**Сафонова Евгения Александровна. Комплексы металлов с краун-замещенными фтало- и нафталоцианинами - оптические переключатели с настраиваемым диапазоном поглощения: диссертация ... кандидата химических наук: 02.00.04 / Сафонова Евгения Александровна;[Место защиты: Институт физической химии и электрохимии им.А.Н.Фрумкина РАН - Учреждение РАН].- Москва, 2015.- 164 с.**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ**

**УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ**

**ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ ИМ.**

**А.Н. ФРУМКИНА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

На правах рукописи

САФОНОВА ЕВГЕНИЯ АЛЕКСАНДРОВНА

**КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ С КРАУН-ЗАМЕЩЕННЫМИ ФТАЛО-**

**И НАФТАЛОЦИАНИНАМИ – ОПТИЧЕСКИЕ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛИ**

**С НАСТРАИВАЕМЫМ ДИАПАЗОНОМ ПОГЛОЩЕНИЯ**

02.00.04 – Физическая химия 02.00.01 – Неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научные руководители: Доктор химических наук, профессор

Ю.Г. Горбунова

Кандидат химических наук,

А.Г. Мартынов

Москва 2015

2

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

1. [ВВЕДЕНИЕ 4](#bookmark0)
2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 9

[2.1 Способы управления электронными свойствами порфириноидов 9](#bookmark1)

1. [Влияние структуры макроцикла на электронные свойства порфириноидов 11](#bookmark3)
2. [Влияния природы заместителей на электронные свойства фталоцианинов 17](#bookmark9)
3. [Влияние природы комплексообразователя на электронные свойства фталоцианинов 21](#bookmark15)

2.2 Оптические переключатели на основе порфириноидов 26

1. [Фотохромные переключатели 26](#bookmark21)
2. [Электрохромные переключатели 30](#bookmark27)
3. Агрегация 35
4. [Хемопереключение 40](#bookmark37)

2.3 Фталоцианины с поглощением в ближней ИК-области 44

1. [Методы синтеза 44](#bookmark42)
2. [Оптические свойства фталоцианинов 65](#bookmark78)

[3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ 71](#bookmark83)

1. [Синтез и исследование тетра-15-краун-5-нафталоцианинов 71](#bookmark84)
2. Синтез и исследование тетра-15-краун-5-оксантренофталоцианинов 89
3. [Синтез и исследования строения нитрила 89](#bookmark106)
4. [Синтез и физико-химические свойства фталоцианинов 93](#bookmark113)

[3.3 Непериферийно-замещенные 15-краун-5-оксантренофталоцианины 106](#bookmark126)

1. [Синтез и строение 15-краун-5-замещенного дибутоксидицианооксантрена 106](#bookmark127)
2. [Синтез и строение тетра-15-краун-5-оксантренозамещенных октабутоксифталоцианина и его магниевого и цинкового комплекса. . 109](#bookmark132)
3. [Исследование оптических свойств M[(15C5Ox)4BuO8Pc], где M=Mg, Zn, 2H: влияние кислотности среды и катион-индуцированной сборки 113](#bookmark137)
4. [Исследование флуоресценции M[(15C5Ox)4BuO8Pc], где M=Mg, Zn, 2H 124](#bookmark152)
5. [ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 127](#bookmark156)
6. [ВЫВОДЫ 145](#bookmark157)
7. [СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 147](#bookmark158)

3

**СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ**

ИК – инфракрасный

УФ - ультрафиолетовый

ЭСП – электронная спектроскопия поглощения

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

РСА- рентгеноструктурный анализ

MALDI TOF MS - масс-спектрометрия с адсорбцией комплексов на матрице,

последующей десорбцией под действием лазерного излучения и времяпролетным

детектированием

МО – молекулярная орбиталь

ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь

НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь

ФДТ – фотодинамическая терапия

Pc - фталоцианин

Nc – нафталоцианин

15C5 – 15-краун-5

Ox - оксантрен

ДМФА – N,N-диметилформамид

ДМАА - N,N-диметилацетамид

ДМСО – диметилсульфоксид

*i*-AmOH – изоамиловый спирт

OAc – ацетат

Tf – трифторметилсульфонил (трифлат)

Ts – *п*-толилсульфонил (тозил)

dba – дибензальацетон

dppf – 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен

NBS – N-бромсукцинимид

DBU – 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундецен-7

DDQ – 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон

AIBN – азобисизобутиронитрил

4

**1 ВВЕДЕНИЕ**

**Актуальность темы.** Важным направлением развития современной науки является поиск подходов к созданию полифункциональных веществ с возможностью пост-синтетической настройки их физико-химических свойств. Особое место в группе таких веществ занимают координационные соединения с тетрапиррольными лигандами, в частности фталоцианины. Отличительными особенностями фталоцианинатов металлов по сравнению с другими тетрапиррольными соединениями являются их высокая термо- и фотохимическая стабильность, а также интенсивное поглощение в красной области видимого спектра. С точки зрения применения фталоцианинов в медицине, солнечной энергетике, нелинейной оптике и других областях оптоэлектроники, актуальной задачей является получение их производных с поглощением в ближней ИК-области спектра. На данный момент описаны различные подходы к смещению поглощения фталоцианинов и их комплексов в ближнюю ИК-область, например расширение тг-ароматической системы, введение донорных заместителей в непериферийные положения макроцикла, варьирование природы заместителей и элементов-комплексообразователей. Однако многие их этих методов обладают рядом недостатков, например, расширенные фталоцианины характеризуются склонностью к неконтролируемой агрегации и низкими потенциалами окисления, что приводит к сложностям при создании материалов на их основе. С другой стороны, в нашей группе разработаны подходы к получению материалов на основе краун-замещенных фталоцианинов, свойствами которых можно управлять с помощью катион-индуцированной сборки супрамолекулярных ансамблей. Объединение возможности сдвига поглощения молекулы в ближнюю ИК область с одновременным контролем агрегации таких молекул и способностью к обратимому переключению оптических свойств представляет собой актуальную задачу.

**Цель работы.**

Разработка методов направленного синтеза краун-замещенных фтало- и нафталоцианинов и их металлокомплексов, обладающих поглощением в ближней

5

ИК-области спектра, исследование физико-химических свойств полученных соединений, в том числе возможности пост-синтетической модификации их оптических свойств за счет контролируемой агрегации и варьирования кислотности среды.

**Научная новизна.**

Разработаны подходы к синтезу ряда замещенных нафталонитрилов (15-краун-5-, дигептинил-15-краун-5-, дигептил-15-краун-5), на основе которых получены новые замещенные нафталоцианины и их комплексы с магнием(II), никелем(II) и тербием(III). Показано, что они обладают поглощением в ближней ИК-области, а их супрамолекулярные ансамбли – на границе видимого диапазона света. Установлено, что в ряду 15-краун-5-, дигептинил-15-краун-5- и дигептил-15-краун-5-замещенных нафталоцианинов положение Q-полосы слабо зависит от наличия заместителей. Методами электронной спектроскопии поглощения (ЭСП) и ЯМР установлены особенности катион-индуцированной сборки супрамолекулярных ансамблей на основе полученных краун-нафталоцианинатов.

Разработаны подходы к синтезу 15-краун-5-оксантрено-фталонитрила и  
комплексов магния(II) и цинка(II) с фталоцианином на его основе. Методом РСА  
расшифрована структура 15-краун-5-оксантрено-фталонитрила. Методами

динамического светорассеяния и атомно-силовой микроскопии изучены процессы агрегации в растворах полученных фталоцианинов и их комплексов с катионами калия. Обнаружено, что ЭСП кофациальных димеров данных фталоцианинатов содержат дополнительную полосу поглощения. С использованием квантово-химических расчетов данная полоса была отнесена к переносу заряда с донорной периферии молекулы на фталоцианиновое кольцо. Впервые найден подход к формированию наночастиц фталоцианинов с узким распределением по размерам, полученных при титровании растворов супрамолекулярных димеров 15-краун-5-оксантрено-фталоцианинов раствором [2,2,2]-криптанда.

С целью получения высокорастворимых краун-фталоцианинатов с

поглощением в ближней ИК-области спектра разработан подход к синтезу 15-краун-5-оксантрено-дибутокси-фталонитрила и комплексов магния(II) и цинка(II) с

6

фталоцианином на его основе. Для всех соединений найдены условия выращивания монокристаллов, структура которых расшифрована методом РСА. Выявлены особенности кристаллической упаковки молекул и типы межмолекулярных взаимодействий, определяющих строение кристаллов в виде 1D или 2D координационных полимеров.

Выявлены способы управления оптическими свойствами (абсорбция, флуоресценция) данных соединений за счет обратимой катион-индуцированной агрегации, изучено влияние растворителей на протекание процесса. Для тетра(15-краун-5-оксантрено-дибутокси)фталоцианината цинка обнаружена возможность изменения диапазона поглощения в пределах от 730 нм до 1028 нм за счет обратимого протонирования *мезо*-атомов азота фталоцианина. Показано влияние катион-индуцированной сборки и кислотности среды на флуоресценцию комплексов. Соединения, способные к обратимому переключению диапазона поглощения на границе видимой и ближней ИК-областей, перспективны для создания различных фотоэлектронных переключателей.

**Практическая значимость.**

Разработанные методы синтеза новых 15-краун-5-замещенных фтало- и  
нафталоцианинов и их металлокомплексов и найденные закономерности позволяют  
получать новые типы материалов, способных к переключению диапазона поглощения  
света на границе видимой и ближней ИК-области за счет обратимой катион-  
индуцированной супрамолекулярной агрегации. Доступные методы получения  
комплексов тетра(15-краун-5-оксантрено-дибутокси)фталоцианина, обладающих

дополнительно к поглощению в ближней ИК-области спектра, высокой pH-чувствительностью открывают возможность разработки молекулярных оптических переключателей в диапазоне от 680 нм до 1030 нм (350 нм), что является уникальным для данного класса соединений.

Поскольку донорно-акцепторные молекулы являются ключевыми

компонентами солнечных батарей, разработанный метод получения наночастиц оксантренофталоцианина цинка с полосой переноса заряда открывает перспективы для применения этих частиц в таких устройствах.

7

**Основные положения, выносимые на защиту.**

- Разработка методов синтеза и выделения ряда замещенных 15-краун-5-  
нафталонитрилов и нафталоцианинатов металлов на их основе.

- Разработка методов синтеза тетра-15-краун-5-оксантрено-замещенных  
фталонитрилов и фталоцианинатов на их основе.

- Структурные исследования полученных соединений в растворах и твердом  
состоянии на основании данных физико-химических методов анализа (ЭСП, 1Н ЯМР,  
рентгеноструктурный анализ, динамическое светорассеяние, атомно-силовая  
микроскопия, квантово-химические расчеты).

- Исследование обратимой катион-индуцированной агрегации полученных  
соединений методами ЭСП и ЯМР-спектроскопии.

- Спектроскопическое исследование зависимости оптических свойств тетра (15-  
краун-5-оксантрено-дибутокси)фталоцианина и его комплексов магния и цинка от  
кислотности среды.

- Исследование влияния катион-индуцированной агрегации и протонирования  
указанных соединений на их флуоресценцию.

**Личный вклад автора.** Диссертантом выполнен основной объем

экспериментальных исследований, их обработка и анализ, осуществлены измерения оптических спектров, сформулированы положения, выносимые на защиту и выводы.

**Апробация работы.** Результаты исследований были представлены на кластере конференций по органической химии ОргХим-2013 (Санкт-Петербург, 2013), Международной конференции по порфиринам и фталоцианинам ICPP-8 (Стамбул, Турция, 2014), XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Казань, Россия, 2014), V Международной конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов (Туапсе, Россия, 2014), IV Международной конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» (Туапсе, Россия, 2015), VII-IX конференциях молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН (Москва, Россия, 2012-2014 гг.).

**Публикации.** Основное содержание работы опубликовано в 2-х статьях и 12-ти тезисах докладов на Российских и Международных конференциях.

8

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда

фундаментальных исследований (проекты 14-03-00977\_a, 14-03-31639-мол\_a), совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых и по государственной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации (гранты МК-1606.2013.3 и НШ-3602.2014.3), а также Российского научного фонда (проект 14-13-01373).

**5 ВЫВОДЫ**

1. Разработаны эффективные подходы к синтезу и выделению ряда

замещенных 15-краун-5-нафталонитрилов и нафталоцианинатов металлов на их основе. Показана возможность переключения диапазона поглощения света между видимой и ближней ИК-областями спектра за счет катион-индуцированной агрегации соответствующих комплексов.

1. Разработаны методы синтеза тетра-15-краун-5-оксантрено-фталонитрила и фталоцианинатов магния и цинка на их основе. Методом рентгеноструктурного анализа расшифрована структура 15-краун-5-оксантрено-фталонитрила.
2. Методами ЭСП, 1H ЯМР, динамического светорассеяния и атомно-силовой микроскопии изучены процессы агрегации в растворах синтезированных фталоцианинатов и их комплексов с катионами калия. Показано, что взаимодействие тетра-15-краун-5-оксантрено-фталоцианинатов цинка и магния с катионами калия приводит к изменению состава растворов от неупорядоченных агрегатов до высокоорганизованных кофациальных димеров.
3. Впервые найден подход к формированию наночастиц с узким распределением по размерам, полученных при титровании растворов супрамолекулярных димеров 15-краун-5-оксантрено-фталоцианинов раствором [2,2,2]-криптанда.
4. С использованием квантово-химических расчетов показано, что в коллоидных растворах 15-краун-5-оксантрено-фталоцианинатов реализуется перенос заряда с донорной периферии молекулы на фталоцианиновое кольцо.
5. Впервые получены 15-краун-5-оксантренодибутоксифталонитрил, соответствующий фталоцианин и комплексы магния(II) и цинка(II) на его основе. Методом РСА расшифрована структура полученного фталонитрила и металлокомплексов. Установлены особенности кристаллической упаковки молекул и выявлены типы

146

межмолекулярных взаимодействий, определяющих строение кристаллов в виде 1D или 2D координационных полимеров.

1. Показано, что оптическими свойствами тетра(15-краун-5-оксантрено)-октабутоксифталоцианинов можно управлять как за счет катион-индуцированной агрегации, так и за счет изменения кислотности среды. Для комплекса цинка обнаружена возможность обратимого изменения диапазона поглощения света в пределах от 680 нм до 1030 нм.
2. Установлено, что флуоресценция комплексов также является чувствительной к катион-индуцированной сборке и кислотности среды.

Таким образом, в работе получены соединения, обладающие способностью к обратимому переключению диапазона поглощения света на границе видимой и ближней ИК-областей, что делает их перспективными для создания различных фотоэлектронных переключателей.

147

**6 СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Gouterman M. Study of the Effects of Substitution on the Absorption Spectra

of Porphin // J. Chem. Phys. 1959. Vol. 30, № 5. P. 1139.

2. Gouterman M., Wagnière G.H., Snyder L.C. Spectra of porphyrins Part II.

Four orbital model // J. Mol. Spectrosc. 1963. Vol. 11, № 1-6. P. 108–127.

3. Rio Y., Salomé Rodríguez-Morgade M., Torres T. Modulating the electronic

properties of porphyrinoids: a voyage from the violet to the infrared regions of the electromagnetic spectrum. // Org. Biomol. Chem. 2008. Vol. 6, № 11. P. 1877–1894.

4. Mack J., Kobayashi N., Shen Z. The Effect of Structural Modifications on

the Properties of Porphyrinoids // Handb. Porphyr. Sci.

5. Hasegawa J., Kimura T., Nakatsuji H. Aza-substitution effect on the Q-band

excitations of free-base porphin, chlorin, and bacteriochlorin: SAC-CI theoretical study // J. Porphyr. Phthalocyanines. 2005. Vol. 09, № 05. P. 305– 315.

6. Kobayashi N. Synthesis and Spectroscopic Properties of

PhthalocyanineAnalogues // Phthalocyanines: Properties and Applications. 1993. P. 97–161.

7. Kobayashi N., Konami H. Molecular Orbitals and Electronic Spectra of

Phthalocyanine Analogues // Phthalocyanines: Properties and Applications. 1996. P. 343–403.

8. Ogata H., Fukuda T., Nakai K., Fujimura Y., Neya S., Stuzhin P.A.,

Kobayashi N. Absorption, magnetic circular dichroism, IR spectra, electrochemistry, and molecular orbital calculations of monoaza- and opposite diazaporphyrins // Eur. J. Inorg. Chem. 2004. № 8. P. 1621–1629.

9. Mack J., Stillman M.J. Assignment of the optical spectra of metal

phthalocyanines through spectral band deconvolution analysis and ZINDO calculations // Coord. Chem. Rev. 2001. Vol. 221. P. 993–1032.

10. Mack J., Stillman M.J. Transition assignments in the Ultraviolet-Visible

148

absorption and magnetic circular dichroism spectra of phthalocyanines // Inorg. Chem. 2001. Vol. 40, № 4. P. 812–814.

11. Stillman M.J., Nyokong T. Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectral Properties of Phthalocyanines // Phthalocyanines: Properties and Applications. 1989. P. 133–290.