

В.Я. Черний, Л.А. Томачинская, И.Н. Третьякова, В.Б. Ковальская\*

## СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ФТАЛОЦИАНИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ Zr (IV) И Hf (IV) С ВНЕПЛОСКОСТНО-КООРДИНИРОВАННЫМ 4-[(E)-2-(3,4-ДИГИДРОКСИФЕНИЛ)ВИНИЛ]-1-МЕТИЛХИНОЛИН МЕТИЛСУЛЬФАТОМ

Впервые получены макроциклические системы на основе фталоцианиновых комплексов элементов IVB группы, содержащие внеплоскостной стирильный фрагмент 4-[(E)-2-(3,4-дигидроксифенил)винил]-1-метилхинолин метилсульфат (PcM(Str), где M — Zr, Hf). Исследованы спектрально-люминесцентные свойства синтезированных соединений. Показано влияние введенного стирильного фрагмента на электронные свойства системы в целом.

Фталоцианиновые (Pc) макроциклические комплексы металлов, содержащие расширенную  $\pi$ -сопряженную систему, обладают уникальными электронными свойствами и поэтому вызывают интерес у исследователей во многих областях — от физики и электроники до биологии и медицины [1]. Как известно, свойства фталоцианиновых комплексных систем обусловлены природой центрального атома металла, функциональных заместителей на периферии макроцикла или нового аксиального лиганда. Введение аксиально координированных к центральному атому металла таких лигандов оказывает значительное влияние на  $\pi$ -электронное сопряжение макромолекулы. В частности, аксиально координированные лиганды могут оказывать следующие эффекты: влиять на электронную структуру фталоцианина; вводить дипольный момент перпендикулярно к плоскости фталоцианинового макроцикла; изменять пространственные связи между соседними молекулами и, таким образом, изменять величину межмолекулярного взаимодействия, влияя на тенденцию к их агрегации в растворе или на упаковку молекул в твердом состоянии, то есть регулируя супрамолекулярность систем.

Ранее нами было показано, что дихлориды фталоцианинов титана и, в особенности, циркония и гафния, ввиду высокой реакционной способности атомов хлора, могут образовывать внеплоскостно-координированные разнолигандные комплексы с различными лигандами — субстратами, круг которых достаточно велик: различные полифенолы [2], ароматические [3, 4] и алифатические кислоты [5, 6],  $\beta$ -дикарбонильные соединения [7]. Подобное поведение превращает фталоцианины из достаточно закрытых неакционно-способных объектов в гибкие системы для даль-

нейшего молекулярного конструирования [8]. В свою очередь, природа заместителей в самих аксиальных лигандах может определить свойства образующихся систем в целом, например, растворимость фталоцианинов и полученных комплексов. Так, растворимость комплексов с незамещенным или галоидированными пирокатехинами чрезвычайно низка [2], тогда как комплексы, в которых аксиальный лиганд содержит свободные карбоксильные или сульфо-группы, — водорастворимы [4, 6], а введение двух бета-дикарбонильных лигандов обеспечивает растворимость комплексов в неполярных растворителях [5].

В данной работе представлено исследование взаимодействия 4-[(E)-2-(3,4-дигидроксифенил)винил]-1-метилхинолина метилсульфата (Str) с дихлорфталоцианинами циркония и гафния и дана спектроскопическая характеристика синтезированных комплексов.

ИК-спектры регистрировали в области 4000—200  $\text{см}^{-1}$  на спектрофотометре Specord M-80 в таблетках KBr. Спектры ПМР — на спектрометре Varian (300 МГц) в дейтеродиметилсульфоксиде с использованием тетраметилсилана в качестве внутреннего стандарта. Электронные спектры поглощения (ЭСП) — на спектрофотометре Specord M-40 в кварцевых кюветках с толщиной поглощающего слоя 10 мм. Флуоресцентные спектры — на спектрофлуориметре Cary Eclipse с ксеноновой лампой 75 В в кварцевых кюветках с толщиной поглощающего слоя 10 мм. Концентрация растворов красителя составляла  $10^{-5}$ , комплексов —  $2 \cdot 10^{-5}$  М/л.

Исходные комплексы  $\text{PcMCl}_2$  (M — Zr, Hf) получены взаимодействием динитрила фталевой кислоты с тетрагалоридами соответствующих металлов ( $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{HfCl}_4$ ) по методикам, опубликованным ранее [9]. В работе использовали реактивы

\* В.Я. Черний — канд. хим. наук (1998), Л.А. Томачинская — канд. хим. наук (2002), И.Н. Третьякова — мл. науч. сотрудник, работают с С.В. Волковым с 1996 г.; В.Б. Ковальская — канд. биол. наук (2000).

производства Aldrich без дополнительной очистки. Все растворители — свежеперегнанные и очищенные по стандартным методикам [10].

**Синтез 4-[(E)-2-(3,4-дигидроксифенил)винил]-1-метилхинолин метил сульфата.** В круглодонную колбу объемом 100 мл помещали 1.43 г 4-метилхинолина и аккуратно добавляли 1.26 г диметилсульфата. Смесь нагревали до 100 °С и выдерживали при этой температуре 30 мин, затем охлаждали и добавляли 1.38 г 3,4-дигидроксибензальдегида, 20 мл *n*-пропанола и одну каплю пиперидина. Смесь кипятили 2 ч, охлаждали и фильтровали выпавшие кристаллы, промывали несколько раз эфиром на фильтре, кристаллизовали из метанола, фильтровали и сушили. Выход 2.5 г (64 %). Данные элементного анализа для C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>6</sub>S (389.43): вычислено, %: С 58.60, Н 4.92, N 3.60, S 8.23; найдено, %: С 58.23, Н 5.02, N 3.71, S 8.04. ПМР-спектр (м.д.): 8.86–8.83 (д, Н-6), 8.64–8.62 (д, Н-1), 8.11–7.91 (м, 4Н-2, 4, 5, 7), 7.68 (т, Н-3), 7.65–7.59 (д, Н, *транс*-CH=CH), 7.35 (д, Н-9), 7.31–7.27 (д, Н, *транс*-CH=CH), 6.57–6.55 (д, Н-8), 4.11 (с, 3Н, CH<sub>3</sub>-N<sup>+</sup>), 3.19 (с, 3Н, CH<sub>3</sub>-OS).

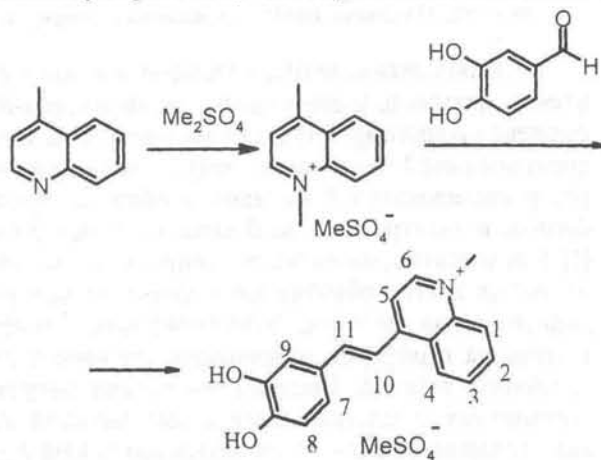
**Общая методика синтеза фталоцианиновых металлокомплексов с 4-[(E)-2-(3,4-дигидроксифенил)винил]-1-метилхинолин метил сульфатом (PcMStr), где M — Zr, Hf.** 1 ммоль соответствующего фталоцианина металла дихлорида помещали в круглодонную колбу объемом 25 мл, добавляли 5 мл бензонитрила и нагревали до 150 °С. В смесь добавляли 0.428 г (1.1 ммоль) 4-[(E)-2-(3,4-дигидроксифенил)винил]-1-метилхинолин метил сульфата. Смесь выдерживали при этой температуре до завершения выделения HCl (около 3 ч). Затем охлаждали, фильтровали, промывали на фильтре несколько раз бензолом, а затем трижды горячим метанолом. Сушили в вакууме при 100 °С.

**PcZr(Str).** Данные элементного анализа C<sub>51</sub>H<sub>35</sub>N<sub>9</sub>O<sub>6</sub>SZr (993.19). Вычислено, %: С 61.68, Н 3.55, N 12.69, S 3.23. Найдено, %: С 61.99, Н 3.62, N 11.98, S 2.93. ИК-спектроскопия: 1620 пл, 1590 ср, 1575 ср, 1555 ср, 1535 ср, 1500 ср, 1420 ср, 1360 ср, 1335 с, 1295 д.с, 1275 с, 1220 с, 1165 ср, 1120 с, 1075 с, 995 сл, 955 сл, 895 ср, 830 сл, 780 сл, 750 ср, 740 с, 630 ср. ЭСП (бензонитрил), λ, нм (ε): 346 (15000), 623 (9900), 684 (45000).

**PcHf(Str).** Данные элементного анализа: C<sub>51</sub>H<sub>35</sub>N<sub>9</sub>O<sub>6</sub>SHf (993.19). Вычислено, %: С 56.70, Н 3.27, N 11.67, S 2.97. Найдено, %: С 55.47, Н 3.48, N 10.93, S 2.22. ИК-спектроскопия: 1610 пл, 1590 ср, 1575 ср, 1555 ср, 1530 ср, 1500 ср, 1420 ср, 1365 ср, 1335 с, 1295 д.с, 1275 с, 1225 с, 1165 ср, 1120 с, 1070 с, 960 сл, 895 ср, 820 сл, 780 сл, 750 ср,

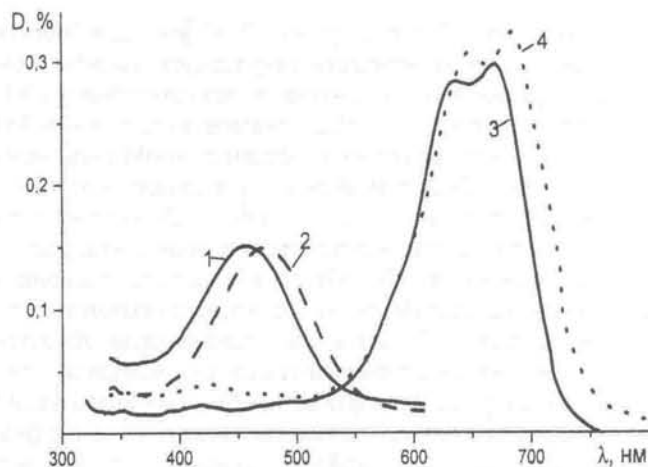
740 с, 690 сл, 630 ср. ЭСП (бензонитрил), λ, нм (ε): 345 (20000), 623 (14000), 684 (46000).

**Синтез и свойства аксиального лиганда.** 4-[(E)-2-(3,4-дигидроксифенил)винил]-1-метилхинолин-метилсульфат был получен в две стадии: первая заключалась в кватернизации атома азота 4-метилхинолина диметилсульфатом, последующая — в конденсации образующегося 1,4-диметилхинолин метилсульфата с 3,4-дигидроксибензальдегидом:



Красители стирилового ряда могут иметь два типа изомеров — *цис*- и *транс*-. По данным ПМР-спектроскопии определено, что в нашем случае синтезирован *транс*-изомер. В слабом поле ПМР-спектра 4-[(E)-2-(3,4-дигидроксифенил)винил]-1-метилхинолин метил сульфата присутствуют сигналы протонов ароматических ядер хинолинового и пирокатехинового фрагментов красителя, а также сигналы протонов стирильной части. Морфология и положение сигналов протонов стирильного фрагмента подтверждают *транс*-изомерию молекулы красителя: при 7.65–7.59 м.д. сигнал (дублет) протона в положении 11 и при 7.31–7.27 м.д. (дублет) протона в положении 10, константы спин-спинового взаимодействия составляют 16.93 и 15.72 Гц соответственно, что характерно для протонов, находящихся в *транс*-конфигурации по отношению друг к другу (12–18 Гц) [11]. Протоны гидроксильных групп находятся в обмене с протонами воды и дают уширенный сигнал при 4.65 м.д.; сигнал протонов метильной группы при кватернизованном атоме азота (синглет) расположен в более сильном поле по отношению к протонам π-сопряженной системы — 4.11 м.д., а сигнал протонов метильной группы метил-сульфат аниона (синглет) находится в области 3.19 м.д.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) 4-[(E)-2-(3,4-дигидроксифенил)винил]-1-метилхинолин метилсульфата, записанные в различных рас-



ЭСП 4-[(E)-2-(3,4-дигидроксифенил)винил]-1-метилхинолина метилсульфата: 1 — метанол; 2 — бензонитрил; 3 — ацетонитрил; 4 — диметилформамид.

творителях, представлены на рисунке. Как видно из полученных данных, растворы стирильного красителя обладают сильно выраженным сольватохромным эффектом. Если в метаноле и бензонитриле максимум поглощения находится в области 460 и 470 нм соответственно, то в ацетонитриле и диметилформамиде максимумы поглощения сдвинуты в более длинноволновую область — 670 и 685 нм. Вид флуоресцентных спектров стирила также существенно зависит от природы растворителя (табл. 1). Так, в бензонитриле максимум возбуждения флуоресценции красителя расположен около 470, а эмиссии — при 608 нм; при переходе к ацетонитрилу соответствующие максимумы наблюдаются при 314 и 414 нм. В ДМФА проявляются две полосы излучения — более интенсивная коротковолновая с максимумом около 420 нм и менее интенсивная длинноволновая с максимумом около 710 нм. В целом 4-[(E)-2-(3,4-

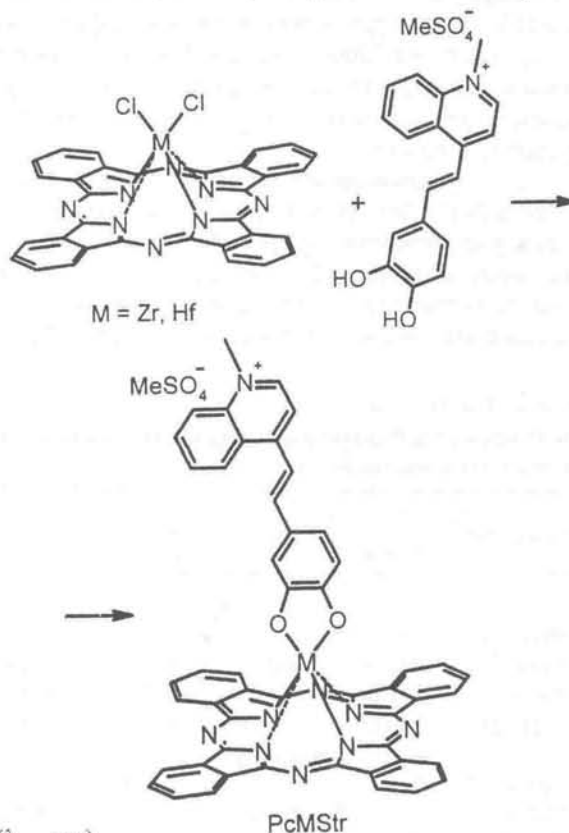
Т а б л и ц а 1

Положение максимумов возбуждения ( $\lambda_{ex}$ , нм) и эмиссии ( $\lambda_{em}$ , нм) в спектрах флуоресценции исследуемых соединений

Соединение	Бензонитрил		Ацетонитрил		Метанол		ДМФА	
	$\lambda_{ex}$	$\lambda_{em}$	$\lambda_{ex}$	$\lambda_{em}$	$\lambda_{ex}$	$\lambda_{em}$	$\lambda_{ex}$	$\lambda_{em}$
Str	467	606	316	414	466	588	340, 608	418, 705
PcZrCl <sub>2</sub>	697	700	687	690	690	694	692	694
PcZrStr	690	696	684	688	684	688	685	690
PcHfCl <sub>2</sub>	698	699	691	693	688	692	692	694
PcHfStr	692	698	682	686	680	684	684	688

дигидроксифенил)винил]-1-метилхинолина метилсульфат проявляет низкую интенсивность флуоресцентного излучения, и при переходе от его растворов в бензонитриле к раствору в метаноле уровень флуоресценции падает примерно на порядок.

Синтез фталоцианиновых комплексов циркония и гафния с аксиальным стирильным лигандом. Как было показано ранее, атомы хлора во фталоцианинах циркония и гафния дихлоридах достаточно легко замещаются на органические лиганды, а наличие пирокатехинового фрагмента в исследуемом красителе позволяет использовать его в качестве аксиального лиганда. Реакцию аксиального замещения проводили в бензонитриле:



Полученные PcZr(Str) и PcHf(Str) охарактеризованы данными ЭСП и ИК-спектроскопии, состав подтвержден данными элементного анализа.

В ИК-спектрах синтезированных комплексов наблюдается исчезновение характеристических сигналов валентных колебаний связи металл-хлор:  $355, 330 \text{ см}^{-1} \nu_{\text{assym, sym}}(\text{Zr}-\text{Cl})$ ,  $310, 285 \text{ см}^{-1} \nu_{\text{assym, sym}}(\text{Hf}-\text{Cl})$ ; в то же время появляются сигналы валентных колебаний связи металл-кислород  $\nu(\text{Zr}-\text{O})$

780 см<sup>-1</sup> и  $\nu$  (Hf-O) 690 см<sup>-1</sup>; а также валентные и деформационные колебания связей аксиального лиганда. Группа сигналов (мультиплет) в области 1610—1530 см<sup>-1</sup> соответствует валентным колебаниям сопряженных связей  $\nu$  (C=C) и  $\nu$  (C=N) стирильного и хинолинового фрагментов аксиального лиганда; при 1420 см<sup>-1</sup> возникает слабый сигнал деформационных колебаний  $\delta$  (C-H) метильной группы, связанной с кватернизованным атомом азота хинолинового фрагмента. Также в области 1220 см<sup>-1</sup> наблюдаются валентные колебания связи  $\nu$  (C-O) пирокатехиновой части красителя, а при 965—955 см<sup>-1</sup> появляется слабый сигнал деформационных колебаний связей  $\delta$  (C-H) стильбенового фрагмента в *транс*-конфигурации. Колебания при 1360 и 1165 см<sup>-1</sup> могут быть отнесены к асимметричным и симметричным валентным колебаниям связей  $\nu_{asym, sym}$  (S=O) метилсульфат аниона.

*Спектрально-люминесцентные свойства PcZr(Str) и PcHf(Str)*. В ЭСП PcZr(Str) и PcHf(Str), снятых в растворителях бензонитриле, ацетонитриле, метаноле и диметилформамиде (табл. 2), проявляются характерные для систем, содержащих фталоцианины, полосы поглощения — Сорэ (B), Q и

ее сателлит. Сольватохромный эффект для данных комплексов практически отсутствует, то есть природа растворителя оказывает незначительное влияние на положение максимумов поглощения таких смешанолигандных фталоцианиновых комплексов: максимум B-полосы смещается на 3—5 нм, а Q-полосы — до 13 нм (табл. 2). Однако максимум поглощения стирильного фрагмента, расположенный при 430—440 нм в метаноле, ацетонитриле и диметилформамиде, в среде бензонитрила смещается на 70 нм в длинноволновую область.

В спектрах флуоресценции как исходных, так и синтезированных фталоцианиновых комплексов с лигандом наблюдаются две характерные для фталоцианиновых хромофоров полосы [12—15]: менее интенсивная полоса Сорэ с максимумом в области 400 нм и вторая, соответствующая излучению Q-полосы, в области 680—700 нм. В дальнейшем мы приводим данные только длинноволновой полосы, поскольку она является наиболее интенсивной для такого типа соединений (табл. 1). Интенсивность излучения стирильного фрагмента в данных комплексах очень низкая (поэтому ее характеристики не приводятся), соответствующие максимумы возбуждения находятся в области 460, а излучения — при 500 нм. Формы спектров полученных комплексов подобны спектрам исходных фталоцианинов, хотя максимумы последних сдвинуты на 2—8 нм в длинноволновую область, однако уровень флуоресценции отличается незначительно. Для исходных фталоцианинов циркония и гафния Стоксов сдвиг составляет 1—4 нм, в то время как для синтезированных аксиально замещенных комплексов с лигандом он возрастает до 4—6 нм (табл. 1). Наибольшее смещение сигнала в длинноволновую область в спектрах возбуждения и эмиссии флуоресценции, как для исходных (697—698 и 699—700 нм соответственно), так и для аксиально достроенных комплексов (690—692 и 696—698 нм), наблюдается в бензонитриле. PcZr(Str) показал среднюю интенсивность флуоресценции (до 400 о.е. в метаноле). Уровень флуоресценции как PcHfCl<sub>2</sub>, так и PcHf(Str) существенно ниже, чем для соответствующих комплексов циркония, что может быть объяснено эффектом "тяжелого" атома.

**РЕЗЮМЕ.** Отримано нові макроциклічні системи на основі фталоціанінових комплексів елементів IVB групи, які містять позаплощинний стирильний фрагмент 4-[(E)-2-(3,4-дигідроксифеніл)вініл]-1-метилхінолін метилсульфат (PcM(Str), де M — Zr, Hf). Досліджено спектрально-люмінесцентні властивості синтезованих сполук. Показано вплив введеного стирильного фрагменту на електронні властивості системи в цілому.

Т а б л и ц а 2

ЭСП исходных фталоцианиновых комплексов и PcMStr в различных растворителях

Комплекс	B- λ, нм	Str	λ, нм	
			Сателлит	Q-
Ацетонитрил				
PcZrCl <sub>2</sub>	334.0	—	635.0	672.0
PcZrStr	339.0	435.0	614.0	677.0
PcHfCl <sub>2</sub>	341.0	—	637.0	671.5
PcHfStr	340.0	430.0	612.0	675.0
Бензонитрил				
PcZrCl <sub>2</sub>	343.0	—	637.0	682.5
PcZrStr	—	499.0	621.5	690.0
PcHfCl <sub>2</sub>	344.0	—	637.0	672.0
PcHfStr	343.0	481.5	620.0	690.0
ДМФА				
PcZrCl <sub>2</sub>	340.0	—	638.0	677.5
PcZrStr	344.0	429.0	620.0	682.5
PcHfCl <sub>2</sub>	335.0	—	637.0	672.0
PcHfStr	341.0	440.5	614.0	679.0
Метанол				
PcZrCl <sub>2</sub>	338.0	—	614.5	679.0
PcZrStr	338.5	430.0	617.0	680.7
PcHfCl <sub>2</sub>	341.0	—	612.0	677.0
PcHfStr	342.0	430.0	612.0	679.0



SUMMARY. The new macrocyclic systems on base of phthalocyanine complexes of IVB group elements have been obtained that contain out plane coordinated 4-[(E)-2-(3,4-dihydroxyphenyl)vinyl]-1-methylquinolinium methyl sulphate fragment. Spectral-luminescent properties of the synthesized compounds have been investigated. Influence of the introducing styryl fragment on electronic properties of the system as a whole is exhibited.

1. *McKeown N.B.* Phthalocyanine Materials – Synthesis, Structure, and Function. -Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
2. *Томачинская Л.А., Черний В.Я., Волков С.В.* // Укр. хим. журн. -2000. -66, № 6. -С. 65—67.
3. *Черний В.Я., Томачинская Л.А., Герасимчук Ю.С. и др.* // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 3. -С. 9—11.
4. *Tomachynski L.A., Chernii V.Ya., Volkov S.V.* // J. Porphyrins Phthalocyanines. -2001. -5, № 10. -P. 731—735.
5. *Tomachynski L., Chernii V., Gorbenko H. et al.* // Chemistry & Biodiversity. -2004. -1. -P. 862—867.
6. *Томачинская Л.А., Горбенко Е.Н., Филоненко В.В. и др.* // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 3. -С. 11—13.
7. *Tomachynski L.A., Chernii V.Ya., Volkov S.V.* // J. Porphyrins Phthalocyanines. -2002. -6, № 2. -P. 114—121.
8. *Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Korobko S.V. et al.* // Inorg. Chem. (Communication). -2005. -44, № 4. -P. 822—824.
9. *Томачинская Л.А., Черний В.Я., Волков С.В.* // Журн. неорган. химии. -2002. -47, № 2. -С. 254—257.
10. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. -М.: Мир, 1976. -С. 437—444.
11. *Гордон А., Форд Р.* Там же. -М.: Мир, 1976. -С. 300—303.
12. *Kimura M., Narikawa H., Ohta K. et al.* // Chem. Mater. -2002. -14. -P. 2711—2717.
13. *Ogunsipe A., Maree D., Nyokong T.* // J. Molecular Structure. -2003. -650. -P. 131—140.
14. *Ogunsipe A., Nyokong T.* // Ibid. -2004. -689. -P. 89—97.
15. *Wrobel D., Boguta A.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. -2002. -150. -P. 67—76.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского  
НАН Украины, Киев

Поступила 06.06.2005

Институт молекулярной биологии и генетики НАН Украины, Киев

УДК 541.48 : 541.123.1.– 143 : 548.73

**В.С. Наумов \***

## МЕЖЗОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ И "ХВОСТ" ПОГЛОЩЕНИЯ УРБАХА В ИНДИВИДУАЛЬНЫХ РАСПЛАВАХ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

На основании электронных спектров поглощения расплавов ГЩМ показано, что изменение формы их края поглощения позволяет точно передать эмпирическую связь между коэффициентом поглощения и температурой. Характеристики расплавов ГЩМ подтверждают, что при температурах 600—900 °С экспоненциальный хвост показателя поглощения в таких неупорядоченных системах связан с наличием пологого спектра флуктуирующих электронных уровней, простирающихся в запрещенную зону. Показано, что в ряду расплавов ГЩМ значение коэффициента поглощения на "хвостах" спектральных кривых уменьшается от LiCl к CsCl и от LiCl к LiI.

Изучение электронных явлений в неупорядоченных системах — жидких и аморфных полупроводниках, жидких металлах — уже многие годы занимает одно из центральных мест в физике конденсированной среды. Поэтому к настоящему времени сложились основные представления об особенностях электронных процессов в перечисленных выше классах веществ, о структуре их электрического спектра, о поглощении света и некоторых явлениях переноса. Однако из этого

рассмотрения физики конденсированного состояния выпал достаточно широкий класс веществ — солевых ионных соединений. Учитывая целенаправленное использование расплавленных солей во многих современных областях техники, возрастают требования к более углубленному изучению их электронного состояния.

Оптические спектры поглощения конденсированных материалов имеют такое же значение для описания химической связи в этих системах,

\* В.С. Наумов — канд. хим. наук (1981), аспирант С.В. Волкова (1977–1980).