

На правах рукописи

ФЕДОТОВА АНАСТАСИЯ ИГОРЕВНА

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ
ФТАЛОЦИАНИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ
ФРАГМЕНТЫ НАСЫЩЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ**

02.00.03 – органическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Иваново 2009

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

Научный руководитель:
доктор химических наук,
старший научный сотрудник

Майзлиш Владимир Ефимович

Официальные оппоненты:
доктор химических наук,
доцент

Котов Александр Дмитриевич
ГОУ ВПО Ярославский
государственный университет
им. П.Г. Демидова (г. Ярославль)

доктор химических наук,
профессор

Анрианов Владимир Геннадьевич
ГОУ ВПО Ивановский
государственный химико-технологический
университет (г. Иваново)

Ведущая организация:

Учреждение Российской академии наук
Институт металлоорганической химии
им. Г.А. Разуваева РАН
(г. Нижний Новгород)

Защита состоится «30» ноября 2009 г. в _____ часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.01 в ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр-т Фр. Энгельса, д. 7.

С авторефератом и диссертацией можно ознакомиться в информационном центре ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр-т Фр. Энгельса, д. 10.

Автореферат разослан « 30 » октября 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.063.01



Кувшинова Е.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Практическое использование соединений главным образом определяется их химической структурой. Исследование зависимости свойств вещества от его молекулярного строения является одной из важнейших задач органической химии. Благоприятными объектами такого изучения являются соединения фталоцианинового ряда (Pc), благодаря уникальным возможностям их химической модификации. В настоящее время получено и охарактеризовано большое количество замещенных Pc, однако сведения, касающиеся соединений этого ряда, содержащих фрагменты насыщенных гетероциклов, практически отсутствуют. Накопление экспериментальных данных по синтезу и свойствам новых представителей этого класса, содержащих на периферии остатки морфолина, пиперидина и азепана, позволит исследовать соединения в аспекте «структура-свойство», а также расширить область их использования.

В связи с этим, постановка исследования, направленного на получение и изучение свойств новых замещенных фталоцианинов, содержащих фрагменты насыщенных гетероциклов, своевременна, актуальна и научно обоснована.

Цель работы: Синтез новых замещенных фталоцианинов, содержащих фрагменты насыщенных гетероциклов, и установление влияния природы функциональных заместителей на физико-химические свойства, а также выявление перспектив практического использования полученных соединений.

Для достижения поставленной цели в работе предполагается решить следующие задачи:

1. Синтез новых дизамещенных фталонитрилов, содержащих фрагменты насыщенных гетероциклов (морфолина, пиперидина и азепана), и получение на их основе окта-4,5-замещенных фталоцианинов и их металлокомплексов.

2. Синтез тетра-4-морфолинил(пиперидинил-, азепанил-)карбонилфталоцианинов меди.

3. Изучение свойств полученных соединений и выявление возможных областей их практического применения.

Объекты исследования. *o*-Дизамещенные фталонитрилы, безметалльные окта-4,5-замещенные фталоцианины, их металлокомплексы, а также тетра-4-гетерилкарбонилфталоцианины меди, содержащие фрагменты морфолина, пиперидина или азепана.

Научная новизна работы. Впервые получен ряд дизамещенных фталонитрилов, содержащих фрагменты насыщенных гетероциклов, на основе которых осуществлен синтез новых смешанозамещенных фталоцианинов.

Разработаны методики получения новых тетра-4-морфолинил(пиперидинил- или азепанил)карбонилфталоцианинов меди.

Изучено влияние природы введенных заместителей (арилов, ациламинов, насыщенных гетероциклов) на некоторые физико-химические свойства соединений (растворимость, устойчивость к термоокислительной деструкции, спектральные, мезоморфные, каталитические и другие характеристики).

Обнаружен эффект внутримолекулярной рН-зависимой самоорганизации периферийной системы заместителей для тетра-4-(морфолин-4-ил)-тетра-5-(3'-метил-4'-хлорофенокси)фталоцианина. Исследованы кислотные свойства в среде ДМСО-

(Et)₄NOH и в гипотетической газовой фазе. Установлено, что эффекты среды превосходят эффекты заместителей.

Практическая ценность работы. Результаты исследований являются определенным вкладом в установление зависимости физико-химических свойств от структуры синтезированных соединений.

Установлено, что тетра-4-(4-метилпиперидин-1-ил-карбонил)- и тетра-4-(4-бензилпиперидин-1-ил-карбонил)фталоцианины меди формируют как термотропные, так и лиотропные мезофазы, то есть являются амфотропными. Тетра-4-(4-бензилпиперидин-1-ил-карбонил)фталоцианин меди проявляет способность к стеклованию с сохранением текстуры мезофазы, что создает предпосылки его использования в оптоэлектронике.

Впервые показано, что ряд пиперидинилзамещенных фталоцианинов меди проявляет электрокаталитическую активность в реакции восстановления молекулярного кислорода.

Гетерогенный катализатор на основе модифицированного полипропилена с нанесенным тетра-4-(пиперидин-1-ил)-тетра-5-(3'-метил-4'-хлорфеноксифталоцианином кобальта в реакции окисления диэтилдитиокарбамата натрия превосходит по каталитической активности аналогичный образец на основе незамещенного фталоцианина кобальта на 70-80 %.

Установлено, что тетра-4-(морфолин-4-ил)-тетра-5-(2'-нафтокси)фталоцианин при облучении светом на воздухе способен генерировать синглетный кислород.

Ряд синтезированных соединений может быть рекомендован в качестве красителей полимерных материалов. Тетра-4-(морфолин-4-ил)-тетра-5-феноксифталоцианин меди защищен патентом РФ.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии на всех этапах работы – в постановке цели и задач работы, планировании и проведении экспериментов, обсуждении полученных результатов.

Работа выполнена в рамках госбюджетных тем ГОУ ВПО ИГХТУ «Разработка методов синтеза новых аналогов природных порфиринов - макрогетероциклических соединений, модифицированных по периферии, их предшественников, а также металлокомплексов (1.4.06)» и «Молекулярное конструирование порфиринов и фталоцианинов нового поколения в качестве перспективных материалов с максимальным функциональным соответствием их использования в различных областях науки и техники (1.7.09)» по заказ-наряду Минобразования и науки РФ, а также при финансовой поддержке Минобразования и науки РФ (гранты РНП 2.2.1.1.7280 и РНП 2.1.1.1180).

Апробация работы. Результаты были представлены и обсуждались на Международной конференции «Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности (Санкт-Петербург, 2006), X Международной конференции по физической и координационной химии порфиринов и их аналогов (ICPC-10) (Иваново, 2009), VII Международной научной конференции «Лиотропные жидкие кристаллы и наноматериалы» совместно с симпозиумом «Успехи в изучении термотропных жидких кристаллов» (V Чистяковские чтения) (Иваново, 2009), XXIX научной сессии Российского семинара по химии порфиринов и их аналогов «Достижения и пер-

спективы развития координационной химии порфиринов. Итоги 50-летних исследований» (Иваново, 2006), Всероссийской научной конференции «Природные макроциклические соединения и их синтетические аналоги» (Сыктывкар, 2007), VII школе-конференции молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений (Одесса, 2007), научных конференциях фестивалей студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодая наука в классическом университете» (Иваново, 2007-2009), 61-й научно-технической конференции студентов, магистрантов и аспирантов, посвященной 1000-летию Ярославля (Ярославль, 2008).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК, 10 тезисов докладов, получен 1 патент РФ.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 141 страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, экспериментально-методической части, обсуждения результатов и выводов. Работа содержит 16 схем, 48 рисунков, 12 таблиц, список литературы, включающий 120 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

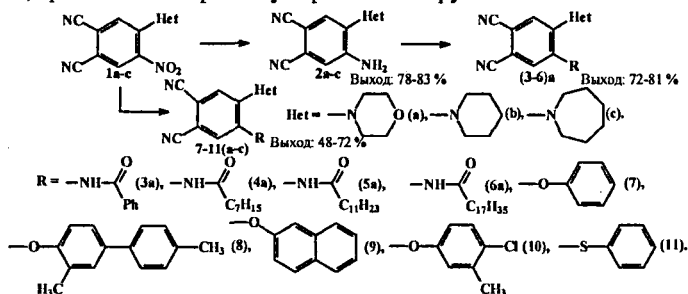
Во Введении обоснованы актуальность диссертационной работы, выбор объектов исследования, сформулированы цель и задачи работы.

1. В Литературном обзоре содержатся сведения о строении, методах синтеза, спектральных свойствах, областях практического использования фталоцианинов. Из анализа литературных данных сделан вывод о своевременности и актуальности темы исследования, определены цель и задачи работы.

2. В Экспериментально-методической части приведены методики синтеза, исследования растворимости, устойчивости к термоокислительной деструкции, фотоактивности, жидкокристаллических, электрокаталитических и других свойств синтезированных соединений, а также характеристики приборов, используемых для изучения состава, строения и физико-химических свойств (элементный анализ, ИК, ЯМР ¹H и электронная спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия, термогравиметрия, поляризационная микроскопия и др.).

3. Обсуждение результатов

3.1. Синтез замещенных фталонитрилов. Для успешного достижения поставленной цели необходимо было получить *o*-дизамещенные фталонитрилы (PhN), сочетающие в бензольных кольцах фрагменты насыщенных гетероциклов и аминок-, ациламино-, арилокси- или фенилсульфанильные группы.



Исходными для синтеза целевых соединений были 4-морфолинил(пиперидинил, азепанил)-5-нитрофталонитрилы (**1а-с**). Восстановлением нитрогруппы в нитрилах (**1а-с**) получены соответствующие ациламинозамещенные (**2а-с**), N-ацилированием 4-(морфолин-4-ил)-5-аминофталонитрила (**2а**) хлорангидридом бензойной, октановой, лауриновой или стеариновой кислот в среде пиридина синтезированы различные ациламинозамещенные PhN (**3а-6а**).

Реакцией нуклеофильного замещения нитрогруппы в PhN (**1а-с**) получены соответствующие арилокси- (**7-10**) и фенилсульфанилзамещенные (**11**) PhN. Соединения (**3а-9а**) получены впервые.

Идентификацию синтезированных фталонитрилов проводили с привлечением данных элементного анализа, ЯМР ^1H и ИК спектроскопии, а также хромато-масс-спектрометрии.

Методом хромато-масс-спектрометрии установлено, что полученные продукты представляют собой индивидуальные соединения - на хроматограммах наблюдаются единичные пики (рис. 1).

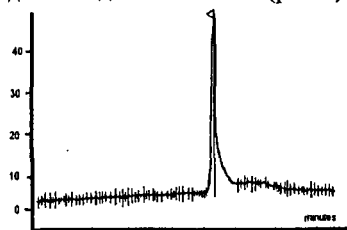


Рис. 1. Хроматограмма 4-(морфолин-4-ил)-5-аминофталонитрила (**2а**)

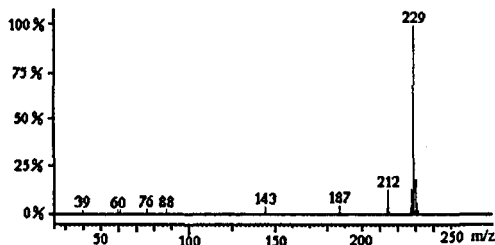


Рис. 2. Масс-спектр 4-(морфолин-4-ил)-5-аминофталонитрила (**2а**)

В масс-спектре 4-(морфолин-4-ил)-5-аминофталонитрила (**2а**) отмечен сигнал молекулярного иона с m/z 229 (M^+ , 100 %), а также сигналы, соответствующие осколкам молекулы при фрагментации (рис. 2).

В ИК спектрах замещенных фталонитрилов проявляются полосы, характерные для колебаний связей в функциональных группах: нитрильной ($2220-2225\text{ см}^{-1}$) (**2-11**), amino- ($3444-3447$ и $1582-1631\text{ см}^{-1}$) (**2а-с**), ациламино- ($3340-3348$, $1710-1715$, $1690-1698$ и $1600-1605\text{ см}^{-1}$) (**3а-6а**), метильных или метиленовых ($2832-2871\text{ см}^{-1}$) (**2-11**) групп. В спектрах феноксизамещенных PhN (**7-10**) наблюдается поглощение при 1208 см^{-1} , соответствующее колебаниям связи Ar-O-Ar, и для фенилсульфанилпроизводных PhN (**11**) – поглощение при 1128 см^{-1} , характерное для колебаний связи Ar-S-Ar.

В ЯМР ^1H спектрах синтезированных фталонитрилов (**3-11**) отмечены сигналы нескольких групп протонов: в сильном поле (менее 3.68 м.д.) - алкильных групп и гетероциклических фрагментов, в слабом поле (6.85-8.21 м.д.) - ароматических колец, а в наиболее слабом поле (9.63-9.69 м.д.) регистрируются сигналы протонов NH-связи карбамидных групп (рис. 3). Для ароматических протонов фталонитрильного кольца наблюдаются две группы сигналов в слабом поле (7.05-8.21 м.д.). Протоны фрагмента морфолина образуют две группы – ближайшие к атому азота (3.30-3.33 м.д.) и расположенные рядом с кислородом (3.64-3.68 м.д.). Сигналы десяти и

двенадцати протонов циклов пиперидина и азепана образуют два мультиплета в области сильного поля (1.60-2.33 и 3.23-3.55 м.д.).

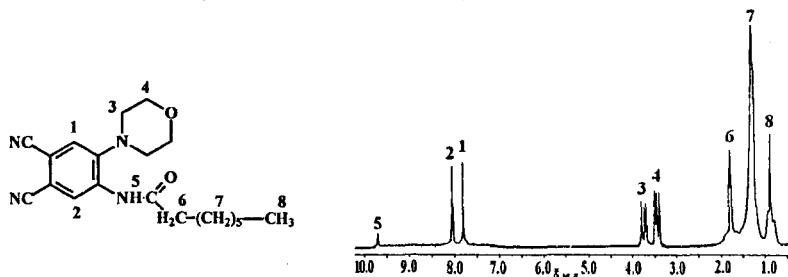


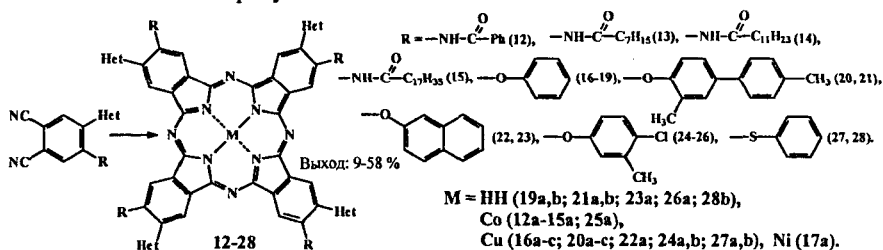
Рис. 3. ЯМР ^1H 4-(морфолин-4-ил)-5-октилациламинофталонитрила (4a)

Аминофталонитрилы (2a-c) разлагаются при нагревании выше 195 °С. Наименьшей устойчивостью обладает азепанилзамещенный (2с), а наиболее термоустойчив морфолинилфталонитрил (2a).

Установлено, что природа заместителей во фталонитрилах (3-11) влияет на значения температур плавления соединений. Среди полученных PhN наименьшей температурой плавления обладают ациламинормолинилзамещенные фталонитрилы (3a-6a), с увеличением длины алкильной цепочки наблюдается снижение ее значения.

В случае арилоксизамещенных фталонитрилов (7-10) температура плавления находится в пределах 97 – 223 °С, причем для морфолинилзамещенных ее значение на 25-45 °С больше, чем для пиперидинилзамещенных и на 60-65 °С - по отношению к соответствующим азепанилзамещенным фталонитрилам. Замена «мостикового» гетероатома кислорода в 4-(пиперидин-1-ил)-5-феноксифталонитриле (7b) на атом серы (4-(пиперидин-1-ил)-5-фенилсульфанилфталонитрил (11b)) приводит к увеличению температуры плавления.

3.2. Синтез смешанозамещенных фталоцианинов. Металлокомплексы получены взаимодействием синтезированных фталонитрилов с ацетатами меди, кобальта или никеля в присутствии мочевины.



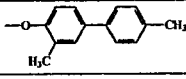
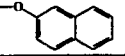
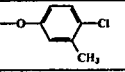
Отмечено, что в отсутствии мочевины реакция тетрамеризации протекает не со всеми прекурсорами, либо металлокомплексы получаются с достаточно низкими выходами.

В случае ациламинозамещенных PhN (3a-6a) удалось получить лишь комплексы с кобальтом (12a-15a).

Безметалльные октазамещенные фталоцианины получены через комплексы магния с последующей их деме­таллизацией переосаждением из ледяной уксусной кислоты. Экспериментально установлено, что некоторые безметалльные фталоцианины получают­ся и при нагревании исходных PhN, но с очень низкими выходами, присутствие мочевины несколько увеличивает выход продуктов (табл. 1).

Таблица 1

Синтез безметалльных фталоцианинов $H_2Pc(4-Het)_4(5-R)_4$

R	Het	Выход, %		
		Нагрев PhN при 175-210 °С, 6-8 ч	Нагрев PhN с мочевиной при 180-190 °С, 6 ч	Через комплекс магния
-OPh	a	-	22	58
	b	-	-	47
	a	9	19	55
	b	-	-	58
	a	9	24	41
	b	-	-	48
	a	10	15	57
	b	12	32	48

Идентификацию полученных соединений осуществляли с использованием данных элементного анализа, ИК, ЯМР 1H и электронной спектроскопии.

В ИК спектрах отмечены полосы поглощения, подтверждающие фталоцианиновую природу и наличие введенных заместителей. Для безметалльных фталоцианинов наблюдаются полосы поглощения в области 3285-3324 и 1007-1010 cm^{-1} , ранее отмеченные для других лигандов фталоцианинового ряда и отсутствующие у металлокомплексов. Установлено, что природа насыщенного гетероцикла не оказывает влияние на характер и положение полос.

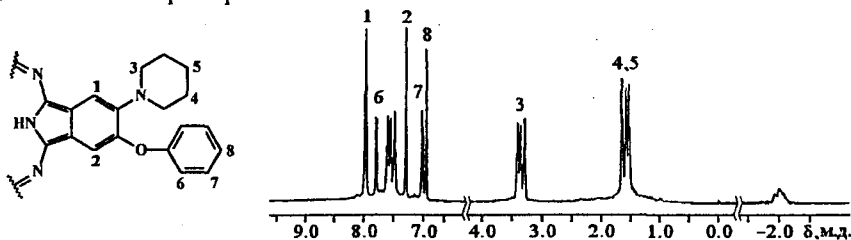


Рис. 4. ЯМР 1H спектр тетра-4-(пиперидин-1-ил)-тетра-5-феноксифталоцианина (19b)

По своему характеру и положению сигналов ЯМР 1H спектры фталоцианинов подобны спектрам соответствующих PhN. Кроме того, для безметалльных фталоцианинов характерен сигнал протонов внутрициклических NH-групп в сильном поле (-2.01 м.д.), отсутствующий в спектрах металлокомплексов (рис. 4).

При анализе электронных спектров поглощения (ЭСП) отмечено влияние различных факторов на характер спектров и положение полос (табл. 2, рис. 5-9).

По характеру спектральных кривых (табл. 2, рис. 5) можно сделать вывод,

что тетра-4-(морфолин-4-ил)-тетра-5-ациламинофталоцианины кобальта (12а-15а)

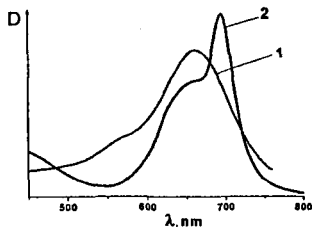


Рис. 5. ЭСП тетра-4-(морфолин-4-ил)-тетра-5-октиламинофталоцианина кобальта (13а), $C = 10^{-5} M$: 1 – в хлороформе; 2 – в ДМФА

находятся в ассоциированной форме как в ДМФА, так и в хлороформе (наличие диффузной полосы поглощения и несоблюдение закона Ламберта-Бугера-Бера), причем степень ассоциации в ДМФА ниже, чем в хлороформе. Характер и положение полос не зависит от длины алкильной цепочки. В ЭСП металлокомплексов арилоксизамещенных фталоцианинов в различных органических растворителях наблюдается интенсивное поглощение в области 689 – 723 нм (табл. 2, рис. 6, 7).

Таблица 2

Положение длинноволновых полос поглощения $MPC(4-Het)_4(5-R)_4$

R	Het	M	λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$), (*-соотношение интенсивностей)		
			Хлороформ	ДМФА	H_2SO_4
-NH-(CO)-Ph	a	Co	660	691; 668	792
-NH-(CO)- C_7H_{15}	a	Co	661	693; 669	796
-NH-(CO)- $C_{11}H_{23}$	a	Co	663	694; 669	796
-NH-(CO)- $C_{17}H_{35}$	a	Co	660	692; 668	802
	a	Cu	697 (5.17)	689; 638	793; 768 (1:0.79)*
	a	Ni	690 (4.97)	691	
	b	Cu	702 (4.92)	698	770
	b	Co	689 (4.89)	680	777
	c	Cu	723 (4.96)	718	796
	a	HH	717 (5.17); 685 (5.14)	693	
	b	HH	717 (5.02); 685 (4.99)	693	
	a	Cu	699 (4.89)	694	796; 670 (1:0.84)*
	b	Cu	706 (4.92)	701	797
	c	Cu	716 (4.97)	713; 671	799; 777 (1:0.92)*
	a	HH	718 (5.02); 687 (4.98)	691	
	b	HH	720 (4.99); 687 (4.96)	691	
	a	Cu	698 (5.10)	693	789
	a	HH	720 (4.98); 688 (4.95)	692	
	a	Cu	697 (4.93)	687	796; 670 (1:0.97)*
	b	Cu	703 (4.92)	695	787; 765 (1:0.87)*
	a	Co	693 (4.89)	691; 635	781
	a	HH	719 (4.98); 687 (4.93)	694	
	a	Cu	708 (4.99)	702; 633	822
	b	Cu	712 (5.00)	704	803
	b	HH	727 (5.16); 696 (5.13)	703	

В хлороформе эти комплексы находятся в мономерной форме, тогда как в ДМФА наблюдаются процессы ассоциации. В ДМФА отмечен некоторый гипсохромный сдвиг длинноволновых полос поглощения по сравнению с хлороформом (табл. 2, рис. 6).

Установлено, что природа гетероциклического заместителя влияет на положение полос поглощения. Так, в хлороформе Q-полосы азепанилзамещенных фталоцианинов меди батохромно смещены на 10-21 нм относительно полосы соответствующих пиперидинилзамещенных и на 17-26 нм относительно морфолинилзамещенных фталоцианинов меди (табл. 2, рис. 7).

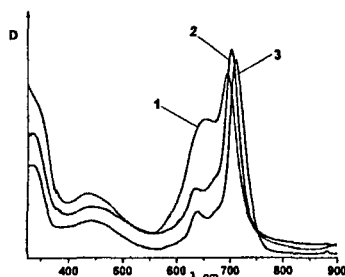


Рис. 6. ЭСП тетра-4-(пиперидин-1-ил)-тетра-5-R-замещенного фталоцианина меди, $C = 10^{-5}$ M:
1 – R = -OPh (16b), в ДМФА;
2 – R = -OPh (16b), в хлороформе;
3 – R = -SPh (27b), в хлороформе

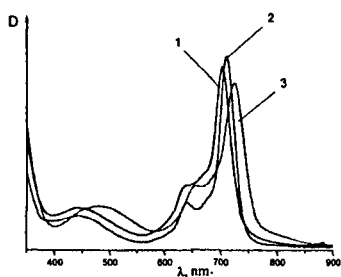


Рис. 7. ЭСП $\text{CuPc}(4\text{-Het})_2(5\text{-OPh})_4$ в хлороформе, $C = 10^{-5}$ M, где Het:
1 – морфолин-4-ил (16a);
2 – пиперидин-1-ил (16b);
3 – азепан-1-ил (16c)

При переходе от тетра-4-(гетерил)-тетра-5-феноксифталоцианина меди (16a,b) к тетра-4-(гетерил)-тетра-5-фенилсульфанилфталоцианину меди (27a,b) в ЭСП наблюдается батохромное смещение длинноволновой полосы на 10-11 нм (табл. 2, рис. 6).

В концентрированной серной кислоте, как и следовало ожидать, в ЭСП наблюдается сильный батохромный сдвиг Q-полосы. Она имеет диффузный характер или расщеплена на две компоненты. По сравнению с тетра-4-феноксифталоцианином меди, в ЭСП тетра-4-(гетерил)-тетра-5-феноксифталоцианина меди наблюдается значительный гипсохромный сдвиг Q-полосы, превышающий 70 нм. На наш взгляд, это связано с уменьшением глубины протонирования мезо-атомов азота вследствие возможного протонирования самих гетероциклов. Кроме того, можно предположить и влияние стерических факторов.

В концентрированной серной кислоте замена «мостикового» гетероатома кислорода тетра-4-(гетерил)-тетра-5-феноксифталоцианина меди атомом серы (тетра-4-(гетерил)-тетра-5-фенилсульфанилфталоцианин меди), так же, как и в органических растворителях, приводит к батохромному сдвигу (табл. 2).

При анализе ЭСП безметалльных фталоцианинов также можно отметить влияние природы растворителя на характер спектра (рис. 8, 9).

В ДМФА соединения находятся преимущественно в ассоциированной форме. Характер спектра зависит от концентрации фталоцианина. При значительном разбавлении ($< 10^{-7}$ M) спектр трансформируется в однополосый, практически не отличающийся от спектра металлокомплексов, что ранее наблюдалось другими авторами для различных безметалльных фталоцианинов (рис. 8). В других исследуемых органических растворителях характер спектра типичен для лигандов, то есть в

длинноволновой области отмечены две интенсивные полосы поглощения (Q_1 и Q_2), причем соотношение их интенсивностей зависит от природы растворителя (рис. 9).

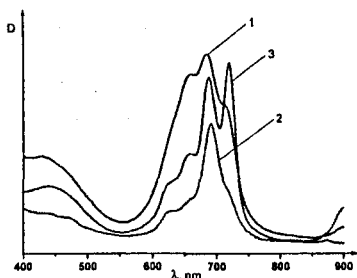


Рис. 8. ЭСП тетра-4-(морфолин-4-ил)-тетра-5-(2'-нафтокси)фталочанина (23а):
1 - $C = 10^{-3}$ М в ДМФА; 2 - $C = 10^{-7}$ М в ДМФА;
3 - $C = 10^{-5}$ М в хлороформе

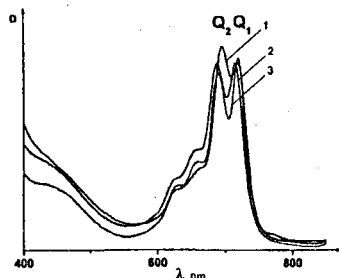


Рис. 9. ЭСП тетра-4-(морфолин-4-ил)-тетра-5-(2'-нафтокси)фталочанина (23а),
 $C = 10^{-5}$ М: 1 - в пиридине,
2 - в диоксане, 3 - в хлороформе

Следует отметить, что природа как гетероциклических, так и арильных фрагментов практически не оказывает влияние на ЭСП соединений, в то время как замена «мостикового» атома кислорода на серу, как и в вышеотмеченных случаях, bathochromно смещает полосы поглощения (табл. 2).

3.4. Тетра-4-гетерилкарбонилфталочанины меди

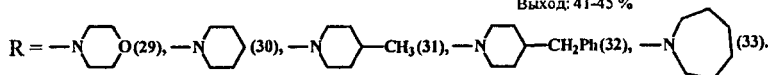
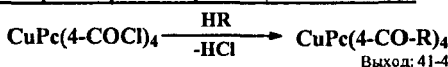


Таблица 3

Положение полос в ЭСП (29-33)

Со-единение	λ макс, нм (lg ε) (* -соотношение интенсивностей)		
	Хлороформ	ДМФА	H ₂ SO ₄ конц.
29	677 (5.04)	675	762; 736 (1:0.98)*
30	677 (4.98)	675	761; 736 (1:0.98)*
31	677 (4.95)	677	762; 737 (1:0.97)*
32	677 (4.95)	675	766; 742 (1:0.94)*
33	677 (4.88)	677	762; 738 (1:0.96)*

При взаимодействии тетрахло-рангидрида тетра-4-карбоксифталочанина меди с соответствующими аминами синтезированы тетра-4-(гетерилкарбонил)фталочанины меди (29-33), обладающие растворимостью в органических растворителях.

В ДМФА наблюдается гипсохромный сдвиг Q-полосы по сравнению с тетра-4-карбоксифталочанином меди $[\text{CuPc}(4\text{-COOH})_4]$. В органических растворителях соединения находятся в форме мономера, причем положение Q-полосы не зависит от природы как введенного амина, так и растворителя.

В концентрированной серной кислоте Q-полоса расщеплена на две компоненты примерно равной интенсивности (табл. 3), что ранее наблюдалось и для $\text{CuPc}(4\text{-COOH})_4$. Как и в ДМФА, в этом случае наблюдается гипсохромное смещение полос поглощения по сравнению с $\text{CuPc}(4\text{-COOH})_4$.

3.5. Перспективы практического использования. Для определения возможных областей практического использования синтезированных соединений проведено изучение некоторых их свойств.

Устойчивость к термоокислительной деструкции. Учитывая возможность практического применения синтезированных замещенных фталоцианинов, в том числе и при высоких температурах в присутствии кислорода воздуха, была изучена их устойчивость к термоокислительной деструкции. Термогравиметрические исследования, проведенные в Институте химии растворов РАН (г. Иваново), показали, что термоокисление комплексов начинается при температуре выше 302 °С. Наиболее устойчивыми к термоокислительной деструкции являются морфолинилсодержащие фталоцианины меди, а наименьшей - азепанилзамещенные. Природа «мостикового» гетероатома также оказывает влияние на термоустойчивость. Тетра-4-(гетерил)-тетра-5-фенилсульфанилфталоцианины меди (27a,b) обладают меньшей устойчивостью к термоокислительной деструкции, чем тетра-4-(гетерил)-тетра-5-феноксифталоцианины меди (16a,b).

Растворимость. Практическое применение Рс часто определяется растворимостью веществ в различных растворителях.

Таблица 4.
Растворимость $CuPc(4-Het)_4(5-R)_4$ в хлороформе

Het	R	S ±0.04, ммоль/л
a	-OPh	0.39
b		1.56
c		0.31
a	-SPh	0.36

совместно с к.х.н. Березиной Г.Р. (ИГХТУ) методом изотермического насыщения определена растворимость фталоцианинов меди с фрагментами морфолина, пиперидина и азепана в хлороформе при 298 К (табл. 4). Установлено, что наибольшей растворимостью обладает тетра-4-(пиперидин-1-ил)-тетра-5-феноксифталоцианин меди (16b), а наименьшей – азепанилзамещенный (16c). Замена «мостикового» гетероатома кислорода (16a) на серу приводит к некоторому снижению растворимости (27a).

Кислотно-основные свойства. В ряде случаев для определения возможных областей практического использования Рс необходимы знания их кислотно-основных свойств. Изучение кислотно-основных свойств тетра-4-(морфолин-4-ил)-тетра-5-(3'-метил-4'-хлорфенокси)фталоцианина (26b) по данным квантово-химических расчетов и спектропотенциометрии в ДМСО проведено совместно с к.х.н. Шейниным В.Б. (Институт химии растворов РАН). Методами компьютерной химии (B3LYP/3-21G**, PM3) исследована термодинамика протонирования и депротонирования лиганда в отсутствие среды (гипотетическая идеальная газовая фаза). Установлено, что в этих условиях вначале происходит последовательное протонирование двух противоположащих мезо-атомов азота, а затем внециклических атомов азота, что вызывает рН-зависимую самоорганизацию периферийной системы заместителей в результате образования водородных связей N-H...O. Спектропотенциометрическим методом исследовано равновесие депротонирования в системе лиганд – (Et)₄NOH–ДМСО. в интервале рН от 9.0 до 14.5 при 298 К. Обнаружены две обратимые ступени депротонирования тетра-4-(морфолин-4-ил)-тетра-5-(3'-метил-4'-хлорфенокси)фталоцианина с близкими значениями констант ($pK_{a1}=11.87\pm 0.03$ и $pK_{a2}=12.21\pm 0.03$), что характерно для порфиразина и его производных. Вклады от

эффектов заместителей и эффектов среды в терминах pK_{a1} составили -5.30 и 6.62, соответственно.

Исследование **жидкокристаллических свойств**, проведенные в НИИ Наноматериалов при ИвГУ, показали, что из всех октазамещенных фталоцианинов лишь тетра-4-(морфолин-4-ил)-тетра-5-{{3,4'-диметил-(1,1'-бифенил)-4-ил}окси}фталоцианин (**21a**) формирует термотропную мезофазу.

В ряду гетерилкарбонилзамещенных CuPc (**29-33**) термотропная мезофаза наблюдается у соединений с фрагментами 4-метил- (**31**) и 4-бензилпиперидина (**32**). При охлаждении у тетра-4-(4-метилпиперидин-1-ил-карбонил)фталоцианина меди (**31**) мезофаза сохраняется до комнатной температуры, а тетра-4-(4-бензилпиперидин-1-ил-карбонил)фталоцианин меди (**32**) стеклется с сохранением текстуры мезофазы. Кроме того, эти комплексы формируют лиомезофазу в контактом препарате с толуолом и хлороформом соответственно, т. е. являются амфотропными.

Изучение **электрохимических и электрокаталитических свойств** некоторых пиперидинилсодержащих комплексов, выполненные на кафедре аналитической химии ИГХТУ, показали, что все соединения проявляют значительно более высокую каталитическую активность в реакции электровосстановления молекулярного кислорода по сравнению с системой без катализатора (УТЭ) (табл. 5).

Таблица 5

Электрохимические и электрокаталитические свойства металлокомплексов тетра-4-(пиперидин-1-ил)-тетра-5-R-замещенных фталоцианинов

M	R	$E_{Red/Ox}, В \pm 0.005$ для процессов				$E_{O_2}^{1/2}, В \pm 0.005$
		$Co^{3+} \rightarrow Co^{2+}$	$Cu^{2+} \rightarrow Cu^{+}$	$L \rightarrow L^{-}$	$L^{-} \rightarrow L^{2-}$	
Cu		-	-0,36	-0,49	-0,82	-0,16
Cu		-	-0,40	-0,48	-0,82	-0,18
Cu		-	-0,40	-0,48	-0,84	-0,19
Co		0,21	-	-0,51	-0,85	-0,18
УТЭ		-	-	-	-	-0,30

Комплекс с медью лишь незначительно уступает по активности соответствующему комплексу с кобальтом. Замена «мостикового» гетероатома кислорода у тетра-4-(пиперидин-1-ил)-тетра-5-феноксифталоцианина меди (**16b**) на серу (тетра-4-(пиперидин-1-ил)-тетра-5-фенилсульфанилфталоцианин меди (**27b**)) приводит к увеличению активности более чем на 10 %.

Исследование (совместно с к.х.н. Пимковым И.В., ИГХТУ) **каталитической активности** в реакции окисления диэтилдитиокарбамата натрия показало, что гетерогенный катализатор на основе модифицированного полипропилена с нанесенным тетра-4-(пиперидин-1-ил)-тетра-5-(3'-метил-4'-хлорфенокси)фталоцианином кобальта (**24b**) превосходит по каталитической активности аналогичный образец на основе незамещенного фталоцианина кобальта на 70-80 %.

Фотоактивность. Фотохимические эксперименты, выполненные совместно с к.х.н. Венедиктовым Е.А. (Институт химии растворов РАН), показали, что тетра-4-(морфолин-4-ил)-тетра-5-(2'-нафтокси)фталоцианин (**23a**) при облучении на возду-

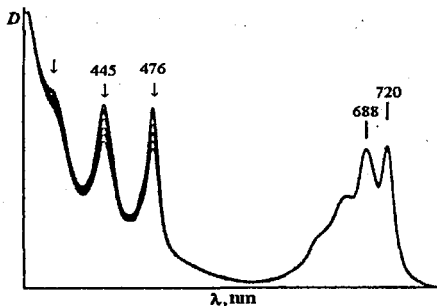


Рис. 10. ЭСП при фотоокислении тетрацена тетра-4-(морфолин-4-ил)-тетра-5-(2'-нафтокси)фталоцианином (23а) в бензоле, $\lambda > 620$ нм

хе красным светом сенсibiliзирует фотоокисление органических соединений, благодаря генерации синглетного молекулярного кислорода ($^1\text{O}_2$, $^1\Delta_g$).

Было установлено, что соединение 23а в этих условиях показывает сравнительно высокую фотохимическую устойчивость в сравнении со многими типичными акцепторами $^1\text{O}_2$. Константа скорости окисления тетра-4-(морфолин-4-ил)-тетра-5-(2'-нафтокси)фталоцианина молекулами $^1\text{O}_2$ составляет 7×10^4 моль $^{-1}$ лс $^{-1}$.

Исследование **красящих свойств** показало, что окта-4,5-замещенные фталоцианины меди с фрагментами морфолина, а также тетра-4-гетерилкарбонилфталоцианины меди способны окрашивать полимерные материалы и могут быть использованы в качестве красителей, растворимых в органических средах.

Основные результаты и выводы

1. Впервые осуществлен синтез ряда новых дизамещенных фталонитрилов, содержащих в молекуле фрагменты насыщенных гетероциклов (морфолина, пиперидина и азепана) и арилокси-, фенилсульфанил-, amino- или ациламиногруппы.

2. Разработаны методы синтеза смешанозамещенных фталоцианинов и их металлокомплексов на основе соответствующих прекурсоров.

3. Впервые синтезированы тетра-4-гетерилкарбонилфталоцианины меди, содержащие фрагменты морфолина, пиперидина и его замещенных или азепана.

4. Показано влияние природы насыщенного гетероцикла в замещенных фталоцианинах меди на устойчивость комплексов к термоокислительной деструкции. Показано, что фталоцианины меди с фрагментами морфолина обладают наибольшей устойчивостью к термоокислительной деструкции.

5. Полученные комплексы обладают растворимостью в различных органических растворителях, что способствует расширению возможных областей их практического применения. Изучено влияние природы насыщенного гетероцикла на растворимость окта-4,5-замещенных фталоцианинов меди в хлороформе. Показано, что пиперидинилзамещенные фталоцианины обладают наибольшей растворимостью.

6. Обнаружен эффект внутримолекулярной рН-зависимой самоорганизации периферийной системы заместителей для тетра-4-(морфолин-4-ил)-тетра-5-(3'-метил-4'-хлорфенокси)фталоцианина. Исследованы кислотные свойства в среде ДМСО-(Et) $_4$ NOH и в гипотетической газовой фазе. Установлено, что эффекты среды превосходят эффекты заместителей.

7. При изучении электронных спектров поглощения синтезированных соединений установлено влияние природы растворителя и функциональных заместителей на характер спектров и положение полос поглощения.

• Природа насыщенного гетероцикла влияет на характер электронных спектров поглощения смешанозамещенных Рс. При переходе от морфолинил- к пиперидинил- и

азепанилзамещенным, а также от фенокси- к фенилсульфанилпроизводным фталоцианинам наблюдается bathochromный сдвиг полос поглощения.

- Отмечено, что тетра-4-(морфолин-4-ил)-тетра-5-ациламинофталоцианины кобальта находятся в ассоциированной форме как в ДМФА, так и в хлороформе, причем степень ассоциации в ДМФА ниже, чем в хлороформе. Характер и положение полос не зависит от длины алкильной цепочки.

- В хлороформе тетра-4-гетерил-тетра-5-арилоксиметаллофталоцианины находятся в мономерной форме, тогда как в ДМФА наблюдаются процессы ассоциации.

- Безметалльные фталоцианины в ДМФА находятся в форме ассоциатов, характер спектра зависит от концентрации лиганда. В хлороформе и некоторых других органических растворителях синтезированные окта-4,5-замещенные безметалльные фталоцианины находятся в виде мономеров и имеют типичный для такого рода соединений дипольный спектр, причем соотношение интенсивностей полос Q_2/Q_1 зависит от природы растворителя.

- В хлороформе и ряде других органических растворителей тетра-4-гетерилкарбонилфталоцианины меди находятся в форме мономера, причем положение Q -полосы не зависит от природы введенного амина.

8. Тетра-4-(морфолин-4-ил)-тетра-5-{{3,4'-диметил(1,1'-бифенил)-4-ил}окси}фталоцианин формирует термотропную мезофазу. В ряду гетерилкарбонилзамещенных амфотропный мезоморфизм проявляют соединения с фрагментами 4-метил- и 4-бензилпиперидина. При охлаждении у тетра-4-(4-метилпиперидин-1-ил-карбонил)фталоцианина меди мезофаза сохраняется до комнатной температуры, а тетра-4-(4-бензилпиперидин-1-ил-карбонил)фталоцианин меди стеклуется с сохранением текстуры мезофазы, что создает предпосылки для его использования в оптоэлектронике.

9. Впервые показано, что ряд пиперидинилзамещенных фталоцианинов меди проявляет электрокаталитическую активность в реакции восстановления молекулярного кислорода. Гетерогенный катализатор на основе модифицированного полипропилена с нанесенным тетра-4-(пиперидин-1-ил)-тетра-5-(3'-метил-4'-хлорфенокси)фталоцианином кобальта в реакции окисления диэтилдитиокарбамата натрия превосходит по каталитической активности аналогичный образец на основе незамещенного фталоцианина кобальта на 70-80 %.

10. Обнаружено, что тетра-4-(морфолин-4-ил)-тетра-5-(2'-нафтокси)фталоцианин при облучении светом на воздухе способен генерировать синглетный кислород.

11. Установлено, что смешанозамещенные фталоцианины меди с фрагментами морфолина, а также тетра-4-(гетерилкарбонил)фталоцианины меди могут быть рекомендованы в качестве красителей для полимерных материалов. Тетра-4-(морфолин-4-ил)-тетра-5-феноксифталоцианин меди защищен патентом РФ.

Автор выражает глубокую благодарность и признательность доктору химических наук, профессору Г.П. Шапошникову за помощь и научную консультацию при выполнении работы.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Патент 2354657 Российская Федерация, МПК C07F/08 C09B 47/04 C07D 487/22. Тетра-4-(морфолин-4-ил)-тетра-5-феноксифталоцианин меди [Текст] / Федотова А.И., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П.; заявитель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-

технологический университет), патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» - 2007149420/04; заявл. 27.12.2007; опубл. 10.05.2009, Бюл. № 13.

2. Федотова, А.И. Нуклеофильное замещение в 4- бром-5-нитрофталодинит-риле. IX. Синтез 4-(морфолин-4-ил)-5-арилоксифталодинитрилов и фталоцианинов меди на их основе / А.И. Федотова, В.Е. Майзлиш, Г.П. Шапошников, С.Н. Филимонов, И.Г. Абрамов // ЖОХ. - 2009. - Т. 79. - Вып. № 5. - С. 846-851.

3. Федотова, А.И. Замещенные фталоцианины меди с фрагментами пиперидина и азепана / А.И. Федотова, О.А. Завьялова, В.Е. Майзлиш, Г.П. Шапошников, С.Н. Филимонов, И.Г. Абрамов // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. - 2009. - Т. 52. - Вып. 7. - С. 9-13.

4. Федотова, А.И. Синтез и мезоморфные свойства тетра-(4-гетерилкарбонил)-фталоцианинов меди / А.И. Федотова, В.Е. Майзлиш, Г.П. Шапошников, Г.А. Ананьева, В.В. Быкова, Н.В. Усольцева // Жидкие кристаллы и их практическое использование. - 2009. - Вып. 2 (28). - С. 31 - 37.

5. Федотова, А.И. Синтез и свойства морфолилзамещенных фталоцианинов меди / А.И. Федотова, С.А. Знойко, В.Е. Майзлиш [и др.] // Тез. докл. Международной конференции «Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности. СПб. - 2006. - С. 81.

6. Федотова, А.И. Тетра-4-морфолил-5-арилоксифталоцианины меди / А.И. Федотова, В.Е. Майзлиш, Г.П. Шапошников [и др.] // Тез. докл. VII школы-конференции молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений. Одесса. - 2007. - С. 121.

7. Федотова, А.И. Металлокомплексы морфолилзамещенных фталоцианинов / А.И. Федотова, В.Е. Майзлиш, Г.П. Шапошников, И.Г. Абрамов, В.Б. Лысков // Тез. докл. Всероссийская научная конференция «Природные макроциклические соединения и их синтетические аналоги». Сыктывкар. - 2007. - С. 131.

8. Федотова, А.И. Производные тетра-4-карбоксифталоцианина меди, содержащие насыщенные моноазациклы / А.И. Федотова, В.Е. Майзлиш, Г.П. Шапошников [и др.] // Тез. докл. VII Международной научной конференции «Лиотропные жидкие кристаллы и наноматериалы» совместно с симпозиумом «Успехи в изучении термотропных жидких кристаллов» (V Чистяковские чтения). ИвГУ. - 2009. - С. 158.

9. Туликова, Е.Ю. Спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства тетра-4-(морфолин-4-ил)-тетра-5-(2-нафтокси)фталоцианина / Е.Ю. Туликова, А.И. Федотова, Е.А. Венедиктов, В.Е. Майзлиш // Тез. докл. ICPC 10. - Иваново. 2009. - С. 172.

Ответственный за выпуск

Федотова А.И.

Подписано в печать 23.10.2009. Формат 60x84 1/16. Бумага писчая.
Усл.печ.л. 0,93. Уч.-изд.л. 1,03 Тираж 80 экз. Заказ 1920

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