

УДК 532.783

**Е. И. Павлова¹, С. А. Знойко¹, В. Е. Майзлиш¹,
Н. В. Бумбина², О. Б. Акопова², Н. В. Усольцева²**

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТЕТРА[4,5]ДИНАФТО([1,2-*b*:2,1-*d*][1,6]БЕНЗО-ДИОКСОЦИН)- ФТАЛОЦИАНИНОВ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ

¹ НИИ макрогетероциклических соединений,

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Шереметевский пр-т, 7, 153000 Иваново, Россия. E-mail: znoykosa@yandex.ru

²НИИ Наноматериалов, Ивановский государственный университет,
ул. Ермака, 39, 153025 Иваново, Россия. E-mail: n_bumbina@mail.ru

«Нитрильным» методом, нагревая динафто([1,2-*b*:2,1-*d*][1,6]бензодиоксоцин-2,3-дикарбонитрила с ацетатами кобальта и никеля при 180–220 °C, осуществляли синтез металлокомплексов соответствующих замещенных фталоцианинов с кобальтом и никелем. Строение всех полученных соединений подтверждалось методами элементного анализа, MALDI-TOF-спектрометрии, ИК и электронной спектроскопии. Исследована способность полученных металлофталоцианинов растворяться в концентрированной серной кислоте, диметилформамиде и хлороформе. Обнаружено влияние металлокомплексообразователя на положение Q полосы синтезированных соединений.

Проведены моделирование и оптимизация молекулярных моделей исследуемых соединений, используемых для прогноза мезоморфизма, характерного для дискотических мезогенов, с помощью программы «CMP ChemCard». Результаты прогноза свидетельствуют о возможном проявлении латентного мезоморфизма. Однако согласно данным эксперимента синтезированные соединения разлагаются, не меняя фазового состояния.

Ключевые слова: динафто([1,2-*b*:2,1-*d*][1,6]бензодиоксоцин-2,3-дикарбонитрил, металлофталоцианины, синтез, электронные спектры поглощения, масс-спектрометрия, моделирование, прогноз мезоморфизма, молекулярные параметры.

DOI: 10.18083/LCAppl.2020.3.65

E. I. Pavlova¹, S. A. Znoyko¹, V. E. Maizlish¹, N. V. Bumbina², O. B. Akopova², N. V. Usoltseva²

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF COBALT AND NICKEL COMPLEXES OF TETRAKIS[4,5]DINAPHTO([1,2-*b*:2,1-*d*][1,6]BENZODIOXOCYNE)PHTHALOCYANINE

¹Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Research Institute
of Macroheterocyclic compounds, 7 Sheremetevsky Ave, Ivanovo, 153000, Russia.
E-mail: znoykosa@yandex.ru

²Ivanovo State University, Nanomaterials Research Institute,
39 Ermak St., Ivanovo, 153025, Russia. E-mail: n_bumbina@mail.ru

Cobalt and nickel complexes of tetrakis[4,5]dinaphtho([1,2-*b*:2,1-*d*][1,6]benzodioxocyne)phthalocyanines were synthesized on the basis on dinaphtho([1,2-*b*:2,1-*d*][1,6]benzodioxocyne-2,3-dicarbonitrile by ‘nitrilic’ method. Structures of all compounds obtained were confirmed by elemental analysis, MALDI-TOF spectrometry, IR and electron spectroscopy. The ability of the studied metallophthalocyanines to dissolve in concentrated sulfu-

ric acid, dimethylformamide and chloroform was investigated. The influence of the metal-complexing agent on the Q-band position of the studied compounds was found.

Modeling and optimization of molecular models of the studied compounds was performed in order to establish the possibility of mesomorphism manifestation characteristic of discotic mesogens with the help of the "SMP ChemCard" program. Prediction results indicated about possible manifestation of latent mesomorphism. However, according to the experimental data, the synthesized compounds decompose without change of phase state.

Key words: dinafto([1,2-b:2,1-d][1,6]benzodioxocin-2,3-dicarbonitrile, metallophthalocyanines, synthesis, electron absorption spectra, mass spectrometry, modeling, mesomorphism prediction, molecular parameters

В последние 30 лет химия фталоцианинов (Рс) интенсивно развивается, потому что Рс и многие из их производных обладают особыми физическими свойствами, интересными для применения в материаловедении. Актуальность Рс и их аналогов вытекает из их разнообразия, архитектурной гибкости и исключительной стабильности в окружающей среде. В дополнение к фундаментальным исследованиям интерес к Рс в последнее время расширяется, в частности в области применения в фотоэлементах, электрохромизме [1], в оптическом хранении данных, лазерных красителях [2], жидких кристаллах, химических сенсорах [3] и фотосенсибилизаторах для фотодинамической терапии [4].

Молекула Рс имеет двумерную электронно-сопряженную систему (ароматическая система с 18 электронами), и ряд модификаций могут быть выполнены либо в макроцикле, включающем более 70 различных атомов металла (рис. 1), или с помощью вставки боковых групп на периферийных участках макроцикла [5]. Рс также могут быть полимеризованы в одно- или двумерные массивы [6]. Эти изменения облегчают формирование электрофизических параметров металлофталоцианинов [7] в широком диапазоне и, следовательно, позволяют варьировать электрические и оптические свойства соединений.

С другой стороны, Рс могут представлять несколько видов конденсированных фаз, такие как монокристаллы, поликристаллические жидкости, дискотические жидкие кристаллы [8] и пленки Ленгмюра — Блоджетт [9]. Этот факт чрезвычайно важен для того, чтобы:

а) организовать Рс в супрамолекулярной архитектуре [10] для достижения супрамолекулярных свойств;

б) улучшить обрабатываемость соединений для их объединения в молекулярную систему [11].

Уникальной термоустойчивостью, а также электронооптическими свойствами обладают Рс, аннелированные по периферии различными ароматическими фрагментами, такие как тетра-9,10-фенантренпорфиразины или металлонафтaloцианины, проявляющие сильный батохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения, а также сдвиг в область больших длин волн максимумов в спектрах испускания и возбуждения, а кроме того обнаруживают высокие квантовые выходы флуоресценции и образования синглетного кислорода наряду со снижением тушения флуоресценции [12]. При этом следует отметить, что указанные соединения очень слабо растворимы в легколетучих органических растворителях.

Таким образом, на основании анализа литературы можно сказать, что Рс, аннелированные ароматическими фрагментами, обладают повышенной термоустойчивостью, а также устойчивостью к свету и окислителям, но очень слабо растворяются в органических растворителях, что затрудняет их очистку, исследование и практическое использование. В этой связи представляют интерес синтез и исследование спектральных свойств новых высокосимметричных фталоцианинов кобальта и никеля, содержащих аннелированные нафтоциклогруппы, обладающих растворимостью в легко-кипящих органических растворителях.

Далее на основе ранее известного динафто([1,2-b:2,1-d][1,6]бензодиоксоцин-2,3-дикарбо-нитрила **1** нитрильным методом синтезировали металлокомплексы соответствующих высокосимметричных фталоцианинов с кобальтом и никелем (схема 1). С этой целью фталонитрил **1** нагревали с ацетатами кобальта и никеля при 100–150 °C в присутствии 0,5 мл 1,8-диазабициклоундекена до образования зеленой окраски реакционной массы, а затем при 200–220 °C до полного затвердевания реакционной массы.

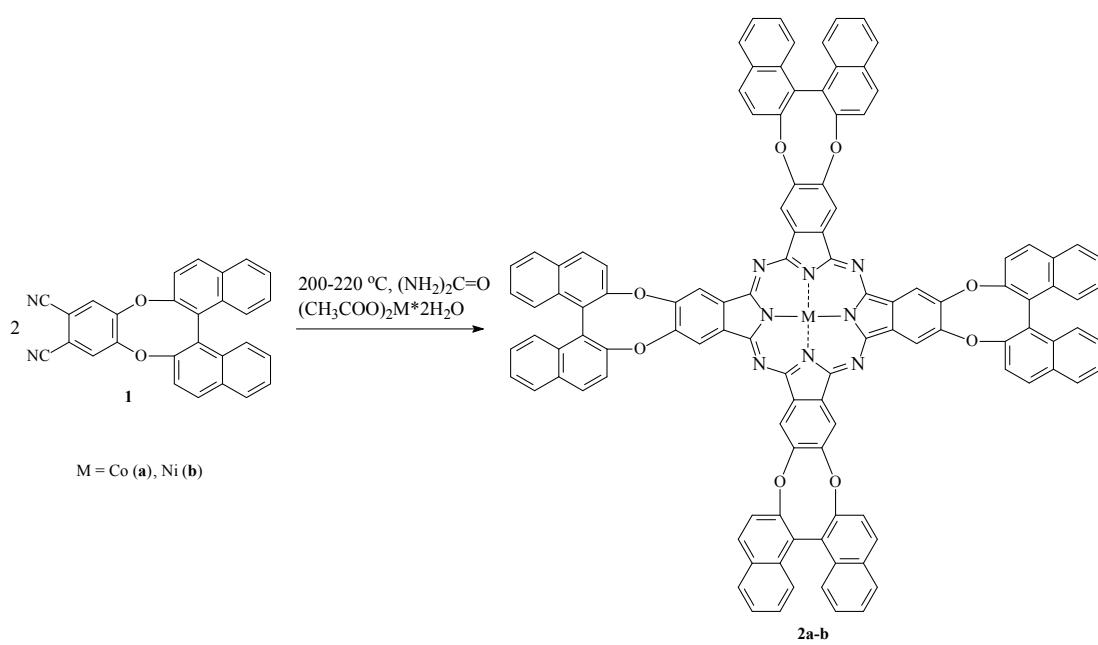


Схема 1

После окончания реакции плав остужали до комнатной температуры, промывали 5%-ым водным раствором HCl для удаления продуктов взаимодействия мочевины с солями металлов, затем водой до нейтральной реакции промывных вод. Далее полученные порошки сушили, растворяли в хлороформе и подвергали колоночной хроматографии на Al_2O_3 , элюируя хлороформом.

Полученные металлофталоцианины охарактеризованы с привлечением данных элементного анализа, электронной и ИК спектроскопии, масс-спектрометрии MALDI-TOF.

ИК-спектры фталоцианинов **2a, b**, содержащих аннелированные нафтоксифрагменты, являются слаборазрешенными и содержат полосу связи Ar-O-Ar при 1214 cm^{-1} , а также полосу, характерную для пиррольных и бензольных остатков при $1461,71 \text{ cm}^{-1}$. В MALDI-TOF масс-спектрах зафиксированы сигналы, соответствующие молекулярным массам впервые синтезированных металлокомплексов высокосимметричных фталоцианинов **2a, b**.

Обнаружено, что синтезированные в работе тетра[4,5][1,2-b:2,1-d][1,6]бензодиоксоцин)фталоцианины кобальта и никеля хорошо растворимы в

ДМФА, хлороформе и концентрированной серной кислоте, что позволило зафиксировать для них электронные спектры поглощения (рис. 1, 2).

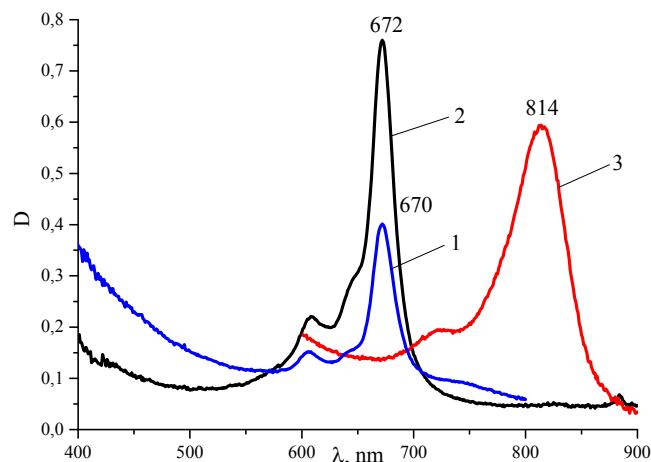


Рис. 1. Электронный спектр поглощения фталоцианина **2a**:
1 – в ДМФА, 2 – в хлороформе, 3 – в серной кислоте

Fig. 1. UV-Vis spectra of **2a**: 1 – DMF, 2 – CHCl_3 , 3 – H_2SO_4

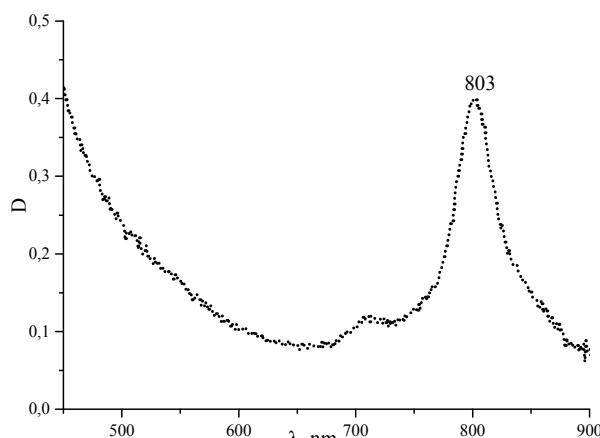


Рис. 2. Электронный спектр поглощения фталоцианина **2b** в концентрированной серной кислоте

Fig. 2. UV-Vis spectrum of **2b** in H_2SO_4

В концентрированной серной кислоте Q-полоса соединений **2a,b** с аннелированными нафтоксифрагментами претерпевает сильный батохромный сдвиг по сравнению с ДМФА и хлороформом, что характерно для соединений фталоцианинового ряда. Наблюдается влияние природы металла-комплексообразователя на положение Q-полосы, заключающееся в ее гипсохромном сдвиге при переходе от металлокомплекса с кобальтом **2a** к соответствующему металлокомплексу с никелем **2b** (ср. рис. 1 и 2).

Экспериментальная часть

Синтез

Все анализы осуществлены с использованием оборудования Центра коллективного пользования ИГХТУ. Элементный анализ выполнялся на элементном анализаторе CHNS-O FlashEA, 1112 series. Перед проведением элементного анализа образцы исследуемых соединений подвергали термообработке при 110 °C в течение двух часов. Электронные спектры поглощения записывали в органических растворителях (ДМФА и хлороформе), водно-щелочных средах и концентрированной серной кислоте на спектрофотометре HITACHI U-2001 при комнатной температуре в диапазоне длин волн 325–900 нм, ИК-спектры – на приборе «Avatar 360 FT-IR ESP» в области 400–4000 cm^{-1} в таблетках с бромидом калия. MALDI-TOF масс-спектры получены на масс-спектрометре Shimadzu Biotech Axima Confidence в режиме положительных

ионов. В качестве матрицы использована 2,5-дигидроксибензойная кислота. Образцы готовили растворением соединений в тетрагидрофуране или водном растворе ацетонитрила (10^{-4} – 10^{-5} моль/л), затем смешивали в соотношении 1:1 (v/v) с раствором матрицы (30 мг/мл) в тетрагидрофуране.

Исследование мезоморфных свойств проводилось с помощью термополяризационной микроскопии (микроскоп МИН-8 с нагревательным столиком оригинальной конструкции).

Тетра[4,5]динафто([1,2-b:2,1-d][1,6]бензодиоксоцин)фталоцианин кобальта (2a)

В термостойкую пробирку загружали 0,1227 г (0,03 моль) фталонитрила **1** и 0,0316 г (0,0015 моль) ацетата кобальта. В полученную смесь добавляли мочевину, в пробирку помещали термометр. Затем пробирку ставили в прибор для сплавления и нагревали при температуре 180–200 °C в течение двух часов. После этого нагрев прекращали, вещество охлаждали и экстрагировали хлороформом. Далее его подвергали колоночной хроматографии. Выход: 0,0139 г (5,4%). Найдено, %: C – 78,91; H – 3,54; N – 6,57. Вычислено, %: C – 79,10; H – 3,32; N – 6,59; $\text{C}_{112}\text{H}_{56}\text{CoN}_8\text{O}_8$. Масс-спектр, m/z: 1701,45 [M+H]⁺. Вычислено: 1700,66.

Тетра[4,5]динафто([1,2-b:2,1-d][1,6]бензодиоксоцин)фталоцианин никеля (2b)

В термостойкую пробирку загружали 0,0551 г (0,0013 моль) фталонитрила **1** и 0,0332 г (0,0013 моль) ацетата никеля. В полученную смесь добавляли мочевину, в пробирку помещали термометр. Затем пробирку ставили в прибор для сплавления и нагревали при температуре 180–200 °C в течение 1,5 часов. После этого нагрев прекращали, вещество охлаждали и экстрагировали хлороформом. Далее его подвергали колоночной хроматографии. Выход: 0,04240 г (19,1%). Найдено, %: C – 79,00; H – 3,91; N – 6,49. Вычислено, %: C – 78,74; H – 3,78; N – 6,56; $\text{C}_{112}\text{H}_{64}\text{NiN}_8\text{O}_8$. Масс-спектр, m/z: 1701,51 [M+H]⁺. Вычислено: 1700,42. ИК-спектр, cm^{-1} : 1461,71 (пиррольные и бензольные остатки); 1264,83 (Ar–O–Ar).

Исследование мезоморфных свойств

Далее проведена оценка перспективности указанных выше производных фталоцианина с точки зрения проявления ими мезоморфизма, характерного для дискотических мезогенов.

Используя метод, разработанный нами ранее [13–15], проведено моделирование исследуемых соединений и на основе геометрических данных оптимизированных молекулярных моделей выполнены расчет и анализ молекулярных параметров (*MP*) – безразмерных величин, извлекаемых из строения единичных молекул, путем сравнения расчетных значений с классификационным рядом (1):

$$K = 2-8,5; K_c = 1-2,6; K_p = 0,2-0,7; K_s = 0,25-1,00; \\ M_m = 0,2-0,8; M_r = 0,15-0,80; K_{ar} = 0,08-0,30 \quad (1)$$

Параметр *K* характеризует анизометрию молекулы в целом, параметры *K_c* и *K_p* – центра и пе-

риферии, соответственно. Параметр *K_s* показывает степень замещенности центрального фрагмента периферийными заместителями. Параметр *M_m* учитывает соотношение масс центрального фрагмента и периферии молекулы. Параметр *M_r* учитывает степень окружения центрального ядра молекулы периферийными заместителями. Параметр *K_{ar}* предложен с целью учета плотности упаковки периферийных заместителей.

Построение и оптимизация моделей проводились в пакете программ *HyperChem* методом молекулярной механики (MM+). Оптимизированные модели **2a**, **b** представлены на рис. 3.

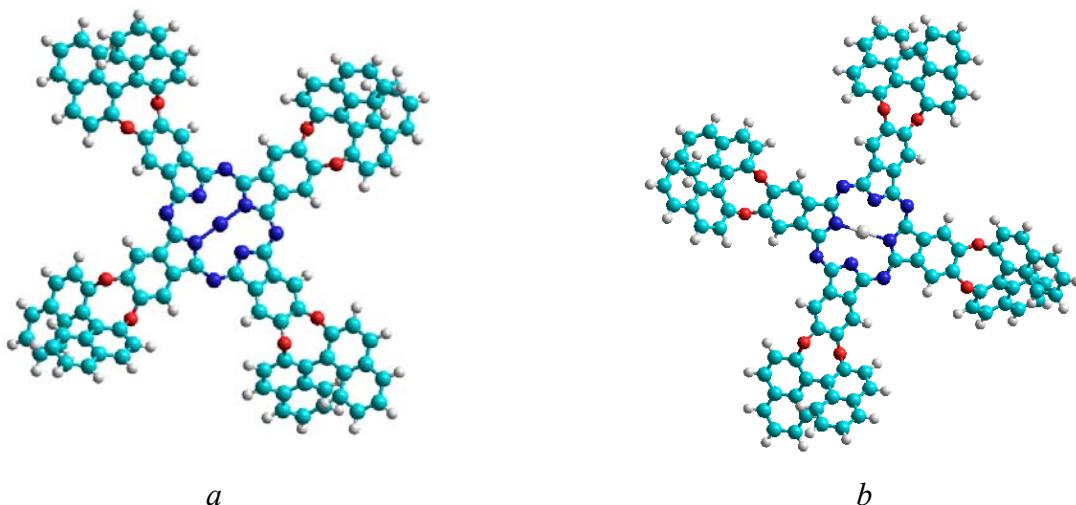


Рис. 3. Молекулярные модели соединений **2a** (a), **2b** (b)

Fig. 3. Molecular models of **2a** (a), **2b** (b)

Таблица. Результаты прогноза колончатого мезоморфизма для соединений **2a**, **b**

Table. Columnar mesomorphism prediction results for compounds **2a**, **b**

№	E _{opt} , ккал/моль	Молекулярные параметры						<i>P</i>	Э
		<i>M_m</i>	<i>M_r</i>	<i>K_p</i>	<i>K</i>	<i>K_c</i>	<i>K_{ar}</i>		
2a	298,94	0,68	0,68	0,75'	2,78	1,01	0,29	±	–
2b	312,06	0,68	0,68	0,75'	2,88	1,01	0,29	±	–

Примечание: *K_s* = 1,00; *E_{opt}* – энергия оптимизации; *P* – прогноз Col-мезоморфизма; Э – экспериментальные данные. ' – значения MP, выходящие за границы классификационного ряда (1)

Так исследование мезоморфизма синтезированных соединений показало, что соединение **2a** разлагается при 253 °C, не переходя в мезофазу. Металлокомплекс **2b** (табл.) разлагается при 267 °C и также не проявляет мезоморфизма. По результатам прогноза мезоморфизма, характерного для дискоотических мезогенов (табл.), практически все *MP*, за исключением одного, а именно, параметра *K*, входят в интервалы граничных значений классификационного ряда (1). Значение параметра *K* находится очень близко к правой границе интервала его значений. Поэтомудается равновероятный прогноз проявления или отсутствия мезоморфизма для исследуемых соединений **2a**, **b**. В данном случае возможно проявление латентной (скрытой) мезофазы, которую можно обнаружить при исследовании фазовых диаграмм смесей с другими мезогенными (немезогенными) соединениями.

Работа выполнена при поддержке государственного задания тема № FZZW-2020-0008 (ИГХТУ) и частично при поддержке РФФИ (грант № 19-03-00763-а).

Список литературы / References

1. Kocaaga N., Kutlu O.D., Erdogmus A. New peripherally substituted lutetium mono and bis-phthalocyanines: Synthesis and comparative photoophysical and photochemical properties. *JPP*, 2019, **23** (11–12), 1542–1550.
DOI: 10.1142/S1088424619501840.
2. Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей: учеб. для вузов. 3-е изд. М. : Химия, 1984. 592 с. [Stepanov B.I. Introduction to the chemistry and technology of organic dyes. 3rd ed. M. : Chemistry, 1984, 592 p. (in Russ.)].
3. Kunpatee K., Charnsai P., Mehmeti E., Stankovic D.M., Ortner A., Kalcher K., Samphao A. A highly sensitive fenobucarb electrochemical sensor based on graphene nanoribbons-ionic liquid-cobalt phthalocyanine composites modified on screen-printed carbon electrode coupled with a flow injection analysis. *J. Electroanal. Chem.*, 2019, **855**, 113630.
DOI: 10.1016/j.jelechem.2019.113630.
4. Oshiro J.A., Sato M.R., Boni F.I., Santos K.L.M., de Oliveira K.T., de Freitas L.M. Phthalocyanine-loaded nanostructured lipid carriers functionalized with folic acid for photodynamic therapy. *Mater. Sci. & Eng. C*, 2020, **108**, 110462.
DOI: 10.1016/j.msec.2019.110462.
5. Бутс Г. Фталоцианины // Химия синтетических красителей / под. ред. К. Венкатарамана ; пер. с англ. Л. Н. Захарова, под ред. Л. С. Эфроса. Л. : Химия, 1977. Т. 5, гл. 4. С. 212–250. [Boots G. Phthalocyanines. *Chemistry of synthetic dyes* / by ed. K. Venkataraman, per. from eng. L.N., Zakharova, ed. L.S. Efros. L. : Chemistry, 1977, **5**, 212–250].
6. Wang A., Li C., Zhang J., Chen X., Cheng L., Zhu W. Graphene-oxide-supported covalent organic polymers based on zinc phthalocyanine for efficient optical limiting and hydrogen evolution. *J. Colloid Interface Sci.*, 2019, **556**, 159–171.
DOI: 10.1016/j.jcis.2019.08.052.
7. Basova T., Kiselev V., Klyamer D., Hassan A. Thin films of chlorosubstituted vanadyl phthalocyanine: charge transport properties and optical spectroscopy study of structure. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2018, **29** (19), 16791–16798.
DOI: 10.1007/s10854-018-9773-x.
8. Kong S., Wang X., Bai L., Song Y., Meng F. Multi-arm ionic liquid crystals formed by pyridine-mesophase and copper phthalocyanine. *J. Mol. Liq.*, 2019, **288**, Article 111012.
DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111012.
9. Shtykov S.N., Pankin K.E., Rusanova T.Y., Kalach A.V., Selemenev V.F. Use of Langmuir-Blodgett films as modifiers for piezoresonance sensors. *J. Anal. Chem.*, 2007, **62** (5), 490–493.
10. Martin C.S., Alessio P., Crespiho F.N., Constantino C.J.L. Supramolecular Arrangement of Iron Phthalocyanine in Langmuir-Schaefer and Electrodeposited Thin Films. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2018, **18** (5), 3206–3217.
DOI: 10.1166/jnn.2018.14623.
11. Claessens C.G., Blau W.J., Cook M., Hanack M., Nolte R.J.M., Torres T., Wohrle D. Phthalocyanines and phthalocyanine analogues: The quest for applicable optical properties. *Monatsh. Chem.*, 2001, **132** (1), 3–11. **DOI:** 10.1007/s007060170140.
12. de Souza T.F.M., Torres Antonio F.C., Homem-de-Mello P., Ribeiro A.O. Unsymmetrical zinc (II) phthalocyanine and zinc (II) naphthalocyanine with 2,3-Dicyano-1,4-diphenylnaphthalene precursor. *Dyes Pigm.*, 2020, **172**, 107824.
DOI: 10.1016/j.dyepig.2019.107824.
13. Усольцева Н. В., Акопова О. Б., Быкова В. В., Смирнова А. И., Пикин С. А. Жидкие кристаллы: дискоотические мезогены. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2004. 546 с. [Usol'tseva N.V., Akopova O.B., Bykova V.V., Smirnova A.I., Pikin S.A. Liquid crystals: discotic mesogens / Ed. by N.V. Usol'tseva. Ivanovo : Ivanovo State University, 2004, 546 p. (in Russ.)].

14. Акопова О. Б., Логачева Н. М., Баулин В. Е., Цивадзе А. Ю. Прогнозирование, синтез и исследование мезоморфизма новых окта-(бензо-15-краун-5)-замещенных производных фталоцианина и его металло-комплексов (Zn(II), Ni(II)) // *ЖОХ*. 2008. Т. 78, № 11. С. 1885–1890. [Akopova O.B., Logacheva N.M., Baulin V.E., Tsivadze A.Yu. Prediction, synthesis and study of mesomorphism of new octa-(benzo-15-crown-5)-substituted derivatives of phthalocyanine and its metallo-complexes (Zn (II), Ni (II)). *Rus. J. Gen. Chem.*, 2008, **78** (11), 1885–1890].
15. Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ № 2012610165. CMP ChemCard / О. Б. Акопова, Д. А. Акопов; Заявка № 2011616958. Дата поступления 19 сентября 2011 г. Зарегистрирова-

но в Реестре программ для ЭВМ 10 января 2012 г. [Certificate of State registration of computer program № 2012610165. CMP ChemCard / O.B. Akopova, D.A. Akopov; request № 2011616958. The date of receipt is September 19, 2011. It is registered in the Register of Computer Programs on January 10, 2012. (in Russ.)].

Поступила 31.08.2020 г.

Received 31.08.2020

Принята 10.09.2020 г.

Accepted 10.09.2020