

УДК 544.344.016.2:543.573

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ФТАЛОЦИАНИНОВ, СОЧЕТАЮЩИХ НА ПЕРИФЕРИИ ФРАГМЕНТЫ НАФТОЛОВ И 1-БЕНЗОТРИАЗОЛА И ИХ СУЛЬФОКИСЛОТ

© 2022 г. С. А. Знойко^{a,*}, В. Е. Майзлиш^a, Т. В. Кустова^a, Н. Ш. Лебедева^b

^a НИИ МГЦ Ивановского государственного химико-технологического университета, Иваново, Россия

^b Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

*e-mail: znoykosa@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.10.2021 г.

После доработки 13.10.2021 г.

Принята к публикации 14.10.2021 г.

Продолжен ряд исследований термоокислительной деструкции бензотриазолилзамещенных фталоцианинов и их металлокомплексов, а также сульфокислот на их основе. Показано влияние природы периферийных заместителей и металла-комплексобразователя на термическую устойчивость соединений.

Ключевые слова: бензотриазолилзамещенные фталоцианины, сульфопроизводные фталоцианинов, термоокислительная деструкция, термическая устойчивость

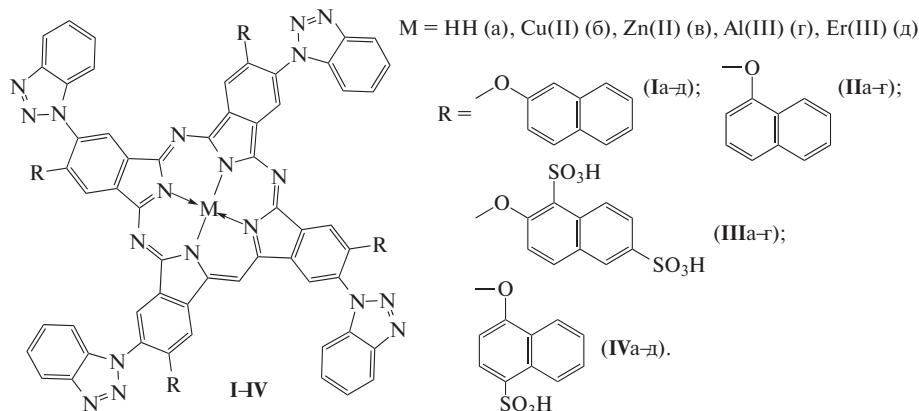
DOI: 10.31857/S0044453722040367

Влияние структуры замещенных порфиринов, фталоцианинов и структурных аналогов на их устойчивость к термоокислительной деструкции вызывает обоснованный интерес, поскольку позволяет косвенно судить о структуре соединений с большой молекулярной массой и различными по природе функциональными группами [1–4]. Сульфопроизводные фталоцианина обладают растворимостью в воде и водно-щелочных растворах, что облегчает их исследование и применение в различных областях науки и техники [5], в частности, они используются в качестве красителей [4, 6], катализаторов различных окислительно-восстановительных процессов [4, 7, 8]. Кроме этого, фталоцианины и их структурные производные интенсивно изучаются как препараты для фотодиагностики и фотодинамической терапии рака [9–15].

Ранее было обнаружено, что тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(2-нафтокси)фталоцианин и его комплексы с двухвалентными металлами, а также их сульфопроизводные проявляют жидкокристаллические, каталитические и красящие свойства [16–18]. В связи с этим исследование устойчивости указанных фталоцианинов и их металлокомплексов в условиях повышенных температур представляет обоснованный интерес. Поэтому данная работа является продолжением исследований [19–22] процессов термоокислительной деструкции как сульфопроизводных фталоцианинов и их металлокомплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-[1(2)-нафтокси]фталоцианинов (Ia, IIa) и их металлокомплексов (Iб–д, IIб–г):



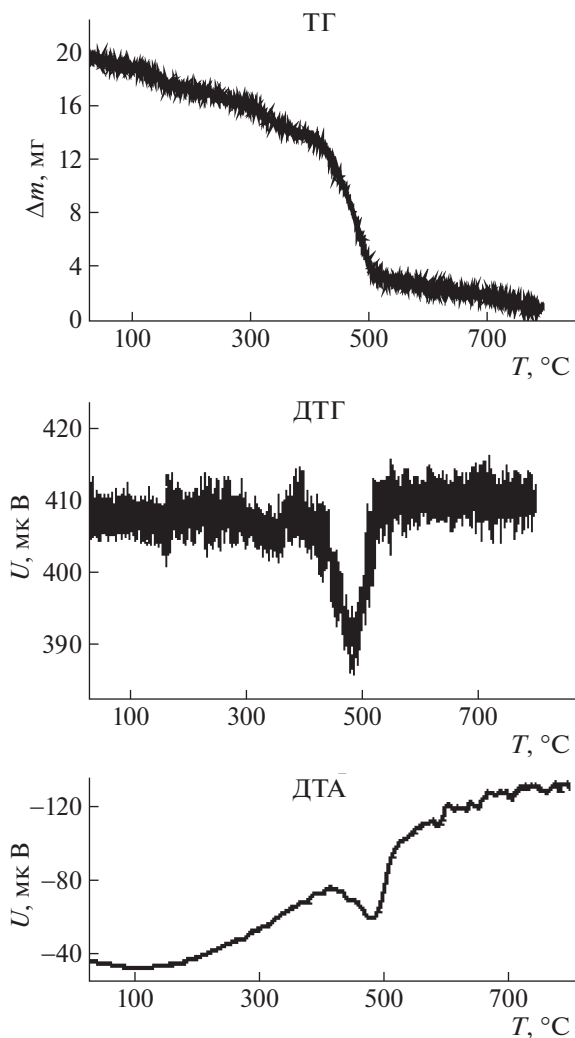


Рис. 1. Термограмма тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(1-нафтокси)-фталоцианина цинка (IIв).

Тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-[1(2)-нафтокси]фталоцианины (Iа, IIа) и их металлокомплексы с медью, цинком, алюминием и эрбием (Iб-д, IIб-г) синтезированы по известным методикам [23–25] взаимодействием соответствующих замещенных фталонитрилов с ацетатами меди и цинка, хлоридами эрбия или алюминия в течение 2 ч при 200–220°C, фталоцианины лиганды Iа, IIа – нагреванием соответствующих замещенных фталонитрилов с поташом при наличии мочевины в течение 2 ч при 200–220°C в соответствии с известной методикой [23].

Синтез сульфокислот тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-[1(2)-нафтокси]фталоцианинов и их металлокомплексов (IIIа-д, IVа-г)

Сульфокислоты IIIа-д, IVа-г синтезированы взаимодействием фталоцианинов Iа-г, IIа-г со смесью хлорсульфоновой кислоты и тионилхлорида при комнатной температуре, с последую-

щим гидролизом полученных сульфохлоридов по методике [24, 25]. Металлокомплекс с эрбием IIIд синтезировали из фталоцианина лиганда Iа в соответствии с методикой [25].

Очистку всех синтезированных соединений осуществляли методом колоночной хроматографии (сорбент – силикагель М 60, элюент – ДМФА). Чистоту соединений оценивали по постоянству $\lg \epsilon$ (молярного коэффициента погашения) и данным элементного анализа.

Электронные спектры поглощения исследуемых соединений в ДМФА и 5% водном растворе аммиака фиксировали на спектрофотометре НІТА-СНІ U-2001 при комнатной температуре в диапазоне длин волн 300–900 нм. ИК-спектры записывали на спектрофотометре AVATAR 360FT-IR в области 400–4000 см^{-1} в таблетках с бромидом калия, спектры ^1H ЯМР растворов в ДМСО- d_6 (Aldrich) – на приборе “Bruker DRX-500” с внутренним стандартом ТМС. Элементный анализ выполняли на элементном анализаторе FlashEA™ 1112.

Термогравиметрические исследования тетра-4-(1-бензотриазолил)-5-[1(2)-нафтокси]фталоцианинов и их металлокомплексов с медью, цинком и алюминием в воздушной атмосфере проводились на термоаналитической установке, состоящей из дериватографа 1000D, программно-аппаратного комплекса (инструментальный усилитель с коэффициентом усиления $K_y = 500$, пятиканального аналого-цифрового преобразователя, программного обеспечения ADC RQ.exe) и ПК [26]. Скорость нагрева – 5 К/мин, материал тигля – платина (ИХР РАН).

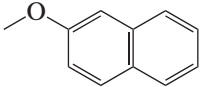
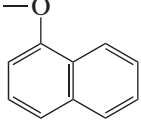
Исследования термоокислительной деструкции эрбий-фталоцианинов Id, IIIд осуществляли на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter фирмы Netzsch (Германия) в атмосфере кислород – аргон, скорость нагрева – 5 К/мин, материал тигля – платина.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На кривых ДТГ и ДТА всех рассмотренных в данной работе производных фталоцианина, как и в случае ранее изученных соединений Iа,б [27] зафиксированы два экзопика, а кривая ТГ имеет двухступенчатый характер (рис. 1). Вначале, в области температур 320–360°C, соответствующем убыли массы на 29–32%, вероятно, протекает процесс термодеструкции с отщеплением бензотриазольных заместителей, как это было обнаружено ранее для других бензотриазолилзамещенных фталоцианинов [27]. Высокотемпературный

Таблица 1. Термоокислительная деструкция бензотриазолилзамещенных фталоцианинов и их металлокомплексов

| № | M | R | $\Delta T, ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{экзо}}, ^\circ\text{C}$ |
|-----|----|---|----------------------------|-----------------------------------|
| Ia | НН |  | 480–530 | 520 |
| Iб | Cu | | 450–497 | 494 |
| Iв | Zn | | 431–531 | 489 |
| Iг | Al | | 465–618 | 575 |
| Id | Er | | 470–590 | 524 |
| IIa | НН |  | 471–537 | 538 |
| IIб | Cu | | 482–582 | 533 |
| IIв | Zn | | 476–575 | 520 |
| IIг | Al | | 442–620 | 566 |

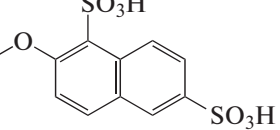
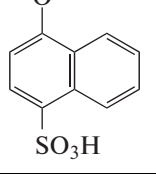
Обозначения: ΔT – температурный интервал, соответствующий максимальной убыли массы образца, $T_{\text{экзо}}$ – температура максимального экзоэффекта.

этап (460–600°C) связан с наибольшей убылью массы и термодеструкцией макрокольца фталоцианиновой молекулы.

Термодеструкция тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-[1(2)-нафтокси]фталоцианинов-лигандов Ia, IIa протекает при более высокой температуре (табл. 1), нежели у комплексов с двухвалентными металлами (Zn(II) и Cu(II)), что также наблюдалось ранее [20] в случае бензотриазолилзамещенных фталоцианинов. Обнаружено, что термическая устойчивость тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-[1(2)-нафтокси]фталоцианинов меди Ib, IIб несколько выше, чем у соответствующих фталоцианинов цинка Iv, IIв (табл. 1). Это связано с формированием π -дативных связей во фталоцианинах меди в сравнении с фталоцианинами цинком, что приводит согласно данным [28], к дополнительной стабилизации фталоцианиновой π -системы.

Термодеструкция тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-[1(2)-нафтокси]фталоцианинов лигандов Ia, IIa протекает при более высокой температуре (табл. 1), нежели у комплексов с двухвалентными металлами (Zn(II) и Cu(II)), что также наблюдалось ранее [20] в случае бензотриазолилзамещенных фталоцианинов. Обнаружено, что термическая устойчивость тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-[1(2)-нафтокси]фталоцианинов меди Ib, IIб несколько выше, чем у соответствующих фталоцианинов цинка Iv, IIв (табл. 1). Это связано с формированием π -дативных связей во фталоцианинах меди в сравнении с фталоцианинами цинком, что приводит согласно данным [28], к дополнительной стабилизации фталоцианиновой π -системы.

Таблица 2. Термоокислительная деструкция сульфокислот бензотриазолилзамещенных фталоцианинов и их металлокомплексов

| № | M | R | $\Delta T, ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{экзо}}, ^\circ\text{C}$ |
|------|----|--|----------------------------|-----------------------------------|
| IIIa | НН |  | 417–521 | 488 |
| IIIб | Cu | | 487–555 | 536 |
| IIIв | Zn | | 394–547 | 531 |
| IIIг | Al | | 358–539 | 478 |
| IIIд | Er | | 500–570 | 510 |
| IVa | НН |  | 412–522 | 488 |
| IVб | Cu | | 549–639 | 589 |
| IVв | Zn | | 516–572 | 547 |
| IVг | Al | | 445–591 | 513 |

Обозначения: ΔT – температурный интервал, соответствующий максимальной убыли массы образца, $T_{\text{экзо}}$ – температура максимального экзоэффекта.

Наибольшие значения температур максимального экзоэффекта наблюдаются у фталоцианинов алюминия (Iг, IIг) (табл. 1). Вероятно, это связано с наличием при атоме металла-комплексобразователя в качестве экстралиганда атомом хлора [4]. Комплекс с эрбием (Id) несколько уступает комплексу с алюминием, что по-видимому, объясняется выведением атома эрбия из плоскости фталоцианинового макрокольца, вследствие большого ионного радиуса этого металла [4, 28]. По этой причине, температура максимальной убыли массы этого соединения совпадает с таковой для соответствующего фталоцианина лиганда Ia [20].

Обнаружено, что термическая устойчивость фталоцианинов, содержащих 1-нафтокси группы оказывается заметно выше, чем у аналогичных соединений с 2-нафтокси группами, за исключением комплексов с алюминием. Например, температура максимального экзоэффекта соединения IIб на 39°C выше чем соединения Ib (табл. 1).

Исследование термической устойчивости сульфокислот бензотриазолилзамещенных фталоцианинов показало, что процесс термоокисления для них протекает несколько сложнее, чем для исходных соединений (табл. 2).

Как и в случае исходных металлокомплексов (Iб–д, IIб–г), оказалось, что термическая устойчивость сульфопроизводных, содержащих 1-нафтокси группы выше, чем у аналогичных комплексов с 2-нафтокси группами (ср. данные табл. 1 и 2).

Обнаружено, что процесс термоокисления сульфокислот тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-[1(2)-нафтокси]фталоцианинов меди, цинка и эрбия протекает в три этапа, на первом из которых (230–340°C), согласно данным ТГ, происхо-

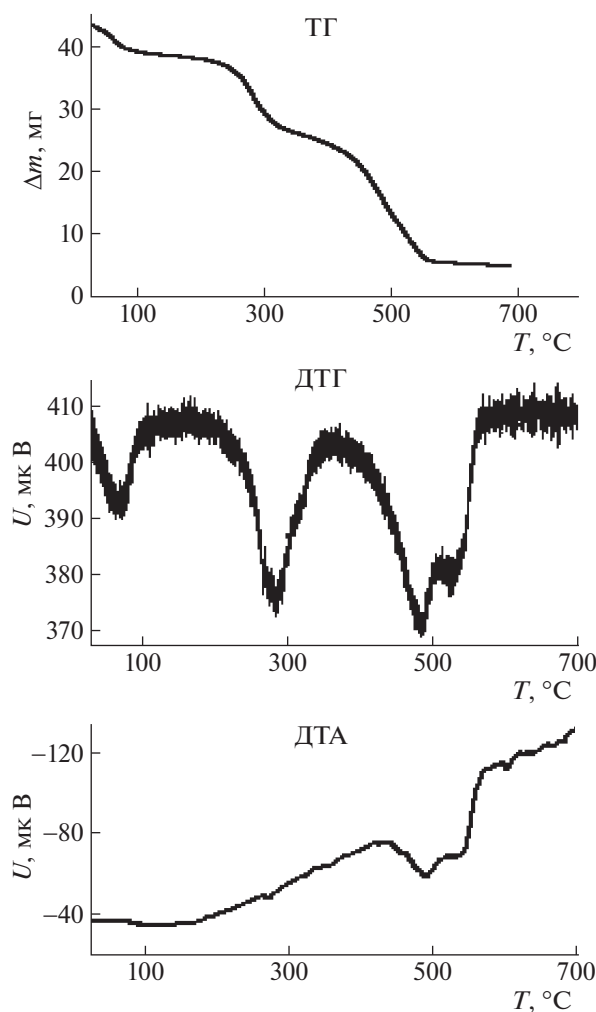


Рис. 2. Термограмма тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(4-сульфо-1-нафтокси)фталоцианина цинка (IVв).

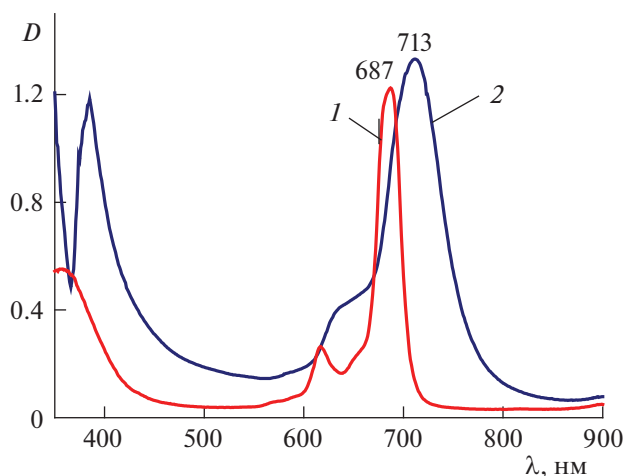


Рис. 3. ЭСП в ДМФА сульфокислоты тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(1-нафтокси)фталоцианина меди (IVб): 1 – исходного, 2 – нагретого при 390°C.

дит снижение массы образца на 20–31%. Судя по величине убыли массы, на первом этапе происходит удаление из молекулы фталоцианина четырех бензотриазольных заместителей, причем наличие сульфогрупп в нафтокси-фрагментах практически не влияет на температуру протекания этого процесса. Так, для образцов соединений IIIв, д, прогретых при 290°C, были зафиксированы ИК-спектры, в которых отсутствовала полоса валентных колебаний связи N=N бензотриазола (1040–1050 см⁻¹). При этом обнаружено, что соединения сохраняют растворимость в водно-щелочных растворах.

Кроме того, данное предположение подтверждает масс-спектрометрический анализ газообразных продуктов деструкции перечисленных выше соединений. Так, в масс-спектрах, фиксируемых в данном интервале температур для соединения IIIд появляется сигнал с $m/z = 30$, соответствующий выделению NO.

Далее наблюдается частичное отщепление сульфогрупп. Об этом говорит появление сигнала молекулярного иона с $m/z = 64$, что указывает на выделение SO₂, а также газообразного водорода ($m/z = 2$). Убыль массы на данном этапе приблизительно соответствует удалению четырех сульфогрупп (рис. 2). При этом зафиксировано заметное снижение растворимости прогретых при этой температуре образцов в водно-щелочных средах, утрата растворимости в воде и значительный bathochromic shift Q-полос в ЭСП (рис. 3), зафиксированных в ДМФА.

На следующем этапе при температуре 488–589°C происходит процесс окончательного разрушения фталоцианиновой молекулы. В данной области температур также фиксируется выделение газообразного продукта с молекулярной массой 64 (SO₂).

Отмечено, что последний этап термоокислительной деструкции протекает при несколько более высоких температурах у сульфокислот комплексов с цинком и медью, по сравнению с соответствующими комплексами с эрбием и алюминием (табл. 2). При этом экзопики, отвечающие максимальному экзoeffекту, на кривой ДТА в случае сульфокислот фталоцианинов алюминия (IIIг, IVг) являются уширенными.

Введение сульфогрупп в нафтокси-фрагменты тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-[1(2)-нафтокси]фталоцианинов лигандов IIIа, IVа приводит к снижению устойчивости этих соединений к термоокислительной деструкции (табл. 2).

Таким образом, выявлено что устойчивость к термоокислительной деструкции для тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-[1(2)-нафтокси]фталоцианинов зависит от природы металла-комплексобразователя и увеличивается в следующем ря-

ду: $Iв < Iб < Iа < Iд < Iг$, а для соответствующих сульфокислот в ряду: $IIIг < IIIа < IIIд < IIIв < IIIб$. Кроме того, соединения, содержащие 1-нафтокси группы, обладают более высокой устойчивостью к термоокислительной деструкции в сравнении с соединениями, содержащими 2-нафтокси группы. При этом следует отметить, что картина влияния замены 1-нафтокси- на 2-нафтокси группы у соответствующих фталонитрилов, являющихся синтетическими предшественниками изученных в работе соединений, противоположна [27].

Работа выполнена при поддержке государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации, тема № FZZW-2020-0008.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nas A., Kantekin H., Durmuş M. et al.* // J. Luminescence. 2014. V. 154. № 3. P. 15.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.03.058>
2. *Sanusi K., Antunes E., Noykong T.* // Dalton Trans.: Intern. J. Inorg. Chem. 2014. V. 43. № 2. P. 999.
<https://doi.org/10.1039/C3DT52462K>
3. *Long Y., Lui X.* // J. Mater. Sci.: Materials in Electronics. 2014. V. 25. № 2. P. 1089.
<https://doi.org/10.1007/s10854-013-1692-2>
4. *Шапошников Г.П., Майзлиш В.Е., Кулинич В.П.* Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги. М.: URSS, 2012. 450 с.
5. *Znoiko S.A., Elizarova A.P., Kustova T.V., Nakonechnaya A.N.* // ChemChemTech Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2021. V. 64. № 4. P. 42–51
<https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216404.6380>
6. *Степанов В.И.* Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия, 1984. С. 520.
7. *Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П.* Каталитические свойства сульфо- и карбоксифталоцианинов // Успехи химии порфиринов / Под ред. Голубчикова О.А. СПб.: НИИ химии СПбГУ, 2004. С. 327.
8. *Zhenhua Cheng, Zhaoyang Song, Zunbin Duan et al.* // Petrol. Science & Technol. 2016. V. 34. № 2. P. 130.
<https://doi.org/10.1080/10916466.2015.1122624>
9. *Рябова А.В., Васильченко С.Ю., Каляя О.Л. и др.* // Росс. Биотерапевт. журн. 2008. Т. 7. № 1. С. 3132.
10. *Kustov A.V., Kustova T.V., Belykh D.V. et al.* // Dyes and Pigments. 2020. V. 173. P. 107948.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.107948>
11. *Caterino M., D'Aria F., Kustov A.V. et al.* // Intern. J. Biol. Macromolecules. 2020. V. 145. P. 244.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.152>
12. *Kobayashi N.* // ChemChemTech Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2019. V. 62. № 4. P. 4–46.
https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196206.5913_1
13. *Kobayashi N.* // Ibid. 2019. V. 62. № 8. P. 4.
https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196208.5913_2
14. *Kobayashi N.* // Ibid. 2019. V. 62. № 11. P. 4.
<https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196211.5913.3>
15. *Koifman O.I., Ageeva T.A., Beletskaya I.P. et al.* // Macroheterocycles. 2020. 13 (4). P. 311.
<https://doi.org/10.6060/mhc200814k>
16. *Vashurin A., Filippova A., Znoiko S. et al.* // JPP. 2015. V.19. № 8. P. 983.
<https://doi.org/10.1142/S1088424615500753>
17. *Знойко С.А., Кривова А.В., Шапошников Г.П. и др.* // Жидк. крист. и их практ. использ. 2012. Вып. 4. № 42. С. 62.
18. *Знойко С.А., Кривова А.В., Шапошников Г.П. и др.* // Там же. 2013. Вып. 1. № 43. С. 7.
19. *Знойко С.А., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Абрамов И.Г.* // Изв. вузов. Хим. и хим. технол. 2012. Т. 55. № 12. С. 3.
20. *Знойко С.А., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П. и др.* // Журн. физ. хим. 2013. Т. 87. № 3. С. 371.
21. *Znoiko S.A., Mikhailova A.I., Akorova O.B. et al.* // Macroheterocycles. 2018. Т. 11. № 1. С. 41.
<https://doi.org/10.6060/mhc180169z>
22. *Erzunov D., Tikhomirova T., Botnar A. et al.* // J. Therm. Anal. & Calorimetry. 2020. P. 1807.
<https://doi.org/10.1007/s10973-020-10025-1142>
23. *Знойко С.А., Камболова А.С., Майзлиш В.Е. и др.* // Журн. общ. химии. 2009. Т. 79. Вып. 8. С. 1376.
24. *Знойко С.А., Зубкова О.Н., Борисов А.В. и др.* // Там же. 2015. Т. 85. № 11. С. 1903.
25. *Бумбина Н.В., Акопова О.Б., Усольцева Н.В. и др.* // Жидк. крист. и их практ. использ. 2015. Т. 15. № 2. С. 19.
26. *Лебедева Н.Ш., Якубов С.П., Кинчин А.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 5. С. 955.
27. *Павлычева Н.А., Лебедева Н.Ш., Вьюгин А.И. и др.* // Там же. 2008. Т. 82. № 11. С. 1847.
28. *Березин Б.Д.* Координационные соединения порфиринов и фталоцианинов. М.: Наука, 1978. 280 с.