

УДК 547.979.73

# СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ С НИЗКОСИММЕТРИЧНЫМИ ФЕНОКСИ- И ФЕНИЛСУЛЬФАНИЛЗАМЕЩЕННЫМИ И 1,4-НАФТОХИНОН-АННЕЛИРОВАННЫМИ ФТАЛОЦИАНИНАМИ

© 2019 г. А. В. Борисов\*, Н. Е. Галанин, Г. П. Шапошников

*Ивановский государственный химико-технологический университет,  
пр. Шереметевский 7, Иваново, 153000 Россия  
\*e-mail: borisov\_av@mail.ru*

Поступило в Редакцию 12 июля 2018 г.

После доработки 12 июля 2018 г.

Принято к печати 16 июля 2018 г.

Кросс-сочетанием 4,5-дифеноксифталонитрила и 4,5-бис(фенилсульфанил)фталонитрила (компоненты А) с имидом антрахинон-2,3-дикарбоновой кислоты (компонент В) в присутствии мочевины, ацетата никеля, хлорида и молибдата аммония синтезированы металлокомплексы соответствующих низкосимметричных фталоцианинов типа А<sub>3</sub>В, ААВВ и АВ АВ. Исследованы их спектральные свойства и установлено, что в растворах хлороформа все комплексы ассоциированы, причем тип ассоциации зависит от дипольных моментов их молекул.

**Ключевые слова:** фталоцианины, низкосимметричные фталоцианины, 1,4-нафтохинон, комплексы никеля

**DOI:** 10.1134/S0044460X19030132

Низкосимметричные фталоцианины являются интересными в плане практического использования соединениями. Это связано с тем, что при наличии в молекуле одновременно электронодонорных и электроноакцепторных заместителей эти соединения обладают поляризованной электронной структурой [1] и перспективны для использования в нелинейной оптике [2, 3]. Кроме того, фталоцианины несимметричного строения, содержащие в своем составе длинные алкильные или трифенилметильные группы, часто обладают жидкокристаллическими свойствами [4–6]. Особенности молекулярной и электронной структуры несимметрично замещенных фталоцианинов обуславливают возможность использования их в нанотехнологиях [7].

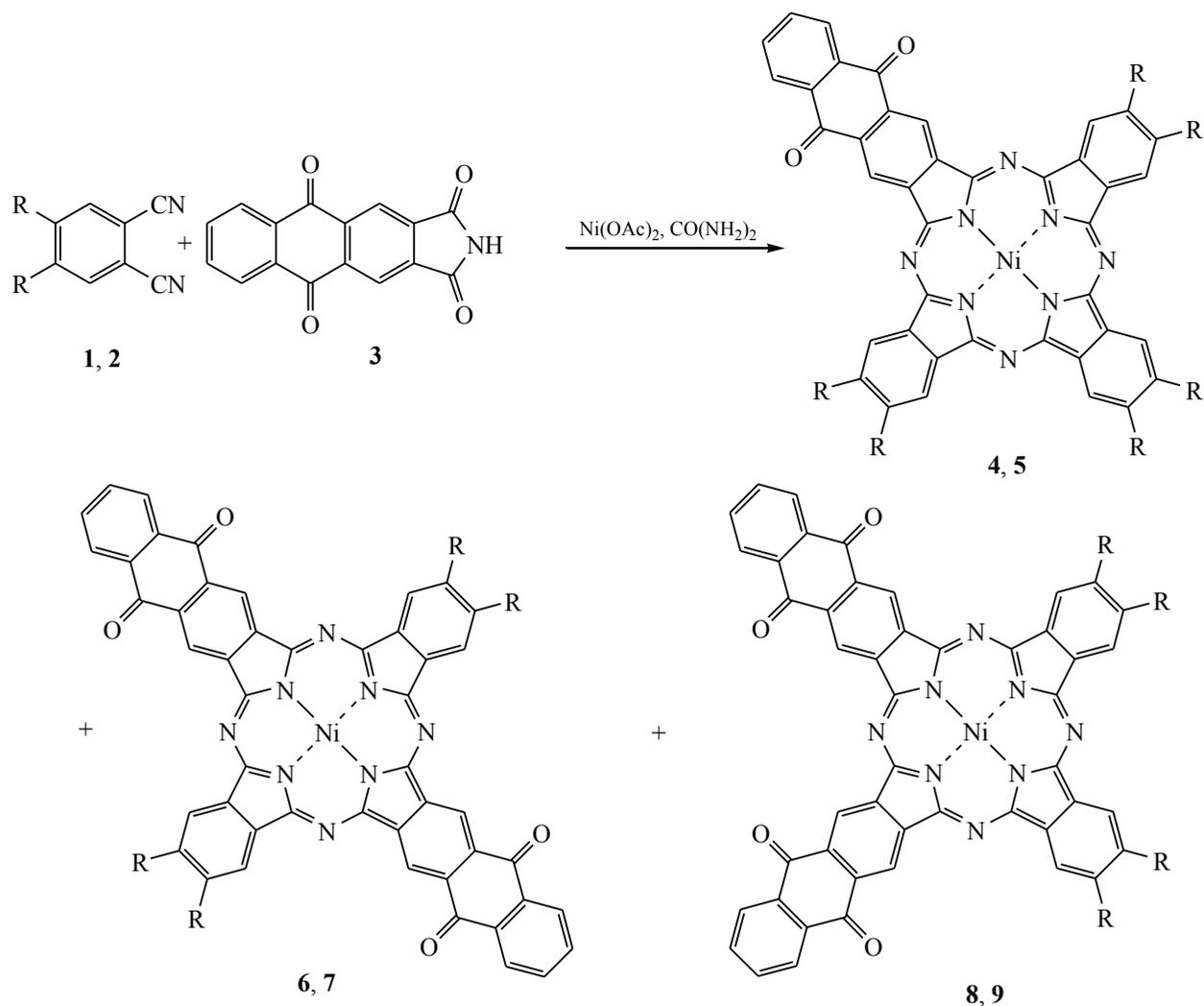
Ранее мы сообщали о синтезе и свойствах низкосимметричных алкоксизамещенных фталоцианинов типа А<sub>3</sub>В, ААВВ и АВ АВ, содержащих аннелированные фрагменты 1,4-нафтохинона [8]. Настоящая работа является продолжением исследований и посвящена синтезу схожих по строению

комплексов никеля с низкосимметричными фенокси- и фенилсульфанилзамещенными фталоцианинами с аннелированными остатками 1,4-нафтохинона и исследования их спектральных свойств. В работе в качестве компонентов А, придающих фталоцианинам растворимость в органических средах, были использованы 4,5-дифеноксифталонитрил **1** и 4,5-бис(фенилсульфанил)фталонитрил **2**, полученные по методике [9], а в качестве компонента В – имид антрахинон-2,3-дикарбоновой кислоты **3**. Последний был синтезирован по методике [8].

Взаимодействием соединений **1** или **2** с имидом **3** в мольном соотношении 1:6 в присутствии мочевины, ацетата никеля и каталитических количеств молибдата аммония при температуре 160–180°C в течение 3 ч были синтезированы соответствующие комплексы никеля **4–9** (схема 1).

Хорошо растворимые фталоцианины типа А<sub>4</sub>, А<sub>3</sub>В **4**, **5**, АВ АВ **6**, **7**, ААВВ **8**, **9** были выделены из смесей экстракцией хлороформом и разделены с

Схема 1.



R = PhO (1, 4, 6, 8), PhS (2, 5, 7, 9).

помощью колоночной хроматографии. Вследствие значительного избытка компонента В фталоцианины типа  $A_4$  образуются в следовых количествах (<1%). Соединения типа  $AB_3$  и  $B_4$ , выходы которых максимальны, обладают низкой растворимостью и не могут быть выделены хроматографированием. Выходы соединений 4–9 составляют 7–15%. Их состав и строение установлены на основании данных элементного анализа, масс-спектрометрии (MALDI-TOF) и ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии.

В масс-спектрах синтезированных соединений присутствуют сигналы ионов  $[M + H]^+$ , значения  $m/z$  которых в каждом случае близки к рассчитанным (табл. 1). Близкое в каждом случае к

теоретическому характерное изотопное расщепление сигналов анализируемых ионов подтверждает строение фталоцианинов.

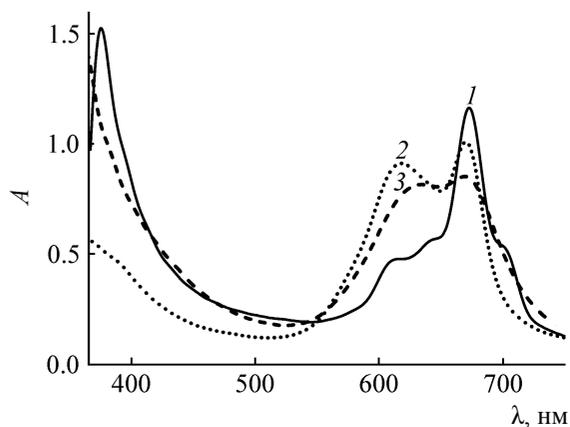
Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  полученных соединений схожи по характеру и содержат по два широких, слабо разрешенных мультиплета в области резонанса ароматических протонов. Мультиплеты в области 8.65–8.00 м. д. соответствуют резонансу протонов фрагментов 1,4-нафтохинона, а мультиплеты в области 7.60–6.50 м. д. характеризуют суммарный резонанс протонов заместителей и протонов фталоцианина, причем на их положение природа мостиковых атомов (кислород или сера) существенного влияния не оказывает. Соотношение интегральных интенсивностей двух

Таблица 1. Данные масс-спектрометрии MALDI-TOF комплексов 4–9 для ионов

Соединение	Тип	Заместитель	$m/z [M + H]^+$	
			найдено	вычислено
4	A <sub>3</sub> B	PhO	1253.11	1253.24
6	ABAB	PhO	1199.02	1199.20
8	AABB	PhO	1199.51	1199.20
5	A <sub>3</sub> B	PhS	1349.41	1349.11
7	ABAB	PhS	1263.72	1263.10
9	AABB	PhS	1263.55	1263.10

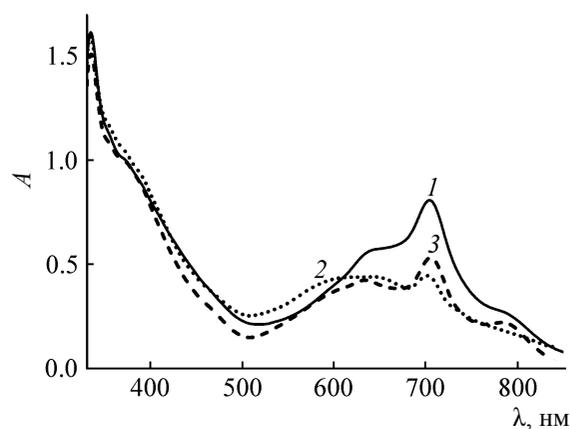
мультиплетов составляет от 1:6 для соединений **4**, **5** типа A<sub>3</sub>B, до 1:2 для комплексов типов ABAB **6**, **7** и AABB **8**, **9**. Характер спектров ЯМР позволяет утверждать, что все синтезированные соединения в растворах в хлороформе сильно ассоциированы. Важно отметить, что уменьшение концентраций растворов от  $1 \times 10^{-3}$  до  $1 \times 10^{-5}$  моль/л не привело к сколько-нибудь заметному улучшению качества спектров ЯМР.

Электронные спектры поглощения фенокси-замещенных фталоцианинов **4**, **6**, **8** в хлороформе представлены на рис. 1. Спектр поглощения комплекса **4** типа A<sub>3</sub>B (рис. 1, 1) содержит в длинноволновой области полосу Q с максимумом при 672 нм, сопровождаемую колебательными спутниками при 642 и 616 нм, а также флексией в области 703 нм. Наличие последней, а также характер полосы Q (относительно узкая, разрешенная полоса) может свидетельствовать об ассоциации комплекса **4** в хлороформе по J-типу [10, 11].

Рис. 1. Электронные спектры поглощения соединений **4** (1), **6** (2) и **8** (3) в CHCl<sub>3</sub>.

Спектры поглощения комплексов **6**, **8** типов ABAB и AABB соответственно (рис. 1, 2, 3) содержат в длинноволновой области широкие, расщепленные на две компоненты полосы Q, причем, как и следовало ожидать, степень расщепления полосы Q для комплекса типа ABAB ( $\Delta\lambda = 52$  нм) существенно больше, нежели для соединения типа AABB ( $\Delta\lambda = 35$  нм). Характер спектральных кривых позволяет предположить, что комплексы **6** и **8**, в отличие от фталоцианина **4**, ассоциированы в растворе в хлороформе по H-типу [12, 13].

Электронные спектры поглощения фенилсульфанилзамещенных фталоцианинов **5**, **7**, **9** в хлороформе представлены на рис. 2. Спектр поглощения соединения **5** типа A<sub>3</sub>B (рис. 2, 1) в длинноволновой области содержит расщепленную на две компоненты полосу Q с максимумами компонент при 704 и 639 нм. На ее длинноволновом спаде присутствует плечо в области 798 нм, наличие которого, как и значительная

Рис. 2. Электронные спектры поглощения соединений **5** (1), **7** (2), **9** (3) в CHCl<sub>3</sub>.

**Таблица 2.** Дипольные моменты и типы ассоциации фталоцианинов 4–9

Соединение (тип)	<i>D</i> , Д	Тип ассоциации
4 (A <sub>3</sub> B)	9.87	<i>J</i>
6 (ABAB)	5.91	<i>H</i>
8 (AABB)	1.85	<i>H</i>
5 (A <sub>3</sub> B)	9.15	<i>J, H</i>
7 (ABAB)	7.35	<i>J, H</i>
9 (AABB)	3.98	<i>H</i>

ширина полосы Q, могут свидетельствовать о присутствии в растворе соединения **5** как *J*-, так и *H*-ассоциатов.

В спектрах поглощения комплексов **7** и **9** также наблюдается уширение и расщепление полос Q, причем, как и в спектрах феноксизамещенных фталоцианинов, степень расщепления полосы Q для комплекса **7** типа ABAB ( $\Delta\lambda = 90$  нм) больше, чем для соединения **9** типа AABB ( $\Delta\lambda = 71$  нм). Важно отметить присутствие в спектре поглощения комплекса **9** (рис. 2, 3) полосы поглощения при 783 нм, которая, как и для соединения **5** типа A<sub>3</sub>B, может свидетельствовать о присутствии в растворе ассоциатов *J*- и *H*-типа. В спектре поглощения комплекса **7** типа AABB (рис. 2, 2) поглощение в ИК области отсутствует, следовательно, ассоциация этого фталоцианина в хлороформе осуществляется только по *H*-типу.

Можно предположить, что характер ассоциации фталоцианинов **4–9** в растворах зависит от их дипольных моментов. Последние были вычислены полуэмпирическим методом РМ-3, их значения и типы ассоциации комплексов приведены в табл. 2.

Полученные данные свидетельствуют о том, что фталоцианины **6**, **8** и **9** с относительно низкими дипольными моментами молекул ассоциированы только по *H*-типу, а высокие дипольные моменты молекул комплексов **4**, **5** и **7** приводят к образованию ассоциатов *J*-типа.

Таким образом, синтезированы комплексы никеля с низкосимметричными фенокси- и фенилсульфанилзамещенными фталоцианинами, содержащими аннелированные фрагменты 1,4-нафтохинона и установлено, что тип их ассоциации в растворах хлороформа зависит от дипольных моментов их молекул.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения [ $c = (7.0–7.2) \times 10^{-6}$  моль/л] измерены на спектрофотометре Helios Zeta в хлороформе в кварцевых кюветках с толщиной поглощающего слоя 10 мм при 295 К. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H в CDCl<sub>3</sub> сняты на приборе Bruker Avance-500 (500.13 МГц, внутренний стандарт – TMS). Масс-спектры [MALDI-TOF, матрица – 2-(4-гидроксибензоазо)бензойная кислота] зарегистрированы на приборе Shimadzu AXIMA Confidence. Элементный анализ выполнен на приборе FlashEA 1112 CHNS–O Analyzer.

**Синтез комплексов 4–9 (общая методика).** Смесь 1.0 ммоль нитрила **1** или **2**, 1.70 г (6.0 ммоль) имида **3**, 0.60 г (10 ммоль) мочевины, 0.60 г (3.0 ммоль) дигидрата ацетата никеля(II) и 0.01 г молибдата аммония нагревали 3 ч при температуре 160–180°C. Расплав охлаждали, экстрагировали хлороформом. Экстракт хроматографировали на колонке с силикагелем Kieselgel 60 (Merck) с использованием в качестве элюента смеси хлороформа и ацетона (10:1, по объему). Происходило разделение смеси на четыре зоны, содержащие фталоцианины типов A<sub>4</sub>, A<sub>3</sub>B ABAB и AABB соответственно.

**2,3-(1,4-Нафтохиноно)-9,10,16,17,23,24-гексафеноксифталоцианинат никеля (4, A<sub>3</sub>B).** Выход 0.04 г (10%), темно-зеленый порошок, хорошо растворимый в бензоле, хлороформе, плохо растворимый в ацетоне, ДМФА. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 8.60–8.08 м (6H), 7.55–6.65 м (36H). ЭСП,  $\lambda_{\max}$ , нм (*A/A*<sub>max</sub>): 703 (0.34), 672 (0.76), 642 пл, 616 (0.32), 375 (1.00). Найдено, %: C 72.73; H 3.18; N 9.01. C<sub>76</sub>H<sub>42</sub>N<sub>8</sub>NiO<sub>8</sub>. Вычислено, %: C 72.80; H 3.38; N 8.94.

**2,3,16,17-Ди(1,4-нафтохиноно)-9,10,23,24-тетрафеноксифталоцианинат никеля (6, ABAB).** Выход 0.09 г (15%), темно-зеленый порошок, хорошо растворимый в бензоле, хлороформе, плохо растворимый в ацетоне, ДМФА. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 8.57–8.00 м (12H), 7.60–6.61 м (24H). ЭСП,  $\lambda_{\max}$ , нм (*A/A*<sub>max</sub>): 670 (1.00), 618 (0.91). Найдено, %: C 71.98; H 3.12; N 9.41. C<sub>72</sub>H<sub>36</sub>N<sub>8</sub>NiO<sub>8</sub>. Вычислено, %: C 72.08; H 3.02; N 9.34.

**2,3,23,24-Ди(1,4-нафтохиноно)-9,10,16,17-тетрафеноксифталоцианинат никеля (8, AABB).** Выход 0.06 г (13 %), темно-зеленый порошок, хорошо растворимый в бензоле, хлороформе, плохо растворимый в ацетоне, ДМФА. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 8.58–8.05 м (12H), 7.55–6.67 м

(24Н). ЭСП,  $\lambda_{\max}$ , нм ( $A/A_{\max}$ ): 669 (1.00), 634 (0.96).  
Найдено, %: С 72.00; Н 3.10; N 9.16.  $C_{72}H_{36}N_8NiO_8$ .  
Вычислено, %: С 72.08; Н 3.02; N 9.34.

**2,3-(1,4-Нафтохиноно)-9,10,16,17,23,24-гекса-  
фенилсульфанилфталоцианинат никеля (5,  
А3В).** Выход 0.03 г (7%), темно-зеленый порошок,  
хорошо растворимый в бензоле, хлороформе,  
плохо растворимый в ацетоне, ДМФА. Спектр  
ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д.: 8.65–8.10 м (6H), 7.58–6.55 м  
(36H). ЭСП,  $\lambda_{\max}$ , нм ( $A/A_{\max}$ ): 798 пл, 704 (0.50),  
639 (0.35), 334 (1.00). Найдено, %: С 67.21; Н 3.19;  
N 8.11.  $C_{76}H_{42}N_8NiO_2S_6$ . Вычислено, %: С 67.60; Н  
3.14; N 8.30.

**2,3,16,17-Ди(1,4-нафтохиноно)-9,10,23,24-тетра-  
фенилсульфанилфталоцианинат никеля (7, АВВ).**  
Выход 0.07 г (12%), темно-зеленый порошок,  
хорошо растворимый в бензоле, хлороформе,  
плохо растворимый в ацетоне, ДМФА. Спектр  
ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д.: 8.55–8.01 м (12H), 7.58–6.50 м  
(24H). ЭСП,  $\lambda_{\max}$ , нм ( $A/A_{\max}$ ): 702 (0.28), 612 (0.28),  
334 (1.00). Найдено, %: С 68.12; Н 3.21; N 8.54.  
 $C_{72}H_{36}N_8NiO_4S_4$ . Вычислено, %: С 68.41; Н 2.87; N 8.86.

**2,3,23,24-Ди(1,4-нафтохиноно)-9,10,16,17-тетра-  
фенилсульфанилфталоцианинат никеля (9,  
ААВВ).** Выход 0.09 г (15%), темно-зеленый  
порошок, хорошо растворимый в бензоле,  
хлороформе, плохо растворимый в ацетоне,  
ДМФА. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д.: 8.63–8.05 м (12H),  
7.55–6.55 м (24H). ЭСП,  $\lambda_{\max}$ , нм ( $A/A_{\max}$ ): 783  
(0.15), 705 (0.53), 634 (0.28), 334 (1.00). Найдено,  
%: С 68.01; Н 2.94; N 8.54.  $C_{72}H_{36}N_8NiO_4S_4$ .  
Вычислено, %: С 68.41; Н 2.87; N 8.86.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *de la Torre G., Torres T.* // J. Porph. Phthal. 1997. Vol. 1. N 3. P. 221. doi 10.1002/(SICI)1099-1409(199707)1:3<221::AID-JPP10>3.0.CO;2-A
2. *Lawrence D.S., Whitten D.G.* // Photochem. Photobiol. 1996. Vol. 64. N 6. P. 923. doi 10.1111/j.1751-1097.1996.tb01857.x
3. *Sastre A., Del Rey B., Torres T.* // J. Org. Chem. 1996. Vol. 61. N 24. P. 8591. doi 10.1021/jo961018o
4. *Eichhorn H., Bruce D.W., Wohrle D.* // Adv. Mater. 1998. Vol. 10. N 5. P. 419. doi 10.1002/(SICI)1521-4095(199803)10:5<419::AID-ADMA419>3.0.CO;2-U
5. *Eichhorn H.* // J. Porph. Phthal. 2000. Vol. 4. N 1. P. 88. doi 10.1002/(SICI)1099-1409(200001/02)4:1<88::AID-JPP208>3.0.CO;2-6
6. *Usolt'seva N., Bykova V., Ananjeva G., Zharnikova N., Kudrik E.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2004. Vol. 411. N. 1. P. 329. doi 10.1080/15421400490435350
7. *de la Escosura A., Martinez-Diaz V.M., Thordarson P., Rowan A.E., Nolte R.J.M., Torres T.* // J. Am. Chem. Soc. 2003. Vol. 125. N 40. P. 12300. doi 10.1021/ja030038m
8. *Борисов А.В., Ефимов Д.Е., Галанин Н.Е., Шапошников Г.П.* // ЖОХ. 2017. Т. 87. № 10. С. 1685; *Borisov A.V., Efimov D.E., Galanin N.E., Shaposhnikov G.P.* // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. N 10. P. 2343. doi 10.1134/S1070363217100152
9. *Koptyaev A.I., Galanin N.E., Shaposhnikov G.P.* // Macroheterocycles. 2015. Vol. 8. N 2. P. 156. doi 10.6060/mhc140925g
10. *Günsel A., Bilgicli A.T., Kandaz M.* // Dyes and Pigments. 2014. Vol. 102. P. 169. doi 10.1016/j.dyepig.2013.09.035
11. *Tolbin A.Yu., Sheinin V.B., Koifman O.I., Tomilova L.G.* // Macroheterocycles. 2015. V. 8. N. 2. P. 150. doi 10.6060/mhc150454t)
12. *Arslan S., Yilmaz I.* // Polyhedron. 2007. Vol. 26. N 12. P. 2387. doi 10.1016/j.poly.2006.11.047
13. *Yang Y.-C., Ward J.R., Seiders R.P.* // Inorg. Chem. 1985. Vol. 24. N 12. P. 1765. doi 10.1021/ic00206a011

# Synthesis and Spectral Properties of Nickel Complexes with Low-Symmetry Phenoxy- and Phenylsulfanyl-Substituted, and 1,4-Naphthoquinone-Annulated Phthalocyanines

A. V. Borisov\*, N. E. Galanin, and G. P. Shaposhnikov

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

*\*e-mail: borisov\_av@mail.ru*

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

Cross-combination of 4,5-diphenoxyphthalonitrile and 4,5-bis(phenylsulfanyl)phthalonitrile (components A) with anthraquinone-2,3-dicarboxylic acid imide (component B) in the presence of urea, nickel acetate, ammonium molybdate and ammonium chloride afforded metal complexes of the corresponding low-symmetry phthalocyanines such as A<sub>3</sub>B, AABB and ABAB. Their spectral properties were studied and it was established that all the complexes in chloroform solutions are associated. The association type depends on the dipole moments of the molecules.

**Keywords:** phthalocyanines, low-symmetry phthalocyanines, 1,4-naphthoquinone, nickel complexes