

На правах рукописи

Копия



004617666

КОМАРОВА МАРИЯ АЛЕКСАНДРОВНА

**ФТАЛОЦИАНИНЫ, АННЕЛИРОВАННЫЕ
ЗАМЕЩЕННЫМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ
ХИНОНАМИ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА.**

02.00.03 – Органическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

16 ДЕК 2010

Иваново 2010

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
Абрамов Игорь Геннадьевич

доктор химических наук, профессор
Мамардашвили Нугзар Жораевич

Ведущая организация: ГОУ ВПО «Тамбовский государственный
технический университет»

Защита состоится «27» декабря 2010 г. в _____ часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.01 в ГОУВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7.

Тел.: (4932) 32-54-33, факс: (4932) 32-54-33, e-mail: dissovnet@isuct.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф.Энгельса, д. 10.

Автореферат разослан «26» ноября 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.063.01
кандидат химических наук, доцент



Кувшинова Е.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы: Среди химически модифицированных фталоцианинов (Pc) особый интерес представляют аннелированные производные, в которых изоиндолный цикл сконденсирован с остатками ароматических или гетероциклических соединений. Аннелирование молекулы фталоцианина ароматическими и гетероциклическими фрагментами позволяет значительно изменить свойства соединений, а, следовательно, расширить возможности создания на их основе новых материалов. Яркими примерами таких соединений являются нафтало-, антраценоцианины, тетраимидазо-, тетрадиазофталоцианины, которые широко исследуются в качестве пигментов и красителей, катализаторов, сенсоров, полупроводниковых и жидкокристаллических материалов и в других отраслях науки и техники. Анализ литературных данных показал, что фталоцианины, содержащие фрагменты ароматических и гетероциклических хинонов, являются малоизученными и в то же время представляют большой интерес для научных и практических целей. Причиной этого является отсутствие надежных и эффективных методов получения исходных соединений для их синтеза.

В этой связи постановка исследования, направленного на синтез *o*-дикарбоновых кислот ароматических и гетероциклических хинонов, металлофталоцианинов (MPC) на их основе и изучение свойств полученных соединений является важной и актуальной.

Работа выполнялась в соответствии с ЕЗН ИГХТУ по темам «Разработка методов синтеза новых аналогов природных порфиринов - макрогетероциклических соединений, модифицированных по периферии, их предшественников, а также металлокомплексов» (1.4.06, 2006-2008), при поддержке Минобрнауки и науки РФ, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы» (ГК № 02740.11.0106).

Цель работы: Синтез новых металлокомплексов фталоцианинов, аннелированных ароматическими и гетероциклическими хинонами. Установление влияния химического строения на их физико-химические свойства и выявление возможностей практического использования полученных соединений.

Для достижения поставленной цели в работе решены следующие задачи:

1. Синтез новых *o*-дикарбоновых кислот ароматических и гетероциклических хинонов.
2. Синтез металлокомплексов фталоцианинов, аннелированных ароматическими и гетероциклическими хинонами на основе полученных *o*-дикарбоновых кислот.
3. Разработка методов синтеза органорастворимых металлофталоцианинов, аннелированных ароматическими хинонами.
4. Изучение физико-химических свойств полученных соединений и выявление возможных областей их практического применения.

Научная новизна: Синтезированы новые *o*-дикарбоновые кислоты ароматических и гетероциклических хинонов ацилированием соответствующих ароматических и гетероциклических соединений диангидридом пиромеллитовой кислоты с последующей внутримолекулярной дегидратацией в присутствии моногидрата серной кислоты.

Первые темплатной конденсацией синтезированных *o*-дикарбоновых кислот в присутствии мочевины и солей металлов получены металлокомплексы фталоцианинов, аннелированных ароматическими и гетероциклическими хинонами.

Разработаны методы синтеза органорастворимых МРС, содержащих в аннелированных хиноновых фрагментах октадецилсульфамойл-, ациламино-, ацилокси- и гептилоксигруппы.

Впервые проведена количественная оценка растворимости гептилоксизамещенных МРС.

Изучено влияние аннелирования фталоцианинового макрокольца ароматическими и гетероциклическими хинонами на физико-химические свойства (устойчивость к термоокислительной деструкции на воздухе, спектральные характеристики, каталитическая активность в реакциях окисления сернистых соединений, мезоморфизм).

Научная и практическая значимость: Результаты исследований являются определенным вкладом в развитие теории и практики органической химии, а также химии фталоцианиновых соединений.

Разработанные методы синтеза *o*-дикарбоновых кислот обеспечивают их доступность в качестве исходных веществ для получения новых металлокомплексов фталоцианинов, аннелированных ароматическими и гетероциклическими хинонами.

Ряд синтезированных органорастворимых МРС предложены в качестве красителей для полимерных материалов и катализаторов окисления сернистых соединений.

Гидроксид-, карбокси- и сульфозамещенные МРС обладают свойством к целлюлозному волокну и предложены в качестве прямых и кубовых красителей.

Научная новизна и практическая значимость разработок подтверждена 6 патентами РФ.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии в постановке всех синтетических и исследовательских экспериментов, в формулировке выводов из каждого раздела работы, написании статей, заявок на патенты РФ и тезисов докладов.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на «XXXIII и XXIV Чугаевской конференции по координационной химии» (Одесса, 2007 г и Санкт-Петербург, 2009 г); 10 Международной конференции по физической и координационной химии порфиринов и их аналогов (ICPC-2009, Иваново); Научной конференции фестиваля студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодая наука в классическом университете» (Иваново, 2007-2009), «61-ой Научно-технической конференции студентов, магистров и аспирантов, посвященной 1000-летию Ярославля», (Ярославль, 2008 г), Международной научно-методической конференции, посвященной 175-летию подготовки специалистов в области колорирования текстиля (Санкт-Петербург, 2009 г), I-ой Международной конференции «Новые направления в химии гетероциклических соединений» (Кисловодск, 2009).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 3 статьи в журналах перечня ВАК, 11 тезисов докладов, а также получено 6 патентов РФ.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 117 страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментально-методической части, основных результатов и выводов. Работа содержит 11 схем, 19 рисунков, 8 таблиц, список литературы, включающий 166 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведено обоснование актуальности темы работы, сформулированы цель, задачи исследования, отмечены научная новизна, научная и практическая значимость и апробация работы.

1. Литературный обзор. В литературном обзоре рассмотрены строение, методы синтеза и физико-химические свойства Рс и их аннелированных аналогов. Проанали-

зированы литературные данные по спектральным, каталитическим и жидкокристаллическим свойствам МРС. На основании обзора литературы сделан вывод об актуальности темы исследования, целесообразности его постановки, сформулированы основные задачи работы.

2. Обсуждение результатов.

2.1. Синтез *o*-дикарбоновых кислот ароматических или гетероциклических хинонов: На первом этапе работы синтезировали исходные соединения – *o*-дикарбоновые кислоты ароматических и гетероциклических хинонов, на основе которых в дальнейшем получали металлокомплексы фталоцианинов, аннелированных ароматическими и гетероциклическими хинонами.

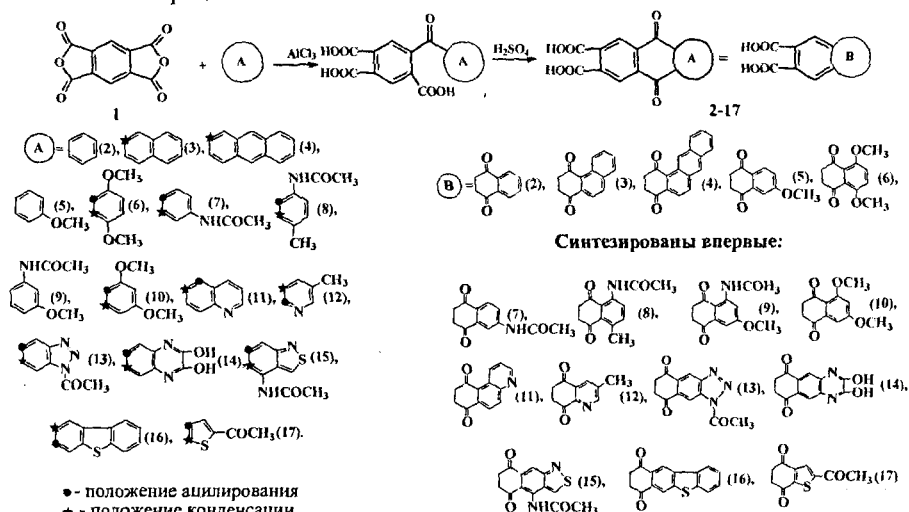


Схема 1

o-Дикарбоновые кислоты (2-17) получали согласно схеме 1. На первой стадии проводили ацилирование ароматических и гетероциклических соединений диангидридом пиромелитовой кислоты (1) по реакции Фриделя-Крафтса. В качестве кислоты Льюиса применяли хлорид алюминия, который при ацилировании 1-(2-тиофенил)этанона заменяли на хлорид олова (IV) с целью исключения образования большого количества продуктов осмоления. Ацилирование жидких ароматических и гетероциклических соединений проводили при их 10-кратном избытке, так как они выступали как в качестве реагента, так и в качестве среды. В реакциях с твердыми ароматическими и гетероциклическими соединениями в качестве среды использовали гептан, инертный в условиях эксперимента и придающий реакционной массе достаточную подвижность.

Для определения наиболее вероятного направления реакции ацилирования были проведены квантово-химические расчеты зарядов на атомах углерода ацилируемых соединений.

Перевод продуктов ацилирования в соответствующие *o*-дикарбоновые кислоты ароматических и гетероциклических хинонов осуществляли внутримолекулярной циклизацией, протекающей с выделением молекулы воды. В качестве дегидратирующего агента использовали моногидрат серной кислоты.

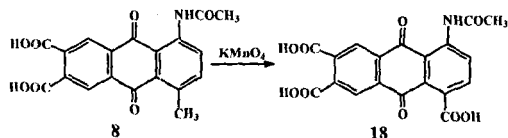


Схема 2

4-ацетиламино-9,10-диоксо-9,10-дегидро-1,6,7-антрацентрикарбоновую кислоту (18).

o-Дикарбоновые кислоты ароматических и гетероциклических хинонов (2 - 18) получены с выходами 83-88 % и представляют собой вещества белого, светло-желтого или розового цветов, растворимые в водно-щелочных и органических средах (ДМСО, бензол).

Установлено, что синтезированные кислоты (7-18) при нагревании не плавятся, а претерпевают разложение, причем наиболее термоустойчивыми являются *o*-дикарбоновые кислоты ароматических хинонов ($T_{\text{разл}} = 346-360^\circ\text{C}$), а меньшей устойчивостью обладают *o*-дикарбоновые кислоты гетероциклических хинонов, в ряду которых замена гетероатома азота ($T_{\text{разл}} = 250-280^\circ\text{C}$) на атом серы приводит к увеличению температуры разложения ($T_{\text{разл}} = 320-340^\circ\text{C}$).

Идентификацию впервые синтезированных *o*-дикарбоновых кислот (7-18) осуществляли с привлечением данных элементного анализа, ИК, ЯМР ^1H спектроскопии.

Как и следовало ожидать, характерной особенностью колебательных спектров *o*-дикарбоновых кислот (7-18), является наличие интенсивного поглощения в области $1700 - 1710 \text{ см}^{-1}$, соответствующего валентным колебаниям карбонильных групп ($\text{C}=\text{O}$), входящих в состав молекул. Поскольку молекулы содержат карбонильные группы двух типов (в хиноновом фрагменте и в составе карбоксильных групп), то в спектрах наблюдается заметное уширение этих полос.

В ИК спектрах соединений (11-15) отмечен ряд общих полос. Интенсивные полосы в области $1600 - 1670 \text{ см}^{-1}$ и при $1252 - 1300 \text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{N}$ и $\text{C}-\text{N}$ гетероциклических остатков. Кроме того в спектре соединения 13 присутствует полоса поглощения при 1035 см^{-1} отвечающая колебаниям связи $\text{N}=\text{N}$ бензотриазольного фрагмента.

Для соединений, содержащих фрагменты бензотиазола, дибензотиофена и тиофена (15-17) в спектрах присутствуют интенсивные полосы поглощения в области $1060-1065 \text{ см}^{-1}$ ($\text{C}-\text{S}$) и $750-760 \text{ см}^{-1}$ ($\text{C}=\text{C}$). В ИК спектре соединения 17 фиксируется полоса деформационных колебаний связи ($\text{C}-\text{H}$) в ацетильном остатке при 1360 см^{-1} .

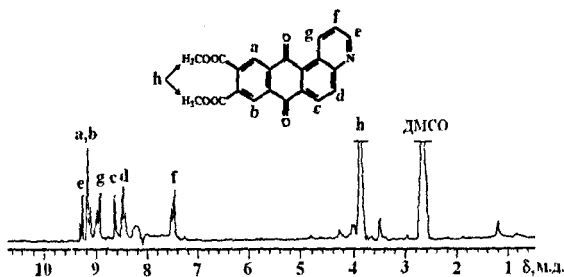


Рис. 1. ЯМР ^1H спектр диметилового эфира 7,12-диоксо-7,12-дегидронафто[2,3-*f*]хинолин-9,10-дикарбоновой кислоты (11) в ДМСО- d_6 .

Окислением метильной группы в 5-ацетиламино-8-метил-9,10-диоксо-9,10-дегидро-2,3-антрацендикарбоновой кислоте (8) перманганатом калия в водно-щелочной среде получали

В связи с тем, что разрешенность спектров ЯМР ^1H *o*-дикарбоновых кислот в ДМСО низкая, эти соединения были переведены в диметилловые эфиры, что позволило качественно провести их изучение методом ЯМР ^1H спектроскопии. В спектрах ЯМР ^1H диметилловых эфиров *o*-дикарбоновых кислот гетероциклических хинонов (11-13) в ДМСО- d_6 можно

выделить сигналы протонов нескольких типов. В области слабого поля (8.97 – 9.16 м. д.) фиксируется дублет протонов в α -положениях бензольных колец (а и б), положение которого практически не зависит от природы аннелированного гетероцикла. Сигналы протонов гетероциклических фрагментов фиксируются также в области слабого поля. Например, сигналы протонов фрагмента хинолина в диметилевого эфире соединения 11 зарегистрированы в области слабого поля при 7.76 (f), 8.39 (d), 8.79 (c), 8.88 (g) и 9.24 (e) м.д., что свидетельствует об ангулярном аннелировании гетероциклического фрагмента (рис.1). В области сильного поля (3.94 - 3.96 м.д.) в спектрах всех соединений проявляются сигналы, относящиеся к протонам метильных групп сложноэфирной группировки (h).

2.2. Синтез металлокомплексов фталоцианинов, аннелированных ароматическими и гетероциклическими хинонами. Металлокомплексы фталоцианинов, аннелированных ароматическими и гетероциклическими хинонами (19-28) синтезировали «мочевиным методом», взаимодействием *o*-дикарбоновых кислот ароматических и гетероциклических хинонов с солями металлов в присутствии мочевины, хлорида и молибдата аммония при температуре 180-200 °С (схема 3).

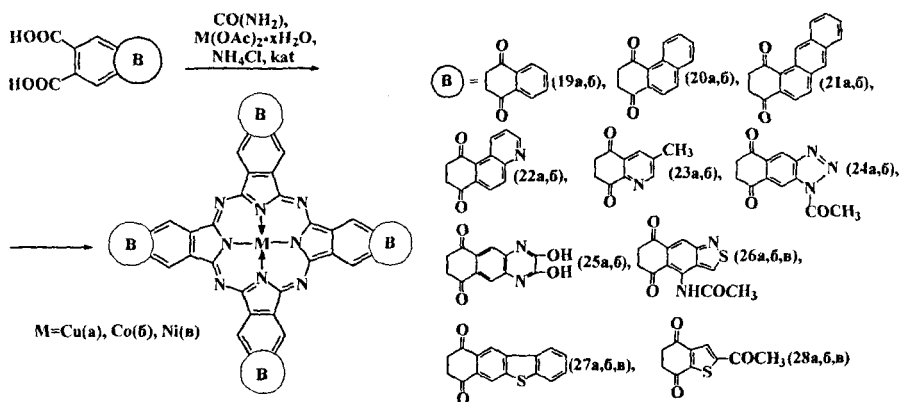


Схема 3

Известно, что наличие amino- и гидроксигруппы во фталоцианогенах осложняет получение фталоцианинов. Поэтому синтез amino- (29 - 31) и гидроксизамещенных металлокомплексов (32-35) проводили в вышеописанных условиях из *o*-дикарбоновых кислот (5-10 и 18) с последующим гидролизом полученных ацетиламинозамещенных фталоцианинов в 30 %-м растворе серной кислоты при температуре 80 °С, а метоксизамещенных в 1 %-ном растворе гидроксида натрия при 50 °С (Схема 4).

Очистку соединений (19-35) проводили обработкой их водой, пересаживанием комплексов из концентрированной серной кислоты и длительной экстракцией примесей ацетоном или изопропиловым спиртом в аппарате Сокслета (до бесцветного экстракта и отсутствия в пробе выпаренного экстракта твердого остатка).

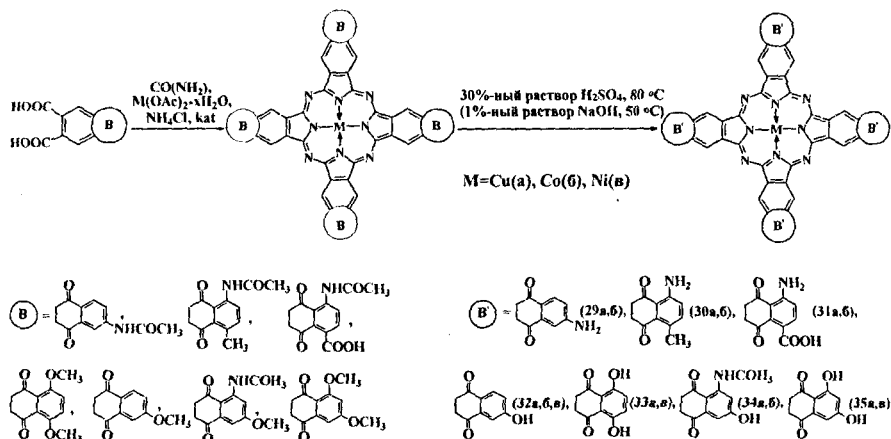


Схема 4

Металлокомплексы фталоцианинов, аннелированных ароматическими и гетероциклическими хинонами получены с выходами 64 – 85 %. Соединения (22-31, 34, 35) синтезированы впервые.

Идентификацию металлокомплексов осуществляли с привлечением данных элементного анализа, ИК, ЯМР ¹H, электронной спектроскопии и масс-спектрометрии.

В ИК спектрах комплексов (19-35) сохраняются полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям карбонильных групп (1700 – 1710 см⁻¹), ранее отмеченных в колебательных спектрах исходных *o*-дикарбоновых кислот, с изменением их относительной интенсивности. Кроме того сохраняются полосы поглощения, отвечающие колебаниям связей имеющих заместителей.

В масс-спектрах соединений 22а-24а, 27а (TOF.SIMS) присутствуют сигналы, соответствующие основному молекулярному иону m/z (22а - 1300, 23а-1156, 24а-1428, 27а - 1521 (рис. 2).

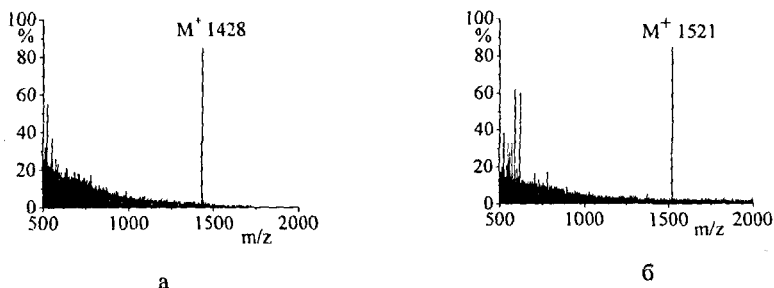


Рис.2. Масс-спектры соединений: а – 24а, б – 27а

В ЯМР ¹H спектре соединения 28в наблюдаются 3 группы сигналов. Так, в слабом поле сигнал в области 7.08 м.д. соответствует протонам тиофенильного остатка, а в области 7.72 м.д. проявляются сигналы протонов ароматических циклов. В сильно-

поле фиксируется сигнал в области 1.82 м.д, вызванный резонансом протонов метильных групп в ацетильных остатках.

Полученные металлокомплексы (19-35) представляют собой вещества синезеленого цвета, нерастворимые в большинстве органических растворителей, за исключением фталоцианинов, аннелированных гетероциклическими фрагментами (22-28), растворимых в ДМСО и ДМФА. Наличие у комплексов (25, 32-35) гидроксигрупп, а у 31 карбоксигрупп придает им растворимость в водно-щелочных растворах.

2.3. Синтез органорастворимых металлофталоцианинов, аннелированных ароматическими хинонами: Металлокомплексы фталоцианинов, аннелированных ароматическими хинонами, обладают низкой растворимостью в органических растворителях, что значительно затрудняет их исследование, в том числе, в прикладном аспекте. В связи с этим на их основе были синтезированы органорастворимые фталоцианины в соответствии со схемой 5.

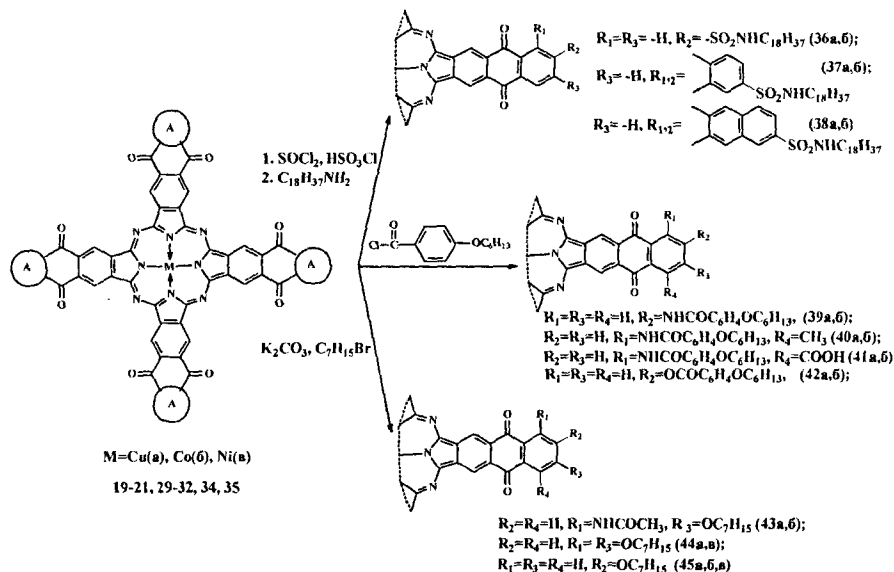


Схема 5

Синтез октадецилсульфамидзамещенных фталоцианинов: Октадецилсульфамидзамещенные фталоцианины (36-38) синтезированы взаимодействием фталоцианинов, аннелированных ароматическими хинонами (19-21), с тионилхлоридом и хлорсульфоновой кислотой, с последующим аминированием октадециламином в кипящем ацетоне в течение 4-5 часов.

Синтез ациламино- и ацилоксизамещенных фталоцианинов: Ациламино- (39-41) и ацилоксизамещенные металлокомплексы (42) получены ацилированием соединений (29-32) хлорангидридом гексилоксибензойной кислоты в пиридине при температуре 90 °С, в течение 10 часов.

Синтез гептилоксизамещенных фталоцианинов: Гептилоксизамещенные фталоцианины (43-45) синтезированы путем алкилирования соответствующих гидро-

ксызамещенных фталоцианинов (32, 34, 35) бромистым гептилом в ДМФА в присутствии карбоната калия в течение 24 ч при температуре кипения реакционной массы.

Введение в молекулу фталоцианинов, аннелированных ароматическими хинонами, липофильных заместителей позволило увеличить растворимость комплексов (36-45) в органических средах и провести их очистку с помощью метода колоночной хроматографии. Сорбент и состав элюента подбирали индивидуально для каждого комплекса.

Индивидуальность соединений (36-45) подтверждена методом тонкослойной хроматографии.

Состав и строение синтезированных органорастворимых фталоцианинов (36-45) устанавливались с привлечением данных элементного анализа, колебательной, ЯМР ^1H и электронной спектроскопии.

В ИК спектрах соединений (36а,б-38а,б) обнаружены характеристические полосы при 2900-3000 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям связей С-Н в алкильных группах, полосы при 1300-1400 см^{-1} относятся к колебаниям связи S=O в октадецилсульфамонийных остатках, также имеется широкая полоса при 3150-3330 см^{-1} , которая относится к валентным колебаниям связи N-H.

В спектрах ЯМР ^1H Ni-комплексов гептилоксизамещенных фталоцианинов отмечено несколько групп сигналов. В более слабом поле (7.50- 8.25 м.д.) наблюдается мультиплет, характеризующий протоны ароматических циклов. В области от 4.0 до 1.3 м.д. проявляются разрешенные группы сигналов, соответствующие поглощению протонов трех типов CH_2 -групп гептилоксильных заместителей. По мере удаления от нафтохинонового цикла, сигналы этих группировок смещаются в сильное поле. Протоны метильных групп обнаруживаются в области 0.87-0.95 м.д.

Синтезированные комплексы (36-45) представляют собой порошки синезеленого цвета, обладающие повышенной растворимостью в органических растворителях, в частности ДМФА, ацетоне, хлороформе. Это обстоятельство позволило более детально исследовать их электронные спектры, предложить их в качестве красителей для полимерных материалов.

2.4. Физико-химические свойства фталоцианинов, аннелированных ароматическими и гетероциклическими хинонами.

2.4.1. Устойчивость к термоокислительной деструкции и растворимость: Учитывая возможность практического применения синтезированных фталоцианинов, в том числе, и при высоких температурах в присутствии кислорода воздуха, была изучена их устойчивость к термоокислительной деструкции (табл. 1).

Таблица 1.

Параметры термоокислительной деструкции фталоцианинов, аннелированных ароматическими и гетероциклическими хинонами

№	Температура начала разложения, °С	Температура максимального экзoeffекта, °С	Температура постоянной массы, °С
35а	320	400	500
22а	408	501	535
23а	405	508	585
26а	360	478	519
36а	338	450	488
42а	350	420	510
44а	352	405	507

Термогравиметрические исследования медных комплексов фталоцианинов, аннелированных ароматическими и гетероциклическими хинонами, были проведены в Институте химии растворов РАН (г. Иваново).

В результате исследования установлено, что комплексы (22а, 23а, 26а, 35а, 42а, 44а) обладают высокой устойчивостью к термоокислительной деструкции, которая зависит от природы аннелированного остатка. Фталоцианины, аннелированные гетероциклическими хинонами (22а, 23а, 26а), обладают более высокой термостойкостью по сравнению с фталоцианинами, аннелированными ароматическими хинонами (35а, 36а, 42а, 44а). Наибольшей термостойкостью обладают медные комплексы фталоцианинов, аннелированных азотсодержащими хинонами (22а, 23а).

Интересно отметить, что введение в молекулу фталоцианинов, аннелированных ароматическими хинонами, алкильных остатков в составе октадецилсульфамойл- (36а), ацилокси- (42а) и гептилоксигрупп (44а) приводит к увеличению температур максимального экзотфекта и максимальной убыли массы по сравнению с соединением 35а. Данный факт можно объяснить увеличением экранирования атома металла периферийными заместителями от воздействия кислорода воздуха.

Методом изотермического насыщения при температуре 298 К определены количественные величины растворимости некоторых органорастворимых фталоцианинов. Влияние введенных заместителей на растворимость отражают экспериментальные данные, представленные в табл. 2.

Таблица 2.

Растворимость ($S \pm 0.02$) гептилоксизамещенных фталоцианинов в хлороформе

№ п/п	М	λ_{max} , нм (lgε)	S	
			ммоль/л	г/л
45	Co	684, (4.98)	0.12	0.19
43	Cu	687, (5.18)	1.17	2.08
	Co	688, (5.15)	1.03	1.83
44	Cu	687, (5.16)	5.23	10.51
	Ni	687, (5.15)	5.10	10.21

Установлено, что увеличение числа гептилоксигрупп с 4 до 8 вызывает повышение растворимости соединений от 0.12 до 5.10 ммоль/л.

При исследовании влияния на растворимость металла-комплексобразователя оказалось, что наибольшей растворимостью обладают комплексы с медью.

2.4.2. Электронные спектры поглощения: Известно, что аннелирование молекулы фталоцианина различными ароматическими и гетероциклическими соединениями способно привести к существенному изменению картины регистрируемого электронного спектра поглощения (ЭСП). Результаты исследования электронно-оптических свойств синтезированных комплексов (22-45) в органических растворителях и концентрированной серной кислоте представлены в таблицах 3 и 4.

ЭСП являются типичными для металлофталоцианинов и имеют интенсивное поглощение в длинноволновой области, а также полосу Сор в УФ-части спектра.

При анализе ЭСП всех металлокомплексов в ДМФА отмечено, что данные соединения находятся преимущественно в ассоциированной форме. Спектры имеют в длинноволновой области либо одну уширенную полосу, либо две полосы, соотношение интенсивностей которых изменяется в сторону увеличения длинноволновой компоненты при разбавлении. При этом, для растворов комплексов (22-45) в ДМФА не соблюдается закон Ламберта-Бугера-Бера, что служит еще одним подтверждением присутствия в растворе ассоциатов.

Таблица 3.

Положение полос в ЭСП фталоцианинов, аннелированных ароматическими и гетероциклическим хинонами

№ ₂	λ_{max} , нм (lg ϵ)		
	ДМФА (ассоц.)	H ₂ SO ₄	NaOH (ассоц.)
22a	341, 677	331 (4.68), 668(4.31), 705(4.48), 743(4.90), 764 (4.45)	-
23a	356, 647, 687	331(4.65), 670(4.27), 704(4.44), 745(4.87)	-
24a	352, 644, 689	343(4.64), 392(4.23), 670(4.37), 706(4.48), 746(4.86)	-
25a	331, 689	321(4.63), 668(4.39), 704(4.49), 744(4.87), 767(4.44)	345, 618, 689
26a	352, 646, 705	342 (4.62), 393(4.14), 669(4.38), 703(4.47), 746(4.85)	-
27a	358, 636, 709	372 (4.60), 390(4.20), 669(4.36), 706(4.45), 745(4.85)	-
28a	435, 631, 712	665(4.43), 746(4.84)	-
29a	340, 674	669(4.36), 708(4.45), 746(4.85)	-
30a	344, 683	667(4.32), 704(4.45), 745(4.85)	-
31a	340, 674	667(4.26), 708(4.43), 744(4.84)	340,639,674
34a	643, 685	672(4.27), 706(4.45), 743(4.86)	637, 696
35a	-	667(4.33), 707(4.41), 744(4.82)	617, 698

Аннелирование молекулы фталоцианина хиноновым фрагментом, сопровождается bathochromным сдвигом полосы Q (4-40 нм) в спектрах, зафиксированных в ДМФА по сравнению с фталоцианином меди. Установлено, что наблюдаемая величина bathochromного сдвига зависит от природы аннелированного хинона. Аннелирование фталоцианина гетероциклическими хинонами приводит к большему bathochromному сдвигу, чем аннелирование ароматическими хинонами.

Введение октадецилсульфоамил-, ацилокси-, ациламино- и гептилоксигрупп на периферию макроциклов позволило впервые получить спектральные характеристики этих соединений (36-45) в ацетоне и хлороформе (табл. 4). Поскольку в этих растворителях большинство соединений находятся в мономерной форме, удалось оценить их коэффициенты экстинкции.

Таблица 4.

Электронные спектры поглощения органорастворимых металлокомплексов фталоцианинов, аннелированных ароматическими хинонами

№	λ_{max} , нм (lg ϵ)			
	ДМФА (ассоц.)	H ₂ SO ₄	Ацетон	Хлороформ
36a	355, 681	667(4.31), 704(4.48), 745(4.90)	353, 675 (ассоц.)	-
37a	353, 689	667(4.29), 705(4.46), 745(4.89)	355, 677(ассоц.)	-
38a	355, 686	669(4.27), 703(4.45), 744(4.86)	355, 678(ассоц.)	-
39a	349, 619, 675	706(4.45), 745(4.89)	675(4.87)	-
40a	351, 684	667(4.37), 704(4.49), 744(4.87)	675(4.75)	-
41a	351, 686	667(4.39), 704(4.51), 745(5.00)	677(4.89)	-
42a	351, 686	667(4.38), 705(4.50), 745(4.89)	677(4.90)	-
43a	633,682	663(4.41), 705(4.57), 743(5.06)	-	358 (4.32), 687 (5.18)
44a	634,686	669(4.43), 708(4.59), 746(5.09)	-	352 (4.30), 687 (5.18)
45a	630,682	668(4.46), 704(4.61), 744(5.11)	-	350 (4.33), 684 (4.98)

При переходе от апротонных растворителей к растворам в концентрированной серной кислоте у металлокомплексов, аннелированных как ароматическими, так и гетероциклическими хинонами фиксируется значительный bathochromный сдвиг длинно-

волновых полос поглощения, что обусловлено, главным образом протонированием мезо-атомов азота макрокольца.

Сопоставление электронных спектров синтезированных металлокомплексов в концентрированной серной кислоте со спектрами соответствующих металлофталоцианинов показывает, что наличие в молекуле аннелированных остатков ароматических и гетероциклических хинонов приводит к гипсохромному сдвигу полосы Q примерно на 50 нм, связанному со снижением глубины протонирования мезо-атомов азота в результате электроноакцепторного воздействия карбонильных групп.

Аннелирование молекулы фталоцианина хинонами различной природы сказывается на характере спектральной кривой в концентрированной серной кислоте. ЭСП металлофталоцианинов, аннелированных ароматическими и гетероциклическими хинонами (22-45) представляет собой совокупность полосы Q и относительно слабых колебательных спутников. В спектрах фталоцианинов, аннелированных гетероциклическими хинонами (22, 25), на длинноволновом спаде также присутствует плечо при 764-766 нм.

Из анализа ЭСП всех синтезированных металлокомплексов в концентрированной серной кислоте можно сделать вывод, что природа металла не оказывает существенного влияния на положение полосы Q поглощения. Исключение составляет ряд металлокомплексов фталоцианинов, аннелированных серосодержащими гетероциклическими хинонами (26-28). В данном случае влияние природы центрального металла на положение полосы Q проявляется в ее батохромном сдвиге, величина которого возрастает в ряду: Ni→Cu→Co.

С целью выявления возможных областей практического применения проведено изучение каталитических, жидкокристаллических и колористических свойств металлофталоцианинов, аннелированных ароматическими и гетероциклическими хинонами.

2.4.3. Каталитические свойства: Совместно с кафедрой органической химии ИГХТУ исследована каталитическая активность кобальтовых комплексов фталоцианинов, аннелированных ароматическими и гетероциклическими хинонами. Результаты представлены в таблице 5.

Таблица 5
Эффективные константы скорости окисления ($k_{эф}$) ДЭДТК при $c_{кат} = 1,5 \times 10^{-5}$, моль/г

№п/п	$k_{эф} \cdot 10^5, c^{-1}$
СоРс	1.90
24б	2.06
25б	3.38
36б	2.46
45б	2.60
43б	2.59

Обнаружено, что в реакции окисления сернистых соединений на примере диэтилдитиокарбамата натрия (ДЭДТК) кобальтовые комплексы превосходят незамещенный фталоцианин кобальта (СоРс) по своей эффективности приблизительно на 37-78 %.

2.4.4. Жидкокристаллические свойства: Совместно с сотрудниками НИИН ИвГУ методами поляризационной микроскопии исследованы синтезированные металлофталоцианины (19-45) на предмет проявления ими мезоморфных свойств. Установлено, что только медные комплексы фталоцианинов, аннелированных азотсодержащими гетероциклическими хинонами (22а, 23а, 24а), формируют лиомезофазы в бинарной системе с ДМФА.

2.4.5. Колористические свойства: На примере комплексов 36а,б; 42а, 43а,б показана возможность их использования в качестве красителей для полимерных материалов. Медные комплексы фталоцианинов (25а, 31а-35а) обладают сродством к целлюлозному волокну и могут использоваться в качестве прямых и кубовых красителей, окрашивая хлопчатобумажные, льняные и вискозные ткани в зеленовато-голубой цвет. Полученные результаты защищены патентами РФ.

Совместно с кафедрой химической технологии и дизайна текстиля ГОУВПО «Санкт - Петербургский государственный университет технологии и дизайна» проведены исследования пигментных свойств у некоторых синтезированных комплексов.

Таблица 6

Устойчивость расцветок к трению.

Наименование Пигмента	Трение	
	Сухое	Мокрое
Соединение (27а)	5/5	5/4
CuPc	4/3	3/2

Показано, что по устойчивости полученных расцветок к сухому и мокрому трению они превосходят аналогичные показатели CuPc, который широко используется в практике колорирования (табл. 6).

3. В экспериментально-методической части приведены методики синтеза и очистки соединений, результаты изучения их строения (данные элементного анализа, колебательной и ЯМР ¹H спектроскопии, масс-спектрометрии), а также даны характеристики приборов, применяемых для исследований.

Основные результаты и выводы:

1. Ацилированием ароматических и гетероциклических соединений диангидридом пиромеллитовой кислоты, с последующей внутримолекулярной дегидратацией в присутствии моногидрата серной кислоты синтезированы новые *o*-дикарбоновые кислоты ароматических и гетероциклических хинонов.
2. Темплатной конденсацией полученных *o*-дикарбоновых кислот с солями металлов (медь, кобальт, никель) впервые синтезированы металлофталоцианины, аннелированные ароматическими и гетероциклическими хинонами, предложены методы их очистки.
3. Разработаны методы синтеза органорастворимых МРс, содержащих в аннелированных хиноновых фрагментах октадецилсульфамойл-, ациламино-, ацилокси- и гептилоксигруппы.
4. Исследован процесс термоокислительной деструкции медных комплексов фталоцианинов, аннелированных ароматическими и гетероциклическими хинонами. Обнаружено, что наибольшей термической устойчивостью обладают фталоцианины, аннелированные азотсодержащими гетероциклическими хинонами, а наименьшей – аннелированные ароматическими хинонами.
5. Установлена количественная зависимость растворимости органорастворимых металлокомплексов от числа введенных алкильных групп. Отмечено, что увеличение числа гептилоксильных заместителей вызывает повышение растворимости соединений.
6. При исследовании ЭСП синтезированных фталоцианинов, установлено, что на характер и положение полос оказывает влияние природа аннелированных хиноновых фрагментов. Аннелирование молекулы фталоцианина хиноновым фрагментом, сопровождается bathochromным сдвигом полосы Q в спектрах, зафиксированных в ДМФА по сравнению с фталоцианином меди, причем наибольший сдвиг отмечается для металлофталоцианинов, аннелированных гетероциклическими хинонами. Спектры в концентрированной серной кислоте характеризуются гипсохромным сдвигом полосы Q

по сравнению со спектрами соответствующих металлофталоцианинов, что связано со снижением глубины протонирования мезо-атомов азота в результате электрооакцепторного воздействия карбонильных групп.

7. В результате исследования синтезированных соединений (19-45) на предмет проявления ими мезоморфных свойств установлено, что только фталоцианины, аннелированные азотсодержащими гетероциклическими хинонами (22a-24a) проявляют лиотропный мезоморфизм.

8. Изучена каталитическая активность кобальтовых комплексов фталоцианинов, аннелированных ароматическими и гетероциклическими хинонами. Обнаружено, что в реакции окисления сернистых соединений они превосходят по своей активности незамещенный СоРс.

9. Медные комплексы ряда фталоцианинов, аннелированных ароматическими и гетероциклическими хинонами, предложены в качестве красителей для крашения хлопчатобумажных и льняных тканей, полистирола, полиэтилена, полиамида и гидратцеллюлозы, а также в качестве пигментов.

Научная новизна и практическая значимость разработок подтверждена 6 патентами РФ.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

- 1 Патент 2355692 Российская Федерация, МПК C07D 487/22 C09B 47/00. Тетра-6-[4-(гексилокси)бензоилокси]антрахинонопорфиразин меди [Текст] / Криушкина М.А., Борисов А.В., 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» – 2007146817/04; заявл. 17.12.2007; опубл. 20.05.2009, Бюл. № 14.
- 2 Патент 2404986 Российская Федерация, МПК C09B 47/00. Тетра-(5-ацетиламино-7-гептилокси)антрахинонопорфиразин меди и кобальта [Текст] / Криушкина М.А., Борисов А.В., 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» – 2009122724/04; заявл. 08.06.2009; опубл. 27.11.2010, Бюл. № 33.
- 3 Патент 2378303 Российская Федерация, МПК C09B 47/28 C07F 1/08 C07D 487/22. Тетра-(10-сульфо)бензо[α]антрахинонопорфиразин меди [Текст] / Криушкина М.А., Борисов А.В., 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» – 2008124236/04; заявл. 16.06.2008; опубл. 10.01.2010, Бюл. № 1.
- 4 Патент 2404961 Российская Федерация, МПК C07C 50/18. 3-Дикарбокси-5-ацетиламино-7-метоксиантрахинон [Текст] / Криушкина М.А., Борисов А.В., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П.; заявитель Государственное образовательное учреж-

- ление высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» – 2009122731/04; заявл. 08.06.2009; опубл. 27.11.2010, Бюл. № 33.
- 5 Патент 2382788 Российская Федерация, МПК C07D 487/22 C09B 47/28. Тетра-(5-октадецилсульфамойл)антрахинонопорфиразины меди и кобальта [Текст] / Криушкина М.А., Борисов А.В., 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» – 2008141572/04; заявл. 20.10.2008; опубл. 27.02.2010, Бюл. № 6.
 - 6 Патент 2404186 Российская Федерация, МПК C09B 47/00. Тетра-(5-ацетимино-7-гидрокси)антрахинонопорфиразин меди и кобальта [Текст] / Криушкина М.А., Борисов А.В., 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» – 2009122728/04; заявл. 08.06.2009; опубл. 20.11.2010, Бюл. № 32.
 - 7 Криушкина, М.А. Аминозамещенные тетраантрахинонопорфиразины / М.А. Криушкина, А.В. Борисов, Г.П. Шапошников // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 7. С. 21-26.
 - 8 Криушкина, М.А. Синтез и свойства гептилоксизамещенных тетраантрахинонопорфиразинов / М.А. Криушкина, Е.В. Котова, А.В. Борисов, И.В. Пимков, О.А. Голубчиков, Г.П. Шапошников // Изв. ВУзов. Сер. Химия и хим. технол. 2010. Т.53. Вып. 5 С. 22-25.
 - 9 Криушкина, М.А. Синтез и мезоморфные свойства медных комплексов фталоцианинов аннелированных азотсодержащими гетероциклическими хинонами / М.А. Криушкина, А.В. Борисов, Г.П. Шапошников, Г.А. Ананьева, В.В. Быкова, Н.В. Усольцева // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2009. Вып.4. С. 91-100.
 - 10 Криушкина, М.А. Синтез и свойства фталоцианинов аннелированных гетероциклическими хинонами / Криушкина М.А., Борисов А.В., Шапошников Г.П. // в сборнике тезисов докладов XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Санкт-Петербург. 15-19 июня 2009 г.- С.91. (652 с.).

Подписано в печать 17.11.2010. Формат 60x84 1/16. Бумага писчая.
Усл.печ.л. 0,93. Уч.-изд.л. 1,03. Тираж 80 экз. Заказ 2343

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

16