

Использование алканоатов d -металлов в качестве темплатов и реакционной среды для синтеза металлофталоцианинов

В. Я. Черний,[@] И. Н. Третьякова, Л. А. Томачинская, С. В. Волков

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, 03680 Киев, Украина

[@]E-mail: mitya@ionc.kar.net

Разработан метод синтеза фталоцианиновых комплексов d -металлов с использованием соответствующих алканоатов металлов в качестве темплатов и реакционной среды.

Ключевые слова: Фталоцианиновые комплексы, алканоаты металлов, темплатный синтез.

Using d -Metal Alkanoates as Templates and the Reaction Medium for the Synthesis of Metal Phthalocyanines

Viktor Ya. Chernii,[@] Irena N. Tretyakova, Larisa A. Tomachynska, and Sergey V. Volkov

V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the Ukrainian National Academy of Sciences, 03680 Kiev, Ukraine

[@]Corresponding author E-mail: mitya@ionc.kar.net

A method of synthesis of d -metal phthalocyanine complexes with corresponding metals alkanoates as templates and the reaction medium was developed.

Keywords: Phthalocyanine complexes, metal alkanoates, template synthesis.

В синтезе многих макроциклических соединений, таких как краун-эфиры, каликсарены, порфирины и другие азотсодержащие макроциклы, важную роль играет темплатный эффект. Он заключается в том, что ион металла, входящий в состав соли или комплексного соединения, играет роль матрицы или шаблона, вокруг которого самоорганизуется макроцикл.^[1] При получении фталоцианиновых комплексов из o -фталодинитрила или других производных фталевой кислоты ион металла группирует вокруг себя четыре молекулы o -фталодинитрила, замыкаяющиеся затем в макроцикл.^[2] Реакцию синтеза фталоцианиновых комплексов (включая замещенные фталоцианины) ведут либо в расплаве смеси сухих реагентов (метод спекания), либо в среде высококипящего растворителя (хлорпроизводные бензола, этиленгликоль, пентанол и др.).^[2-4] В обоих случаях необходимо обеспечить высокую температуру реакции на протяжении нескольких часов. Это приводит к различным

побочным реакциям. К тому же, хлорированные органические растворители токсичны.^[5] Так, в случае использования хлорированных бензолов, например, 1,2,4-трихлорбензола, образуются вредные для окружающей среды вещества – такие как хлорированные бифенилы. Ион металла в реакционную смесь вводят в виде хлоридов, иодидов, ацетатов, формиатов, алкоксидов, оксидов или карбониллов металлов.^[2,3] Несмотря на то, что методы синтеза фталоцианинов детально рассмотрены в работах,^[2-4] регулярно появляются публикации с новыми улучшенными способами получения этих соединений, позволяющими избежать недостатков, присущих классическим методам. Например, проведение синтеза с использованием микроволн,^[6] электрохимических методов,^[7,8] других, отличных от o -фталодинитрила, прекурсоров.^[4] Синтез фталоцианиновых комплексов, исходя из кислот Льюиса, например, тетрахлоридов титана, циркония, гафния, часто приводит к образо-

ванию хлорированных макроциклов.^[9] Это существенно влияет на физические и химические характеристики фталоцианиновых комплексов. Для предотвращения хлорирования макроцикла, ранее нами предложено использование 2-метилнафталина, который в условиях синтеза вступает в конкурентную реакцию с образованием 1-хлор-2-метилнафталина.^[10,11]

В данной работе нами описан метод синтеза фталоцианиновых комплексов исходя из алканоев *d*-металлов. Алканоев *d*-металлов получали с высокими выходами (Таблица 1) в водной среде путем проведения обменной реакции между соответствующими хлоридами *d*-металлов и натриевыми солями алканкарбоновых кислот:^[12]

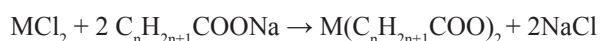


Таблица 1. Выходы и температуры плавления алканоев *d*-металлов.

Алканоев металла	Т плавления, °C	Выход, %
Cu(C ₇ H ₁₅ CO ₂) ₂	97	95
Cu(C ₁₄ H ₂₉ CO ₂) ₂	130	97
Co(C ₇ H ₁₅ CO ₂) ₂	95	93
Co(C ₁₄ H ₂₉ CO ₂) ₂	135	95
Ni(C ₇ H ₁₅ CO ₂) ₂	142	97
Ni(C ₁₄ H ₂₉ CO ₂) ₂	210	98
Zn(C ₇ H ₁₅ CO ₂) ₂	138	96
Zn(C ₁₄ H ₂₉ CO ₂) ₂	133	96

Довольно низкие температуры плавления алканоев *d*-металлов позволяют использовать их не только в качестве доноров ионов металлов в темплатном синтезе фталоцианиновых комплексов, но и как реакционные среды для проведения реакции (Таблица 1). Темплатный синтез металлофталоцианинов осуществляется путем проведения реакции между *o*-фталодинитрилом или 4-*mpet*-бутилфталодинитрилом и алканоев *d*-металлов, при соотношении фталодинитрил:алканоев *d*-металла – 2:1, путем непродолжительного нагревания реакционной смеси в течение 5-20 минут при температуре 150-250 °C (Рисунок 1). Увеличение времени реакции не

приводит к увеличению выхода конечных продуктов, а повышение температуры приводит к побочным процессам, связанным с разложением алканоев металлов.

Было установлено, что в случае использования октаноев металлов выходы конечных продуктов несколько выше, чем в случае использования пентадеканоев металлов. Это коррелирует с температурами плавления исходных алканоев солей: как правило, октаноев металлов имеют более низкую температуру плавления, чем соответствующие пентадеканоев (Таблица 1). Известно, что нагревание высших алканоев металлов сопровождается несколькими фазовыми переходами. Так, например, октаноев кобальта образует жидкокристаллическую фазу вплоть до 164 °C, затем - изотропную жидкость, а при 200 °C - разлагается.^[12] Вероятно, темплатная сборка фталоцианиновых комплексов происходит в достаточно узком температурном интервале, ограниченном существованием жидкокристаллической фазы с одной стороны, и разложением алканоев металлов - с другой.

Выделение и очистку продуктов проводят путем разложения избытка алканоев *d*-металлов 10 % раствором соляной кислоты. Таким образом были получены фталоцианиновые комплексы меди, никеля, цинка и кобальта с выходами конечных продуктов 18-82 % (Таблица 2). Полученные соединения были идентифицированы по данным электронной спектроскопии поглощения и элементного анализа на металл.

Следует отметить, что использование высших алканоев других металлов - титана, циркония, гафния и РЗЭ не приводит к образованию фталоцианиновых комплексов. По-видимому, это связано с тем, что в соответствующих алканоев металлов карбоксилатная группа является мостиковым бидентатным лигандом, связывающим два атома металла.

Исходными веществами для синтеза алканоев металлов и фталоцианиновых комплексов служили хлориды меди, кобальта, никеля и цинка (ч.д.а.), октановая, пентадекановая кислоты (Aldrich, 99 %), *o*-фталодинитрил (Fluka, 95 %), 4-*mpet*-бутилфталодинитрил (Fluka, 95 %), растворители: изопропанол, гексан, толуол (Aldrich, 99 %). Типичные примеры методик получения металлофталоцианиновых комплексов:

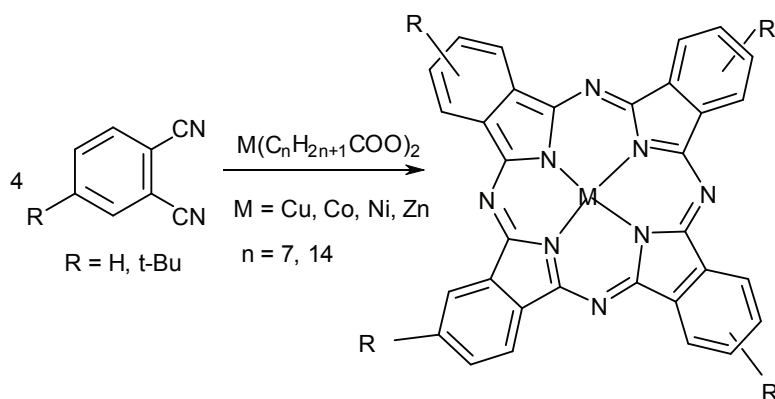


Рисунок 1. Схема синтеза фталоцианиновых комплексов *d*-металлов с использованием соответствующих алканоев металлов.

Таблица 2. Условия проведения реакций и выходы фталоцианиновых комплексов при взаимодействии алканоатов d-металлов с o-фталодинитрилами.

РсМ	Темплат	Т, °С	t, мин	Выход, %	Анализ на металл, %		ЭСП, нм (отн. интенсивность)
					Рассчитано	Получено	
PcCu	Cu(C ₇ H ₁₅ COO) ₂	150	20	23	11.03	11.25	679(1.00), 653(0.16), 609(0.16), 347(0.29) ^a
PcCu	Cu(C ₁₄ H ₂₉ COO) ₂	150	20	18	11.03	10.89	678(1.00), 654(0.16), 609(0.16), 349(0.30) ^a
PcCo	Co(C ₇ H ₁₅ COO) ₂	170	10	65	10.31	10.11	670(1.00), 604(0.27), 348 (0.31) ^a
PcCo	Co(C ₁₄ H ₂₉ COO) ₂	170	10	55	10.31	10.21	671(1.00), 606(0.26), 348 (0.32) ^a
PcNi	Ni(C ₇ H ₁₅ COO) ₂	240	10	82	10.27	10.40	672(1.00), 644(0.25), 605(0.26), 350 (0.32) ^a
PcNi	Ni(C ₁₄ H ₂₉ COO) ₂	240	10	65	10.27	10.15	671(1.00), 643(0.25), 606(0.26), 348 (0.33) ^a
PcZn	Zn(C ₇ H ₁₅ COO) ₂	200	15	54	11.31	11.07	673(1.00), 644(0.14), 607(0.17), 337 (0.28) ^b
PcZn	Zn(C ₁₄ H ₂₉ COO) ₂	200	15	45	11.31	11.46	674(1.00), 644(0.15), 607(0.17), 335 (0.28) ^b
Pc ^{t-Bu} Co	Co(C ₇ H ₁₅ COO) ₂	180	5	60	7.40	7.14	670(1.00), 605(0.26), 327(0.48) ^b
Pc ^{t-Bu} Co	Co(C ₁₄ H ₂₉ COO) ₂	180	5	57	7.40	7.29	670(1.00), 604(0.27), 328 (0.48) ^b

^aхинолин, ^bДМСО, ^cтолуол

Фталоцианинат никеля(II). Перемешивают 2.56 г o-фталодинитрила (0.02 моль) и 3.45 г Ni(C₇H₁₅COO)₂ (0.010 моль). Реакционную смесь выдерживают в течение 10 мин. при температуре 240 °С. Полученный плав охлаждают, промывают на фильтре 10 % раствором соляной кислоты, горячим толуолом и изопропанолом. Сушат на воздухе. Выход 82 %.

Тетра-трет-бутилфталоцианинат кобальта(II). Перемешивают 3.68 г трет-бутилфталодинитрила и 3.45 г Co(C₇H₁₅COO)₂ (0.010 моль). Реакционную смесь выдерживают в течение 5 мин. при температуре 180 °С. Полученный плав охлаждают, промывают на фильтре 10 % раствором соляной кислоты и горячим изопропанолом. Затем переосаждают из минимального количества толуола гексаном. Сушат на воздухе. Выход 60 %.

Таким образом, разработан новый метод синтеза фталоцианиновых комплексов d-металлов с использованием соответствующих алканоатов металлов в качестве темплатов. Его преимущества заключаются в проведении реакции в гомогенной среде, доступности исходных веществ; отсутствии возможности хлорирования макроцикла, легкости очистки и высокой чистоте конечных продуктов; исключении вредных растворителей; а также быстром времени прохождения реакции.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке ДФФД Украины (грант Ф-54/165-13).

References

Список литературы

- Gerbeleu N.V., Arion Y.B., Burgess J. *Template Synthesis of Macrocyclic Compounds*. Weinheim: Wiley-VCH, **1999**, 565 p.
- Phthalocyanines. Properties and Applications* (Leznoff C.C., Lever A.B.P., Eds.). Weinheim: VCH Publ. Inc., **1990**. Vol. 1, **1992**. Vol. 2, **1993**. Vol. 3, **1996**. Vol. 4.
- Kobayashi N., Fukuda T. In: *Functional Dyes* (Kim S.-H., Ed.). Elsevier, **2006**, 1-45.
- Nemykin V.N., Lukyanets E.A. *ARKIVOC* 2010, i, 136-208.
- Chloroorganic Industrial Products. Handbook* (Oshin L.A., Ed.) [*Промышленные хлорорганические продукты. Справочник* (Ошин Л.А., ред.)]. Moscow, **1978**, 656 p. (in Russ.).
- Villemin D., Hammadi M., Hachemi M., Bar N. *Molecules* **2001**, 6, 831-844.
- Kharisov B.I., Mendes-Rokhas M.A., Ganich E.A. *Koord. Khim.* **2000**, 26, 323-333 (in Russ.).
- Yang C.H., Lin S.F., Chen H.L., Chang C.T. *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3541-3543.
- Plushev V.E., Shklover L.P., Rozdin I.A. *Zh. Neorg. Khim.* **1964**, 9, 125-127 (in Russ.).
- Tomachynski L.A., Chernii V.Ya., Volkov S.V. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2002**, 47, 208-211.
- Tomachynski L.A., Tretyakova I.N., Chernii V.Ya., Volkov S.V., Kowalska M., Legendziewicz J., Gerasymchuk Y.S., Radzki St. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 2569-2581.
- Mirnaya T.A., Tokmenko I.I., Yaremchuk G.G., Ponomarenko A.A. *Ukr. Khim. Zh.* **2009**, 75(7), 40-44 (in Russ.).

Received 13.11.2013

Accepted 10.12.2013