

ФОТОХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ С Mg(II) И Cu(II) ФЕНОКСИПРОИЗВОДНЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ

Е.А. Кострова, А.С. Малясова

Ивановский государственный химико-технологический университет. пр. Шереметевский, д.7, г. Иваново, Россия, 153000

E-mail: bubnalla@yandex.ru

В представленной работе исследована устойчивость фталоцианинатов магния (II) и меди (II), содержащих нитрогруппу, бензотриазольные и фенилэтилфенокси фрагменты к действию УФ-излучения в бензоле. Рассчитаны константы скорости фотодеструкции фталоцианинов при 20 °С. Показано, что введение атома Mg в координационную полость фталоцианина повышает скорость разрушения макроциклов под действием ультрафиолетового света, по сравнению с комплексами Cu(II). Этот факт объясняется различным характером связывания металла с внутрициклическими атомами азота. Определено, что степень ковалентного связывания металла, скорость фотодеструкции и способность к люминесценции находятся в определенной зависимости друг от друга.

Ключевые слова: феноксифталоцианин, фотоокисление, устойчивость, синглетный кислород, синтез

PHOTOCHEMICAL STABILITY OF COMPLEXES WITH Mg(II) AND Cu(II) PHENOXY DERIVATIVES OF PHTHALOCYANINES

E.A. Kostrova, A.S. Malyasova

Ivanovo state university of chemistry and technology, 7, Sheremetievskiy Avenue, Ivanovo, Russia, 153000

E-mail: bubnalla@yandex.ru

In this work, the stability of magnesium (II) and copper (II) phthalocyaninates containing a nitro group, benzotriazole and phenylethylphenoxy fragments to UV radiation in benzene was studied. The rate constants for the photodegradation of phthalocyanines at 20 °C were calculated. It has been shown that the introduction of a Mg atom into the coordination cavity of phthalocyanine increases the rate of destruction of macrocycles under the action of ultraviolet light compared to Cu(II) complexes. This fact is explained by the different nature of metal binding with intracyclic nitrogen atoms. It was determined that the degree of covalent binding of the metal, the rate of photodegradation and the ability to luminescence are in a certain dependence on each other.

Key words: phenoxy phthalocyanine, photooxidation, stability, singlet oxygen, synthesis

Для цитирования:

Кострова Е.А., Малясова А.С. Фотохимическая устойчивость комплексов с Mg(II) и Cu(II) феноксипроизводных фталоцианинов. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2022. Т. LXVI. № 4. С. 77–81. DOI: 10.6060/rcj.2022664.11.

For citation:

Kostrova E.A., Malyasova A.S. Photochemical stability of complexes with Mg(II) and Cu(II) phenoxy derivatives of phthalocyanines. *Ros. Khim. Zh.* 2022. V. 66. N 4. P. 77–81. DOI: 10.6060/rcj.2022664.11.

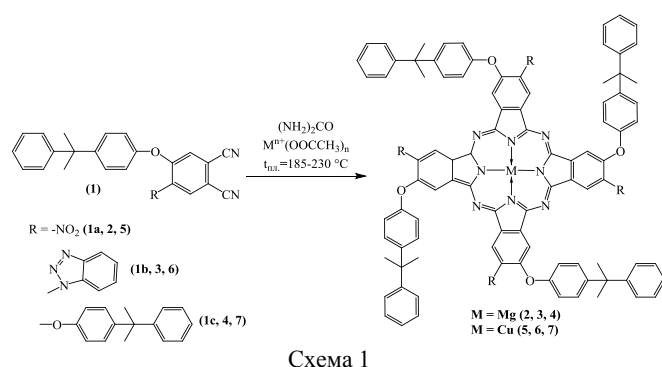
Известно, что в настоящее время фталоцианины нашли широкое практическое применение. Их используют в качестве катализаторов структурирования силксандиолов [1, 2], для процесса каталитического окисления меркаптанов бензиновых

фракций нефти [3], в качестве красителей, т.к. фталоцианины обладают высокой стойкостью и интенсивностью цвета [4], в матрицах жидкокристаллических дисплеев [5], в качестве препаратов для фотодинамической терапии [6, 7], медицине [8, 9] и в

других областях науки и техники. Поэтому устойчивость к действию ультрафиолетового света является одной из основных характеристик фталоцианинов, а накопление знаний о взаимосвязи структуры этих макрогетероциклов и физико-химических свойств – важной задачей ученых. Кроме того, обязательным является исследование фталоцианинов и их аналогов к действию кислот и оснований [10–13], расчет квантового выхода флуоресценции и синглетного кислорода [14, 15] и др.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплексы Mg (II) и Cu (II) феноксизамещенных фталоцианинов получали согласно известным методикам [14–19].



Общая методика: тщательно растертую смесь замещенного феноксифталонитрила и мочевины (соотношение 1:8 моль) нагревали с ацетатом магния или меди при 185-190 °С в течение 2 ч. По окончании процесса реакцию массу промывали разбавленной соляной кислотой для удаления продуктов разложения мочевины, затем водой до исчезновения реакции на хлорид-анионы с нитратом серебра, затем сушили на воздухе при 70-80 °С, затем растворяли в хлороформе и подвергали колоночной хроматографии на оксиде алюминия, элюируя хлороформом. Получали твердое вещество темно-зеленого цвета, не растворимое в воде, хорошо растворимое в хлороформе и ДМФА.

Тетра-4-[4-(1-метил-1-фенилэтил)фенокси]тетра-5-нитрофталоцианинат магния (II) [14].

Выход: 0,30 г (77%). ИК спектр (KBr), ν (см⁻¹): 2960, 2861 (CH₃), 1542 (NO₂, асим.), 1351 (NO₂, сим.), 1238 (Ar-O-Ar). Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z: 1557,9 [M]⁺. Найдено, %: С 70,82; Н 4,54; N 10,52. C₉₂H₆₈MgN₁₂O₁₂. Вычислено: С 70,93; Н 4,40; N 10,79.

Тетра-4-(1-бензотриазолил)-тетра-5-[4-(1-метил-1-фенилэтил)фенокси]фталоцианинат магния (II) [14].

Выход: 0,018 г (39%). ИК спектр (KBr), ν (см⁻¹): 2948, 2861 (CH₃), 1240 (Ar-O-Ar), 1043 (N=N), 747 (C-N). Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z: 1846,44 [M+H]⁺. Найдено, %: С 75,38; Н 4,36; N 14,92. C₁₁₆H₈₄N₂₀O₄Mg. Вычислено, %: С 75,46; Н 4,59; N 15,17.

Окта-4,5-[4-(1-метил-1-фенилэтил)фенокси]фталоцианинат магния (II) [16].

Выход: 37,2 мг (67%). ИК-спектр, ν см⁻¹: 2963, 2922, 2867 (CH₃), 1567 (C-C), 1322, 1165 (CHAr), 1212 (Ar-O-Ar). Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z: 2219,29 (80,57) [M]⁺. М 2219,04. Найдено, %: С 82,05; Н 6,04; N 4,94. C₁₅₂H₁₂₈N₈O₈Mg. Вычислено, %: С 82,27; Н 5,81; N 5,05.

2,9,16,23-Тетра[4-(1-метил-1-фенилэтил)фенокси]-3,10,17,24-тетранитрофталоцианинат меди (II) [17].

Выход: 0,35 г (87%). ИК-спектр, ν см⁻¹: 2964, 2923, 2850 (CH₃), 1538 (NO₂, несим.), 1346 (NO₂, сим.), 1245 (Ar-O-Ar). Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z: 1597,42 [M]⁺. Спектр ¹H ЯМР, δ , м. д.: 8,33 (s, H1, 4H), 7,83 (m, H2, 4H), 7,17 (m, H5,6,7, 24H), 7,05 (m, H3,4, 16H), 1,75 (s, -CH₃, 24H). Найдено, %: С 69,00; Н 4,56; N 10,20. C₉₂H₆₈CuN₁₂O₁₂. Рассчитано, %: С 69,19; Н 4,29; N 10,52.

Тетра[4-(бензотриазол-1-ил)]-тетра[5-[4-(1-метил-1-фенилэтил)фенокси]}фталоцианинат меди (II) [18].

Выход: 31 мг (60%). ЭСП, нм (lg ϵ): в ДМФ: 613 (4,26), 684 (5,09); в хлороформе: 617 (4,46), 688 (5,17), 771 (3,57). Найдено, %: С 72,26; Н 4,18; N 15,00. C₁₁₆H₈₄CuN₂₀O₄. Рассчитано, %: С 73,85; Н 4,46; N 14,85.

Окта-4,5-[4-(1-метил-1-фенилэтил)фенокси]фталоцианинат меди (II) [19].

Выход: 43,8 мг (80%). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2966, 2929, 2872 (CH₃), 1602 (C-C), 1272, 1137 (CHAr), 1214 (Ar-O-Ar). Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z: 2257,57 (92,85) [M+2H]⁺. М 2255,91. Спектр ¹H ЯМР, δ , м. д.: 7,31 с (8H, H¹), 7,01–7,03 м (16H, H²), 6,96–6,98 м (16H, H³), 7,07–7,22 м (40H, H⁴⁻⁶), 2,17 с (48H, CH₃). Найдено, %: С 80,22; Н 5,95; N 4,90. C₁₅₂H₁₂₈N₈O₈Cu. Вычислено, %: С 80,84; Н 5,71; N 4,96.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-1800 для 10⁻⁶ – 10⁻⁵ М растворов в интервале длин волн 250-900 нм, используя кварцевые кюветы (10×10 мм). MALDI-TOF масс-спектры записывали на спектрометре Shimadzu Biotech Axima

confidence, используя 3,5-дигидроксibenзойную кислоту в качестве матрицы и без нее. ^1H ЯМР спектры записывали на спектрометре Bruker (200 и 600 MHz) в хлороформе (CDCl_3). ИК-спектры получали для образцов, таблетированных KBr на спектрометре Avatar 360 FTIR.

Исследование фотохимической устойчивости комплексов проводили в бензоле при температуре 293 К с помощью прибора ОУФБ-04. В данной модели излучателя используется лампа ДКБ-9, генерирующая электромагнитные колебания в диапазоне 205-315 нм. Мощность лампы составляет 9 Вт. Концентрации фталоцианинов в начале и в ходе облучения определяли с использованием спектрофотометра Shimadzu UV-1800. Кювету из кварцевого стекла ставили на фиксированном расстоянии – 7 см от источника излучения. Расстояние подбирали опытным путем таким образом, чтобы кювета не нагревалась.

Эффективную константу скорости фотодеструкции комплексов ($k_{\text{эф}}$) рассчитывали по уравнению первого порядка.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работах [13, 20] показано участие синглетного кислорода в ходе деструкции фталоцианинов при облучении ультрафиолетом. Авторами [21, 22] предполагается два возможных механизма участия кислорода – либо реакция прямого переноса электрона при облучении светом, либо реакция передачи энергии, приводящая к образованию синглетного кислорода $^1\text{O}_2$ из триплетного кислорода $^3\text{O}_2$. Образовавшийся во втором случае $^1\text{O}_2$ может атаковать макроцикл и окислять его. Для определения продуктов окисления раствор фталоцианина цинка облучали в присутствии кислорода, при этом происходит присоединение синглетного кислорода к макроциклу с последующим расщеплением связи C-N_{мезо}. В качестве главного продукта окисления образуется фталимид (схема 2), структура которого идентифицирована данными ИК спектроскопии и масс-спектрометрии [22].

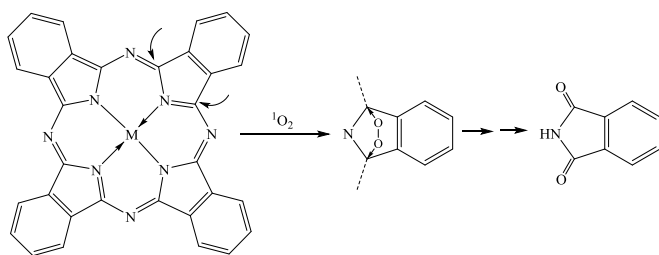
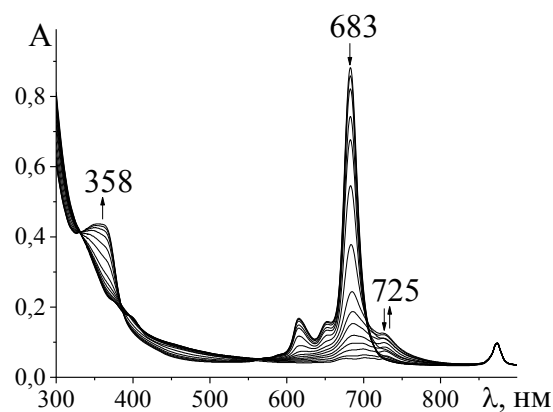


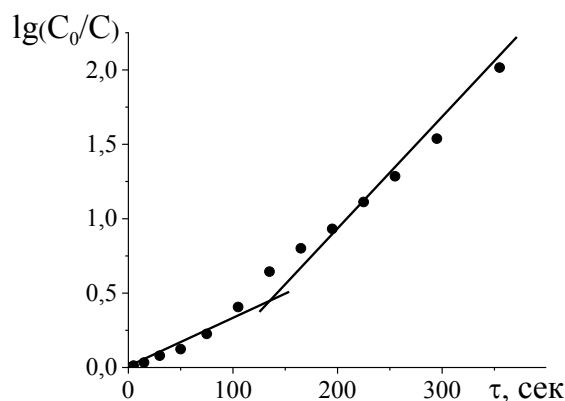
Схема 2

В представленной работе исследована устойчивость фталоцианинатов магния (II) **2**, **3**, **4** и меди (II) **5**, **6**, **7** различного строения к действию УФ-излучения в бензоле при 20 °С. В качестве примера на рисунках 1а и 2а приведены изменения ЭСП в ходе фотодеструкции комплексов Mg(II) и Cu(II) окта-4,5-[4-(1-метил-1-фенилэтил)феноксифталоцианина. Все остальные комплексы имеют аналогичную картину изменения спектров поглощения. У фталоцианинатов магния (II) в батохромной области возникает новая полоса, имеющая размытый характер (рис. 1а), что не характерно для комплексов Cu(II) (рис. 2а). Данный вид спектральных изменений аналогичен виду протонированной формы макроцикла. Однако в данном случае одновременно с процессом образования протонированной формы протекает фотоокисление, что подтверждается изломом прямой зависимости $\lg C_0/C = f(\tau)$ (рис. 1б).

Нами определены константы скорости фотодеструкции фталоцианинов при 20 °С (таблица).



а



б

Рис. 1. Изменение ЭСП (а) фталоцианина **4** в бензоле под действием УФ-излучения и зависимость $\lg C_0/C = f(\tau)$ (б) для реакции фотодеструкции

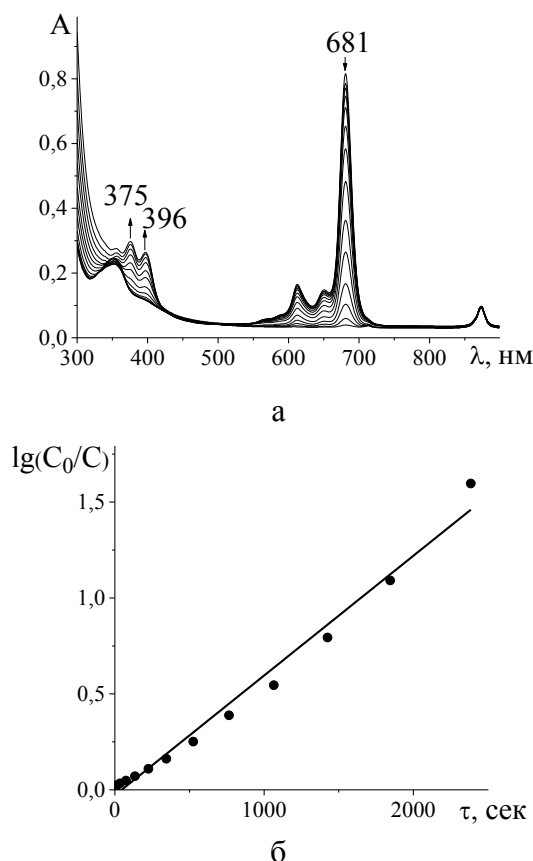


Рис. 2. Изменение ЭСП (а) фталоцианина **7** в бензоле под действием УФ-излучения и зависимость $\lg(C_0/C)=f(\tau)$ (б) для реакции фотодеструкции

Таблица

Величины констант скорости фотодеструкции фталоцианинов в бензоле

Фталоцианин	MgPc 2	MgPc 3	MgPc 4
$k_{\text{эф}}^* \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$	10,01±0,4	2,2±0,5	11,3±0,3
Фталоцианин	CuPc 5	CuPc 6	CuPc 7
$k_{\text{эф}}^* \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$	1,05±0,1	0,74±0,4	1,18±0,5

Из данных таблицы видно, что в случае комплексов Mg(II) всех исследованных фталоцианинов, в виду ионного характера, а именно накопления электронной плотности в ароматической системе, наблюдаются более высокие значения констант фотодеструкции, по сравнению с комплексами меди, для которых характерно снижение электронной плотности макрокольца из-за ковалентного характера связей. Наибольшие значения констант фотодеструкции наблюдаются для комплексов Mg(II) и Cu(II) окта-4,5-[4-(1-метил-1-фенилэтил)фенокси]фталоцианина. Для данного ряда фталоцианинов ранее были исследованы спектры

флуоресценции и определены квантовые выходы флуоресценции [14]. Анализ полученных данных показал, что степень ковалентного связывания металла, скорость фотодеструкции и способность к люминесценции находятся в определенной зависимости друг от друга. Так, наибольшим квантовым выходом флуоресценции обладает комплекс Mg(II) окта-4,5-[4-(1-метил-1-фенилэтил)фенокси]фталоцианина, по сравнению с комплексами, содержащими нитро- и бензотриазольные фрагменты. Аналогичная картина наблюдается и в случае фотодеструкции.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение No 075-15-2021-671).

Данная работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации, тема № FZZW-2020-0008.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА
REFERENCES

1. Khelevina O.G., Malyasova A.S., Koifman O.I. Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. P. 1646. DOI: 10.1134/S1070363220090108.
2. Malyasova A.S., Ishutkina M.V., Maizlish V.E., Khelevina O.G. Metalloporphyrines - catalysts of vulcanization of liquid siloxane rubbers. Macroheterocycles. 2012. V. 5. N 2. P. 166–168. DOI: 10.6060/mhc2012.120574k.
3. Wöhrle D., Schnurpfeil G., Makarov S.G., Kazarin A., Suvorova O.N. Practical Applications of Phthalocyanines – from Dyes and Pigments to Materials for Optical, Electronic and Photo-electronic Devices. Macroheterocycles. 2012. 5(3). P. 191–202. DOI: 10.6060/mhc2012.120990w.
4. Erk P., Engelsberg H. Phthalocyanines Dyes and Pigments. In: The Porphyrin Handbook [Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R., Eds.] Vol 19, Elsevier Science, San Diego/ 2003. P. 105–149.
5. Tanaka M. In: High Performance Pigments [Faulkner E.B., Schwartz R.J., Eds.] Wiley-VCH: Weinheim. 2009. P. 275–292.
6. Otvagin V.F., Kuzmina N.S., Krylova L.V., Volovetsky A.B., Nyuchev A.V., Balalaeva I.V., Fedorov A.Y., Gavryushin A.E., Meshkov I.N., Gorbunova Y.G., Romanenko Y.V., Koifman O.I. Journal of Medicinal Chemistry. 2019. V. 62. 11182. DOI: 10.1021/acs.jmedchem.9b01294.
7. Atmaca G.Y., Aksel M., Keskin B., Bilgin M.D., Erdoğan A. Dyes Pigm. 2021. V. 184. 108760. DOI: 10.1016/j.dyepig.2020.108760.
8. Lebedeva N.S., Gubarev Y.A., Mamardashvili G.M., Zaitceva S.V., Zdanovich S.A., Koifman M.O., Koifman O.I., Malyasova A.S., Romanenko J.V. Theoretical and experimental study of interaction of macroheterocyclic compounds with ORF3A of SARS-COV-2. Scientific Reports. 2021. V. 11. N 1. 19481.

9. Koifman M.O., Malyasova A.S., Romanenko Y.V., Koifman O.I., Yurina E.S., Lebedeva N.S., Gubarev Y.A. Spectral and theoretical study of SARS-COV-2 ORF10 protein interaction with endogenous and exogenous macroheterocyclic compounds. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2022. V. 279. P. 121403.
10. Stuzhin P.A., Malyasova A.S., Kokareva E., Tarakanov P.A., Koifman O.I., Sheinin V.B. Acid-base properties of tetrapyrrozoporphyrines. I. deprotonation of octaethyltetrapyrrozoporphyrine in CH₂Cl₂, THF, DMSO and pyridine. the crucial role of water. *Dyes and Pigments*. 2017. V. 139. P. 509–516.
11. Khelevina O.G., Bubnova A.S., Makarova O.N. Acid-base interactions of benzo-annulated porphyrines in proton-donor media. *Rus. J. Gen. Chem.* 2006. V. 76. N 9. P. 1504–1509.
12. Malyasova A.S., Kokareva E.A., Tarakanov P.A., Aleksandriiskii V.V., Khelevina O.G., Koifman O.I. Synthesis and properties of 172-phenyl-5,10,15,20-tetraazatribenzo[b,g,l]pyrazino[2,3-q]porphyrin-173(17 4h)-one. *Rus. J. Org. Chem.* 2013. V. 49. N 12. P. 1812–1818.
13. Malyasova A.S., Kostrova E.A., Maizlish V.E., Koifman O.I., Abramov I.G. Synthesis, acid-base interactions, and photostability of copper(II) tetrakis(3,5-di-tert-butylbenzoyloxy)phthalocyanine. *Rus. Chem. Bull.* 2021. V. 70. N 12. P. 2405–2415.
14. Znoiko S.A., Malyasova A.S., Kostrova E.A., Mikhailova A.I., Vashurin A.S., Maizlish V.E., Khelevina O.G., Ivanova P.M., Zrilova Yu.A., Mishchenko D.V. Synthesis and photophysical properties of phthalocyanines with 4-(1-methyl-1-phenylethyl)phenoxy groups. *Macroheterocycles*. 2020. V. 13. N 3. P. 269–276.
15. Иванова Ю.Б., Дмитриева О.А., Семейкин А.С., Пуховская С.Г., Крук Н.Н., Мамардашвили Н.Ж. Флуоресцентные свойства фенил-содержащих изомеров палладиевых комплексов октаэтилпорфина в ацетонитриле. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 1. С. 71–77.
Ivanova Y.B., Dmitrieva O. A., Mamardashvili N.Z., Semeykin, A.S., Pukhovskaya S.G., Kruk M.M. Fluorescent properties of phenyl-containing isomers of palladium complexes of octaethylporphin in acetonitrile. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 1. P. 71–77. DOI: 10.6060/ivkkt.20206301.6125.
16. Znoiko S.A., Serova M.A., Uspenskaya A.A., Zav'yalov A.V., Maizlish V.E., & Shaposhnikov G.P. Nucleophilic substitution in 4-bromo-5-nitrophthalonitrile: XIV. Synthesis and properties of 4,5-bis[4-(1-methyl-1-phenylethyl)phenoxy]phthalonitrile and phthalocyanines therefrom. *Russian Journal of General Chemistry*. 2016. 86(11). P. 2501–2507. DOI: 10.1134/s1070363216110165.
17. Usol'tseva N.V. Synthesis of Cu (II) and Ni (II) phthalocyanines bearing nitro and 4-(1-methyl-1-phenylethyl) phenoxy groups. *Macroheterocycles*. 2018. V. 11. N 1. P. 41–51. DOI: 10.6060/mhc180169z.
18. Znoiko S.A. Nucleophilic substitution in 4-bromo-5-nitrophthalodinitrile: VIII. Synthesis of 4-(benzotriazol-1-yl)-5-[4-(1-methyl-1-phenylethyl) phenoxy] phthalodinitrile and phthalocyanines on its basis. *Russian Journal of General Chemistry*. 2007. V. 77. N 9. P. 1623–1627. DOI: 10.1134/S1070363207090216.
19. Znoiko S.A., Serova M.A., Uspenskaya A.A., Zav'yalov A.V., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P. Nucleophilic substitution in 4-bromo-5-nitrophthalonitrile: XIV. Synthesis and properties of 4,5-bis[4-(1-methyl-1-phenylethyl)phenoxy]phthalonitrile and phthalocyanines therefrom. *Rus. J. Gen. Chem.* 2016. V. 86. N 11. P. 2501–2507.
20. Gradova M.A., Ostashevskaya I.I., Gradov O.V., Lobanov A.V., Ivanov V.B. Photophysical Properties and Photochemical Activity of Metal Phthalocyanines Adsorbed on Modified Montmorillonite. *Macroheterocycles*. 2018. V. 11(4) P. 404–411. DOI: 10.6060/mhc181001g.
21. Sobbi A.K., Wöhrle D., Schlettwein D. Photochemical stability of various porphyrins in solution and as thin film electrodes. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 1993. 2. 481. DOI:10.1039/p29930000481.
22. Spikes J.D. Quantum yields and kinetics of the photobleaching of hematoporphyrin, Photofrin II, tetra(4-sulfonatophenyl)-porphine and uroporphyrin. *J. Photochem. Photobiol. A*. 1992. 55. P. 797–808. DOI: 10.1111/j.1751-1097.1992.tb08527.x.

Поступила в редакцию 28.11.2022
Принята к опубликованию 12.12.2022

Received 28.11.2022
Accepted 12.12.2022