УДК 541.49:668.819.554

М. А. Криушкина, А. В. Борисов, Г. П. Шапошников, Г. А. Ананьева^{*}, В. В. Быкова^{*}, Н. В. Усольцева^{*}

СИНТЕЗ И МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА МЕДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ФТАЛОЦИАНИНОВ, АННЕЛИРОВАННЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ХИНОНАМИ

SYNTHESIS AND MESOMORPHIC PROPERTIES OF PHTHALOCYANINE COPPER COMPLEXES WITH ANNULATED N-CONTAINING HETEROCYCLIC QUINONES

Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000 Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 7. E-mail: ttoc@isuct.ru *Ивановский государственный университет, НИИ наноматериалов 153025 Иваново, ул. Ермака, 7. E-mail: nv_usoltseva@mail.ru

Осуществлен синтез медных комплексов тетра[4,5]([8,9](бензо[f]хинолин-7,10дион)-, тетра[4,5]([6,7]1-ацетил-2H-нафто[2,3-d][1,2,3]триазол-5,8-дион)- и тетра[4,5]([6,7]3-метилхинолин-5,8-дион)фталоцианинов и исследованы их мезоморфные свойства.

Ключевые слова: синтез, аннелированные фталоцианины, мезоморфные свойства.

Copper complexes of tetra[4,5]([8,9](benzo[f]quinoline-7,10-dion)-, tetra[4,5]([6,7]1-acetyl-2H-naphtho[2,3-d][1,2,3]triazol-5,8-dion-)- and tetra[4,5]([6,7]3-methyl-quinoline-5,8-dion)phthalocyanines were synthesized. Their mesomorphic properties were investigated.

Key words: synthesis, annulated phthalocyanines, mesomorphic properties.

В настоящее время интенсивно развиваются исследования в области синтеза замещенных фталоцианинов (Pc) [1 - 4]. Вместе с тем фталоцианины, содержащие на периферии аннелированные гетероциклические фрагменты, изучены недостаточно полно, хотя представляют несомненный интерес. Среди них известны лишь Pc, аннелированные по периферии в основном 6-членными гетероциклами [1]. В связи с этим разработка эффективных методов синтеза новых макроциклов этого типа на основе соединений (I – III) и всестороннее их изучение представляется весьма актуальной научной проблемой.

Настоящая работа посвящена синтезу медных комплексов фталоцианинов, аннелированных азотсодержащими гетероциклическими хинонами (IV – VI) и исследованию их мезоморфных свойств.

Получение прекурсоров, необходимых для синтеза подобных соединений, проводили по разработанной нами методике [5] ацилированием гетероциклических соединений пиромеллитовым диангидридом с последующей реакцией внутримолекулярной циклизации (схема 1).

[©] Криушкина М. А., Борисов А. В., Шапошников Г. П., Ананьева Г. А., Быкова В. В., Усольцева Н. В., 2009



Строение полученных соединений подтверждали данными элементного анализа, ЯМР ¹Н и колебательной спектроскопии.

Характерной особенностью ИК-спектров полученных соединений является наличие интенсивного поглощения в области 1700 – 1710 см⁻¹, соответствующего карбоксигруппам, кроме того присутствуют полосы при 1600 – 1670 см⁻¹, отвечающие за колебания связи C=N–C и в области 1100 – 1150 см⁻¹, характерные для валентных колебаний связи C–N.

Для регистрации спектров ЯМР ¹Н соединения (**I** – **III**) переводили по известной методике [6] в их диметиловые эфиры. В спектрах ЯМР ¹Н у всех соединений наблюдается дублет в области 8,97 – 9,16 м. д., соответствующий резонансу двух протонов в α-положениях бензольных колец. Мультиплет при 3,94 м. д. характеризует резонанс 6 протонов метильных групп.

Наличие сигналов при 7,76; 8,39; 8,79; 8,88 и 9,24 м. д. соединения I свидетельствует об ангулярном аннелировании гетероциклического фрагмента [7].

Дублет при 9,22 м. д. в спектре соединения II характеризует резонанс двух протонов бензольного кольца анелированного гетероциклическим фрагментом. Триплет при 2,56 м. д. соответствует сигналу метильной группы ацильного остатка.

В ЯМР ¹Н спектре соединения III присутствуют синглеты при 8,96 и 8,42 м. д., характерные для протонов в α - и γ -положениях пиридинового остатка, триплет при 2,59 м. д. соответствует резонансу трех протонов метильной группы в β -положении.

Синтез комплексов IV – VI осуществляли взаимодействием вышеуказанных прекурсоров с ацетатом меди в присутствии мочевины, хлорида и молибдата (в качестве катализатора) аммония при температуре 190 – 200 °С (схема 2):





Схема 2

Очистку соединений проводили обработкой их концентрированной соляной кислотой, водой, ацетоном и переосаждением из концентрированной серной кислоты.

Идентификацию металлокомплексов осуществляли с привлечением данных элементного анализа, колебательной, электронной спектроскопии и масс-спектрометрии. Найденные значения содержания элементов находятся в хорошем соответствии с вычисленными.

В масс-спектрах соединений (IV – VI) присутствуют сигналы, соответствующие основному молекулярному иону m/z^+ (IV – 1300, V – 1428, VI – 1156) и m/2z (IV – 650, V – 717, VI – 577), а также продуктов их дефрагментации, основными из которых являются сигналы характерные для гетероциклических остатков (m/z IV – 111, V – 129 VI – 93) и ацетона m/z 58.

Полученные комплексы – порошкообразные вещества сине-зеленого цвета. Все соединения растворяются в диметилсульфооксиде (ДМСО), диметилформамиде (ДМФА), концентрированной серной кислоте.

Электронные спектры поглощения соединений (IV - VI) в концентрированной серной кислоте характеризуются наличием нескольких полос различной интенсивности в областях: полоса Соре 331 – 344 нм с большой интенсивностью, Q-полоса 743 – 747 нм и колебательные спутники 667 – 670 и 703 – 708 нм, кроме того у соединения (IV) на длинноволновом спаде присутствует плечо при 764 нм (рис. 1).



Рис. 1. Электронный спектр поглощения соединения **IV** в H₂SO₄

Для соединения, содержащего остаток пиридина (VI), указанные полосы сохраняются и вместе с тем наблюдается появление полос при 623 и 863 нм (рис. 2).



Рис. 2. Электронный спектр поглощения в соединения VI в H₂SO₄

Сопоставление электронных спектров поглощения соединений (IV – VI) со спектрами медьфталоцианина показывает, что наличие в молекуле фталоцианина аннелированных остатков гетероциклических хинонов приводит к гипсохромному сдвигу Q-полосы на ~50 нм, что связано, на наш взгляд, с влиянием гетероатомов, которые, обладая выраженными электроноакцепторными свойствами, вызывают снижение основности *мезо*-атомов азота. Кроме того, в кислом растворе возможно протонирование карбонильных групп с повышением их электроноакцепторных свойств, что еще в большей степени снижает электронную плотность на *мезо*-атомах азота. Все это, в свою очередь, уменьшает степень их протонирования в сернокислом растворе.

Электронные спектры поглощения в ДМСО соединений (IV) и (VI) характеризуются наличием двух полос поглощения в областях: полоса Соре 341 - 356 нм и Q-полоса 677 - 691 нм. Как и следовало ожидать, аннелирование молекулы фталоцианина гетероциклическими остатками заметно влияет на характер спектра и положение полос поглощения. Так, в электронном спектре поглощения в ДМСО соединения IV длинноволновая полоса находится при 677 нм, в то время как у соединения VI данная полоса смещается батохромно на 13 нм. Принимая во внимание характер спектра, а именно, отсутствие четко разрешенной полосы Q и данные по ассоциированным фталоцианинам [8], можно предположить, что комплексы IV и VI в диметилсульфоксиде находятся преимущественно в ассоциированной форме.

Иная картина наблюдается для соединения (V), содержащего пятичленный гетероциклический фрагмент. В электронном спектре поглощения соединения V в ДМСО наблюдается расщепление длинноволновой полосы на две составляющие с максимумами 644 и 689 нм (соотношение интенсивностей 0,9:1), что связано, на наш взгляд, с процессами ассоциации.

Методом поляризационной микроскопии установлено, что синтезированные соединения IV - VI не обладают термотропным мезоморфизмом в температурном интервале 25 °C – 299,9 °C.

Склонность соединений к ассоциативным процессам является предпосылкой формирования такими веществами лиомезофаз [9]. С целью проверки этого предположения проведены исследования лиотропного мезоморфизма синтезированных медных комплексов.

Изучение мезоморфных свойств полученных комплексов методом контактных препаратов с такими растворителями как хлороформ, ДМСО показало, что соединения IV - VI формируют лиомезофазу с ДМСО уже при комнатной температуре (рис. 3, *a*, δ). Соединение VI формирует лиомезофазу также с ДМФА при комнатной температуре (рис. 4).





а

б

Рис. 3. Микрофотографии текстуры лиотропной фазы в контактом препарате в ДМСО: *а* – соединение **IV**, T=90 °C, *б* – соединение **V**, T=130 °C, николи скрещены, х 250



Рис. 4. Микрофотография текстуры лиотропной фазы соединения VI в контактном препарате с ДМФА, T = 25 °C, николи скрещены, x 250

Таким образом, в результате исследования мезоморфных свойств у синтезированных медных комплексов (IV - VI) установлено, что они не проявляют термотропного мезоморфизма. В то же время обнаружена возможность формирования ими лиотропных мезофаз. Тем самым значительно расширен круг производных фталоцианина, проявляющих лиотропный мезоморфизм, и показана возможность индукции мезоморфных свойств у немезогенных производных фталоцианина, не содержащих протяженные алифатические фрагменты в структуре молекул.

Экспериментальная часть

Электронные спектры поглощения полученных соединений измерены на спектрофотометре Hitachi UV-2001, спектры ЯМР ¹Н в CDCl₃ (200 МГц, внутренний стандарт ТМС) – на приборе Bruker AMD-200, ИК спектры – на спектрофотометре Avatar 360 FT-IR в области 400 – 4000 см⁻¹ в пленках на кварцевом стекле. Элементный анализ выполнен на приборе FlashEA 1112 CHNS–O Analyzer. Масс-спектрометрические измерения выполнены на приборе TOF.SIMS 5-100. Температуру плавления определяли с помощью малогабаритного нагревательного стола типа «Boetinus» с наблюдательным устройством PHMK 05.

Фазовое состояние образцов исследовали при помощи поляризационного микроскопа «Leitz Laborlux 12 Pol», оснащенного нагревательным столиком «Mettler FP 82» и микрофотонасадкой «Wild MPS 51» 24х36 мм². Лиотропный мезоморфизм изучали методом контактных препаратов с органическими растворителями: хлороформом, бензолом, толуолом, ДМФА при комнатной температуре.

Синтез 7,12-диоксо-7,12-дегидронафто[2,3-f]хинолин-9,10-дикарбоновой и 3метил-5,10-диокси-5,10-дигидробензо[g]хинолин-7,8-дикарбоновой кислот. Общая методика. В трёхгорловую колбу ёмкостью 100 мл, снабжённую мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещали 10,0 г (0,046 моль) диангидрида пиромеллитовой кислоты и 25 мл хинолина (β-пиколина) и при интенсивном перемешивании прибавляли 15,3 г (0,115 моль) безводного хлористого алюминия. Через два часа массу начинали нагревать на водяной бане, доводя в течение четырёх часов ее температуру до 75 ÷ 80 °C, с последующей выдержкой в течение 10 ч. К охлажденной реакционной массе осторожно прибавляли 50 мл воды и выдерживали 30 мин. Образовавшеюся суспензию обрабатывали избытком горячего 10 %-го раствора соды. Выпавший осадок гидроксида алюминия отфильтровывали. Фильтрат, представляющий собой водно-органическую смесь, разделяли. Водный слой подкисляли соляной кислотой до pH $3 \div 4$ и выдерживали в течение 5 часов при $10 \div 15$ °C. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции. Сушили при 80 - 90 °C и подвергали внутримолекулярной циклизации. С этой целью в трехгорловую колбу ёмкостью 100 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещали 20,0 мл моногидрата, нагревали до 130 °C и в течение 15 мин при интенсивном перемешивании вносили 5,0 г соответствующего продукта ацилирования. Температуру поднимали до 150 °C и выдерживали в течение 5 часов. Массу при перемешивании выливали в 200 мл воды, фильтровали, осадок промывали водой до нейтральной среды, растворяли в 100 мл 10 %-го содового раствора, проводили очистную фильтрацию, фильтрат подкисляли соляной кислотой до pH 4. Осадок отфильтровывали и промывали водой до отсутствия в фильтрате хлорид-ионов. Подобную обработку повторяли дважды. Сушили при 100 °C.

7,12-Диоксо-7,12-дегидронафто[2,3-f]хинолин-9,10-дикарбоновая кислота (I). Получена по общей методике. Выход 4,51 г (88* %). Порошок белого цвета, хорошо растворим в водно-щелочных растворах, бензоле. Т_{пл.} 286 °С. ИК-спектр в КВг, v, см⁻¹: 1439 (v C-N), 1117 (v C-N). Найдено, %: С 65,89; Н 2,33; N 4,03. С₁₉Н₉О₆N Вычисле- но, %: С 66,00; Н 2,28; N 4,10.

3-метил-5,10-Диокси-5,10-дигидробензо[g]хинолин-7,8-дикарбоновая кислота (III). Получена по общей методике. Выход 2,30 г (86* %). Порошок белого цвета, хорошо растворим в водно-щелочных растворах, бензоле. Т_{пл.} 283 °С. ИК-спектр в КВг, v, см⁻¹: 1438 (v C-N), 1105 (v C-N). Найдено, %: С 67,73; Н 2,92; N 4,50. С₁₆Н₉О₆N Вычислено, %: С 61,20; Н 3,00; N 4,60.

1-ацетил-5,10-диокси-5,10-дигидро-2H-антра[2,3-d][1,2,3]триазол-Синтез 7,8-дикарбоновой кислоты. В трёхгорловую колбу ёмкостью 100 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещали 10,0 г (0,046 моль) диангидрида пиромеллитовой кислоты, 13,0 г (0,084 моль) 1-ацетилбензотриазола и 20 мл гептана. Массу нагревали до 50 °С и при перемешивании прибавляли 15,3 г (0,115 моль) безводного хлористого алюминия. Выдерживали 3 ч при кипении реакционной массы (≈100 °C), и после отгонки гептана еще 6 ч при 120 ÷ 130 °C. К охлажденной массе осторожно прибавляли 50 мл воды и 10 мл концентрированной соляной кислоты и перемешивали 12 ч. Выпавший осадок фильтровали, промывали горячей водой и кипятили 30 ÷ 40 мин в 10 %-м растворе соды. Горячий раствор фильтровали, осадок обрабатывали подобным образом ещё 3 – 4 раза. Фильтраты объединяли и подкисляли соляной кислотой до pH 3 – 4 и выдерживали в течение 5 часов при 10 ÷ 15 °C. Выпавший осадок фильтровали, промывали водой до нейтральной реакции. Сушили при 80 -90 °С и подвергали внутримолекулярной циклизации. С этой целью в трехгорловую колбу ёмкостью 100 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещали 20,0 мл моногидрата, нагревали до 130 °С и в течение 15 мин при интенсивном перемешивании вносили 5,0 г продукт ацилирования. Температуру поднимали до 150 °С и выдерживали в течение 5 часов. Массу при перемешивании выливали в 200 мл воды, фильтровали, осадок промывали водой до нейтральной среды, растворяли в 100 мл 10 %-го содового раствора, проводили очистную фильтрацию, фильтрат подкисляли соляной кислотой до pH 4. Осадок отфильтровывали и промывали водой до отсутствия в фильтрате хлорид-ионов. Подобную обработку повторяли дважды. Сушили при 100 °С.

97

Выход: 1-ацетил-5,10-диокси-5,10-дигидро-2*H*-антра[2,3-*d*][1,2,3]триазол-7,8-дикарбоновая кислота 3,51 г (88* %). Порошок белого цвета, хорошо растворим в воднощелочных растворах, бензоле. $T_{nл.}$ 260 °C. ИК-спектр в KBr, v, см⁻¹: 1430 (v C-N) см⁻¹, 1122 см⁻¹ (v C-N). Найдено, %: С 56,99; Н 2,39; N 11,08. С₁₈Н₉O₇N₃ Вычислено, %: С 54,00; Н 2,50; N 11,00.

*Выход рассчитан по пиромеллитовому диангидриду.

Синтез металлокомплексов фталоцианинов аннелированных азотсодержащими гетероциклическими хинонаими (IV-VI). Общая методика. В пробирку из кварцевого стекла помещали растертую смесь 0,6 ммоль *о*-дикарбоновых кислот гетероциклических хинононов, 0,24 г (4,0 ммоль) мочевины, 0,036 г (0,18 ммоль) ацетата меди, 0,02 г (0,4 ммоль) хлорида аммония и 0,002 г (0,01 ммоль) молибдата аммония. Массу медленно нагревали до 180 °C в течение часа и выдерживали 3 часа. Очистку целевого продукта проводили последовательной промывкой 5%-ой соляной кислотой, водой, ацетоном, переосаждением из серной кислоты.

Тетра[4,5]([8,9](бензо[f]хинолин-7,10-дион)фталоцианин меди (IV). Получен по общей методике с использованием 0,21 г 7,12-диоксо-7,12-дегидронафто[2,3-f]хинолин-9,10-дикарбоновой кислоты (I). Выход 0,12 г (74 %). Порошок синего цвета, хорошо растворим в концентрированной серной кислоте, ДМСО. Электронный спектр поглощения (H₂SO₄), $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 331, 391, 668, 705, 743, 764; (ДМСО) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 341, 677. Масс-спектр (TOF.SIMS), m/z: 1300 [M]⁺. Найдено, %: С 70,10; Н 2,19; N 12,72. С₇₆H₂₈N₁₂O₈Cu. Вычислено, %: С 70,18; Н 2,17; N 12,92.

Тетра[4,5]([6,7]1-ацетил-2H-нафто[2,3-d][1,2,3]триазол-5,8-дион)фталоцианин меди (V). Получен по общей методике с использованием 0,23 г 1-ацетил-5,10-диокси-5,10-дигидро-2*H*-антра[2,3-*d*][1,2,3]триазол-7,8-дикарбоновой кислоты (**II**). Выход 0,14 г (84 %). Порошок сине-зеленого цвета, хорошо растворим в концентрированной серной кислоте, ДМСО. Электронный спектр поглощения (H₂SO₄), $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 343, 392, 670, 706, 746; (ДМСО) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 352, 644, 689. Масс-спектр (TOF.SIMS), т/z: 1428 [M]⁺. Найдено, %: С 62,53; Н 2,68; N 14,71. С₅₄Н₂₈N₁₁O₉Cu.Вычислено, %: С 62,46; H 2,72; N 14,84.

Тетра[4,5]([6,7]3-метилхинолин-5,8-дион)фталоцианин меди (VI). Получен по общей методике с использованием 0,19 г 3-метил-5,10-диокси-5,10-дигидро-бензо[*g*]хинолин-7,8-дикарбоновой кислоты (III). Выход 0,16 г (83 %). Порошок сине-зеленого цвета, хорошо растворим в концентрированной серной кислоте, ДМСО. Электронный спектр поглощения (H₂SO₄), $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 331, 623, 708, 745, 765, 863; (ДМСО) $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 356, 647, 690. Масс-спектр (TOF.SIMS), m/z: 1156 [M]⁺. Найдено, %: С 66,50; H 2,31; N 14,40. С₆₄H₂₈N₁₂O₈Cu. Вычислено, %: С 66,47; H 2,44; N 14,53.

Список литературы

- 1. *Kadish K. M., Smith K. M., Guilard R. //* Porphyrin Handbook. Academic Press : Elsevier Science, USA, 2003. Vol. 14. 3925 p. Vol. 15. 3925 p.
- 2. Phthalocyanines : Properties and Applications. A.B.P. Lever / eds. C. C. Leznoff. New York : VCH Publ., 1989. Vol. 2. 436 p. ; 1993. Vol. 3. 303 p. ; 1996. Vol. 4. 524 p.
- 3. Шапошников Г. П., Кулинич В. П., Майзлиш В. Е. // Успехи химии порфиринов. СПб. : НИИ химии СПбГУ. 1999. Т. 2. С. 190.

- 4. *Майзлиш В. Е., Шапошников Г. П. //* Успехи химии порфиринов. СПб. : НИИ химии СПбГУ, 2004. Т. 4. С. 327.
- 5. Борисов А. В., Майзлиш В. Е., Шапошников Г. П. // ЖОХ. 2005. Т. 75. Вып. 10. С. 1656 1660.
- 6. Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия. М. : Мир, 1999. С. 152.
- 7. Грандберг И. И. Органическая химия. М. : Дрофа, 2001. С. 542.
- 8. *Майзлиш В. Е., Широков А. В., Кудрик Е. В., Шапошников Г. П. //* ЖОХ. 2002. Т. 72. Вып. 10. С. 1740.
- 9. Усольцева Н. В., Акопова О. Б., Быкова В. В., Смирнова А. И., Пикин С. А. Жидкие кристаллы: дискотические мезогены / под ред. Н. В. Усольцевой. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2004. 546 с.

Поступила в редакцию 6.10.2009 г.