

10

На правах рукописи



ТАРАРЫКИНА ТАТЬЯНА ВЯЧЕСЛАВОВНА

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА N- И O-АЦИЛИРОВАННЫХ
ФТАЛОДИНИТРИЛОВ 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 2007

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

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор **Шапошников Геннадий Павлович**

доктор химических наук, с н с **Майзлиш Владимир Ефимович**

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор **Семейкин Александр Станиславович**

ГОУВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет»

доктор химических наук, профессор **Березин Михаил Борисович**

Институт химии растворов Российской академии наук (г. Иваново)

Ведущая организация

Ярославский государственный технический университет

Защита состоится «1» октября 2007 г. в _____ часов на заседании диссертационного совета Д 212 063 01 в ГОУВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ивановского государственного химико-технологического университета

Автореферат разослан «14» августа 2007

Ученый секретарь диссертационного совета

доктор химических наук, профессор



Хелевина О Г

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Разработка методов синтеза новых соединений с полезными прикладными свойствами, создание малотоннажных технологий их получения являются весьма важными для современной химии. В этой связи исследование свойств органических соединений в аспекте «структура - свойства», необходимое для целенаправленного синтеза веществ, является одним из основных направлений органической химии и химической технологии органических веществ. В решении этой проблемы пристальное внимание уделяется фталоцианину (H_2Pc), его металлокомплексам (MPc) и их многочисленным производным, благодаря богатейшим возможностям химической модификации этих соединений.

Наиболее изученным способом модификации фталоцианина является введение функциональных заместителей в бензолные кольца. К настоящему времени получено и охарактеризовано множество замещенных фталоцианинов, различающихся между собой количеством, положением и природой функциональных групп. Однако, сведения о N- и O-ацилированных соединениях этого ряда ограничены, хотя такие фталоцианины должны обладать рядом потенциально полезных прикладных свойств. Малочисленность данных вызвана или отсутствием, или трудностью получения исходных соединений для синтеза подобных комплексов, в частности N- и O-ацилированных гидрокси- и аминфталодинитрилов. Практически отсутствуют данные, касающиеся технологических вопросов их получения.

В этой связи исследование, направленное на разработку научных основ синтеза и технологии получения замещенных N- и O-ацилированных фталодинитрилов, фталоцианинов на их основе, изучение их физико-химических свойств, является научно обоснованным и актуальным.

Цель работы: Синтез новых металлокомплексов N- и O-ацилированных фталоцианинов и установление влияния периферийного окружения молекулы на оптические, жидкокристаллические, каталитические и другие физико-химические свойства, а также выявление перспектив практического использования полученных комплексов. Для достижения поставленной цели в работе необходимо решить следующие конкретные задачи:

- Разработка методов синтеза 4-ациламино- и 4-ацилоксифталодинитрилов, оптимизация и технологическое оформление процесса их получения,
- Получение металлокомплексов тетразамещенных фталоцианинов на основе разработанных прекурсоров, изучение физико-химических свойств, а также выявление областей их практического использования.

Научная новизна. Синтезированы новые фталодинитрилы, содержащие в своем составе сложнэфирные и амидные группировки, взаимодействием кото-

рых с солями металлов впервые получены соответствующие МРС.

Разработаны методики сульфирования замещенных тетра-4-бензоиламино(окси)фталоцианинов с получением соответствующих сульфокислот

Изучено влияние природы заместителей в молекулах тетразамещенных фталоцианинов на ряд их физико-химических свойств (спектральные характеристики, устойчивость к термоокислительной деструкции на воздухе, мезоморфизм, каталитическая активность в реакциях окисления сернистых соединений)

Научная и практическая значимость. Результаты исследований являются определенным вкладом в химию и технологию фталоцианинов и представляют собой этап в развитии подходов целенаправленного синтеза соединений с заранее прогнозируемым комплексом полезных свойств

Разработаны научные основы технологии получения новых замещенных бензоилокси(амино)фталодинитрилов. Предложенные методы получения обеспечивают их доступность в качестве прекурсоров для синтеза МРС. Проведена оптимизация процесса О-ацилирования 4-гидроксифталодинитрила хлорангидридами замещенных бензойных кислот

Ряд синтезированных комплексов меди проявляют жидкокристаллические свойства. Показано влияние молекулярной структуры фталоцианина на способность формирования мезофаз

Тetra-4-[(4'-{4''-(октилокси)бензоил}окси)бензоил]окси]фталоцианин меди предложен как жирорастворимый краситель для крашения полимерных материалов и парафинов. Сульфокислоты тетра-4-бензоилокси(амино)фталоцианины обладают сродством к целлюлозному волокну и могут быть использованы как прямые красители

Водорастворимые аммонийные соли сульфокислот кобальтовых комплексов обладают каталитической активностью в процессах сероочистки

Настоящая работа выполнена в рамках госбюджетных тем ИГХТУ «Теоретическое обоснование и разработка синтетических аналогов природных порфиринов различного назначения» и «Разработка методов синтеза новых аналогов природных порфиринов - макрогетероциклических соединений, модифицированных по периферии, их предшественников, а также металлокомплексов» по заказ-наряду Минобразования и науки РФ, а также при финансовой поддержке Минобразования и науки РФ, грант РПН 2 2 1 1 7280 «Развитие механизмов интеграции учебного и научного процесса в области наноматериалов в рамках регионального научно-образовательного центра «Жидкие кристаллы»

Апробация работы. Результаты докладывались и обсуждались на Международной конференции по органической химии «Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности» (Санкт-Петербург, 2006), VI Международной научной конференции «Лиотропные жидкие кристаллы» (Иваново,

2006), I Региональной конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Иваново, 2006), XXIX Научной сессии Российского семинара по химии порфиринов и их аналогов «Достижения и перспективы развития координационной химии порфиринов. Итоги 50-летних исследований» (Иваново, 2006), Научных конференциях фестивалей студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодая наука в классическом университете» (Иваново, 2005 - 2007), Всероссийской научной конференции «Природные макроциклические соединения и их синтетические аналоги» (Сыктывкар, 2007).

Результаты изучения жидкокристаллических свойств полученных фталоцианинов меди удостоены диплома и премии имени И.Г. Чистякова в конкурсе работ молодых ученых, проводимого в рамках регионального научно-образовательного центра «Жидкие кристаллы» (2007г.)

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 5 статей и 9 тезисов докладов

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 134 страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, экспериментально-методической части, обсуждения результатов и выводов. Работа содержит 11 таблиц, 42 рисунка, список цитируемой литературы, включающий 151 наименование

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность и сформулирована цель работы

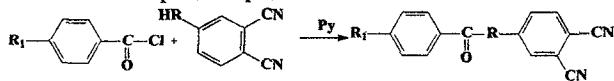
1. Литературный обзор. В литературном обзоре рассмотрены строение, физико-химические свойства и методы получения H_2Pc , MPc , тетрагидрокси-(амино)металлофталоцианинов и их производных, а также монозамещенных фталодинитрилов. Проанализированы литературные данные по спектральным, жидкокристаллическим и каталитическим свойствам замещенных MPc . Из обзора литературы сделан вывод об актуальности темы исследования, сформулированы цель и основные задачи работы.

2. Экспериментально-методическая часть. В этой части приведены методики синтеза, исследования каталитических, жидкокристаллических и других свойств полученных соединений, а также характеристики приборов, используемых для изучения строения и физико-химических свойств (элементный анализ, ИК, ЯМР 1H и электронная спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия, термogravиметрия и др.)

3. Обсуждение результатов.

3.1. Синтез монозамещенных фталодинитрилов. На первом этапе работы были разработаны методы синтеза 4-бензоиламино- и 4-бензоилоксифталодинитрилов, содержащих различные заместители в ацильном фрагменте, путем

ацилирования 4-амино- и 4-гидроксифталодинитрилов хлорангидридами замещенных бензойных кислот в среде пиридина



R = O R₁ = H (4), OC₃H₇ (5), OC₅H₁₁ (6), OC₆H₁₃ (7), OC₇H₁₅ (8), OC₈H₁₇ (9),
OC₉H₁₉ (10), OC₁₀H₂₁ (11), OC₁₁H₂₃ (12), OCOC₁₁H₂₃ (13), OCOC₆H₄C₇H₁₅ (14),
OCOC₆H₄OC₈H₁₇ (15); C₆H₂(OCOC₆H₄OC₁₁H₂₃)₃ (28)

R = NH R₁ = H (16), OC₃H₇ (17), OC₅H₁₁ (18), OC₆H₁₃ (19), OC₇H₁₅ (20), OC₈H₁₇ (21),
OC₉H₁₉ (22), OC₁₀H₂₁ (23), OC₁₁H₂₃ (24), OCOC₁₁H₂₃ (25), OCOC₆H₄C₇H₁₅ (26),
OCOC₆H₄OC₈H₁₇ (27), C₆H₂(OCOC₆H₄OC₁₁H₂₃)₃ (29)

С целью оптимизации технологических параметров процесса ацилирования с использованием экспериментальных данных предложена математическая модель ацилирования 4-гидроксифталодинитрила, связывающая выход целевого продукта с температурой реакции и продолжительностью проведения реакции

На примере получения 4-{{4'-(ундецилокси)бензоил}окси}фталодинитрила показано, что оптимальными условиями являются мольное соотношение (4-(ундецилокси)бензойная кислота 4-гидроксифталодинитрил) 1.1, температура 84 °С и продолжительность процесса 17 часов. Найденный оптимальный режим ацилирования применим и для получения других ацилированных фталодинитрилов

Синтезированные фталодинитрилы были идентифицированы с помощью данных элементного анализа, ИК и ЯМР ¹H спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии

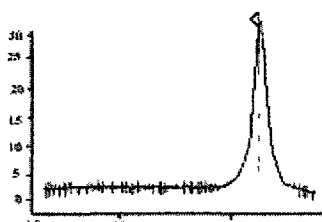


Рис. 1. Хроматограмма 4-(бензоиламино)фталодинитрила (16)

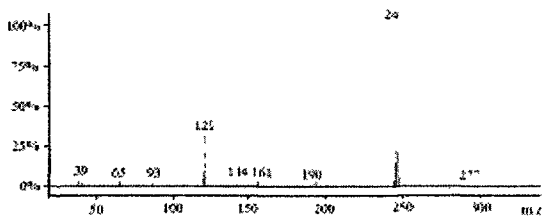


Рис. 2. Масс-спектр 4-(бензоиламино)фталодинитрила (16)

Методом хромато-масс-спектрометрии показано, что в ходе синтеза и очистки фталодинитрилов были получены индивидуальные соединения. Так, например, на хроматограмме 4-(бензоиламино)фталодинитрила (16) обнаружен единственный пик, соответствующий целевому продукту (рис 1)

В масс-спектре (ионизация электронным ударом) этого соединения отмечен сигнал молекулярного иона с m/z 247 (M^+ , 100 %), а также сигнал с m/z 121 ($M^+ - 126$, 35 %), соответствующий амиду бензойной кислоты, образующемуся в результате фрагментации молекулы (16) (рис 2)

В ЯМР ^1H спектрах синтезированных динитрилов в области сильного поля проявляются сигналы протонов алкоксильного заместителя, положение которых практически не зависит от природы углеводородного радикала, а в слабом - сигналы протонов бензольного кольца остатков замещенных бензойных кислот и фталодинитрила

В ИК спектрах всех синтезированных фталодинитрилов отмечены полосы поглощения в области $2232\text{--}2240\text{ см}^{-1}$, соответствующие колебаниям нитрильных групп, и в интервале $1670\text{--}1750\text{ см}^{-1}$, характерные для колебаний $\text{C}=\text{O}$ сложноэфирных и амидных группировок. Кроме того, наблюдаются полосы поглощения, отвечающие колебаниям функциональных групп, входящих в состав молекул фталодинитрилов, например, при $2848\text{--}2930\text{ см}^{-1}$, соответствующие валентным, а в области $1460\text{--}1480$ и $1340\text{--}1391\text{ см}^{-1}$ – деформационным асимметричным и симметричным колебаниям связей $\text{C}\text{--}\text{H}$ метильных и метиленовых групп.

В результате изучения влияния малых добавок (3 %) динитрилов **10**, **22**, **28** на диэлектрические свойства жидкокристаллических смесей на основе цианобифенилов, показано, что эти соединения могут найти применение как немезоморфные добавки к данным ЖК смесям для повышения анизотропии диэлектрической проницаемости без заметного ухудшения вязкоупругих характеристик.

В связи с тем, что ацилированные фталодинитрилы могут найти свое применение не только как прекурсоры для синтеза соответствующих МРС, но и в других областях науки и техники на примере $4\{4'\text{-(ундецилокси)бензоил}\}$ окси-фталодинитрила разработана принципиальная технологическая схема их получения (рис 3), включающая в себя следующие стадии: получение хлорангидрида 4-ундецилоксибензойной кислоты (1), О-ацилирование 4-гидроксифталодинитрила полученным хлорангидридом (1), выделение продукта ацилирования (1), фильтрация и промывка (2), сушка (3), экстракция ацетоном (4), фильтрация и промывка (5), экстракция хлороформом (6), фильтрация и промывка (7), выделение целевого продукта (8), фильтрация (9) и сушка готового продукта (10).

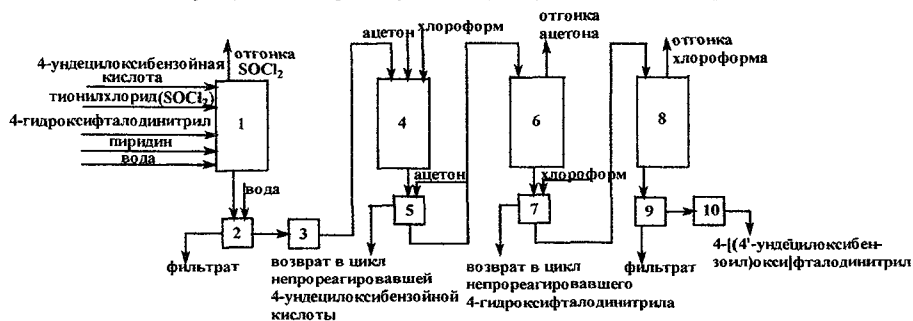
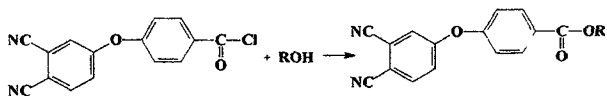


Рис. 3 Принципиальная технологическая схема получения $4\{4'\text{-(ундецилокси)бензоил}\}$ окси-фталодинитрила

Предложенная принципиальная технологическая схема может быть использована и для получения других ацилокси- и ациламинофталодинитрилов.

С целью изучения влияния положения сложноэфирной группировки в заместителе на физико-химические свойства фталодинитрилов и соответствующих фталоцианинов были получены [(*n*-алкоксикарбонил)фенокси]фталодинитрилы, путем взаимодействия хлорангидрида 4-(4-карбоксифенокси)фталодинитрила со спиртами

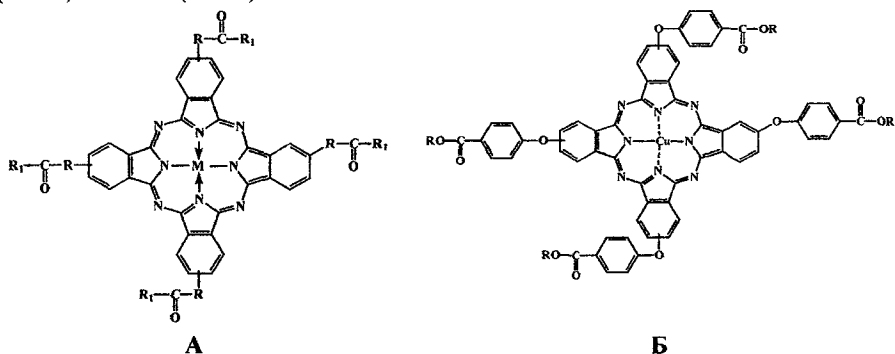


R = C₃H₇ (30), C₄H₉ (31), C₆H₁₁ (32), *t*-C₅H₁₁ (33), C₆H₁₃ (34), C₇H₁₅ (35), C₈H₁₇ (36), C₉H₁₉ (37)

Индивидуальность синтезированных фталодинитрилов (30-37), как и в случае N- и O-ацилированных фталодинитрилов, была подтверждена данными элементного анализа и ИК-спектроскопии

В ИК спектрах [(*n*-алкоксикарбонил)фенокси]фталодинитрилов отмечены полосы, характерные для функциональных заместителей, как у ацилированных фталодинитрилов, а также появляется поглощение в области 1244-1292 см⁻¹, вызванное наличием арилокси групп

3.2. Синтез и физико-химические свойства тетразамещенных фталоцианинов. На втором этапе работы осуществлен синтез МРС на основе полученных прекурсоров взаимодействием последних с солями металлов при 170-175 °С (38-63) и 200 °С (64-71)



A M = Cu (x=1) (а), Ni (x=4) (б), Zn (x=2) (в), Co (x=2) (г),

R = O, R₁ = C₆H₅ (38), C₆H₄OC₃H₅ (39), C₆H₄OC₅H₁₁ (40), C₆H₄OC₆H₁₃ (41), C₆H₄OC₇H₁₅ (42), C₆H₄OC₈H₁₇ (43), C₆H₄OC₉H₁₉ (44), C₆H₄OC₁₀H₂₁ (45), C₆H₄OC₁₁H₂₃ (46), C₆H₄OCOC₁₁H₂₃ (47), C₆H₄OCOC₆H₄C₇H₁₅ (48), C₆H₄OCOC₆H₄OC₈H₁₇ (49), C₆H₂(OCOC₆H₄OC₁₁H₂₃)₃ (50)

R = NH, R₁ = C₆H₅ (51), C₆H₄OC₃H₅ (52), C₆H₄OC₅H₁₁ (53), C₆H₄OC₆H₁₃ (54), C₆H₄OC₇H₁₅ (55), C₆H₄OC₈H₁₇ (56), C₆H₄OC₉H₁₉ (57), C₆H₄OC₁₀H₂₁ (58), C₆H₄OC₁₁H₂₃ (59), C₆H₄OCOC₁₁H₂₃ (60), C₆H₄OCOC₆H₄C₇H₁₅ (61), C₆H₄OCOC₆H₄OC₈H₁₇ (62), C₆H₂(OCOC₆H₄OC₁₁H₂₃)₃ (63)

Б R = C₃H₇ (64), C₄H₉ (65), C₆H₁₁ (66), *t*-C₅H₁₁ (67), C₆H₁₃ (68), C₇H₁₅ (69), C₈H₁₇ (70), C₉H₁₉ (71)

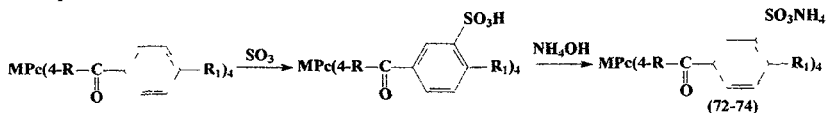
Растворимость синтезированных комплексов в органических растворителях позволило применить для их очистки жидкостную колоночную хроматографию на окиси алюминия

Физико-химические свойства полученных фталоцианинов в значительной степени определяются природой функциональных заместителей. Наличие в их составе наряду со сложноэфирными или амидными группами алкильных цепочек придает комплексам растворимость в органических растворителях (хлороформ, бензол, ДМФА)

Состав и строение полученных фталоцианинов подтверждены данными элементного анализа, ИК, ЯМР ^1H и электронной спектроскопией. В ИК спектрах комплексов обнаружены полосы поглощения характерные для соединений фталоцианинового ряда, кроме того, сохраняются полосы поглощения, типичные для функциональных заместителей и отмеченные в спектрах соответствующих фталодинитрилов

Спектры ЯМР ^1H синтезированных фталоцианинов практически аналогичны по характеру и содержат сигналы алифатических протонов в сильном поле и ароматических протонов в слабом поле, кроме того, следует отметить сдвиг в слабое поле сигналов алифатических протонов по мере удаления от электроноакцепторной карбонильной группировки, что является характерной особенностью всех алкоксисодержащих соединений

Принимая во внимание практическую важность сульфозамещенных фталоцианинов, осуществлено сульфирование 25 %-ным олеумом при температуре 60-70 °С комплексов (38, 46, 59) с получением соответствующих сульфокислот, обладающих растворимостью в ДМФА и водно-щелочных растворах и не растворяющихся в хлороформе, бензоле, а также в воде. При переводе сульфокислот в аммонийные соли наблюдается потеря растворимости в ДМФА, но появляется растворимость в воде



$\text{R} = \text{O}$, $\text{R}_1 = \text{H}$ (72), $\text{OC}_{11}\text{H}_{23}$ (73). $\text{R} = \text{NH}$, $\text{R}_1 = \text{OC}_{11}\text{H}_{23}$ (74) $\text{M} = \text{Cu}$ (а), Co (б)

Идентификацию комплексов (72-74) подтверждали данными элементного анализа, ИК, ЯМР ^1H и электронной спектроскопии. В ИК спектрах наряду с полосами поглощения, характерными для исходных фталоцианинов, обнаружены полосы, отвечающие колебаниям сульфогрупп (ν_{SO_2} 1200 cm^{-1})

Исследуя термоокислительную устойчивость полученных комплексов, с некоторым приближением можно предположить, что термодеструкция протекает в три этапа. Вероятно, на первом при нагревании до 175 °С происходит удале-

ние растворителя, на втором (180 - 350 °С) имеют место превращения, связанные с участием периферийных групп, а затем при более высоких температурах идет окончательное разрушение макрокольца с получением оксидов кобальта или меди.

Сопоставление ЭСП в органических растворителях синтезированных комплексов (38-63) со спектрами незамещенных МРС и тетра-4-гидрокси(амино)-фталоцианинов показывает, что наличие в качестве заместителей ациламино-, ацилокси- и арилокси групп приводит к bathochromному сдвигу длинноволновой полосы поглощения по сравнению с незамещенным РС и гипсохромному сдвигу по сравнению с тетра-4-гидрокси(амино)фталоцианинами

Таблица 1

Электронные спектры синтезированных фталоцианинов

№	Соединение	λ_{max} , нм (lg ϵ)		
		СНCl ₃	ДМФА	H ₂ SO ₄
1	2	3	4	5
38а	CuPc(4-OCOC ₆ H ₅) ₄	616, 671	612, 671	838
38г	CoPc(4-OCOC ₆ H ₅) ₄	663	665	814
39а	CuPc(4-OCOC ₆ H ₄ OC ₆ H ₇) ₄	612, 673	610, 671	833
40а	CuPc(4-OCOC ₆ H ₄ OC ₆ H ₁₁) ₄	613, 673	615, 670	835
40в	ZnPc(4-OCOC ₆ H ₄ OC ₆ H ₁₁) ₄	644, 674	672 (5/07)	823
41а	CuPc(4-OCOC ₆ H ₄ OC ₆ H ₁₃) ₄	613, 672	614, 671	835
41б	NiPc(4-OCOC ₆ H ₄ OC ₆ H ₁₃) ₄	621, 664	622, 665	725, 812
42а	CuPc(4-OCOC ₆ H ₄ OC ₈ H ₁₅) ₄	611, 673	618, 671	836
43а	CuPc(4-OCOC ₆ H ₄ OC ₈ H ₁₇) ₄	611, 672	617, 670	835
43б	NiPc(4-OCOC ₆ H ₄ OC ₈ H ₁₇) ₄	623, 664	622, 665	727, 812
43в	ZnPc(4-OCOC ₆ H ₄ OC ₈ H ₁₇) ₄	643, 672	673 (5 00)	825
44а	CuPc(4-OCOC ₆ H ₄ OC ₉ H ₁₉) ₄	612, 673	615, 617	833
45а	CuPc(4-OCOC ₆ H ₄ OC ₁₀ H ₂₁) ₄	611, 672	610, 671	836
46а	CuPc(4-OCOC ₆ H ₄ OC ₁₁ H ₂₃) ₄	613, 672	612, 672	835
46б	ZnPc(4-OCOC ₆ H ₄ OC ₁₁ H ₂₃) ₄	648, 675	672 (4 81)	827
46г	CoPc(4-OCOC ₆ H ₄ OC ₁₁ H ₂₃) ₄	666	665	820
47а	CuPc(4-OCOC ₆ H ₄ OCOC ₁₁ H ₂₃) ₄	616, 672	611, 672	838
48а	CuPc(4-OCOC ₆ H ₄ OCOC ₆ H ₄ C ₇ H ₁₅) ₄	614, 672	618, 670	832
49а	CuPc(4-OCOC ₆ H ₄ OCOC ₆ H ₄ OC ₈ H ₁₇) ₄	617, 672	615, 670	837
49б	NiPc(4-OCOC ₆ H ₄ OCOC ₆ H ₄ OC ₈ H ₁₇) ₄	625, 664	620, 664	726, 812
50а	CuPc(4-OCOC ₆ H ₂ -(3', 4', 5'-OCOC ₆ H ₄ OC ₁₁ H ₂₃) ₃) ₄	619, 673	-	838
50б	NiPc(4-OCOC ₆ H ₂ -(3', 4', 5'-OCOC ₆ H ₄ OC ₁₁ H ₂₃) ₃) ₄	630, 665	-	722, 808
51а	CuPc(4-NHCOC ₆ H ₅) ₄	-	622, 690	756, 785
51г	CoPc(4-NHCOC ₆ H ₅) ₄	-	619, 680	777
52а	CuPc(4-NHCOC ₆ H ₅ OC ₆ H ₇) ₄	621	623, 690	758, 785
53а	CuPc(4-NHCOC ₆ H ₅ OC ₆ H ₁₁) ₄	633	622, 690	758, 784
53б	ZnPc(4-NHCOC ₆ H ₅ OC ₆ H ₁₁) ₄	640	690 (5 01)	785
54а	CuPc(4-NHCOC ₆ H ₅ OC ₆ H ₁₃) ₄	635	628, 692	760, 784
54б	NiPc(4-NHCOC ₆ H ₅ OC ₆ H ₁₃) ₄	624	620, 686	687, 770
55а	CuPc(4-NHCOC ₆ H ₅ OC ₇ H ₁₅) ₄	625	628, 692	760, 785
56а	CuPc(4-NHCOC ₆ H ₅ OC ₈ H ₁₇) ₄	624	630, 691	761, 784
56б	NiPc(4-NHCOC ₆ H ₅ OC ₈ H ₁₇) ₄	631	620, 687	687, 769

1	2	3	4	5
57в	$ZnPc(4-NHCOC_6H_5OC_8H_{17})_4$	645	691 (5 02)	784
58а	$CuPc(4-NHCOC_6H_5OC_9H_{19})_4$	624	626, 692	760, 784
59а	$CuPc(4-NHCOC_6H_5OC_{10}H_{21})_4$	626	623, 691	761, 785
59а	$CuPc(4-NHCOC_6H_5OC_{11}H_{23})_4$	620	620, 690	765, 784
59в	$ZnPc(4-NHCOC_6H_5OC_{11}H_{23})_4$	646	690 (5 01)	785
59г	$CoPc(4-NHCOC_6H_5OC_{11}H_{23})_4$	617	620, 685	760
60а	$CuPc(4-NHCOC_6H_5OCOC_{11}H_{23})_4$	616	621, 690	762, 780
61а	$CuPc(4-NHCOC_6H_5OCOC_6H_4C_7H_{15})_4$	615	621, 690	762, 783
62а	$CuPc(4-NHCOC_6H_5OCOC_6H_4OC_8H_{17})_4$	625	627, 690	762, 784
62б	$NiPc(4-NHCOC_6H_5OCOC_6H_4OC_8H_{17})_4$	624	625, 687	687, 769
63а	$CuPc(4-NHCOC_6H_5-(3',4',5'-OCOC_6H_4OC_{11}H_{23})_3)_4$	629	622, 691	663, 784
63б	$NiPc(4-NHCOC_6H_5-(3',4',5'-OCOC_6H_4OC_{11}H_{23})_3)_4$	626	620, 687	690, 770

Анализируя ЭСП синтезированных N-ацилированных комплексов в хлороформе, можно отметить, что независимо от природы металла и ацильного фрагмента спектры характеризуются наличием одной широкой полосы поглощения в области 615-630 нм. Такой характер спектра свидетельствует о сильной ассоциации молекул $MPc(4-R)_4$ в малополярном растворителе. При смене растворителя на более полярный (ДМФА) происходит изменение характера спектра, в котором наблюдаются две интенсивные полосы поглощения в длинноволновой области (рис 3).

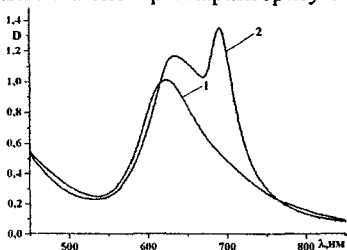


Рис 3 ЭСП $CuPc(4-NHCOC_6H_5OC_8H_{17})_4$
1 - хлороформ, 2 - ДМФА

ЭСП O-ацилированных фталоцианинов характеризуются наличием двух интенсивных полос поглощения, причем их соотношение зависит от концентрации фталоцианина. При разбавлении раствора интенсивность длинноволновой полосы уменьшается в меньшей степени, чем коротковолновой, что обусловлено наличием в растворе ассоциативных форм. Природа растворителя и ацильного остатка практически не влияет на положение полос поглощения. Было установлено, что в растворах органических растворителей (хлороформ, *o*-ксилол) тетра-4-[(4'-алкоксибензоил)окси]фталоцианины меди и цинка образуют димеры за счет π-π взаимодействий. Кроме того, комплексы, в состав которых входит координационно ненасыщенный атом цинка могут формировать димеры «сэндвичевого» типа с 1,4-дiazобисцикло[2,2,2]октанолом в малополярных растворителях.

Следует отметить, что во всех случаях в ДМФА наблюдается bathochromное смещение полос поглощения N- ацилированных комплексов по отношению к ацилоксифталоцианинам (рис 4).

Сравнивая ЭСП O-ацилированных фталоцианинов меди (38-50а) и тетра-

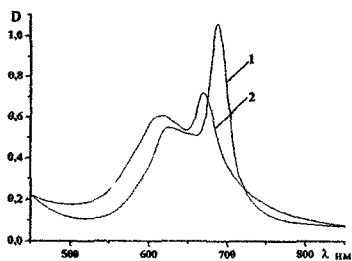


Рис. 4 ЭСП в ДМФА

1-CuPc(4-NH-CO-C₆H₄-O-CO-C₆H₄-OC₈H₁₇)₄,
2-CuPc(4-O-CO-C₆H₄-O-CO-C₆H₄-OC₈H₁₇)₄

4-[(*n*-алкоксикарбонил)фенокси]-фталоцианинов меди (64-71), отмечен небольшой батохромный сдвиг (7-9 нм) длинноволновых полос поглощения у комплексов (64-71) по отношению к *O*-ацилированным фталоцианинам. Вероятно, это связано с удалением в заместителе электроноакцепторной карбонильной группы от атома кислорода и как следствие повышение его электронодонорных свойств.

В зависимости от природы металла-комплексообразователя наблюдается батохромное смещение полос поглощения в последовательности $Co \approx Ni \rightarrow Cu \approx Zn$.

При переходе от органических растворителей к концентрированной серной кислоте у всех синтезированных Pс имеет место значительный батохромный сдвиг полос поглощения, обусловленный процессами протонирования. Следует отметить, что в H₂SO₄ полосы поглощения *N*-ацилированных комплексов гипсохромно смещены по сравнению с соответствующими *O*-производными. Это связано с тем, что протонирование идет в первую очередь по аминогруппам, что, возможно, приводит к снижению основности *mezo*-атомов азота и как следствие этого – уменьшению степени их протонирования.

Переход от замещенных тетра-4-[(бензоил)окси]- и тетра-4-[(бензоил)-амино]фталоцианинов (38, 46, 59) к их сульфокислотам сопровождается батохромным сдвигом полос поглощения в ДМФА на 10-16 нм. В ЭСП комплексов наблюдается гипсохромный сдвиг полос поглощения сульфокислот *O*-ацилированных Pс относительно соответствующих сульфокислот *N*-производных, что ранее отмечалось и для исходных соединений. В воде спектры аммонийных солей сульфокислот (72-74) характеризуются наличием одной широкой полосы поглощения, свидетельствующей о наличии ассоциации комплекса в растворе.

3.3. Перспективы практического использования. С целью определения возможных областей практического использования синтезированных фталоцианинов проведено изучение их жидкокристаллических, каталитических и колористических свойств.

Исследование жидкокристаллических свойств проводили с привлечением поляризационной микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа. На основании полученных данных можно

предположить, что исследуемые соединения образуют дискотические колончатые упорядоченные фазы.

В результате исследования мезоморфных свойств у синтезированных медных комплексов (39-50а, 52-63а, 64-71) обнаружена возможность формирования ими как термотропных, так и лиотропных мезофаз. Причем все они за исключением (47а, 48а) проявляют амфотропные свойства. Также важно отметить, что соединения 47а, 49а и тетра-4-[(*n*-алкоксикарбонил)фенокси]фталоцианины меди (64-71) проявляют способность к стеклованию с сохранением текстуры мезофазы, что создает предпосылки для их использования в оптоэлектронике.

Результаты исследования каталитической активности аммонийных солей сульфокислот ациламино- и ацилокси фталоцианинов кобальта (72-74б) показали, что данные комплексы обладают каталитической активностью в реакциях окисления цистеина. При сравнении эффективности окисления цистеина кислородом в присутствии известного катализатора – тетрасульфокислоты фталоцианина кобальта (TSPcCo) и испытуемых соединений обнаружено, что брутто-скорость процесса в присутствии соединения 74б примерно в три раза выше, чем в присутствии TSPcCo.

Установлено, что аммонийные соли сульфокислот медных и кобальтовых комплексов (72-74) обладают сродством к целлюлозному волокну и могут использоваться в качестве прямых красителей, окрашивая хлопчатобумажные ткани в зеленовато-голубой цвет. Ряд фталоцианинов, обладающих хорошей растворимостью в органических растворителях, могут быть использованы как жирорастворимые красители для крашения восков, углеводов, полимерных материалов и резины.

Выводы:

- 1 Разработаны научные основы технологии получения новых монозамещенных фталодинитрилов, содержащих в своем составе сложноэфирные и амидные группировки. Проведена оптимизация процесса ацилирования 4-гидроксифталодинитрила на примере синтеза 4-{{[4'-(ундецилокси)бензил]окси}фталодинитрила} и предложена принципиальная технологическая схема его получения.
- 2 Взаимодействием полученных прекурсоров с солями металлов (медь, никель, цинк, кобальт) «нитрильным» методом синтезированы новые металлофталоцианины, содержащие в своем составе сложноэфирные и амидные группы.
- 3 Сульфированием некоторых ацилокси- и ациламинофталоцианинов получены соответствующие сульфокислоты и их аммонийные соли.

4 Для вновь синтезированных соединений разработаны методы очистки, а их строение установлено с привлечением комплекса физико-химических методов исследования (элементный анализ, ИК, ЯМР ^1H и электронная спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия).

5 Изучено влияние периферийного заместителя в металлофталоцианинах и природы металла-комплексобразователя на их физико-химические свойства

- Наличие в молекуле Rс алкильных, сложноэфирных и амидных групп обуславливает растворимость MРс в органических растворителях (хлороформ, бензол, ДМФА) Сульфированные комплексы растворяются в водно-щелочных растворах и ДМФА, но теряют растворимость в других органических растворителях Перевод сульфокислот Rс в аммонийные соли приводит к исчезновению растворимости в ДМФА, но появлению способности растворяться в воде

- На основании данных термогравиметрического анализа показано, что деструкция протекает, прежде всего, с участием периферийных заместителей с последующим разрушением фталоцианинового макрокольца Температурные параметры процесса определяются характером заместителя

6 При исследовании ЭСП установлено влияние природы заместителя, растворителя и металла-комплексобразователя на характер спектров и положение полос поглощения Отмечено, что синтезированные комплексы в растворах находятся преимущественно в ассоциированном состоянии По результатам проведенных исследований, можно предположить, что в случае O-ацилированных фталоцианинов димеры образуются в основном за счет π - π взаимодействий

7 Проведено исследование синтезированных комплексов в прикладном аспекте

- С привлечением данных поляризационной микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа показано, что большинство синтезированных комплексов с медью формируют термотропную и лиотропную мезофазы, различной текстуры и цветовой гаммы Кроме того, некоторые соединения проявляют способность к стеклованию с сохранением текстуры мезофазы, что создает предпосылки для их использования в оптоэлектронике Значительно расширен ряд Rс, обладающих амфотропным мезоморфизмом, показано влияние молекулярной структуры фталоцианина на способность формирования мезофаз

- Аммонийные соли сульфокислот ацилированных фталоцианинов кобальта проявляют каталитическую активность в реакциях окисления цистеина Причем аммонийная соль тетра-4-[(3'-сульфо-4'-ундецилоксибензоил)амино]-фталоцианина кобальта (746) превосходит по своей активности известный ка-

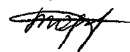
тализатор сероочистки – тетрасульфофталоцианин кобальта примерно в три раза.

• Аммонийные соли сульфокислот ацилированных фталоцианинов обладают сродством к целлюлозным волокнам и могут быть использованы как прямые красители, а О-ацилированные фталоцианины меди – как жирорастворимые красители для крашения полимерных материалов

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

- 1 Тарарыкина, Т.В Синтез и мезоморфные свойства алкоксibenзоилпроизводных тетраамино(гидрокси)фталоцианинов меди / Т.В Тарарыкина, В.Е Майзлиш, Г.П Шапошников, Н.В Жарникова, В.В Быкова, Н.В Усольцева // Жидкие кристаллы и их практическое использование – 2005 – Вып 3-4 (13-14) – С 21-27
- 2 Кудрик, Е.В Синтез и жидкокристаллические свойства 2,9(10),16(17),23(24)-тетра и 1,8(11),15(18),22(25)-тетра(п-карбоксифенилокси)фталоцианинов меди и их сложных эфиров / Е.В Кудрик, А.И Смирнова, В.Е Майзлиш, Т.В Тарарыкина, Г.П Шапошников, Н.В Усольцева / Изв АН Сер химич – 2006 – N 6 – С 991-1000
- 3 Тарарыкина, Т.В Производные тетра-4-(бензоилокси)фталоцианины меди Синтез и свойства / Т.В Тарарыкина, В.Е Майзлиш, Г.П Шапошников, Г.А Анянзева, В.В Быкова, Н.В Усольцева // Жидкие кристаллы и их практическое использование – 2006 – Вып 1-2 (15-16) – С 97-104
- 4 Тарарыкина, Т.В Математическая модель и технология получения 4-[(4'-ундецилоксибензоил)окси]фталодинитрила / Т.В Тарарыкина, С.В Рожков, Б.Я Солон Г.П Шапошников // Изв ВУЗов Хим и хим технол – 2007 – Т 50 – Вып 7 – С 95-97
- 5 Lebedeva, N Sh Dimerisation and coordination properties of zinc(II)tetra-4-alkoxybenzoyloxyphthalocyanine in to DABCO in o-xylene and chloroform / N Sh Lebedeva, R S Kumeev, G A Al'per, E V Parfenyuk, A S Vashurin, T V Tararykina – <http://www.springerlink.com/content>
- 6 Тарарыкина, Т.В Тетра-[4-(п-гептилбензоил)-бензоилокси]- и тетра-[4-(п-гептилбензоил)-бензоиламино]фталоцианины меди / Т.В Тарарыкина // Молодая наука в классическом университете Тез докл Научных конференций фестиваля студентов, аспирантов и молодых ученых г Иваново – 2006 г – С 77
- 7 Тарарыкина, Т.В N- и O- ацилированные тетраамино(гидрокси)фталоцианины меди / Т.В Тарарыкина, В.Е Майзлиш, Г.П Шапошников // Тез докл Международной конференции по органической химии «Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности» г Санкт-Петербург – 2006 г – С 351-352
- 8 Тарарыкина, Т.В Замещенные (4-бензоилокси)фталодинитрилы и фталоцианины меди на их основе / Т.В Тарарыкина, В.Е Майзлиш, Г.П Шапошников [и др] // Тез

- докл VI Международной научной конференции «Лиотропные жидкие кристаллы» г Иваново – 2006 г – С 46
- 9 Тарарыкина, Т В Синтез и свойства новых N- и O-ацилированных фталоцианинов меди и никеля / Т В Тарарыкина, В Е Майзлиц, Г П Шапошников // Тез докл I Региональной конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» г Иваново – 2006 г – С 62
 - 10 Тарарыкина, Т В Синтез и свойства 4-[(3,4,5-трис{ундецилоксибензоилокси}бензоил)окси]фталодинитрила и фталоцианина меди на его основе // Т В Тарарыкина, В Е Майзлиц, Г П Шапошников [и др] // Тез докл XXIX Научной сессии Российского семинара по химии порфиринов и их аналогов «Достижения и перспективы развития координационной химии порфиринов Итоги 50-летних исследований» г Иваново – 2006 г – С 91-92
 - 11 Вашурин, А С Спектральное исследование состояния медь(II)-тетра-4-алкоксибензоилокси фталоцианина в растворе о-ксилола / А С Вашурин, Н Ш Лебедева, Г П Шапошников [и др] // Тез докл XXIX Научной сессии Российского семинара по химии порфиринов и их аналогов «Достижения и перспективы развития координационной химии порфиринов Итоги 50-летних исследований» г Иваново – 2006 г – С 35-37
 - 12 Тарарыкина, Т В Сульфозамещенные тетра-4-бензоилокси- и тетра-4-бензоиламинофталоцианины меди / Т В Тарарыкина, О Г Груздева, В Е Майзлиц [и др] // Тез докл Всероссийской научной конференции «Природные макроциклические соединения и их синтетические аналоги» г Сыктывкар – 2007 г – С 109
 - 13 Тарарыкина, Т В N- и O-ацилированные фталоцианины / Т В Тарарыкина // Молодая наука в классическом университете Тез докл Научных конференций фестиваля студентов, аспирантов и молодых ученых г Иваново – 2007 г – С 109
 - 14 Тарарыкина, Т В К вопросу технологии получения 4-ацетилфталодинитрила / Т В Тарарыкина, С В Рожков // Молодая наука в классическом университете Тез докл Научных конференций фестиваля студентов, аспирантов и молодых ученых г Иваново – 2007 г – С 110



Подписано в печать 21 06 2007 Формат 60x84 1/16 Бумага писчая
Усл печ л 1,00 Уч -изд л 1,03 Тираж 80 экз Заказ 850

ГОУ ВПО Ивановский государственный
химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании
кафедры экономики и финансов ГОУ ВПО «ИГХТУ»
153000, г Иваново, пр Ф Энгельса, 7