

Особливості синтезу і ПМР-спектроскопії фталоціанінових комплексів цирконію та гафнію

В.Я. Черній*

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України
пр-т Паладіна, 32/34, 03680, Київ, Україна*

Резюме. Методом ПМР-спектроскопії показано, що при синтезі фталоціанінових комплексів з о-фталодинітрилу і тетрахлоридів цирконію та гафнію методом спікання реагентів утворюється ряд побічних хлорованих металофталоціанінів. Уведення 2-метилнафталіну в реакційну суміш запобігає хлоруванню макроциклу та дає можливість отримувати фталоціаніни цирконію і гафнію дихлоридів високого ступеня чистоти.

Ключові слова: ПМР-спектроскопія, фталоціанінові комплекси цирконію і гафнію.

Вступ. Перший фталоціаніновий металокомплекс було отримано випадково у 1907 р. [1], у 1934 р. було встановлено його будову [2], а у 1935 р. її підтвердили методом РСА [3]. Відтоді почалося широке вивчення та використання цих сполук. Наразі фталоціанінові металокомплекси знаходять широке застосування не тільки як барвники і пігменти, а й у нових перспективних галузях науки і техніки, таких як нелінійна оптика, лазерна техніка й електроніка, у пристроях зберігання інформації, а також як органічні напівпровідники, електрохромні, хеміохромні та рідкокристалічні матеріали і в каталізі [4]. У медицині фталоціанінові металокомплекси використовують як фотодинамічні агенти [5, 6], препарати з антипріонною активністю [7] тощо.

Нещодавно нами було показано високу активність фталоціанінових комплексів цирконію і гафнію, що містять позаплощинні ліганди, як інгібіторів процесу утворення амілоїдних фібрил [8]. Тому синтез і дослідження властивостей таких фталоціанінів є актуальними для подальшого створення засобів терапії за-

хворювань, що пов'язані з утворенням таких білкових агрегатів.

Складність отримання цих комплексів полягає в тому, що використання класичних методів синтезу фталоціанінових комплексів цирконію і гафнію дихлоридів, які є стартовими сполуками для синтезу комплексів з позаплощинними лігандами, призводить до утворення не очікуваних сполук, а до продуктів хлорування макроциклу. Тому одержання чистих фталоціанінових комплексів цирконію та гафнію дихлоридів, є актуальним.

Ця робота присвячена дослідженню перебігу реакції утворення фталоціанінів цирконію та гафнію дихлоридів методом спікання реагентів та у присутності 2-метилнафталіну за допомогою ПМР-спектроскопії.

Експериментальна частина. У роботі було використано фталодинітрил (Fluka, 95 %), 2-метилнафталін, безводні тетрахлориди цирконію і гафнію (Aldrich, 99,9 %), ацетилацетон. Комерційний фталодинітрил додатково очищували шляхом перекристалізації з ізопропанолу, після чого сушили під вакуумом при 50 °С протягом 3 год.

ПМР-спектри записувались на ЯМР-спектрометрі «Varian» з тактовою частотою для протонів 300 МГц. Як розчинник використовували CDCl_3 , внутрішній стандарт — тетраме-

* Corresponding author.

Tel.: +38050-3874118

E-mail address: v.chernii@gmail.com

тилсилан. Концентрація зразків становила 30 мг/мл.

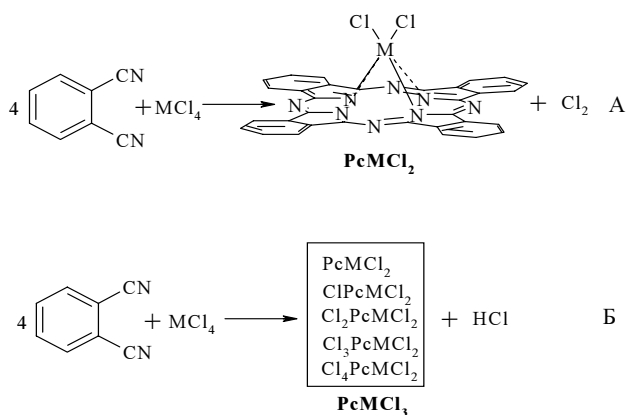
Синтез фталоціанінів цирконію і гафнію шляхом спікання реагентів. 28,00 г (0,22 моль) фталодинітрилу та 0,05 моль відповідного тетрахлориду металу нагрівають при 200 °С протягом 2 год. Плав охолоджують, переносять до апарату Сокслета й екстрагують бензолом, а потім метанолом усі розчинні домішки. Продукт сушать при кімнатній температурі. Вихід становить 28,8 г (81 %) для фталоціаніну цирконію і 33,9 г (85 %) для фталоціаніну гафнію.

Синтез фталоціаніну цирконію дихлориду. 28,00 г (0,22 моль) фталодинітрилу та 7,01 г (0,05 моль) 2-метилнафталіну розчиняють при нагріванні в 40 мл 1,2-дихлорбензолу, після чого додають 11,5 г (0,05 моль) тетрахлориду цирконію. Реакційну суміш нагрівають до 200 °С протягом 1,5-2 год. Потім дають охолонути до 50 °С, розводять 40 мл бензолу, інтенсивно перемішують і фільтрують. Отриманий осад промивають спочатку бензолом, а потім метанолом до безбарвного фільтрату. Продукт сушать при кімнатній температурі. Вихід становить 24,20 г (73 %).

Синтез фталоціаніну гафнію дихлориду. 55,00 г (0,43 моль) фталодинітрилу і 14,20 г (0,1 моль) 2 метилнафталіну розчиняють при нагріванні в 50 мл 1,2-дихлорбензолу, після чого додають 32,00 г (0,1 моль) тетрахлориду гафнію. Реакційну суміш нагрівають до 200 °С протягом 2-2,5 год. Потім дають охолонути до кімнатної температури, додають 50 мл бензолу, перемішують і фільтрують. Отриманий осад промивають спочатку бензолом, а потім метанолом до безбарвного фільтрату. Продукт сушать при кімнатній температурі. Вихід становить 55,60 г (73 %).

Синтез фталоціанінів цирконію і гафнію біс ацетилацетонатів. 0,74 ммоль $PcMCl_2$ (де $M = Zr, Hf$) суспензують в 10 мл толуолу, після чого додають 160 мг (1,60 ммоль) ацетилацетону і кип'ячать протягом 3 год. Далі реакційну суміш фільтрують гарячою, твердий залишок промивають гарячим толуолом. Фільтрат охолоджують, через добу утворюється кристали, які фільтрують, промивають гексаном і сушать під вакуумом при 100 °С. Вихід становить 374 і 332 мг (63 та 57 %) для біс ацетилацетонату фталоціаніну цирконію і гафнію відповідно.

Схема 1
Синтез фталоціанінів цирконію і гафнію дихлоридів методом спікання реагентів

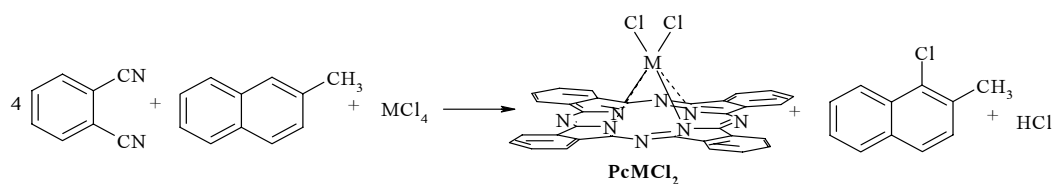


Результати й обговорення. Синтез фталоціанінових комплексів цирконію та гафнію проводиться шляхом темплатної конденсації. Уперше він був описаний у роботах [9, 10]. Автори роботи [10] показали, що в процесі синтезу, який ґрунтується на методі спікання реагентів, утворюються не чисті фталоціаніни ($PcMCl_2$), а сполуки складу $PcMCl_3$. При їхньому гідролізі один атом хлору завжди залишається в складі комплексу. Це свідчить про те, що цей атом хлору зв'язаний ковалентно з атомом вуглецю бензольного ядра макроциклу. Отже, має місце утворення хлорованого фталоціаніну металу дихлориду, а не очікуваного фталоціаніну металу дихлориду. Ураховуючи, що галогеніди цирконію і гафнію є сильними кислотами Льюїса, утворення хлорованого макроциклу не є несподіваним. Якщо проводити реакцію в розчинниках, які слабо піддаються реакціям електрофільного заміщення, таких як 1,2-дихлорбензол, 1,2,4-трихлорбензол, нітробензол (а це одні з найбільш поширених розчинників для синтезу фталоціанінів), також спостерігається галогенування макроциклу й утворення побічних продуктів.

Виходячи з роботи [11], утворення фталоціанінів цирконію і гафнію дихлоридів можна описати формальною схемою (схема 1А).

У дійсності хлор ніколи не виділяється в процесі цієї реакції. Швидше за все, ця реакція перебігає з низькою селективністю, що призводить як до хлорування фталодинітрилу, так і до хлорування самого макроциклу. Результатом цього є утворення статистичної суміші хлорованих макроциклічних продуктів

Синтез дихлор фталоціанінів цирконію і гафнію у присутності 2-метилнафталіну



(схема 1Б). У цьому випадку дані елементного аналізу суміші будуть відповідати брутто формулі $PcMCl_3$. Вірогідно, що масова частка саме $PcMCl_2$ у цьому «хлорованому пулі» буде переважною, проте вилучити чистий продукт, який є нерозчинним у більшості розчинників, за таких умов синтезу, з реакційної суміші неможливо.

Для отримання чистих фталоціанінів цирконію та гафнію, виходячи з тетрахлоридів металів, нами було розроблено метод синтезу [12, 13], що ґрунтується на внесенні в реакційну суміш 2-метилнафталіну, який легше піддається хлоруванню, і таким чином запобігає хлоруванню макроциклу (схема 2).

Аналіз будь-яких незаміщених фталоціанінових комплексів викликає певні труднощі, оскільки через надзвичайно низьку розчинність, у більшості розчинників, дослідити їх будову методом ПМР-спектроскопії, як правило, неможливо. Нами була прийнята спроба визначити, які продукти утворюються в результаті синтезу методом спікання реагентів та у присутності 2 метилнафталіну. В основу експерименту було покладено те, що фталоціаніни цирконію та гафнію дихлориди, на відміну від інших фталоціанінів металів, досить легко реагують з ацетилацетоном, утворюючи високорозчинні біс-ацетилацетонатні комплекси (схема 3), які, на відміну від вихідних речовин, можна дослідити методом ПМР-спектроскопії. Було синтезовано біс-ацетилацетонатні комплекси з так званими $PcZrCl_3$ і $PcHfCl_3$, отриманими за [10], та з $PcZrCl_2$ і $PcHfCl_2$, отриманими за [12, 13]. ПМР-спектри біс-ацетилацетонату хлорованого фталоціаніну гафнію наведено на рис. 1А, а отриманого в присутності 2 метилнафталіну — на рис. 1Б.

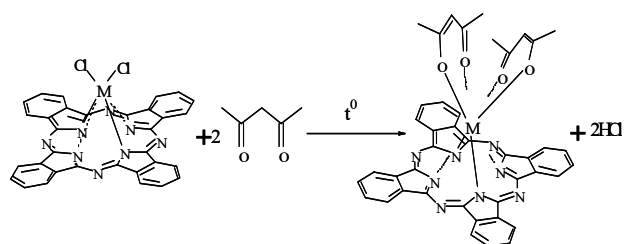
Аналізуючи ПМР-спектри хлорованих біс-ацетилацетонатних фталоціанінових комплексів цирконію і гафнію, можна зробити такі

припущення: отримані методом спікання реагентів комплекси дійсно не є індивідуальними сполуками, а складаються із суміші продуктів, яка містить деяку кількість нехлорованого комплексу.

У спектрі хлорованого біс-ацетилацетонату фталоціаніну гафнію спостерігається складна картина для всіх груп протонів комплексу (рис. 1А). Мультиплетність метиного протона в області 4,1-4,2 мд знаходить «відгук» в ароматичній і аліфатичній частині спектра. Подібним чином виглядає ПМР-спектр хлорованого біс-ацетилацетонату фталоціаніну цирконію. У випадку проведення синтезу у присутності 2 метилнафталіну спостерігається зовсім інша картина. Метинові та метильні протони комплексів проявляються у вигляді синглетів (рис. 1Б), що свідчить про високу симетрію системи.

Для підтвердження припущення, що при проведенні реакції шляхом спікання реагентів утворюється суміш макроциклічних продуктів, ми двічі переосадили біс-ацетилацетонат хлорованого фталоціаніну цирконію з хлороформом гексаном. Після цього ПМР-спектр комплексу значно спростився (рис. 2А), зникли сигнали протонів хлорованого фталоціанінового макроциклу в області 8,75-8,70 і 7,70-7,50 м.д. та значно зменшилося розщеплення сигналу метиного протону ацетилацетонатного лі-

Синтез біс-ацетилацетонатних комплексів фталоціанінів цирконію і гафнію



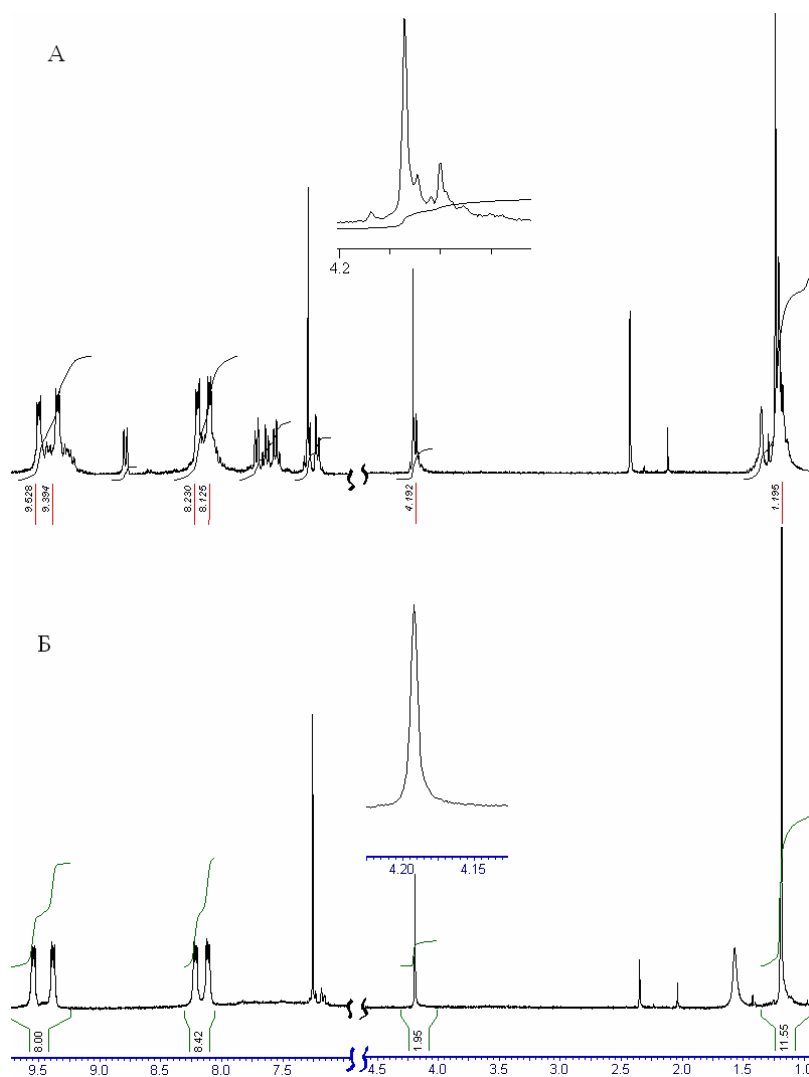


Рис. 1. ПМР-спектр хлорованого біс-ацетилацетонату фталоціаніну гафнії (А) і нехлорованого (Б) у $CDCl_3$.

ганду. Порівнюючи цей спектр зі спектром нехлорованого біс-ацетилацетонату фталоціаніну цирконію (рис. 2Б), можна зробити висновок, що кількість нехлорованого комплексу значно переважає. Це пов'язано з тим, що чим більше атомів хлору входить до складу макроциклу, тим вищу розчинність мають їх біс-ацетилацетонатні комплекси, а отже, тим легше вони вилучаються з реакційної суміші.

Таким чином, за допомогою ПМР-спектроскопії показано, що при синтезі фталоціаніно-

вих комплексів у жорстких умовах з о-фталодинітрилу і відповідних тетрахлоридів металів методом спікання реагентів утворюється ряд побічних хлорованих продуктів. Уведення в реакційну суміш 2-метилнафталіну запобігає хлоруванню макроциклу в процесі реакції, що дає можливість отримання фталоціанінів цирконію і гафнії дихлоридів високого ступеня чистоти.

Надійшла в редакцію 20.10.2010 р.

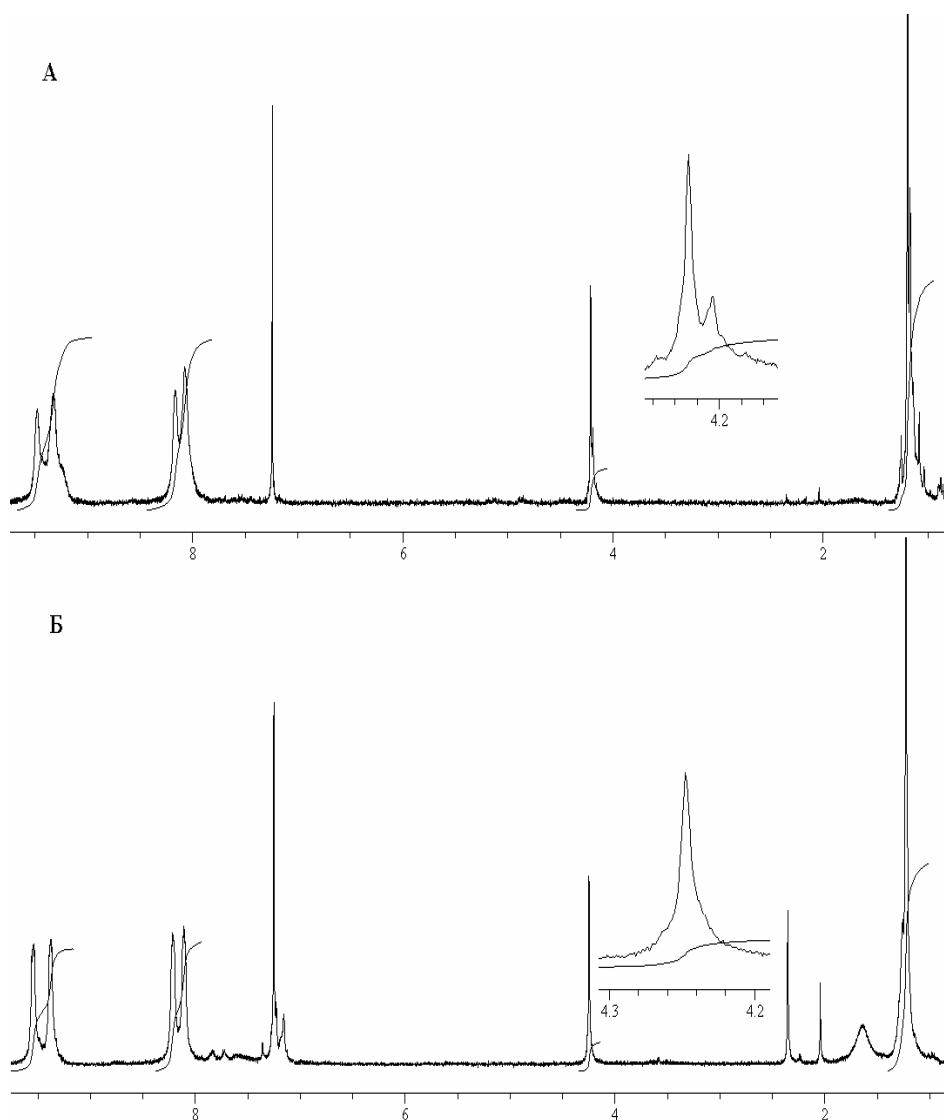


Рис. 2. ПМР-спектри переосадженого хлорованого біс-ацетилацетонатного комплексу фталоціаніну цирконію (А) і нехлорованого (Б) у $CDCl_3$.

Peculiarities of synthesis and 1H NMR spectroscopy of Zirconium and Hafnium phthalocyanine complexes

V.Ya. Chernii

Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
Ukraine, Kyiv, Palladin Ave., 32/34

Summary. With the use of 1H NMR spectroscopy it was shown that synthesis of phthalocyanine complexes by fusing of *o*-phthalodinitrile and zirconium or hafnium tetrachlorides leads to the formation of series of side chlorinated metallophthalocyanines. Addition of 2-methylnaphtalene to the reaction mixture prevents the macrocycle chlorination and allows obtaining of zirconium and hafnium phthalocyanine of high purity.

Keywords: 1H NMR spectroscopy, zirconium and hafnium phthalocyanine complexes.

Перелік літератури

1. Braun A. und Tcherbniac J. Uber die produkte der einwirkung von acetanzhdrid auf phthalamid // Chem. Ber. — 1907. — Vol. 40. — P. 2709-13.
2. Linstead R.P. Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters // J. Chem. Soc. — 1934. — No. 9. — P. 1016-1028.
3. Robertson J.M. An X-Ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper and platinum compounds // J. Chem. Soc. — 1935. — P. 615-627.
4. Третьякова И.Н., Черний В.Я., Томачинская Л.А., Волков С.В. Прикладные аспекты фталоцианиновых комплексов металлов // Укр. хим. журн. — 2005. — Т. 71, № 11-12. — С. 85-92.
5. Верле Д., Гурт А., Богдан-Рай Т., Шнурпфайл Г., Шопова М. Фотодинамическая терапия рака: второе и третье поколения фотосенсибилизаторов // Изв. Акад. наук. Сер. химическая. — 1998. — № 5. — С. 836-845.
6. Anderson C., Hrabovsky S., McKinley Y., Tubising K., Tung H. P., Dunbar R., Makhtar H., Elmets C.A. Phthalocyanine photodynamic therapy: disparate effects of pharmacologic inhibitors on cutaneous photosensitivity and on tumor regression // Photochem. Photobiol. — 1997. — Vol. 65, No. 5. — P. 895-901.
7. Winslow S. Caughey, Suzette A. Priola, David A. Kocisko, Lynne D. Raymond, anne ward, and byron caughey cyclic tetrapyrrole sulfonation, metals, and oligomerization in antiprion activity // Antimicrobial agents and chemotherapy. — 2007. — Vol. 51, No. 11. — P. 3887-3894.
8. Volkova K.D., Chernii V.Ya., Kovalska V.B., Tretyakova I.N., Yarmoluk S.M., Volkov S.V. Studies of phthalocyanine macrocycles as potential inhibitors of amyloid fibrils formation // Проблемы старения и долголетия. — 2010. — Т. 19, № 3. — С. 259-260.
9. Taube R. Titanium phthalocyanines // Z. Chem. — 1963. — Vol. 3, No. 5. — P. 194.
10. Плющев В.Е., Шкловер Л.П., Роздин И.А. Синтез фталоцианинов циркония и гафния // Ж. неорг. химии. — 1964. — Т. IX, вып. 1. — С. 125-127.
11. Gorsch M., Franken A., Sievertsen S., Homborg H. Zirconiumphthalocyanine: darstellung und eigenschaften chloridhaltiger phthalocyanine des drei- und vierwertigen zirconiums; kristallstruktur von cis-di(triphenylphosphin)iminium-tri(chloro) phthalocyaninato (2-)zirconat (IV)-di(dichlormethan) // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1995. — Vol. 621. — P. 607-616.
12. Пат. 38908 А, 7 С07D487/22, С07F19/00. Томачинська Л.А., Черний В.Я., Волков С.В. Спосіб синтезу металофталоціанінів з ортодинітрилів та кислот Льюїсу. — Публ. 15.05.2001, Бюл. № 4.
13. Томачинская Л.А., Черний В.Я., Волков С.В. Синтез фталоцианиновых дихлоридных комплексов титана, циркония и гафния // Ж. неорг. химии. — 2002. — Т. 47, № 3. — С. 254-257.