ в таблетках с бромидом калия. Элементный анализ выполняли на элементном анализаторе CHNS-O FlashEA, 1112 series. MALDI-TOF масс-спектры получали на масс-спектрометре Shimadzu Biotech Axima Confidence в режиме регистрации положительных ионов. В качестве матрицы использована 2,5-дигидроксibenзойная кислота. Образцы готовили растворением соединений в хлороформе (10⁻⁴–10⁻⁵ моль/л), затем смешивали в соотноше-



Электронный спектр поглощения в хлороформе. 1 – бис[2,9,16,23-тетра-*трет*-бутил-3,10,17,24-тетранитрофталоцианин] диспрозия, 2 – 2,9,16,23-тетра-*трет*-бутил-3,10,17,24-тетранитрофталоцианин диспрозия **3г**.

нии 1:1 (об.) с раствором матрицы (30 мг/мл) в тетрагидрофуране.

4-*трет*-Бутил-5-нитрофталодинитрил (**1**) получали по известной методике [20].

Металлокомплексы 2,9,16,23-тетра-трет-бутил-3,10,17,24-тетранитрофталоцианина с некоторыми f-элементами (общая методика).
а. В пробирку помещали 0.5 г мочевины, 0.1 г (4.3 ммоль) 4-*трет*-бутил-5-нитрофталодинитри-

Спектральные свойства металлокомплексов 2,9,16,23-тетра-*трет*-бутил-3,10,17,24-тетранитрофталоцианина с лантанидами

№	M	ν(N–Ln), см ⁻¹	λ, нм	
			CHCl ₃	ДМФА
2	HH	–	666, 701	663, 696
3а	Lu	430	688	683
3б	Yb	402	688	683
3в	Er	408	687	681
3г	Dy	412	686	683
3д	Gd	423	686	680
3е	Eu	431	685	678
3ж	Sm	433	680	678
3з	Nd	430	680	677
3и	Pr	433	678	675
3к	La	436	675	673

ла и 2 ммоль хлорида соответствующего металла, затем полученную смесь нагревали при 220–230°C до затвердевания реакционной массы. Полученный плав охлаждали до комнатной температуры, растворяли в хлороформе и хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя хлороформом, а затем смесью этанол–хлороформ, 1:1 (об.).

2,9,16,23-Тетра-трет-бутил-3,10,17,24-тетранитрофталоцианин лутеция (3а) получали из 0.06 г безводного хлорида лутеция. Выход 0.062 г (52%). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2970, 2919, 2872 (CH₃), 1538 (NO₂), 1365 (NO₂), 1125 (C_{Ar}-H). Масс-спектр, m/z : 1127.37 [M]⁺. Найдено, %: С 51.02; Н 3.56; N 14.36. C₄₈H₄₄ClLuN₁₂O₈. Вычислено, %: С 51.14; Н 3.93; N 14.91.

2,9,16,23-Тетра-трет-бутил-3,10,17,24-тетранитрофталоцианин иттербия (3б) получали из 0.06 г безводного хлорида иттербия. Выход 0.072 г (63%). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3122, 2969, 2916 (CH₃), 1539 (NO₂), 1366 (NO₂), 1142 (C_{Ar}-H). Масс-спектр, m/z : 1125.38 [M]⁺. Найдено, %: С 51.03; Н 3.58; N 14.60. C₄₈H₄₄ClIn₁₂O₈Yb. Вычислено, %: С 51.23; Н 3.94; N 14.93.

2,9,16,23-Тетра-трет-бутил-3,10,17,24-тетранитрофталоцианин эрбия (3в) получали из 0.06 г безводного хлорида эрбия. Выход 0.100 г (82%). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2970, 2913, 2869 (CH₃), 1537 (NO₂), 1367 (NO₂), 1146 (C_{Ar}-H). Масс-спектр, m/z : 1119.59 [M]⁺. Найдено, %: С 51.01; Н 4.10; N 14.92; C₄₈H₄₄ClErN₁₂O₈. Вычислено, %: С 51.49; Н 3.96; N 15.01.

2,9,16,23-Тетра-трет-бутил-3,10,17,24-тетранитрофталоцианин гадолиния (3д) получали из 0.08 г хлорида гадолиния тригидрата. Выход 0.078 г (70%). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2910, 2895, 2845 (CH₃), 1539, 1491 (NO₂), 1384 (NO₂), 1117 (C_{Ar}-H). Масс-спектр, m/z : 1109.66 [M]⁺. Найдено, %: С 51.56; Н 3,76; N 14,87. C₄₈H₄₄ClGdN₁₂O₈. Вычислено, %: С 51.96; Н 4.00; N 15.15.

2,9,16,23-Тетра-трет-бутил-3,10,17,24-тетранитрофталоцианин лантана (3к) получали из 0.06 г хлорида лантана тригидрата. Выход 0.045 г (40%). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2924, 2853 (CH₃), 1500 (NO₂), 1400 (NO₂), 1137, 10450 (C_{Ar}-H). Масс-спектр, m/z : 1091.31 [M]⁺. Найдено, %: С 51.02; Н 3,56; N 14,89. C₄₈H₄₄ClLaN₁₂O₈. Вычислено, %: С 52.83; Н 4.06; N 15.40.

б. В коническую колбу вносили раствор 0.1 г 2,9,16,23-тетра-трет-бутил-3,10,17,24-тетранитрофталоцианина в 15 мл изоамилового спирта, к которому прибавляли 2–3 капли DBU и 2 ммоль хлорида соответствующего металла. Смесь кипятили при перемешивании 24 ч. Растворитель отгоняли, образовавшийся металлокомплекс экстрагировали хлороформом и проводили жидкостную колоночную хроматографию на оксиде алюминия, элюировали хлороформом, а затем смесью этанол–хлороформ, 1:1 (об.).

2,9,16,23-Тетра-трет-бутил-3,10,17,24-тетранитрофталоцианин диспрозия (3г) получали из 0.06 г безводного хлорида диспрозия. Выход 0.083 г (74%). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2970, 2916 (CH₃), 1537 (NO₂), 1366 (NO₂), 1144 (C_{Ar}-H). Масс-спектр, m/z : 1114.91 [M]⁺. Найдено, %: С 51.52; Н 3.05; N 14.99; C₄₈H₄₄ClDyN₁₂O₈. Вычислено, %: С 51.71; Н 3.98; N 15.08.

2,9,16,23-Тетра-трет-бутил-3,10,17,24-тетранитрофталоцианин европия (3е) получали из 0.06 г безводного хлорида европия. Выход 0.090 г (80%). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2973 (CH₃), 1536 (NO₂), 1384 (NO₂), 1117 (C_{Ar}-H). Масс-спектр, m/z : 1104.37 [M]⁺. Найдено, %: С 51.74; Н 3.95; N 14.97. C₄₈H₄₄ClEuN₁₂O₈. Вычислено, %: С 52.20; Н 4.02; N 15.22.

2,9,16,23-Тетра-трет-бутил-3,10,17,24-тетранитрофталоцианин самария (3ж) получали из 0.07 г хлорида самария тригидрата. Выход 0.03 г (27%). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2961 (CH₃), 1540, 1397 (NO₂), 1103 (C_{Ar}-H). Масс-спектр, m/z : 1102.77 [M]⁺. Найдено, 5%: С 52.01; Н 4.00; N 14.98. C₄₈H₄₄ClSmN₁₂O₈. Вычислено, %: С 52.28; Н 4.02; N 15.24.

2,9,16,23-Тетра-трет-бутил-3,10,17,24-тетранитрофталоцианин неодима (3з) получали из 0.06 г безводного хлорида неодима. Выход 0.1 г (82%). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2924, 2854 (CH₃), 1535 (NO₂), 1388 (NO₂), 1106 (C_{Ar}-H). Масс-спектр, m/z : 1096.65 [M]⁺. Найдено, 5%: С 52.32; Н 4.01; N 14.99. C₄₈H₄₄ClNdN₁₂O₈. Вычислено, %: С 52.57; Н 4.04; N 15.33.

2,9,16,23-Тетра-трет-бутил-3,10,17,24-тетранитрофталоцианин празеодима (3и) получали из 0.06 г безводного хлорида празеодима. Выход 0.01 г (11%). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2959 (CH₃),

1533, 1374 (NO₂), 1175 (C_{Ar}-H). Масс-спектр, *m/z*: 1093.31 [M]⁺. Найдено, %: С 51.55; Н 4.01; N 14.98. C₄₈H₄₄ClN₁₂O₈Pr. Вычислено, %: С 51.73; Н 4.06; N 15.37.

Бис[2,9,16,23-тетра-трет-бутил-3,10,17,24-тетранитрофталоцианин] диспрозия. Выход 1.7 мг (1.5%). Масс-спектр, *m/z*: 1998.06 [M + 2H]⁺. Найдено, %: С 57.35; Н 5.05; N 16.79. C₉₆H₈₈DyN₂₄O₁₆. Вычислено, %: С 57.76; Н 4.42; N 16.84.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (соглашение 17-73-20017) с использованием оборудования Центра коллективного пользования Ивановского государственного химико-технологического университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhang J., Li Y., Tang Y., Luo X., Sun L., Zhao F., Zhong J., Peng Y. // *Synthetic Metals*. 2016. Vol. 218. P. 27. doi 10.1016/j.synthmet.2016.04.022
- Motoyoshi R., Suzuki A., Kikuchi K., Oku T. // *Synt. Met.* 2009. Vol. 159. N 13. P. 1345. doi 10.1016/j.synthmet.2009.03.010
- Sheng C.X., Norwood R.A., Wang J., Thomas J. // *Appl. Opt.* 2009. Vol. 48. N 14. P. 2731. doi 10.1364/AO.48.002731
- Вашурин А.С. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2016. № 9. С. 2220; *Vashurin A.S. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* Vol. 65. N 9. P. 2220. doi 10.1007/s11172-016-1572-z
- Breymayer M.Sc.J., Rück A., Ryabova A.V., Loschenov V.B., Steiner R.W. // *Photodiagn. Photodyn. Ther.* 2014. N 11. P. 380. doi 10.1016/j.pdpdt.2014.05.007
- The Porphyrin Handbook / Eds. K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. San Diego: Academic Press, 2003. Vol. 16. 285 p.
- Norihito I., Kenta T., Etsuko T. // *Chem. Open*. 2015. N 4 (2). P. 102. doi 10.1002/open.201402093
- Kumar S., Das R., Anil Kumar K.V., Dharmaprasanth S.M. // *Workshop on Recent Advances in Photonics*, 2015. doi 10.1109/WRAP.2015.7805972
- Sergeyeva T.A., Lavrik N.V., Rachkov A.E. // *Biosens. Bioelectron.* 1998. Vol. 1. N 13. P. 359. doi 10.1016/S0956-5663(97)00117-6
- Kumar A., Brunet J., Varenne C., Ndiaye A., Pauly A., Penza M., Alvisi M. // *Sensors and Actuators (B)*. 2015. Vol. 210. P. 398. doi 10.1016/j.snb.2015.01.010
- Magdesieva T.V., Yamamoto T., Tryk D.A., Fujishima A. // *J. Electrochem. Soc.* 2002. Vol. 149. N 6. P. 89. doi 10.1149/1.1475690
- Kuzmina E.A., Dubinina T.V., Zasedatelev A.V., Baranikov A.V., Makedonskaya M.I., Egorova T.B., Tomilova L.G. // *Polyhedron*. 2017. Vol. 135. P. 41. doi 10.1016/j.poly.2017.06.048
- Pushkarev V.E., Tomilova L.G., Nemykin V.N. // *Coord. Chem. Rev.* 2016. Vol. 319. P. 110. doi 10.1016/j.ccr.2016.04.005
- Suzuki A., Oku T. // *Appl. Sur. Sci.* 2016. Vol. 380. P. 127. doi 10.1016/j.apsusc.2016.02.026
- The Porphyrin Handbook / Eds. K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. San Diego: Academic Press, 2003. Vol. 15. P. 171. doi 10.1016/B978-0-08-092390-1.50010-2
- Sleven J., Gorller-Walrand C., Binnemans K. // *Mater. Sci. Eng. (C)*. 2001. Vol. 18. P. 229. doi 10.1016/S0928-4931(01)00365-4
- Bo S., Tang D., Liu X., Zhen Z. // *Dyes Pigm.* 2008. Vol. 76. N 1. P. 35. doi 10.1016/j.dyepig.2006.08.030
- Zugle R., Litwinski C., Nyokong T. // *Polyhedron*. 2011. Vol. 30. N 9. P. 1612. doi 10.1016/j.poly.2011.03.030
- Родионов А.В., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П. // *ЖОХ*. 2016. Т. 86. Вып. 1. С. 104; *Rodionov A.V., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P. // Russ. J. Gen. Chem.* 2016. Vol. 86. N 1. P. 96. doi 10.1134/S1070363216010175

Metal Complexes of 2,9,16,23-Tetra-*tert*-butyl-3,10,17,24-tetranitrophthalocyanine with Lanthanides

S. A. Znoiko*, N.A. Tolstykh, T.V. Tikhomirova, A. A. Filippova,
V. E. Mayzlish, and A. S. Vashurin

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

Received May 30, 2019; revised June 21, 2019; accepted June 22, 2019

Metallization of 2,9,16,23-tetra-*tert*-butyl-3,10,17,24-tetranitrophthalocyanine or template condensation of 4-*tert*-butyl-5-nitrophthalodinitrile with the chlorides of some lanthanides furnished the corresponding metal complexes. Spectral properties of the synthesized compounds were studied.

Keywords: *tert*-butyl substituted phthalocyanines, lanthanides, electronic spectra