

ЛУЦЕНКО Оксана Геннадьевна

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ
СУЛЬФОФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ И
МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

02.00.03 – Органическая химия

05.17.04 – Технология органических веществ

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иваново 2003

Работа выполнена на кафедре технологии тонкого органического синтеза Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования “Ивановский государственный химико-технологический университет”

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор
Шапошников Геннадий Павлович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Анрианов Владимир Геннадьевич
кандидат химических наук, доцент
Осипов Юрий Митрофанович

Ведущая организация:

Ивановский государственный университет
(г. Иваново)

Защита состоится 1 декабря 2003 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.063.01 в ГОУВПО “Ивановский государственный химико-технологический университет” по адресу: 153460, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУВПО “Ивановский государственный химико-технологический университет” по адресу: 153460, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 8.

Автореферат разослан 28 “ октября

Ученый секретарь

диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор



Хелевина О.Г.

2003-A
18285

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последние десятилетия, в связи с активным развитием науки и техники, особенно важной является проблема целенаправленного синтеза и исследования новых органических соединений с комплексом заданных свойств с целью их практического использования во многих физических и физико-химических процессах. В решении этой проблемы пристальное внимание уделяется фталоцианину (H_2Pc), его металлокомплексам (MPC) и их многочисленным производным.

В настоящее время важной задачей химии фталоцианиновых соединений является синтез и изучение свойств смешанозамещенных MPC, т.е. соединений, содержащих в изоиндольных фрагментах одновременно заместители различного характера. Следует отметить, что большинство литературных данных по смешанозамещенным MPC касаются, преимущественно, соединений, обладающих ограниченной растворимостью в органических растворителях и не растворяющихся в воде и водно-щелочных средах, что в определенной степени затрудняет их исследование, в том числе, с целью установления взаимного влияния заместителей на физико-химические свойства и определение перспектив практического использования. Изучение водорастворимых смешанозамещенных Pс сдерживается их малой доступностью в связи с отсутствием соответствующих фталоцианогенов – замещенных сульфопфталево́й кислоты. Поэтому вопросы синтеза и исследования производных сульфопфталево́й кислоты и металлофталоцианинов на их основе являются актуальными.

Цель работы: Синтез замещенных сульфопфталево́й кислоты и металлофталоцианинов на их основе, а также выявление взаимосвязи между их строением и физико-химическими свойствами. Для достижения поставленной цели в работе предполагается решить следующие конкретные задачи.

- С применением квантово-химических методов оценить реакционную способность 4-фенилфталево́й кислоты и псевдокумола в реакции сульфирования, а также сульфопсевдокумола – в реакции бромирования.
- Разработать способы получения и выделения новых замещенных сульфопфталево́й кислоты, а именно, галоген-, трет.-бутил-, карбокси-, бромкарбоксисульфопфталево́вых и сульфопфенилфталево́й кислот.
- С использованием полученных фталоцианогенов осуществить синтез смешанозамещенных MPC.
- На основе галогенсульфо- и сульфопфенилзамещенных MPC синтезировать органорастворимые MPC, содержащие алкилсульфамоильные группы.
- Провести исследование спектральных и других физико-химических свойств синтезированных соединений.

Научная новизна. Впервые, с использованием квантово-химических расчетов проведена оценка реакционной способности фенилфталевой кислоты и псевдокумола в реакции сульфирования, а также сульфопсевдокумола - в реакции бромирования.

Разработаны способы получения 4-хлор(бром)-5-сульфо-, 4-карбокси-5-сульфо-, 3-бром-4-карбокси-5-сульфопфталевых и сульфопфенилфталевой кислот в качестве новых фталоцианогенов.

На основе синтезированных фталоцианогенов “мочевинным” методом получены не описанные ранее в литературе водорастворимые смешанозамещенные металлофталоцианины.

Впервые получены органорастворимые смешанозамещенные Рс меди и кобальта, содержащие одновременно алкилсульфамоильные группы и другие заместители.

Изучено влияние природы заместителей в смешанозамещенных металлофталоцианинах на спектральные и некоторые другие физико-химические свойства.

Научная и практическая значимость. Разработаны научные основы технологии получения новых производных сульфопфталевой кислоты. Предложенные методы получения обеспечивают их доступность в качестве фталоцианогенов для синтеза водорастворимых смешанозамещенных МРс.

Синтезированные тера[4-хлор(бром)-5-сульфо]- и тетра(4-сульфопфенил)фталоцианины меди проявляют лиотропный мезоморфизм.

$\text{CoPc}(4\text{-Cl})_4(5\text{-SO}_3\text{H})_4$ и $\text{CoPc}(4\text{-Br})_4(5\text{-SO}_3\text{H})_4$ обладают каталитической активностью в реакции окисления сероводорода и представляют интерес в качестве гомогенных катализаторов процессов сероочистки.

$\text{CuPc}(4\text{-Br})_4(5\text{-SO}_3\text{H})_4$ обладает сродством к целлюлозным волокнам и по колористическим показателям находится на уровне широко используемого красителя - Прямого бирюзового светопрочного.

В целом, результаты проведенных исследований, связанных с синтезом новых соединений, являются определенным вкладом в химию и технологию фталоцианинов и представляют собой этап в развитии подходов целенаправленного синтеза соединений с заранее прогнозируемыми свойствами.

Настоящая работа была выполнена в рамках госбюджетной темы ИГХТУ “Теоретическое обоснование и разработка методов синтеза новых синтетических аналогов природных порфиринов различного назначения” по заказ-наряду Минобразования РФ, а также при финансовой поддержке подпрограммы “Химические технологии” НТП Минобразования РФ “Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники” (№203.03.02.005).

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на Юбилейной X Всероссийской студенческой научной конференции “Проблемы теоретической и экспериментальной химии” (Екатеринбург, 2000), Междуна-

родной научной конференции “Молодая наука XXI века” (Иваново, 2001), XX Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Ростов-на-Дону, 2001), V Молодежной научной школе-конференции по органической химии (Екатеринбург, 2002), V Школе-конференции молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений (Звенигород, 2002), IX Международной конференции по химии порфиринов и их аналогов (Суздаль, 2003).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 2 статьи, 9 тезисов докладов и получен 1 патент РФ.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 121 странице машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, экспериментально-методической части, обсуждения результатов и выводов. Работа содержит 13 таблиц, 22 рисунка, список цитируемой литературы, включающий 146 наименований работ.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность и сформулирована цель работы.

1. Литературный обзор. В литературном обзоре рассмотрены строение, физико-химические свойства и методы получения H_2Pc , его металлокомплексов и сульфокислот замещенных MPc , а также проанализированы литературные данные по их спектральным, жидкокристаллическим и каталитическим свойствам. Из обзора литературы сделан вывод об актуальности проведения исследования в области синтеза и изучения водорастворимых смешанозамещенных Pc .

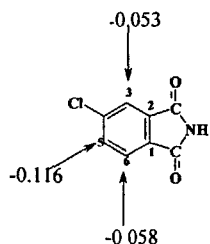
2. Экспериментально-методическая часть. В этой части описаны методики синтеза замещенных сульфофталевой кислоты, смешанозамещенных водорастворимых и органорастворимых MPc , а также приведены результаты исследования полученных соединений физико-химическими методами (элементный анализ, ПМР, ЯМР, ИК, электронная спектроскопия и др.).

3 Обсуждение результатов

3.1. Синтез и свойства замещенных сульфофталевой кислоты

На первом этапе работы с целью получения галогенсульфопроизводных фталевой кислоты проведено изучение процессов сульфирования 4-хлор- и 4-бромфталевых кислот (1, 2) и соответствующих им имидов (3, 4). Наличие в бензольных ядрах соединений 1, 2 сильных электроноакцепторных карбонильных групп, а также атомов галогенов, обладающих отрицательным индуктивным эффектом, затрудняет вступление сульфогруппы.

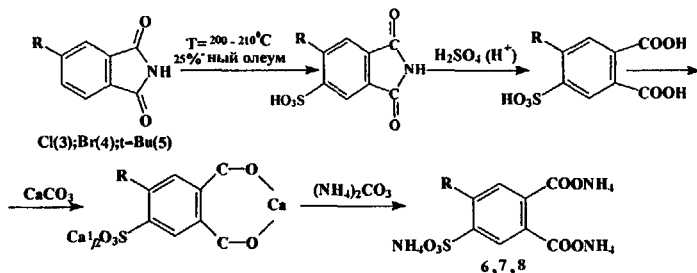
Попытка сульфирования этих соединений в условиях сульфирования фтале-



вого ангидрида (25%-ным олеумом при 200-210 °С) не привела к желаемому результату. NH-группа во фталимидах **3**, **4** несколько снижает электроноакцепторное действие карбонильных групп, что способствует вступлению в бензольное ядро электрофильного заместителя. Из квантово-химических расчетов значений зарядов на незамещенных атомах углерода бензольного ядра молекулы 4-хлорфталимида следует, что наиболее вероятным местом атаки электрофильной частицей является пятый атом углерода, на котором сосредоточен наибольший отрицательный заряд.

Сульфирование соединений **3**, **4** проводили по следующей схеме:

Сульфирование соединений **3**, **4** проводили по следующей схеме:



Полученные соединения (**6**, **7**) идентифицированы по данным элементного анализа, ПМР, ЯМР ^{13}C и ИК спектроскопии. В спектрах ПМР соединений **6**, **7** имеются три группы сигналов. Сигналы со значениями δ 8.1 и 7.6 м.д., в случае соединения **7**, а также δ 7.7 и 7.6 м.д., в случае соединения **6**, соответствуют резонансу протонов при незамещенных атомах углерода бензольных ядер (в 3-м и 6-м положениях).

В спектрах ЯМР ^{13}C соединений **6** и **7** зафиксирована группа сигналов, которые можно отнести к замещенным атомам углерода бензольных колец, в частности: 135.4 и 137.0 м.д. – карбоксизамещенным; 143.1 м.д. – сульфозамещенным; 136.1 м.д. – хлорзамещенным (в случае соединения **6**); 126.4 м.д. – бромзамещенным (в случае соединения **7**). В более слабом поле (~ 175 м.д.) наблюдаются сигналы карбонильных атомов углерода.

В ИК спектрах соединений **6**, **7** имеются полосы поглощения при 1040-1050 см^{-1} , соответствующие симметричным валентным колебаниям связи S=O в сульфогруппах. Полосы при 1410 и 1620 см^{-1} относятся к симметричным и асимметричным валентным колебаниям C=O связей в резонансно-стабилизированных карбоксилат-ионах, а широкая полоса в области 3100-3200 см^{-1} – к валентным колебаниям NH-связи в ионах аммония. Кроме того, в спектре соединения **7** наблюдаются полосы поглощения при 616 см^{-1} (C-Br), а для соединения **6** – при 832 см^{-1} (C-Cl).

По разработанному методу получения аммонийных солей галогенсульфоталевых кислот предпринята попытка сульфирования 4-*трет.*-бутилфталимида (**5**). Слабая интенсивность полос поглощения в ИК спектре соединения **8** в области 2900-3000 см^{-1} , соответствующих валентным колебаниям C-H связи в *трет.*-бутильных группах, и завышенное найденное значение содержания серы дает основание предполагать, что в процессе сульфирования имеет место частичное дезалкилирование.

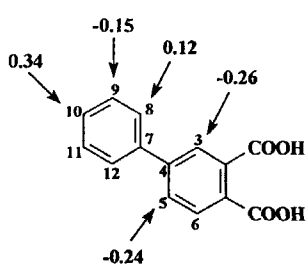
В качестве исходного соединения для синтеза триаммонийной соли 4-сульфофенилфталевого кислоты (**10**) использовали фенилфталевою кислоту (**9**). Для определения наиболее вероятного направления атаки молекулы соединения **9** электрофильной частицей были проведены квантово-химические расчеты значений коэффициентов атомов углерода высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) 4-фенилфталевого кислоты, а также были определены термодинамические характеристики (энтальпия ΔH , энтропия ΔS и изменение энергии Гиббса ΔG) σ -комплексов в реакции сульфирования соединения **9** (табл.1).

Таблица 1

Термодинамические характеристики σ -комплексов в реакции сульфирования

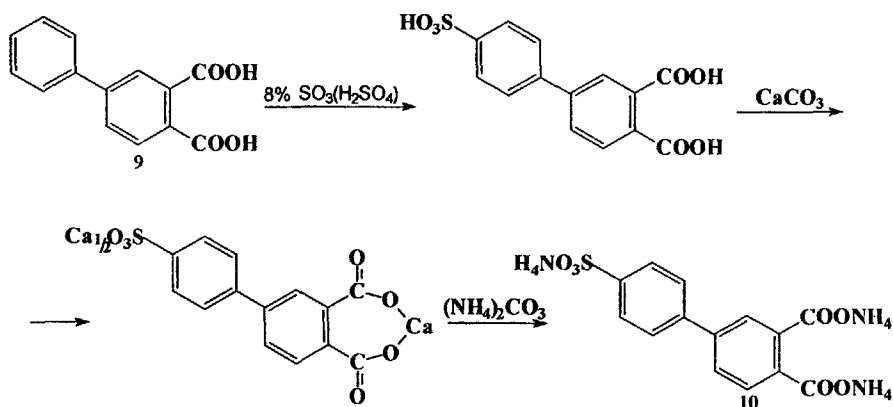
σ -Комплекс	ΔH^0 , ккал/моль	ΔS^0 , кал/моль К	ΔG^0 , ккал/моль
3- σ	-39.57	152.03	-84.87
5- σ	-38.02	153.94	-83.87
8- σ	-42.47	154.89	-89.07
9- σ	-41.00	156.09	-87.71
10- σ	-46.44	157.04	-93.17

Рассматривая в совокупности значения коэффициентов атомов углерода



ВЗМО и термодинамические характеристики образования возможных σ -комплексов, нами сделан вывод, что при сульфировании соединения **9** в указанных условиях наиболее вероятным является образование 10- σ -комплекса и, соответственно, получение в качестве конечного продукта 4-(*n*-сульфобензил)фталевой кислоты (**10**).

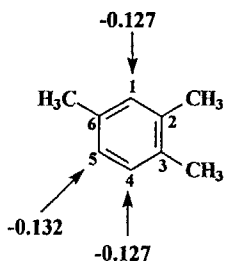
Сульфирование соединения **9** осуществляли 8%-ным олеумом при температуре 90-100 °С по нижеприведенной схеме:



Соединение **10** идентифицировано по данным элементного анализа, ЯМР C^{13} и ИК спектроскопии. В спектре ЯМР C^{13} этого соединения зафиксирована группа сигналов, которые можно отнести к замещенным атомам углерода фенильных колец, в частности: 135.4 и 137.0 м.д. – карбоксизамещенным; 143.1 м.д. – сульфозамещенным; 141.4 и 142.4 м.д. – атомам углерода бифенильной связи. В более слабом поле (~175 м.д.) наблюдаются сигналы карбонильных атомов углерода. Несколько сигналов в области 126.9 – 130.1 м.д. относятся к атомам углерода фенильных колец, связанных с атомами водорода.

В ИК спектре соединения **10** имеются полосы, соответствующие симметричным и асимметричным валентным колебаниям связи C=O в карбоксилат-ионе и валентным колебаниям связи S=O в сульфогруппе.

Исходным продуктом для синтеза дикалиевой соли 4-карбокси-5-сульфопфталевой кислоты (13) являлся псевдокумол (11).



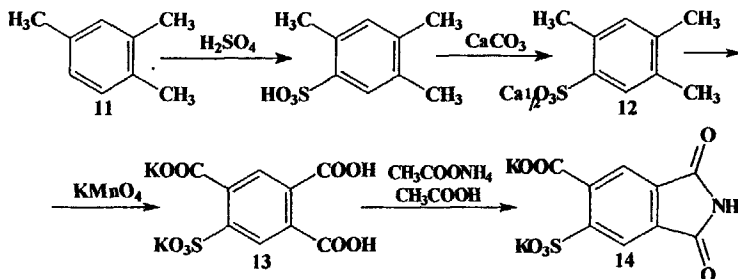
Для определения возможного направления реакции сульфирования псевдокумола были проведены квантово-химические расчеты молекулы 11 и определены термодинамические характеристики образования возможных σ -комплексов (табл.2). Из полученных данных следует, что при сульфировании соединения 11 наиболее вероятно образование 5-сульфопсевдокумола.

Таблица 2

Термодинамические характеристики σ -комплексов в реакции сульфирования

σ -Комплекс	ΔH^0 , ккал/моль	ΔS^0 , кал/моль К	ΔG^0 , ккал/моль
1- σ	73.20	118.90	37.76
4- σ	74.19	95.90	38.11
5- σ	69.91	121.90	33.58

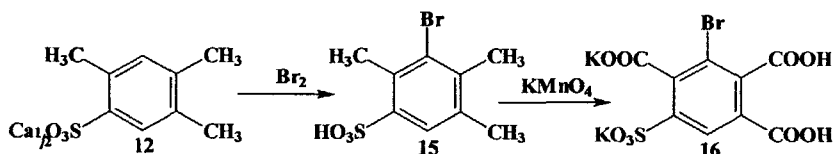
Сульфирование осуществляли моногидратом при комнатной температуре по нижеприведенной схеме:



Для подтверждения структур соединений 13, 14 использовались данные колебательной спектроскопии. В ИК спектрах следует выделить полосу валентных колебаний карбонильных групп в области 1720 см^{-1} , а также две полосы (1380 - 1384 и 1624 см^{-1}), отвечающие симметричным и асимметричным валентным колебаниям связи C=O в резонансно-стабилизированных карбоксилат-ионах. По-

лоса при 1040-1050 см^{-1} соответствует колебаниям связи S=O. Кроме того, в спектре соединения 14 имеется поглощение при 3100 см^{-1} , относящееся к валентным колебаниям связи NH имидного цикла.

После получения монозамещенных сульфопталевых кислот нами предпринята попытка синтеза дизамещенной сульфопталевой кислоты – дикалиевой соли 3-бром-4-карбокси-5-сульфопталевой кислоты (16) по следующей схеме:



Предварительно для определения наиболее вероятного направления атаки молекулы соединения 12 бромом, были вычислены значения энтальпии (ΔH^0) σ -комплексов в реакции бромирования (табл. 3).

Таблица 3

Термодинамические характеристики σ -комплексов в реакции бромирования

σ -Комплекс	ΔH^0 , ккал/моль
1- σ	82.84
4- σ	91.82

Анализируя термодинамические характеристики образования возможных σ -комплексов, сделан вывод, что при бромировании соединения 12 в указанных условиях наиболее вероятным является образование 1- σ -комплекса.

Найденные значения содержания элементов находятся в хорошем соответствии с вычисленными. ИК спектр дикалиевой соли 3-бром-4-карбокси-5-сульфопталевой кислоты имеет полосы, отвечающие валентным колебаниям связей S=O (1100 см^{-1}), C=O (1690 см^{-1}) и C-Br (600 см^{-1}).

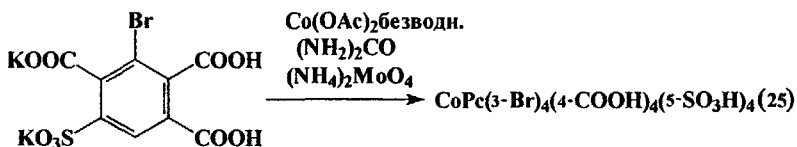
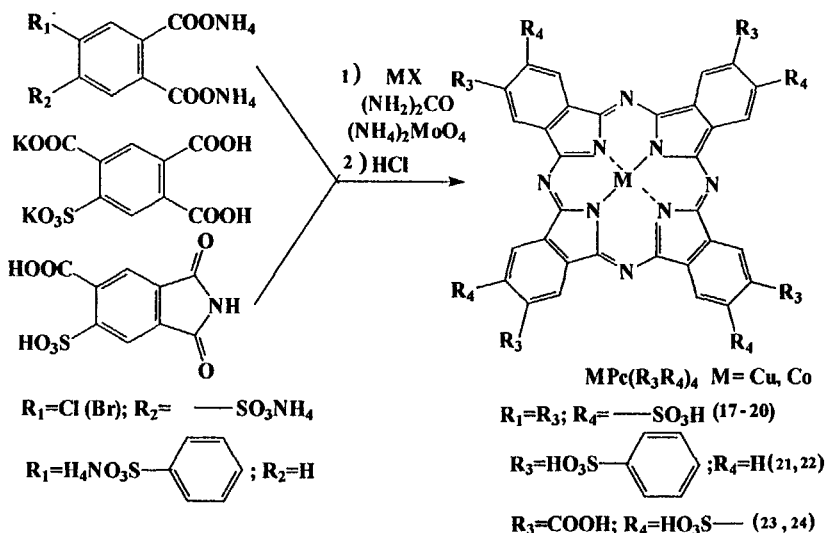
3.2 Сульфокислоты смешанозамещенных металлофталоцианинов.

Синтез и свойства

Получение смешанозамещенных металлофталоцианинов осуществляли “мочевинным” методом по нижеприведенной схеме. Для получения целевых про-

дуктов с наибольшим выходом были использованы определенные температурно-временные выдержки.

Очистка смешанозамещенных металлофталоцианинов проводилась в зависимости от их индивидуальных особенностей (промывкой соляной кислотой, экстракцией примесей органическими растворителями, обработкой нерастворимых бариевых солей МРС катионитом КУ 2-8).



Состав и строение синтезированных комплексов 17-25 подтверждены данными элементного анализа, колебательной и электронной спектроскопии (табл. 4). В ИК спектрах отмечены полосы поглощения, соответствующие колебаниям связей в имеющихся функциональных группах.

Положение полос в электронных спектрах поглощения МРС 17-25

№	Соединение	λ_{\max} , нм		
		0.5% NaOH	ДМФА	H ₂ SO ₄ конц.
17	CuPc(4-Cl) ₄ (5-SO ₃ H) ₄	676 пл.; 602	676; 610 сл.	793
18	CoPc(4-Cl) ₄ (5-SO ₃ H) ₄	670; 606	666; 606 пл.	781
19	CuPc(4-Br) ₄ (5-SO ₃ H) ₄	667 пл.; 611	678; 611 сл.	791
20	CoPc(4-Br) ₄ (5-SO ₃ H) ₄	674; 613	664; 606 пл.	791
21	CuPc[4-Ph-(SO ₃ H)] ₄	608	690; 621	792; 760
22	CoPc[4-Ph-(SO ₃ H)] ₄	680 сл.; 649	682; 621	789; 758
23	CuPc(4-COOH) ₄ (5-SO ₃ H) ₄	681; 613	684; 620	758; 733
24	CoPc(4-COOH) ₄ (5-SO ₃ H) ₄	676; 608	684; 615	740
25	CoPc(3-Br) ₄ (4-COOH) ₄ (5-SO ₃ H) ₄	678	686	790

Значение λ_{\max} Q-полосы зависит от природы металла. В частности, ее положение в спектрах растворов в ДМФА у комплексов меди 17, 19, 23 на 8-14 нм батохромно смещено по сравнению с соответствующими комплексами кобальта (табл. 4, рис. 1 А, В). Интересно отметить, что при переходе от растворов в ДМФА к водно-щелочным характер спектра в случае тетра(галогенсульфо)- и тетра(сульфофенил)металлофталоцианинов существенно меняется. Так, в 0.5%-ном водном растворе NaOH ЭСП комплексов кобальта 18, 20 в видимой области имеют два четких максимума: интенсивный (670-674 нм) и менее интенсивный (606-613 нм) (рис. 1 А). ЭСП комплексов меди 17, 19, напротив, имеют интенсивный коротковолновый максимум в области 602-611 нм, а на длинноволновом спаде основной полосы фиксируется плечо при ~675 нм (рис. 1 В).

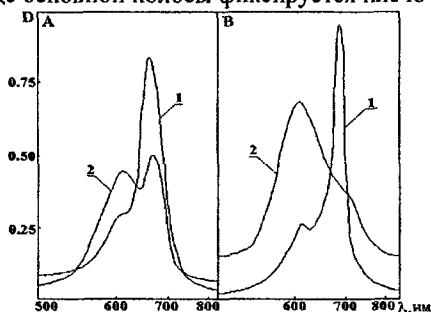


Рис. 1. ЭСП соединений 19 (А) и 20 (В):

1 – в ДМФА, 2 – в 0.5%-ном NaOH

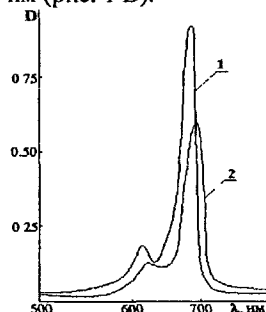


Рис.2. ЭСП соединения 23:

1- в 1%-ном NH₄OH, 2-в ДМФА

Отмеченная особенность спектров объясняется наличием в растворах ассоциированных и неассоциированных молекул.

Характер ЭСП синтезированных карбоксисульфозамещенных фталоцианинов (23, 24) в водно-щелочных средах (рис. 2) существенно отличается от комплексов 17-22. Имеет место четкое разрешение Q-полосы и ее колебательного спутника, как в ДМФА, так и в водных растворах в широком диапазоне pH, что указывает на преобладание неассоциированных молекул. Отмеченное более четкое разрешение полос в спектрах карбоксисульфозамещенных МРС (23, 24) в различных средах по сравнению с комплексами 17-22 позволяет сделать вывод, что сочетание в бензольных ядрах макрокольца расположенных в *o*-положении друг к другу карбокси- и сульфогрупп понижает склонность соединений к межмолекулярному взаимодействию.

Необходимо отметить, что при добавлении в диметилформамидные растворы комплексов кобальта 18, 20, 22 нескольких капель спиртовой щелочи изменяется характер спектров и цвет растворов от синего до желто-зеленого. При хранении этих растворов на воздухе в течение 10-12 часов происходит почти полное восстановление цвета и спектра. Это объясняется изменением степени окисления кобальта под действием спирта в щелочной среде, выступающего, в нашем случае, в качестве восстановителя.

Переход от ДМФА к концентрированной серной кислоте для комплексов 17-22 сопровождается батохромным смещением положения Q-полосы (781-793 нм) более чем на 100 нм.

Таким образом, анализ ЭСП синтезированных соединений показывает, что их электронно-оптические свойства зависят от характера заместителей, находящихся на периферии молекулы, природы металла и среды в которой они зарегистрированы.

Все синтезированные соединения хорошо растворяются в воде, водных растворах щелочей и в полярных органических растворителях за счет наличия в молекулах сульфогрупп. Характерным свойством комплексов 23, 24 является хорошая растворимость не только в водно-щелочных растворах, но и в слабокислых, а также способность образовывать нерастворимые в воде соли бария, свинца, серебра и других металлов.

В настоящей работе исследована термоокислительная деструкция фталоцианинов кобальта 18, 20, 22, 24, а также $\text{CoPc}(4\text{-COO})_4(5\text{-SO}_3)_4(\text{Ba}^{2+})_4$ с примене-

нием нескольких экспериментальных методов (термогравиметрический анализ, ИК и электронная спектроскопия). Результаты исследований представлены в таблице 5.

Таблица 5

Температурные параметры термоокислительной деструкции фталоцианинов кобальта

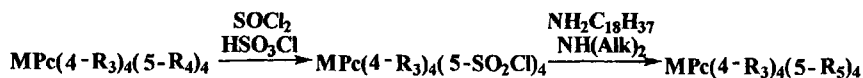
Соединение	Температура начала максимальной убыли массы, °С	Температура тах экзоэффекта, °С	Температура постоянной массы, °С
CoPc(4-Cl) ₄ (5-SO ₃ H) ₄ (18)	210	485	590
CoPc(4-Br) ₄ (5-SO ₃ H) ₄ (20)	220	625	630
CoPc[4-Ph-(SO ₃ H)] ₄ (22)	250	555	620
CoPc(4-COOH) ₄ (5-SO ₃ H) ₄ (24)	210	550	630
CoPc(4-COO ⁻) ₄ (5-SO ₃ ⁻) ₄ (Ba ²⁺) ₄	230	590	640

Видно, что комплексы **18,20,22,24** и CoPc(4-COO⁻)₄(5-SO₃⁻)₄(Ba²⁺)₄ в целом обладают весьма высокой устойчивостью к термоокислительной деструкции, которая зависит от природы периферийных заместителей. Переход от карбоксисульфозамещенного CoPc (**24**) к его бариевой соли сопровождается заметным повышением температур начала максимальной убыли массы и максимального экзоэффекта.

3.3 Синтез и физико-химические свойства алкилсульфамоилзамещенных металлофталоцианинов

Характерным свойством ароматических сульфокислот является способность их превращаться в сульфохлориды. Это обеспечивает возможность перехода от водорастворимых сульфокислот к органорастворимым алкилсульфамоилным производным. С целью изучения такого рода соединений получен ряд алкилсульфамоилзамещенных металлофталоцианинов **26-38**, для синтеза которых в качестве исходных соединений использовались галогенсульфо- и сульфобензилзамещенные фталоцианины меди и кобальта (**17-22**). Очистку полученных веществ проводили с помощью колоночной хроматографии. Сорбент и состав элюента подбирали в зависимости от структуры каждого соединения.

Синтезированные вещества **26-38** хорошо растворяются в широком наборе как полярных, так и малополярных растворителей (диметилформамид, хлороформ, четыреххлористый углерод, бензол и др.).



$R_3=\text{Cl}; R_5=\text{SO}_2\text{NHC}_{18}\text{H}_{37}; \text{M}=\text{Co}$ (**26**)
 $R_3=\text{Br}; R_5=\text{SO}_2\text{NHC}_{18}\text{H}_{37}; \text{M}=\text{Co}$ (**27**)
 $R_3=\text{PhSO}_2\text{NHC}_{18}\text{H}_{37}; R_5=\text{H}; \text{M}=\text{Co}$ (**28**)
 $R_3=\text{Cl}; R_5=\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2; \text{M}=\text{Co}$ (**29**)
 $R_3=\text{Br}; R_5=\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2; \text{M}=\text{Cu}$ (**30**)
 $R_3=\text{Br}; R_5=\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2; \text{M}=\text{Co}$ (**31**)
 $R_3=\text{PhSO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2; R_5=\text{H}; \text{M}=\text{Co}$ (**32**)

$R_3=\text{Cl}; R_5=\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2; \text{M}=\text{Cu}$ (**33**)
 $R_3=\text{Cl}; R_5=\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2; \text{M}=\text{Co}$ (**34**)
 $R_3=\text{Br}; R_5=\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2; \text{M}=\text{Cu}$ (**35**)
 $R_3=\text{Br}; R_5=\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2; \text{M}=\text{Co}$ (**36**)
 $R_3=\text{PhSO}_2\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2; R_5=\text{H}; \text{M}=\text{Cu}$ (**37**)
 $R_3=\text{PhSO}_2\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2; R_5=\text{H}; \text{M}=\text{Co}$ (**38**)

Идентификацию соединений **26-38** проводили с привлечением данных элементного анализа, ИК и электронной (табл.6) спектроскопии.

Таблица 6

Положение полос в электронных спектрах поглощения и значения R_f

Соединение	R_f	λ_{max} , нм		
		бензол	ДМФА	H_2SO_4
26	0.75	676; 610	-	-
27	0.84	668; 625	-	-
28	0.81	622; 671	-	-
29	0.74	670; 629	-	-
30	0.93	679; 637	-	-
31	0.88	670; 637	-	-
32	0.88	687; 630	-	-
33	0.96	679; 628	676; 608	-
34	0.97	676; 625	665; 606	786
35	0.86	679; 633	675; 633	786; 752
36	0.91	676; 614	668; 606	786
37	0.74	687; 631	-	-
38	0.90	685; 625	674; 610	-

Электронные спектры поглощения (табл. 6) в ДМФА показывают, что введение в молекулу фталоцианина различных объемных алкилсульфамойльных групп в целом не приводит к существенному изменению характера спектральных кривых. При переходе от диметилформамида к бензолу в ЭСП наблюдаются ассоциативные процессы.

На заключительном этапе работы с целью определения областей практического использования проведено изучение жидкокристаллических, каталитиче-

ских и колористических свойств синтезированных смешанозамещенных металлофталоцианинов. Установлено, что тетра(4-хлор(бром)-5-сульфо) (17, 19) и тетра(4-(*n*-сульфофенил)фталоцианины меди (21) проявляют лиотропный мезоморфизм. Результаты исследования каталитической активности показали, что $\text{CoPc}(4\text{-Cl})_4(5\text{-SO}_3\text{H})_4$ и $\text{CoPc}(4\text{-Br})_4(5\text{-SO}_3\text{H})_4$ обладают каталитической активностью в реакции окисления сероводорода. Численные значения активности (А) составляют соответственно для соединений 18 и 20: $A=120.4$ и 141.2 г-моль $\text{O}_2 \cdot (\text{г-моль кат-ра})^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. $\text{CuPc}(4\text{-Br})_4(5\text{-SO}_3\text{H})_4$ обладает сродством к целлюлозным волокнам и по колористическим показателям находится на уровне широко используемого Прямого бирюзового светопрочного.

Выводы

1. Разработаны научные основы технологии получения сульфофенилфталевой и замещенных сульфофталевой кислот.
 - Впервые с использованием квантово-химических расчетов (метод AM-1) проведена оценка реакционной способности 4-фенилфталевой кислоты и псевдокумола в реакции сульфирования, а также 5-сульфопсевдокумола в реакции бромирования. Показано, что наиболее вероятными продуктами процесса сульфирования являются соответственно 4-*n*-сульфофенилфталевая кислота и 5-сульфопсевдокумол, а при бромировании – 3-бром-5-сульфопсевдокумол.
 - Разработаны способы получения новых фталоцианогенов (4-галоген-5-сульфо-, 4-*n*-сульфофенил-, 4-карбоксо-5-сульфо-, 3-бром-4-карбоксо-5-сульфофталевых кислот) сульфированием соответственно 4-галогенфтальмида, 4-фенилфталевой кислоты и псевдокумола с использованием олеума различной концентрации или серной кислоты. Способ получения 4-галоген-5-сульфофталевых кислот защищен патентом РФ.
2. Взаимодействием производных сульфофталевой кислоты с солями меди и кобальта “мочевинным” методом впервые синтезированы смешанозамещенные металлофталоцианины, сочетающие в бензольных кольцах сульфогруппы с другими заместителями (-Cl, -Br, -COOH).
3. При исследовании электронных спектров поглощения синтезированных металлофталоцианинов выявлено влияние на характер и положение длинноволновых полос природы металла-комплексобразователя, заместителей в бензольных ядрах и растворителя. В водных и водно-щелочных растворах установлено спектральное проявление ассоциативных процессов. Показано,

что сочетание в бензольных ядрах фталоцианинового макрокольца карбокси- и сульфогрупп понижает склонность соответствующих металлокомплексов к ассоциации за счет внутримолекулярного взаимодействия указанных заместителей.

4. С использованием термогравиметрического анализа, ИК и электронной спектроскопии исследована термическая устойчивость комплексов кобальта с галогенсульфо-, сульфобензил- и карбоксисульфозамещенными фталоцианинами. Показано, что процесс термоокислительной деструкции протекает, прежде всего, с участием периферийных заместителей с последующим разрушением фталоцианинового макрокольца. Температурные параметры процесса определяются характером заместителей.
5. Реакцией сульфохлорирования сульфобензил- и галогенсульфозамещенных фталоцианинов меди и кобальта, дальнейшего взаимодействия полученных сульфохлоридов с различными алкиламинами впервые получены органорастворимые тетра- и октазамещенные металлофталоцианины, содержащие алкилсульфамоильные группы. Показано, что их растворимость, спектральные свойства зависят от числа и длины алкильных остатков, характера заместителя, сочетающегося с алкилсульфамоильной группой, и природы металла.
6. Для всех вновь синтезированных соединений разработаны методы очистки, а их строение установлено с привлечением комплекса физико-химических методов исследования (элементный анализ, ПМР и ЯМР ^{13}C , колебательная и электронная спектроскопия).
7. Проведено исследование синтезированных смешанозамещенных фталоцианинов в прикладном аспекте. Показано, что комплексы меди с галогенсульфо- и сульфобензилзамещенными фталоцианинами проявляют лиотропный мезоморфизм. Комплексы кобальта с галогенсульфозамещенными фталоцианинами проявляют каталитическую активность в реакции окисления сероводорода. Бромсульфохлорофталоцианин меди обладает сродством к целлюлозным волокнам и по колористическим показателям находится на уровне широко используемого Прямого бирюзового светопрочного.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Кулинич В.П., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Луценко О.Г. Способ получения солей галогенсульфоталевых кислот // Пат. РФ № 2161151. Б. И. 2000. №36.
2. Луценко О.Г., Кулинич В.П., Шапошников Г.П. Синтез и свойства сульфосодержащих производных фталевой кислоты и металлофталоцианинов на их основе // Изв. вузов. Хим. и хим. технология. -Т.46. - Вып.3. - 2003. – С. 107-113.

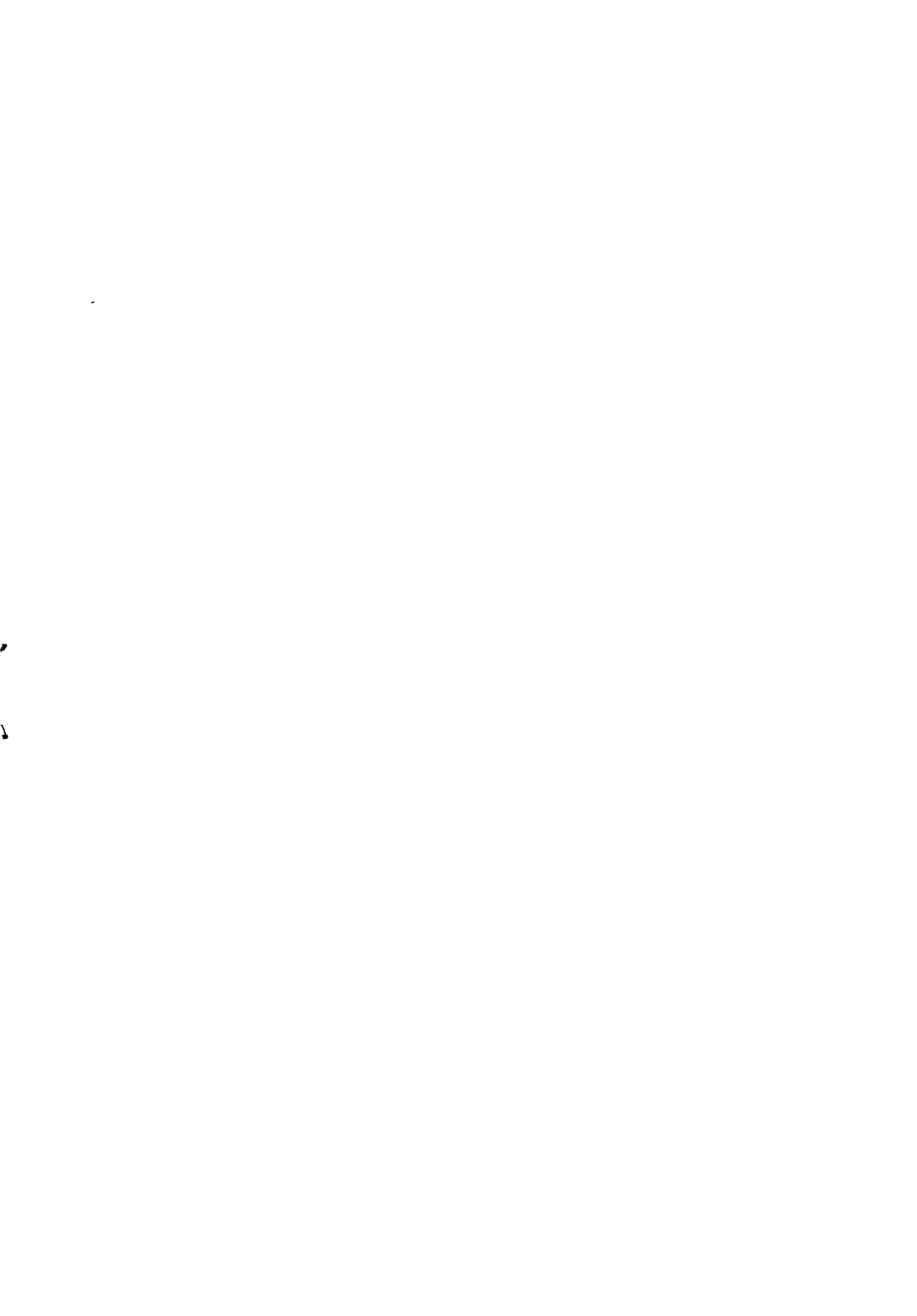
3. Быкова В.В., Усольцева Н.В., Жарова М.А., Луценко О.Г., Кулинич В.П., Шапошников Г.П. Синтез и исследование мезоморфных свойств сульфокислот замещенных металлофталоцианинов // Жидкие кристаллы и их практическое использование. - Вып.1. – 2003. – С. 7-13.
4. Луценко О.Г., Жукова Е.Г., Кулинич В.П., Шапошников Г.П. Галогенсульфопроизводные фталевой кислоты как промежуточные продукты для синтеза октазамещенных металлофталоцианинов // Тез. док. Юбилейной X Всероссийской студенческой научной конференции “Проблемы теоретической и экспериментальной химии”, Екатеринбург, 25-28 апреля, 2000. – С. 220.
5. Луценко О.Г., Ерова Е.С., Кулинич В.П., Шапошников Г.П. Синтез и исследование сульфобензилзамещенных металлофталоцианинов // Тез. док. Международной научной конференции “Молодая наука – XXI веку”, Иваново, 19-20 апреля, 2001. – С. 62.
6. Луценко О.Г., Семенова О.В., Кулинич В.П., Шапошников Г.П. Синтез и исследование карбоксисульфозамещенных металлофталоцианинов на основе псевдокумола // Тез. док. Международной научной конференции “Молодая наука – XXI веку”, Иваново, 19-20 апреля, 2001. - С. 63.
7. Луценко О.Г., Кулинич В.П., Шапошников Г.П. Новые сульфопроизводные фталевой кислоты и металлофталоцианины на их основе // Тез. док. Международной Чугаевской конференции по координационной химии, Ростов-на-Дону, 25-29 июля, 2001. – С. 309-310.
8. Луценко О.Г., Аракчеева А.А., Кулинич В.П., Шапошников Г.П. Синтез и исследование производных фталевой кислоты, содержащих сульфогруппы в сочетании с другими заместителями // Тез. док. Международной студенческой конференции “Фундаментальные науки – специалисту нового века”, Иваново, 24-26 апреля, 2002. – С.67-68.
9. Аракчеева А.А., Луценко О.Г., Кулинич В.П., Шапошников Г.П. Синтез и свойства тетра- и октазамещенных металлофталоцианинов, содержащих алкилсульфамонийные группы // Тез. док. V Молодежной научной школы-конференции по органической химии, Екатеринбург, 2-6 мая, 2002. – С. 67.
10. Луценко О.Г., Кулинич В.П., Шапошников Г.П. Синтез и свойства замещенных сульфопталевой кислоты и металлофталоцианинов на их основе // Тез. док. V школы-конференции молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений, Звенигород, 16-22 сентября, 2002.-С. 60-62.
11. Быкова В.В., Усольцева Н.В., Жарова М.А., Луценко О.Г., Кулинич В.П., Шапошников Г.П. Мезоморфизм сульфокислот замещенных металлофталоцианинов // Тез. док. IX Международной конференции по химии порфиринов и их аналогов, Суздаль, 8-12 сентября, 2003. – С. 302-303.
12. Луценко О.Г., Кулинич В.П., Шапошников Г.П. Синтез и свойства производных фталевой кислоты и металлофталоцианинов на их основе // Тез. док. IX Международной конференции по химии порфиринов и их аналогов, Суздаль, 8-12 сентября, 2003. – С. 82-83.

Ответственный за выпуск



Луценко О. Г.

Лицензия ИР № 020459 от 10.04.97. Подписано в печать
 Формат бумаги 60×84/16. 1.0 п. л. Тираж 80 экз. Заказ № 229
 Ивановский государственный химико-технологический университет
 Адрес университета: 153460, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7



18285
2003-A

18285