

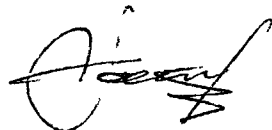
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. Ломоносова

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра органической химии

На правах рукописи

ТОЛБИН АЛЕКСАНДР ЮРЬЕВИЧ



**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ БИЯДЕРНЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ
РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ И ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ
С УЧАСТИЕМ ФТАЛОЦИАНИНОВЫХ И СУБФТАЛОЦИАНИНОВЫХ
ЛИГАНДОВ**

02.00.03 – органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2005

Работа выполнена на кафедре органической химии
химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Томилова Лариса Годвиговна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Миронов Андрей Федорович
кандидат химических наук, ст. н. с.
Горбунова Юлия Германовна

Ведущая организация: Ивановский государственный химико-
технологический университет

Защита, диссертации состоится "23" ноября 2005 года в 11⁰⁰ в ауд. 337 на заседании
Диссертационного Совета Д. 501.001.69 по химическим наукам при Московском
Государственном Университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, Москва,
Воробьевы горы, МГУ, Химический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ

Автореферат разослан "21" октября 2005 года.

Ученый секретарь
Диссертационного Совета
доктор химических наук



Т. В. Магдесиева

2006-4
15097

2179655

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Фталоцианины, являясь синтетическими аналогами широко распространенных в природе порфиринов, привлекают внимание многих исследователей. Особый интерес ученых в последнее десятилетие сосредоточен вокруг биядерных фталоцианинов и гетероядерных комплексов на основе фталоцианиновых макроциклов. И не случайно, ведь благодаря своему специфическому строению, эти соединения проявляют уникальные спектральные, электро- и фотокаталитические свойства, а также сенсорные и нелинейнооптические свойства. Однако синтез таких соединений весьма трудоемок, что существенно ограничивает их научные исследования и тем более – практическое применение. В большинстве случаев биядерные фталоцианины получают из двух фталогенов различного строения, что, естественно, приводит к трудноразделяемой смеси фталоцианинов различного строения и крайне низким выходам целевых соединений.

Наряду с этим в последнее время предложен альтернативный путь получения биядерных фталоцианинов, исходя из несимметрично-замещенных монофталоцианинов. Такой подход позволяет регулировать количество возможных продуктов и, следовательно, управлять селективностью этого процесса. В свою очередь синтез несимметрично-замещенных монофталоцианинов также достаточно сложен и не приводит к высоким выходам целевых продуктов. Именно поэтому разработка удобных и доступных методов синтеза как самих монофталоцианинов, так и в дальнейшем биядерных и гетероядерных комплексов на их основе является важной и актуальной задачей.

Биядерные фталоцианины и гетероядерные комплексы могут быть полезными как с теоретической, так и с практической точек зрения. Управляя взаимным расположением макроциклов и природой центральных ионов-комплексобразователей, можно конструировать новые супрамолекулярные структуры, обладающие уникальными физико-химическими свойствами. При этом наиболее перспективными комплексами могут оказаться соединения с различными по природе макроциклами, такими как фталоцианин-субфталоцианин.

Цель работы заключается в поиске оптимальных путей синтеза биядерных и гетероядерных комплексов различного строения, а также несимметрично-замещенных монофталоцианинов, являющихся синтетическими предшественниками этих соединений; выяснение закономерностей изменения свойств синтезированных комплексов в зависимости от природы и расположения макроциклов.



Научная новизна и практическая ценность работы. Впервые синтезирован биядерный фталоцианин нового типа – «клубок», макроциклы которого сочленены четырьмя эквивалентными спейсерами, обеспечивающими жесткость данной молекулы.

Синтезированы новые биядерные фталоцианины *clamshell*-типа. При получении симметричного биядерного фталоцианина впервые обнаружен несимметрично-замещенный монофталоцианин, содержащий фталодинитрильный фрагмент.

Получены новые планарные биядерные фталоцианины, содержащие в своем составе общее бензольное кольцо, позволяющее жестко зафиксировать положение макроциклов и расширить систему электронного сопряжения, что обеспечило поглощение этих соединений в ближней ИК-области (~850 нм).

Синтезированы новые несимметрично-замещенные монофталоцианины. Впервые изучена реакция нуклеофильного замещения нитрогруппы в 2-нитрозамещенных монофталоцианинах. Такая структурная модификация позволила синтезировать с высокими выходами серию несимметрично-замещенных монофталоцианинов, содержащих OH-группу в составе периферического заместителя. При взаимодействии этих комплексов с 4-нитрофталодинитрилом были получены монофталоцианины, содержащие фталодинитрильный фрагмент, практически с количественным выходом.

Разработан новый подход к получению 2-гидроксизамещенных монофталоцианинов, исходя из 4-бензилоксифталодинитрила. При этом обнаружено, что удаление защитной бензильной группы можно осуществить обработкой 2-бензилоксизамещенного монофталоцианина концентрированной серной кислотой.

На основе несимметрично-замещенных монофталоцианинов с функциональными группами синтезированы гетерометалльные и гетеролигандные биядерные фталоцианины *clamshell*-типа, а также гетероядерные комплексы «фталоцианин-спейсер-субфталоцианин» нового типа.

Показаны преимущества использования энергии микроволнового излучения для синтеза биядерных и несимметрично-замещенных монофталоцианинов.

Исследованы спектральные свойства синтезированных фталоцианиновых, субфталоцианиновых и гетероядерных комплексов, при этом изучено влияние природы растворителей на характер спектров ЯМР ^1H и ^{11}B . Анализ электронных спектров поглощения позволил оценить степень внутримолекулярного взаимодействия между макроциклами в биядерных фталоцианинах различного строения.

В масс-спектрах, полученных двумя современными методами – MALDI-TOF и ESI, помимо молекулярных ионов обнаружен ряд характеристических осколочных ионов, что

позволило убедительно доказать строение синтезированных соединений; при этом обнаружено четкое изотопное расщепление пиков всех ионов, соответствующее природному содержанию изотопов.

В последние годы идет активный поиск новых реагентов, способных к распознаванию и специфическому связыванию бифункциональных органических соединений. По нашему мнению, для решения этой задачи перспективны реагенты, имеющие два координационно-активных центра - новые биядерные фталоцианины, макроциклы которых сочленены различными мостиками. Варьирование природы, длины и количества мостиков, а также изменение природы центрального атома металла открывает возможности управления селективностью за счет создания рецепторов подходящей структуры в соответствии со спецификой определяемого соединения. И действительно, предложенные подходы к селективному получению биядерных фталоцианинов с высокими выходами при значительном сокращении времени реакции способны привести к созданию новых ион-селективных электродов для определения дикарбоновых кислот, аминокислот и их сложных эфиров

Основные положения, выносимые на защиту:

Синтез биядерного фталоцианина нового типа, макроциклы которого сочленены четырьмя эквивалентными ковалентными мостиками. Разработка оптимального подхода к получения этого соединения и его исследование методами масс-спектрометрии, ЯМР- и электронной спектроскопии.

Синтез новых биядерных фталоцианинов *clamshell*-типа. Исследование поведения сложных молекул в растворах.

Синтез новых планарных биядерных фталоцианинов, содержащих в своем составе общее бензольное кольцо. Исследование влияния природы растворителя на спектральные свойства комплексов.

Синтез новых несимметричных функционально-замещенных монофталоцианинов. Изучение реакции нуклеофильного замещения нитрогруппы в 2-нитрозамещенных монофталоцианинах с целью их дальнейшей структурной модификации.

Разработка оптимального метода синтеза несимметрично-замещенных монофталоцианинов, содержащих фталодинитрильный фрагмент. Использование соединений этого типа в синтезе гетерометаллических и гетеролигандных биядерных фталоцианинов *clamshell*-типа.

Разработка методов синтеза субфталоцианиновых комплексов бора с различными аксиальными заместителями. Синтез гетероядерных комплексов нового типа «субфталоцианин-спейсер-фталоцианин», их масс-спектрометрические и спектральные исследования.

Апробация работы и публикации. Материалы диссертационной работы доложены на Международных конференциях по порфиринам и фталоцианинам ICPP-2 (Киото, Япония, 2002), ICPP-3 (Новый Орлеан, США, 2004), конференции «Ломоносовские чтения» (Москва, 2003), IX Международной конференции по порфиринам и их аналогам (Суздаль, 2003), XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2003), VI школе-конференции молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений (Санкт-Петербург, 2005).

Основное содержание работы изложено в публикациях в виде 7 статей и 5 тезисов докладов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 00-03-32658, 05-03-33202), Международного научно-технического центра (проект № 1526), программы фундаментальных исследований РАН «Новые принципы и методы создания и направленного синтеза веществ с заданными свойствами» и ОХНМ РАН «Разработка научных основ новых химических технологий с получением опытных партий веществ и материалов», а также Государственного контракта № 40.020.1.1.1156 с Министерством науки и технологий РФ «Создание лазерных материалов с уникальными характеристиками».

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, посвященного методам синтеза и спектральным свойствам би-, полиядерных фталоцианинов различного строения и несимметрично-замещенных монофталоцианинов, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 157 наименований. Работа изложена на 128 страницах печатного текста и содержит 38 схем, 31 рисунок и 14 таблиц.

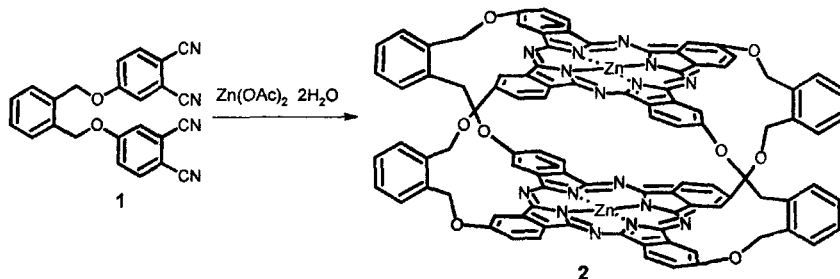
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Работа включает пять основных направлений научных исследований. Первая часть посвящена синтезу исходных соединений – замещенных фталодинитрилов различного строения и их аналогов – 1,3-дииминоизоиндолинов. На основе этих соединений во второй и третьей частях работы описан синтез и исследование спектральных свойств биядерных фталоцианинов различного строения и несимметрично-замещенных монофталоцианинов. Четвертая часть посвящена синтезу и исследованию гетерометалльных и гетеролигандных биядерных фталоцианинов *clamshell*-типа. Синтез и спектральные свойства новых субфталоцианиновых комплексов бора и их гетероядерных комплексов с участием фталоцианинового макроцикла рассмотрены в пятой части.

Синтез биядерного фталоцианина типа «клубок»

Исходя из синтезированного 1,2-бис-(3,4-дицианофеноксиметил)бензола (**1**) получен биядерный фталоцианин **2** нового типа («клубок»), макроциклы которого сочленены четырьмя эквивалентными ковалентными мостиками:

Схема 1.



Первоначально синтез фталоцианина **2** осуществляли при кипячении **1** в *o*-ДХБ в присутствии незначительного избытка ацетата цинка и каталитических количеств *i*-AmOH и ДБУ в атмосфере аргона в течение 14 ч. При этом помимо биядерного комплекса **2** было обнаружено большое количество фталоцианиновых олигомеров, и выход целевого соединения не превышал 2%. В связи с этим была предпринята попытка его синтеза другими методами. Так, микроволновое облучение смеси того же исходного состава позволило сократить время реакции с 14 ч до 15 мин, при этом выход биядерного фталоцианина **2** удалось повысить до 6.8%. Далее оказалось, что нагревание **1** и ацетата цинка (соотношение 1:5, 250°C) в течение 3-х мин в отсутствии растворителей и ДБУ позволяет повысить выход **2** до 13%. Наконец, при

существенном увеличении количества ацетата цинка по сравнению со стехиометрическим нам удалось довести выход «клубка» до 33%, благодаря подавлению нежелательных процессов олигомеризации.

Тросные соединения **2** доказано методами масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии. В масс-спектре (MALDI-TOF, ДНВ) биядерного комплекса **2** обнаружен пик протонированного молекулярного иона $[M+H]^+$. В спектре ЯМР 1H ($DMSO-d_6$) сигналы OCH_2 -протонов ковалентных мостиков проявляются в виде синглетов в диапазоне 4.45-5.30 м.д. (16H). Сигналы протонов фталоцианиновых макроциклов наблюдаются в интервале 7.45-8.30 м.д. (40H). Данные элементного анализа подтвердили состав комплекса **2**.

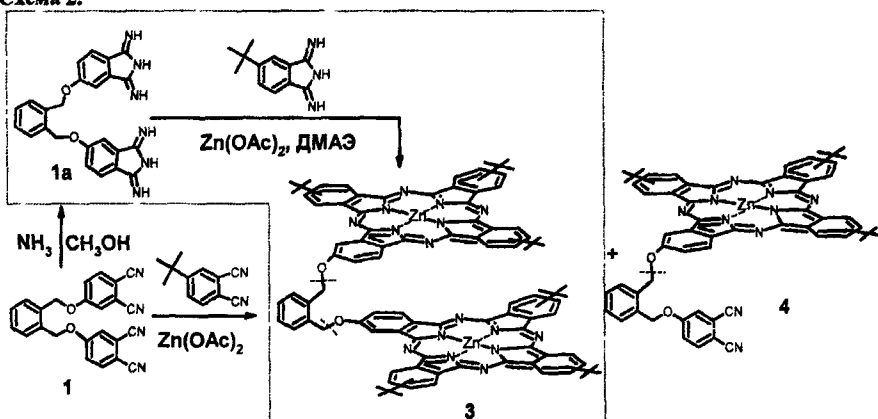
Характер ЭСП биядерного фталоцианина **2** свидетельствует об отсутствии внутримолекулярного взаимодействия между макроциклами за счет высокой жесткости структуры.

Синтез симметричного биядерного фталоцианина *clamshell*-типа

Первое упоминание о биядерных фталоцианинах *clamshell*-типа относится к 1985 году. При их исследовании авторы обнаружили уникальные электро- и фотокаталитические свойства, обусловленные их способностью к существованию в *face-to-face* - конформации.

В литературе предложена методика синтеза биядерных металлокомплексов *clamshell*-типа в две стадии: на первой стадии формируется и выделяется биядерный лиганд, введение металла в который происходит на второй стадии. Нами же соль металла добавляется *in situ* в реакционную смесь после завершения статистической циклизации исходных 1,3-диминоизоиндолинов без выделения промежуточного продукта:

Схема 2.



При осуществлении смешанной циклизации в присутствии соли выход целевого комплекса **3** значительно понижается из-за увеличения количества полимерных фталоцианиновых продуктов.

В спектре ЯМР ^1H (DMSO-d_6) биядерного фталоцианина **3** синглет OCH_2 -протонов ковалентного мостика обнаружен при 5.25 м.д. (4H). Сигналы ароматических протонов наблюдаются в диапазонах 7.30-8.30 (4H) и 8.40-9.05 м.д. (24H) соответственно. Сигналы *трет*-бутильных групп проявляются в виде нескольких синглетов в диапазоне 1.15-1.35 м.д. (54H). В масс-спектре (MALDI-TOF) **3** обнаружены пики как молекулярного иона ($[\text{M}]^+$), так и характеристических осколочных ионов с m/z 863 и 759 (рис. 1), образованные при разрыве связей C–O. В масс-спектре, полученном методом ESI (CHCl_3) в области положительных масс наблюдается пик протонированного молекулярного иона с m/z 1628 ($[\text{MH}]^+$), а при отрицательной ионизации – пик молекулярного иона ($[\text{M}]^-$) и иона с m/z 1661, обусловленного присоединением Cl^- к молекулярному иону ($[\text{M}^{+35}\text{Cl}]^-$).

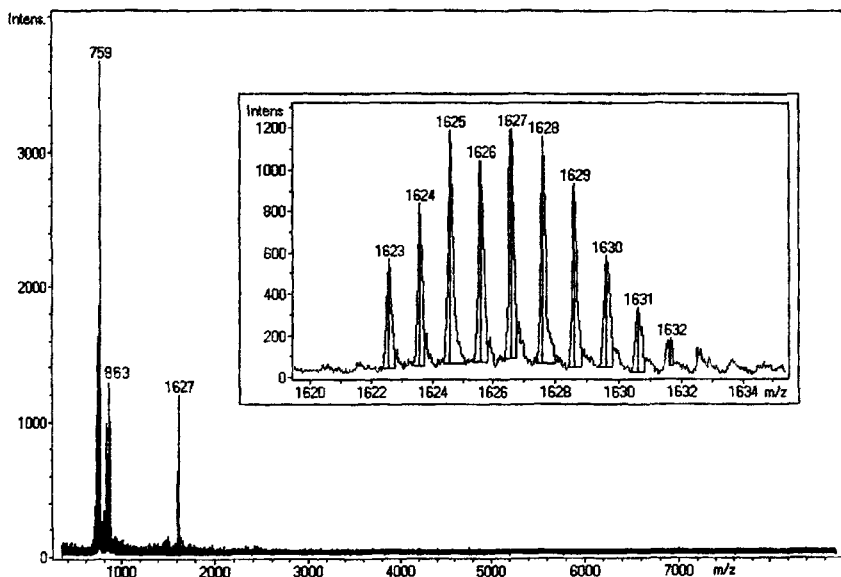


Рис.1 Масс-спектр (MALDI-TOF) биядерного комплекса **3**.

Анализ ЭСП биядерного комплекса **3** позволил обнаружить внутримолекулярные взаимодействия фталоцианиновых макроциклов и предположить существование фталоцианина в конформации «закрытая раковина». На такое взаимодействие существенное влияние

оказывает природа растворителей, о чем свидетельствует изменение соотношения гипсохромной и багохромной составляющих расщепленной Q-полосы.

Впервые при получении биядерного фталоцианина **3**, исходя из *бис*-фталодинитрила **1**, *4-трет*-бутилфталодинитрила и ацетата цинка путем сплавления в течение 0.5 ч при 220°C, был выделен и охарактеризован новый продукт – несимметрично-замещенный монофталоцианин **4**, содержащий фталодинитрильный фрагмент. В ИК-спектре **4** обнаружено поглощение при 2231 см⁻¹ (CN). В спектре ЯМР ¹H (CDCl₃+Py-d₅) сигналы бензильных протонов проявляются в виде двух синглетов при 5.00 и 5.20 м.д. (по 2H), сигналы ароматических протонов наблюдаются при 7.22-7.90 (7H) и 9.20-9.65 (12H) м.д. В масс-спектре **4**, полученном методом ESI (CHCl₃), наблюдается пик молекулярного иона с *m/z* 1007 ([M]⁺). При отрицательной ионизации обнаруживается ион с *m/z* 1042, обусловленный присоединением Cl⁻ к молекулярному иону ([M+³⁵Cl]⁻). Кроме того, при фрагментации молекулярного иона наблюдается характерный осколочный ион феноксильного типа с *m/z* 759, соответствующий разрыву связи C–O.

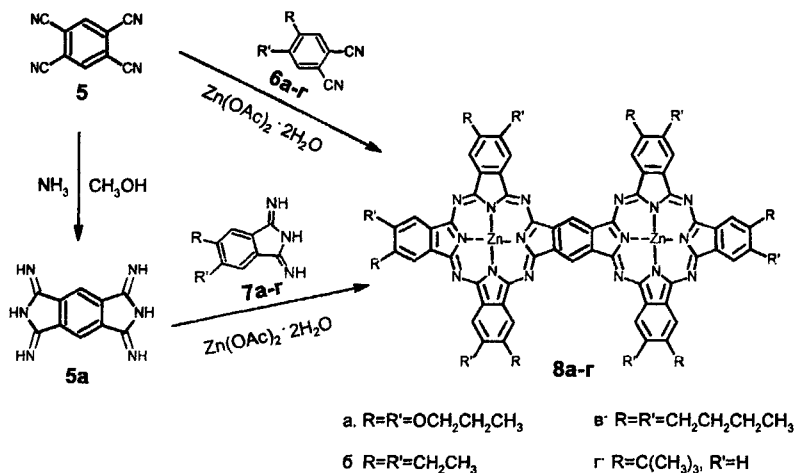
Обнаружение несимметрично-замещенного монофталоцианина **4** при синтезе биядерного фталоцианина **3** весьма интересно. Формально этот комплекс мог бы являться *интермедиатом* биядерного фталоцианина, т.е. биядерные фталоцианины образуются в две стадии – сначала происходит циклизация одного, а затем второго макрокольца. Действительно, при проведении контрольного эксперимента с участием соединения **4**, *4-трет*-бутилфталодинитрила и ацетата цинка был получен биядерный комплекс **3** наряду с большим количеством фталоцианиновых олигомеров.

Синтез планарных биядерных фталоцианинов с общим бензольным кольцом

Планарные биядерные фталоцианины, содержащие в своем составе общее бензольное кольцо, характеризуются расширенной π-системой, которая обеспечивает эффективное внутриэлектронное сопряжение между двумя макроциклами. В настоящее время в литературе содержится противоречивая информация не только относительно выбора наиболее оптимального метода синтеза таких соединений, но и относительно их спектральных свойств.

Исходя из 1,2,4,5-тетрацианобензола (**5**) (или его 1,3-дииминоизоиндолинового аналога **5a**) и замещенных фталодинитрилов **6a-г** (или их производных **7a-г**) получены новые планарные биядерные фталоцианины **8a-г**:

Схема 3.



Синтез комплексов **8а-г** первоначально был осуществлен при сплавлении **5** и **6а-г** в присутствии ацетата цинка при соотношении 1:20:10. Однако при этих условиях целевые комплексы образовывались в следовых количествах, а основными продуктами реакции явились фталоцианиновые олигомеры, о чем свидетельствовали данные масс-спектрометрии растворимых компонентов.

При использовании соответствующих 1,3-дииминоизоиндолинов в качестве исходных соединений в присутствии ацетата цинка целевые соединения **8а-г** получены с выходами 8-10%. Разделение смесей фталоцианиновых продуктов проводили при помощи гель-проникающей хроматографии (BioBeads SX-1, ТГФ). Первая фракция состояла, главным образом, из олигомерных продуктов с массами от 5 000 до 35 000, вторая – из целевых биядерных фталоцианинов **8а-г**, а третья – из монофталоцианинов.

В спектрах ЯМР 1H ($CDCl_3+Py-d_5$) комплексов **8а-г** сигналы алифатических протонов проявляются в интервале 1.20-4.10 м.д. в зависимости от природы заместителей. Сигналы протонов шести бензольных колец наблюдаются при δ 8.10-8.30 и 9.34-9.50 м.д., а сигналы протонов общего бензольного кольца - при 11.10-11.50 м.д. (2H). Состав синтезированных комплексов **8а-г** подтверждается наличием молекулярных ионов в масс-спектрах MALDI-TOF (рис.2).

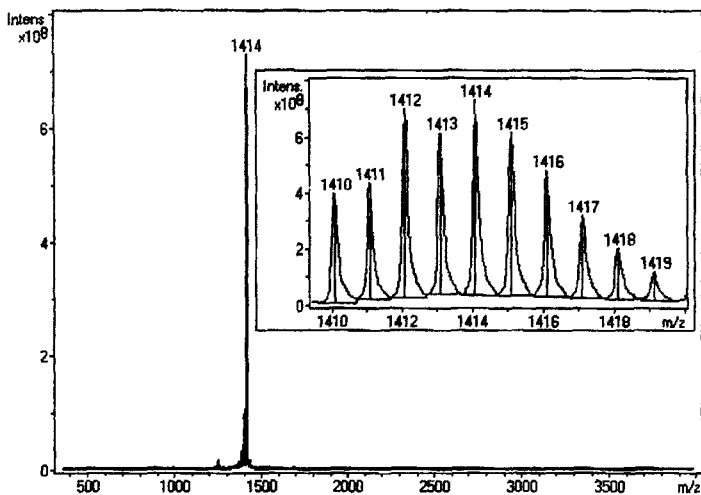


Рис. 2. Масс-спектр биядерного фталоцианина 8б.

Комплексы 8а-г охарактеризованы также ЭСП. При этом впервые обнаружено интенсивное поглощение этих соединений в ближней ИК-области, что весьма важно с практической точки зрения (рис. 3).

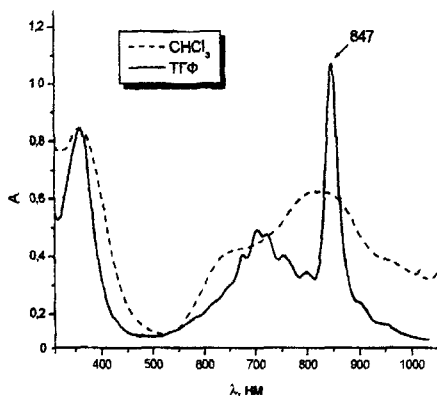


Рис. 3. ЭСП биядерного фталоцианина 8в.

Природа растворителя влияет на характер электронных спектров планарных комплексов 8а-г в гораздо большей степени, чем для биядерного фталоцианина 3 clamshell-типа. Так, с увеличением полярности растворителя ЭСП фталоцианинов 8а-в постепенно приобретает

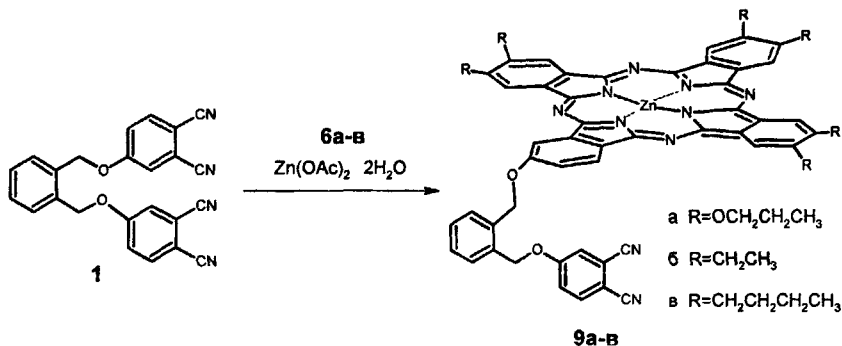
более разрешенный вид, и происходит постепенное увеличение интенсивности полосы в области 850 нм.

Синтез несимметрично-замещенных монофталоцианинов, содержащих фрагмент фталодинитрила

Впервые разработан направленный одностадийный синтез несимметрично-замещенных монофталоцианинов, содержащих свободный фрагмент фталодинитрила (Схема 4). Такие комплексы позволили в дальнейшем получить гетерометалльные и гетеролигандные биядерные фталоцианины *clamshell*-типа.

Обнаружено, что образование **9а-в** конкурирует как с циклизацией второго макрокольца, приводящей к биядерному фталоцианину, так и с олигомеризацией целевых монофталоцианинов.

Схема 4.



Первоначально синтез соединений **9а-в** был осуществлен при кипячении в *o*-ДХБ смеси **1**, **6а-в** и ацетата цинка в стехиометрическом соотношении в присутствии каталитических количеств *i*-AmОН и ДБУ. Их выход не превысил 2.5%, в связи с чем, были исследованы другие, в том числе новые подходы к получению исследуемых комплексов.

По мере уменьшения количества замещенного фталодинитрила уменьшается и количество побочных симметричных фталоцианинов. Существенное влияние на выход **9а-в** оказывает количество ацетата цинка. Так, по мере увеличения количества соли до 2.5 экв по отношению к **1** увеличивается выход целевого продукта. Дальнейшее увеличение количества

ацетата цинка приводит к резкому снижению выходов **9a-в**. Установлено, что при соотношении исходных реагентов $1:6\text{a-в}:\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 1:6:2.5$ оптимальное время реакции - 1.5-2 ч, при этом выход целевых соединений составил 2-3%. Содержание фталоцианинов **9a-в** в реакционных смесях уменьшается и при продолжительном кипячении. При использовании в качестве растворителя ДМАЭ наблюдались те же закономерности, однако выходы **9a-в** удалось повысить до 4-5%, а время реакции сократить до 1-1.5 ч.

Для синтеза несимметрично-замещенных монофталоцианинов **9a-в** впервые использована энергия микроволнового излучения. Обнаружено, что время реакции и выход фталоцианинов **9a-в** зависят, в первую очередь, от мощности излучения. Так, при увеличении мощности излучения от 300 до 1000 Вт наблюдается плавное уменьшение времени реакции от 25 до 3 мин. Оптимальная мощность излучения, при которой удается достичь максимальных выходов целевых соединений (5-6%) - 600 Вт, при этом время реакции составляет 8-10 мин.

Фталоцианины **9a-в** синтезированы также методом сплавления исходных реагентов. При этом оптимальное время реакции составило 7-10 мин, температура - 220-230 °С. Целевые комплексы получены с выходами 6-8%.

В ИК-спектрах фталоцианинов **9a-в** присутствуют полосы при 2229-2231 cm^{-1} , соответствующие поглощению CN-групп. В спектрах ЯМР ^1H ($\text{CDCl}_3 + \text{Py-d}_5$) фталоцианинов **9a-в** сигналы алифатических протонов проявляются при 1.20-4.50 м.д. в зависимости от природы заместителей. В области 5.00-5.20 м.д. наблюдается два синглета бензильных протонов (по 2H). Ароматические протоны проявляются в виде мультиплетов в двух интервалах 7.10-7.80 м.д. (протоны ароматического кольца заместителя, 7H) и 8.70-9.80 м.д. (протоны фталоцианинового макрокольца, 9H). В масс-спектрах (ESI, CHCl_3) найдены пики молекулярных ионов, ионизированных протоном или хлором ($[\text{M}+\text{H}]^+$, $[\text{M}+^{35}\text{Cl}]^+$), а также осколочных ионов ($[\text{M}-\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}]^+$).

Таким образом, при сплавлении *бис*-фталодинитрила с фталодинитрилами различного строения достигнуты выходы фталоцианинов **9a-в**, сравнимые с выходами близких по строению соединений, полученных согласно литературным данным в 6 стадий.

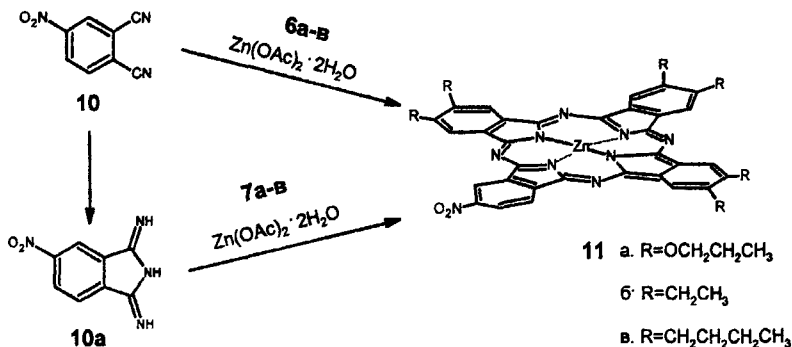
Поскольку выходы комплексов **9a-в** оказались невысокими, важным этапом нашей дальнейшей работы явилась разработка оптимального подхода к получению этих соединений с целью их использования в качестве исходных реагентов для получения несимметричных гетерометалльных и гетеролигандных биядерных фталоцианинов *clamshell*-типа.

Синтез монофталоцианинов, содержащих NO₂-группу

Исходя из 4-нитрофталодинитрила (**10**) (или его аналога **10а**) и фталодинитрилов **6а-в** (или их 1,3-диминоизоиндолиновых аналогов **7а-в**), осуществлен синтез новых комплексов **11а-в** (Схема 5).

Фталоцианины **11а-в** первоначально были получены при сплавлении **10**, **6а-в** и ацетата цинка в соотношении 1:3:4. Однако при этом образовалась смесь различных статистических продуктов, а выходы **11а-в** составили только 1.5-2%. Увеличение количества **6а-в** до 10 экв по сравнению с **10** привело к повышению выходов комплексов **11а-в** до 5-6%. При использовании же в качестве исходных реагентов соответствующих 1,3-диминоизоиндолинов **7а-в**, выходы целевых соединений **11а-в** составили 14-16%.

Схема 5.



В ИК-спектрах **11а-в** присутствуют полосы поглощения в интервалах 1336-1340 см⁻¹ и 1520-1524 см⁻¹, относящиеся к симметричным и антисимметричным колебаниям NO₂-группы соответственно. В спектрах ЯМР ¹H (CDCl₃+Py-d₅) сигналы алифатических протонов проявляются в интервале 1.16-3.66 м.д. в зависимости от природы заместителей. Протоны ароматических колец, содержащих заместители R, проявляются в виде шести синглетов вследствие их магнитной неэквивалентности. Протоны ароматического кольца, содержащего нитрогруппу, проявляются в виде синглета при δ 9.92-9.96 м.д. и двух дублетов в области 9.08-9.10 м.д. В масс-спектрах **11а-в** (MALDI-TOF, DHB), обнаружены пики молекулярных ([M+H]⁺) и характеристических осколочных ([M+H-NO₂]⁺) ионов. При использовании же метода ESI (CHCl₃) в области положительных масс не удалось обнаружить пики молекулярных

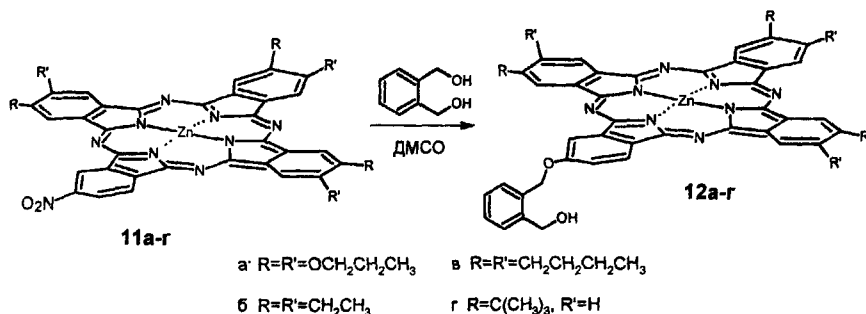
ионов, хотя осколочные ($[M-NO_2]^+$) и ионизированные хлором молекулярные ионы ($[M+^{35}Cl]^-$ при отрицательной ионизации) отчетливо наблюдаются.

Особенностью ЭСП соединений **11а-в** является расщепление их Q-полосы, связанное с понижением симметрии из-за электронного взаимодействия акцепторного и донорных заместителей в одной молекуле, что согласуется с литературными данными.

Нуклеофильное замещение NO_2 -группы в мононитрофталоцианинах

Впервые показана принципиальная возможность нуклеофильного замещения NO_2 -группы во фталоцианинах **11а-г** с целью модификации их структуры и получения новых несимметрично-замещенных монофталоцианинов **12а-г**:

Схема 6.



При использовании в качестве основания K_2CO_3 (40-80°C, 50ч) продукты нуклеофильного замещения образовывались лишь в следовых количествах, однако применение более сильного основания – гидрида натрия позволило повысить выход целевых продуктов **12а-г** до ~80%, причем реакция завершилась уже за 30-45 мин при 20°C. Наблюдение за протеканием реакции оказалось удобным проводить при помощи ЭСП. При этом впервые показано, что изменение природы заместителя в несимметрично-замещенных монофталоцианинах в процессе нуклеофильного замещения приводит к существенному изменению характера ЭСП. Так, в исходных нитрофталоцианинах **11а-г** Q-полоса расщеплена. Однако при переходе к конечным продуктам **12а-г**, не содержащим одновременно донорных и акцепторных заместителей, их ЭСП имеют вид, характерный для моноядерных металлокомплексов. В качестве примера на

рис. 4 представлено изменение характера ЭСП реакционной массы при получении соединения 12г.

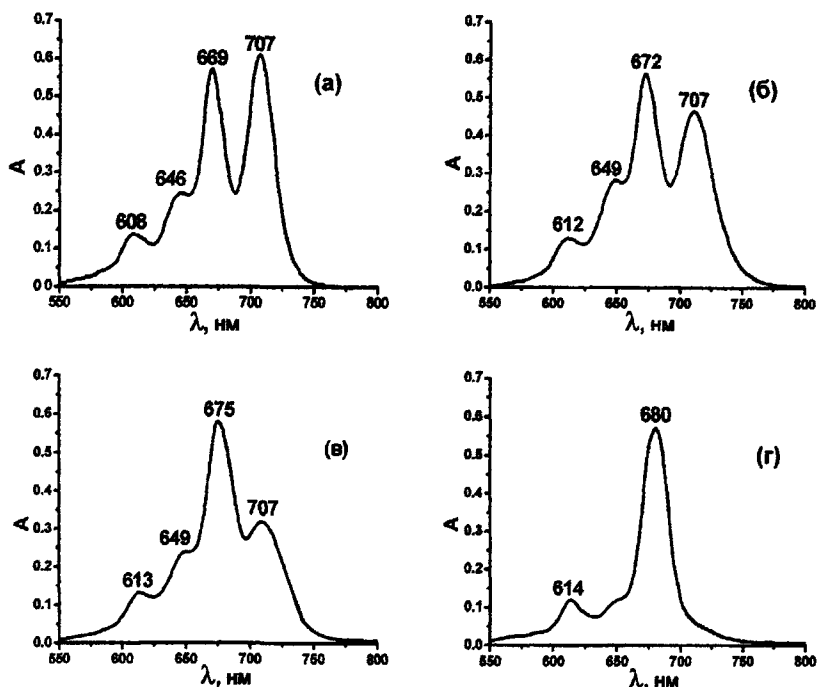


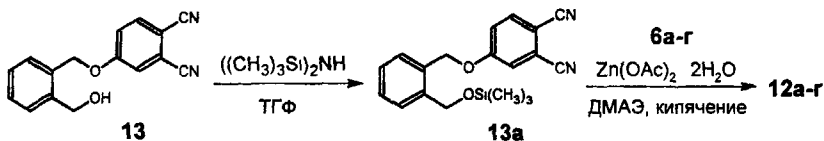
Рис. 4. Изменение ЭСП реакционной массы при получении соединения 12г. 5 мин (а); 15 мин (б); 30 мин (в); 45 мин (г).

В ИК-спектрах 12а-г обнаружены широкие полосы поглощения ОН-группы в области $3100-3600\text{ см}^{-1}$. В спектрах ЯМР ^1H ($\text{TT}\Phi\text{-d}_8+\text{Py-d}_5$) комплексов 12а-г сигналы алифатических протонов наблюдаются в области 1.16-4.98 м.д. в зависимости от природы заместителей. Сигналы бензильных протонов проявляются в виде синглетов (по 2H) при δ 4.92-5.00 и 5.54-5.73 м.д. Протоны ароматического периферического кольца проявляются в области 7.30-8.34 м.д. (по 4H), а фталоцианинового макроцикла – 8.50-9.24 (по 9H для 12а-в) и 9.18-9.63 м.д (12H для 12г). В масс-спектрах 12а-г (ESI, CHCl_3) пики молекулярных ионов проявляются в виде $[\text{M}+\text{H}]^+$ или $[\text{M}+\text{Cl}]^+$. Также обнаружены характеристические осколочные ионы $([\text{M}-\text{C}_8\text{H}_9\text{O}]^+)$. При использовании метода MALDI-TOF (DHB) в спектрах соответствующих

соединений наблюдаются протонированные молекулярные ($[M+H]^+$) и осколочные ионы ($[M-C_8H_9O]^+$).

Нами разработан также альтернативный метод получения несимметрично-замещенных монофталоцианинов **12а-г**, исходя из фталодинитрилов **13** и **6а-г** (Схема 7). Известно, что наличие гидроксигруппы в 4-ом положении у фталогенов осложняет получение фталоцианинов. Оказалось, что ОН-группа, удаленная от фталодинитрильного фрагмента в соединении **13**, также препятствует протеканию целевой реакции. В связи с этим для успешного синтеза соединений **12а-г** первоначально была осуществлена защита ОН-группы во фталодинитриле **13**, после чего проведена его смешанная циклизация с фталодинитрилами **6а-г** в присутствии ацетата цинка. Далее защитная группа легко удалялась на стадии обработки реакционной смеси. При этом целевые соединения получались с выходами 15-16%, что в принципе сопоставимо с получением соединений **12а-г** в две стадии, исходя из 5-нитро-1,3-диминоизоиндолина (**10а**).

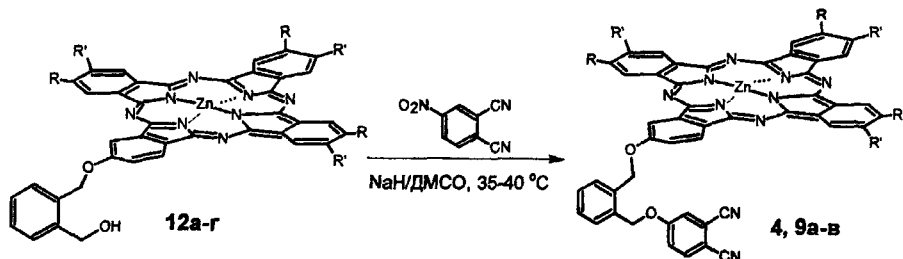
Схема 7.



В масс-спектре (EI, 70эВ) соединения **13а** пик молекулярного иона отсутствует, что обусловлено его легкой фрагментацией и появлением характеристических пиков осколочных ионов с m/z 321 ($[M-CH_3]^+$) и 246 ($[M-OSi(CH_3)_3]^+$). В спектре ЯМР 1H (DMSO- d_6) присутствуют синглетные сигналы триметилсилильной (9H, 0.12 м.д.) и двух неэквивалентных метиленовых групп (по 2H при 4.70 и 5.30 м.д.), а также мультиплеты ароматических протонов (3H и 4H) при 7.30 – 7.50 и 7.72 – 7.90 м.д. соответственно.

Наличие заместителя, содержащего ОН-группу, в несимметрично-замещенных комплексах **12а-г** позволило провести их дальнейшую модификацию и получить фталоцианины **4** и **9а-в**, содержащие фталодинитрильный фрагмент в боковой цепи, с высокими выходами (~96-100%) при использовании в качестве основания гидрида натрия в ДМСО (Схема 8).

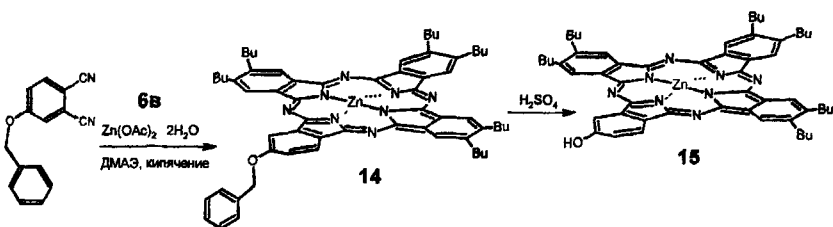
Схема 8.



Синтез 2-гидроксизамещенного монофталоцианина

Важными с препаративной точки зрения являются также монофталоцианины, содержащие OH-группы фенольного типа, благодаря которым они могут являться удобными «строительными блоками». Нами предложен оригинальный подход к получению 2-гидроксизамещенных монофталоцианинов, исходя из 4-бензилоксифталодинитрила:

Схема 9.



На первой стадии осуществляется формирование фталоцианинового макроцикла при использовании эквивалентных количеств 4-бензилоксифталодинитрила и 4,5-дибутилфталодинитрила. Поскольку в условиях ТСХ, как оказалось, продукт 14 и побочный 2,3,9,10,16,17,23,24-октабутилфталоцианин цинка имеют довольно близкие значения R_f , вторая стадия была проведена без предварительного выделения 14. Подтверждением образования соединения 14 служит масс-спектр реакционной массы, полученной после первой стадии. В масс-спектре MALDI-TOF, действительно, наблюдается пик, соответствующий молекулярному иону соединения 14. Полученное после кислотного гидролиза соединение 15 существенно отличается по R_f от симметричного продукта, что упрощает его очистку. Удаление бензильной защиты под действием концентрированной серной кислоты на фталоцианинах осуществлено

впервые. Суммарный выход комплекса **15** составил 18%, что превышает выходы близких по строению соединений, полученных другими методами.

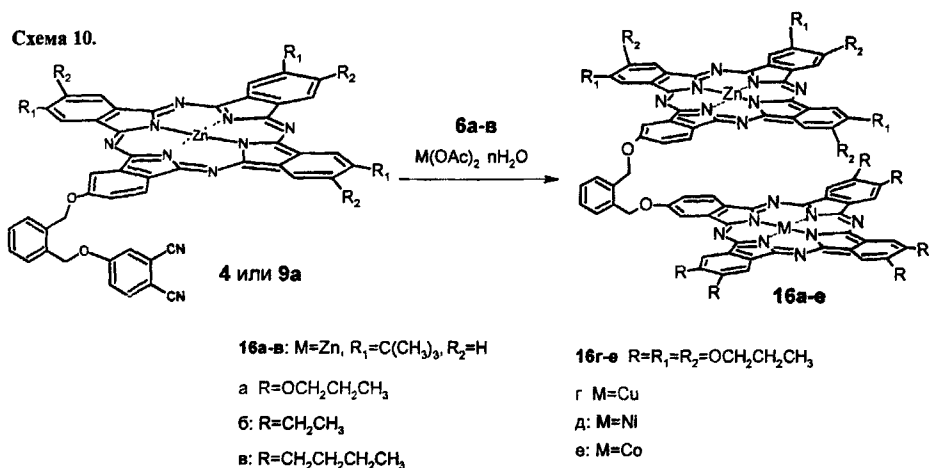
В ИК-спектре комплекса **15** присутствует характеристическая полоса поглощения в области 3200-3500 cm^{-1} (ОН-группа). В спектре ЯМР ^1H (ТГФ- d_3) сигналы алифатических и ароматических протонов проявляются при δ 1.14-3.90 (54H) и 8.78-9.30 м.д. (9H) соответственно. В масс-спектре (MALDI-TOF) пайден пик молекулярного иона ($[\text{M}]^+$) с m/z 930.

Несимметрично-замещенный монофталоцианин **15** использован в дальнейшем для получения гетероядерного комплекса нового типа «фталоцианин-спейсер-субфталоцианин».

Синтез гетерометалльных и гетеролигандных биядерных фталоцианинов *clamshell*-типа

Разработка различных подходов к получению несимметрично-замещенных монофталоцианинов, содержащих фталодинитрильный фрагмент, позволила получить новые *несимметричные* биядерные фталоцианины

При смешанной циклизации **4** и **6а-в** в присутствии ацетата цинка получены гетеролигандные биядерные фталоцианины **16а-в**. Гетерометалльные биядерные комплексы **16г-е** синтезированы при взаимодействии **9а** с **6а** в присутствии ацетатов соответствующих металлов:



Выходы комплексов **16а-е** существенно зависят от условий проведения смешанной циклизации. Так, при кипячении исходных реагентов в спиртах преимущественно наблюдается олигомеризация исходных фталоцианинов **4** или **9а** независимо от вида и количества

используемой соли. Выходы целевых несимметричных биядерных продуктов не превышают 8%. Сплавление реагентов или их микроволновое облучение позволяет увеличить выходы целевых соединений **16a-e** до 10-15%. В двух последних случаях необходим существенный избыток фталодинитрилов, которые служат одновременно и реагентами, и средой реакции.

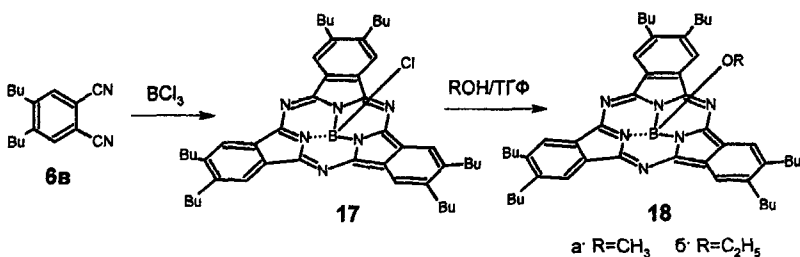
Очистку биядерных комплексов **16a-e** осуществляли при помощи градиентной хроматографии, либо гель-проникающей хроматографии на BioBeads SX-1. Для окончательной очистки комплексов **16a-e** использовали ТСХ.

Основным методом доказательства строения биядерных фталоцианинов **16a-e** явилась масс-спектрометрия. Так, в масс-спектрах (MALDI-TOF) были обнаружены пики как молекулярных $[M+H]^+$ или $[M]^+$, так и осколочных ионов с характеристическим изотопным расщеплением. Фрагментация фталоцианинов **16a-e** в основном происходит путем разрыва простых эфирных связей с образованием фенокисльных катионов и катионов бензильного типа.

Синтез субфталоцианинов и гетероядерных комплексов на их основе

Нами впервые осуществлен синтез гексабутилзамещенного субфталоцианина бора с высоким выходом (~88%), в то время как исследователи отмечают невозможность тримеризации 4,5-диалкилзамещенных фталодинитрилов или их 1,3-дииминоизоиндолиновых аналогов в присутствии галогенидов бора.

Схема 11.



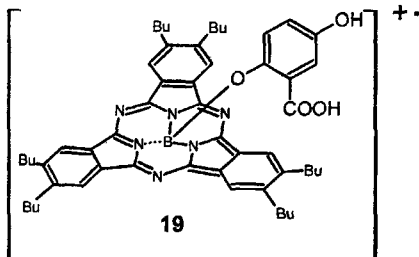
Синтез субфталоцианина **17** первоначально осуществляли по стандартной методике – нагреванием **6v** в α -хлорнафталине в присутствии 1M раствора BCl_3 в гексане при 240°C. Однако ввиду высокой температуры реакции в основном происходило образование полимерных продуктов, а выход целевого соединения составлял ~9%. Оказалось, что

проведение реакции в кипящем *o*-ДХБ позволяет существенно увеличить выход целевого соединения до ~90%.

Обнаружена высокая подвижность аксиального хлора, которая позволила нам в достаточно мягких условиях осуществить его замещение на алкоксигруппы практически с количественным выходом и получить новые комплексы **18a,б** (Схема 11).

В масс-спектрах (методы MALDI-TOF, ESI) субфталоцианинов **17** и **18a,б** наблюдаются пики молекулярных ($[M]^+$ или $[M+H]^+$) и осколочных ионов: $[M-^{35}Cl]^+$ для **17**, $[M-OR]^+$ для

18a,б с характеристическим изотопным расщеплением. При использовании матрицы ДНВ в методе MALDI-TOF соединение **17** дает побочный пик с m/z 884, который соответствует соединению **19**, образуемому при взаимодействии ДНВ с субфталоцианином **17**. Образование данного иона еще раз подтверждает высокую подвижность галогена.

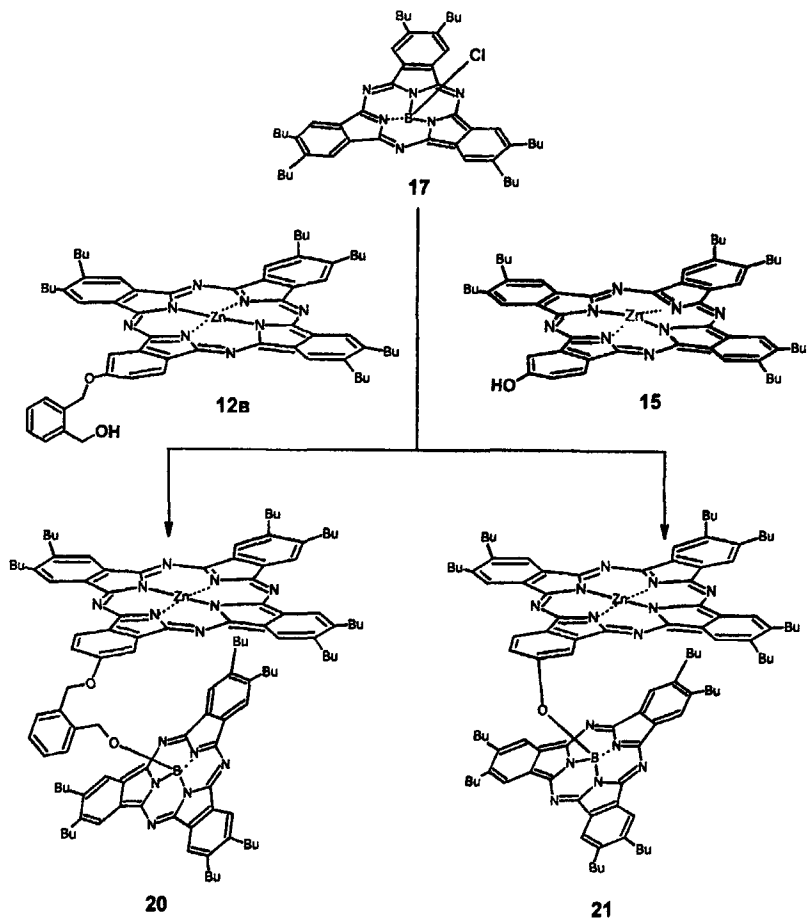


В случае комплексов **18a,б** подобных побочных ионов зафиксировано не было. В спектрах ЯМР 1H ($CDCl_3$) полученных соединений сигналы ароматических протонов проявляются в виде синглета (6H) при 8.5 м.д., а сигналы алифатических протонов – в интервале 1.1-3.0 м.д. В спектрах ЯМР ^{11}B для каждого из соединений **17** и **18a,б** наблюдается по одному синглетному сигналу, причем в случае алкоксизамещенных комплексов **18a,б** сигналы ^{11}B смещены в слабое поле на ~10 м.д. по сравнению с комплексом **17**.

В ЭСП синтезированных субфталоцианиновых комплексах Q-полоса гипсохромно смещена на ~100 нм по сравнению с соответствующим октабутилзамещенным фталоцианином цинка, что вызывает резкое изменение окраски

При кипячении субфталоцианина **17** с фталоцианинами цинка **12в** и **15** в толуоле образуются новые гетероядерные комплексы **20** и **21**, выходы которых составляют ~90% (Схема 12). Необходимо учитывать, что использование растворителей основной природы или повышение температуры реакции ($>120^\circ C$) приводит к полной деструкции борсодержащего комплекса **17**.

Схема 12.



В масс-спектрах (MALDI-TOF) гетероядерных комплексов 20 и 21 найдены пики молекулярных ($[M]^+$) и осколочных ионов, образованных разрывом простых эфирных связей. В спектрах ЯМР 1H ($CDCl_3 + Py-d_5$) соединений 20 и 21 синглет ароматических протонов субфталочианинового макроцикла (6H) смещен в слабое поле на 0.03-0.04 м.д. по сравнению с комплексами 18а,б. Мультиплеты протонов фталочианинового кольца и спейсера (в случае 20) проявляются в области 8.55-9.24 (9H) и 7.32-7.89 м.д. (4H) соответственно. Синглетные сигналы бензильных протонов расположены при 4.80 и 5.15 м.д. (по 2H), при этом расстояние между ними почти в два раза меньше, чем у исходного комплекса 12в. Сигналы алифатических

протонов наблюдаются при δ 1.05-3.45 м.д. (108Н). В спектрах ЯМР ^{11}B комплексов **20** и **21** обнаружены синглеты при -15.25 и -15.21 м.д. соответственно, несколько смещенные в сильное поле по сравнению с **18а,б**.

Характер ЭСП комплексов **16** и **17** свидетельствует о наличии в этих сложных молекулах как фталоцианиновой, так и субфталоцианиновой составляющих.

ВЫВОДЫ

1. Разработан доступный метод синтеза биядерного фталоцианина нового типа – «клубок», макроциклы которого сочленены по периферии четырьмя эквивалентными спейсерами, исходя из 1,2-бис-(3,4-дицианофеноксиметил)бензола. Для его получения впервые была использована энергия микроволнового излучения. По данным ЭСП, полученный биядерный фталоцианин не обнаруживает внутримолекулярного взаимодействия между макроциклами.
2. Синтезированы новые биядерные фталоцианины *clamshell*-типа. При получении гекса-*трет*-бутилзамещенного биядерного фталоцианинового комплекса *clamshell*-типа впервые выделен и охарактеризован соответствующий несимметрично-замещенный монофталоцианин, содержащий фталодинитрильный фрагмент.
3. Получены новые планарные биядерные фталоцианины, сочлененные общим бензольным кольцом. Это позволило жестко зафиксировать положение макроциклов и расширить систему электронного сопряжения, что обеспечило поглощение этих соединений в ближней ИК-области (~850 нм).
4. Синтезированы новые несимметрично-замещенные монофталоцианины. Впервые изучено нуклеофильное замещение нитрогруппы в 2-нитрофталоцианинах, позволившее получить новые несимметрично-замещенные монофталоцианины, содержащие ОН-группу в составе периферического заместителя. При дальнейшей структурной модификации были получены монофталоцианины, содержащие в боковой цепи фталодинитрильный фрагмент, явившиеся уникальными синтетическими предшественниками гетеролигандных и гетерометаллических биядерных фталоцианинов.

5. Впервые на основе монофталоцианинов с фталодинитрильным заместителем осуществлен синтез *несимметричных* гетерометалльных и гетеролигандных биядерных фталоцианинов *clamshell*-типа. Исследование поведения *симметричных* и *несимметричных* биядерных комплексов *clamshell*-типа в растворах позволило оценить зависимость внутримолекулярного взаимодействия фталоцианиновых макроциклов от природы растворителя.
6. Получены новые гексабутилзамещенные субфталоцианиновые комплексы бора, содержащие Cl, CH₃O и C₂H₅O - группы в качестве аксиальных заместителей. Впервые синтезированы гетероядерные комплексы нового типа «субфталоцианин-спейсер-фталоцианин».
7. Для доказательства строения синтезированных комплексов привлечены методы масс-спектрометрии, ИК-, ЯМР- и электронной спектроскопии. В масс-спектрах, помимо молекулярных ионов обнаружен ряд характеристических осколочных ионов, что позволило убедительно доказать строение синтезированных соединений; при этом обнаружено четкое изотопное расщепление пиков всех ионов, соответствующее природному содержанию изотопов

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. A.Yu. Tolbin, A.V. Ivanov, L.G. Tomilova, N.S. Zefirov. Preparation of 1,2-bis-(3,4-dicyanophenoxymethyl)benzene and the binuclear zinc phthalocyanine derived from it. // Mendeleev Commun. 2002. P. 96-97.
2. A. Yu. Tolbin, A.V. Ivanov, L.G. Tomilova, N.S. Zefirov. Synthesis of 1,2-bis(3,4-dicyanophenoxymethyl)benzene and binuclear zinc phthalocyanines of clamshell and ball types. // J Porphyrins and Phthalocyanines. 2003. V.7. № 3. P. 162-166.
3. A. Yu. Tolbin, A.V. Ivanov, L.G. Tomilova, N.S. Zefirov. Preparation of novel unsymmetrically-substituted zinc phthalocyanines. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2004. V. 8. № 8. P. 866
4. L. G. Tomilova, I.V. Zhukov, A.V. Ivanov, A. Yu. Tolbin, V.E. Pushkarev, N.S. Zefirov Different type phthalocyanines: synthesis and investigation. // J. Porphyrins Phthalocyanines 2004. V. 8. № 8. P. 572.

- 5 A. Yu. Tolbin, V.E. Pushkarev, E.V. Shulishov, A.V. Ivanov, L.G. Tomilova, N.S. Zefirov. Synthesis and spectroscopic properties of new unsymmetrically substituted phthalocyanines. // *Mendeleev Commun.* 2005. P. 24-26.
- 6 А.Ю. Толбин, Л.Г. Томилова, Н.С. Зефирова. Модификация структуры несимметрично-замещенных монофталоцианинов при помощи нуклеофильных реакций. // *Известия АН. Сер. Хим.* 2005. № 9. С. 1812-1819.
- 7 А.Ю. Толбин, М.О. Брусцова, В.Е. Пушкарев, Л.Г. Томилова. Синтез и спектральные свойства новых субфталоцианиновых комплексов бора и фталоцианинового гетероядерного комплекса на их основе // *Известия АН. Сер. Хим.* 2005. № 9. С. 1910-1915.
- 8 A Yu Tolbin, A.V. Ivanov, L.G. Tomilova. Preparation of 1,2-bis-(3,4-dicyanophenoxy)methyl)benzene and binuclear phthalocyanine on its basis. / 2nd International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-2). Kyoto. Japan. 2002. Abstracts. P. 321.
- 9 А.Ю. Толбин, Л.Г. Томилова. Синтез и спектральные характеристики новых биядерных фталоцианинов. / *Международная конференция «Ломоносовские чтения».* Москва. Россия. 2003. Тезисы докладов. С. 22.
10. А.Ю. Толбин, А.В. Иванов, Л.Г. Томилова. Новый подход к синтезу несимметричных биметаллических биядерных фталоцианинов. / *IX Международная конференция по порфиринам и их аналогам.* Суздаль. Россия 2003. Тезисы докладов. С. 284.
- 11 Л.Г. Томилова, А.В. Иванов, И.В. Жуков, А.Ю. Толбин, Н.С. Зефирова. Синтез и исследование замещенных фталоцианинов различного строения. / *XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии.* Казань. Россия 2003. Тезисы докладов. Т. 2. С. 322.
- 12 А.Ю. Толбин, Л.Г. Томилова, Н.С. Зефирова. Синтез новых несимметричных биядерных фталоцианинов / *VI Школа-конференция молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений.* Санкт-Петербург. Россия. 2005 Тезисы докладов С. 86-87.

Принято к исполнению 14/10/2005
Исполнено 17/10/2005

Заказ № 1128
Тираж: 100 экз.

ООО «11-й ФОРМАТ» ИНН 7726330900
Москва, Варшавское ш., 36
(095) 975-78-56
(095) 747-64-70
www.autoreferat.ru

№ 19080

РНБ Русский фонд

2006-4
15097