

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ С ВКЛЮЧЕННЫМИ В ИХ СОСТАВ АНТРАХИНОНОВЫМИ ХРОМОФОРАМИ

© 2020 г. Т. А. Румянцева*, А. А. Алексеева, М. А. Ткаченко

Научно-исследовательский институт химии макрогоетероциклических соединений, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский 7, Иваново, 153000 Россия

*e-mail: taisialeb@mail.ru

Поступило в Редакцию 21 апреля 2020 г.

После доработки 21 апреля 2020 г.

Принято к печати 30 апреля 2020 г.

Нуклеофильным замещением брома в 4-бромфталонитриле синтезированы антрахинонзамещенные нитрилы – 2-{[4-(3,4-дицианофенокси)-9,10-диоксо-9,10-дигидроантрацен-1-ил]амино}-5-метилбензол-сульфонат натрия и 4-[2-гидрокси-9,10-диоксо-9,10-дигидроантрацен-1-ил)окси]фталонитрил, на основе которых нитрильным методом получены соответствующие металлокомплексы кобальта.

Ключевые слова: фталоцианинаты, антрахинон, замещенные фталонитрилы, комплексы кобальта

DOI: 10.31857/S0044460X20090115

Один из недостатков фталоцианинов – узкая цветовая гамма и не всегда высокие характеристики крашения. Широко известный пигмент зеленый фталоцианиновый, содержащий 14–15 атомов хлора в молекуле, отличается исключительно высокой стойкостью к любым воздействиям, но имеет меньшую красящую способность, чем голубой пигмент. Получают зеленый фталоцианиновый пигмент хлорированием голубого пигмента в расплаве смеси $AlCl_3$ и $NaCl$ при 165–200°C. Замена части атомов хлора на бром приводит к зеленому пигменту с желтым оттенком. Эти пигменты относятся к числу самых ценных и используются в полиграфической и лакокрасочной промышленности, для покраски резины, пластмасс и т. п. [1, 2].

Расширить диапазон светопоглощения фталоцианиновых пигментов можно введением в молекулу фталоцианина заместителей с собственной хромофорной системой. В связи с этим нами синтезированы металлофталоцианины кобальта, содержащие фрагменты антрахиноновых красителей, и исследованы их физико-химические свойства.

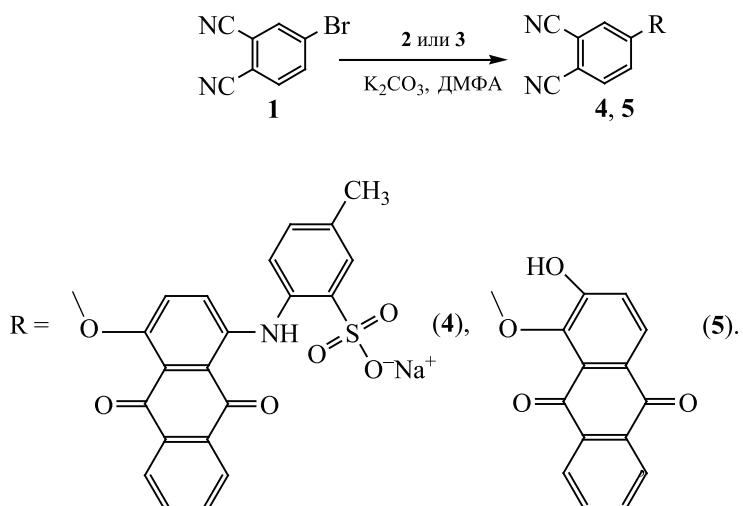
На первом этапе работы были получены 4-бромфталонитрил **1** [3], краситель Кислотный фиолетовый антрахиноновый **2** и ализарин **3** [4].

Нитрилы **4** и **5** с антрахиноновыми хромофорами получали взаимодействием 4-бромфталонитрила **1** с нуклеофилами (Nu) – антрахиноновыми красителями **2** и **3** в ДМФА в присутствии карбоната калия (схема 1). Замещение протекает по положению 1 антрацена, так как 1-гидроксиантрахинон гораздо более активен как нуклеофил, чем 2-гидроксиантрахинон [5].

Выбор ДМФА в качестве растворителя связан с тем, что в аprotонных растворителях скорость реакции нуклеофильного замещения увеличивается на 3–5 порядков по сравнению с неполярными растворителями. Карбонат калия необходим для превращения $ArOH$ в анион ArO^- , обладающий большей нуклеофильностью по сравнению с $ArOH$ [6–9].

Соединение **4** представляет собой фиолетовое порошкообразное вещество, нитрил **5** – желтое порошкообразное вещество. Соединения **4** и **5** растворимы в водно-щелочном растворе и органических растворителях (ДМФА, ДМСО, хлороформе, изопропиловом спирте). Они идентифицированы с привлечением данных элементного анализа, ИК и электронной спектроскопии, масс-спектрометрии.

Схема 1.



В ИК спектрах соединений **4** и **5**, как и в спектре исходного 4-бромфталонитрила **1**, наблюдаются полосы, соответствующие валентным колебаниям нитрильной группы (2230 – 2240 см^{-1}), и появляются полосы, характерные для колебания связей $\text{C}=\text{O}$ (1700 – 1800 см^{-1}), $\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}$ (1200 – 1260 см^{-1}) [10]. Электронный спектр поглощения (ЭСП) соединения **4** в ДМФА и в 10%-ном растворе щелочи (рис. 1) характеризуется максимумами в области 548 – 588 нм. При переходе от ДМФА к раствору щелочи в ЭСП происходит батохромный сдвиг, связанный, вероятно, с ионизацией сульфогрупп. В ЭСП нитрила **5** аналогичные закономерности сохраняются.

Симметричные комплексы металлофталоцианинов **6** и **7** получали нитрильным методом

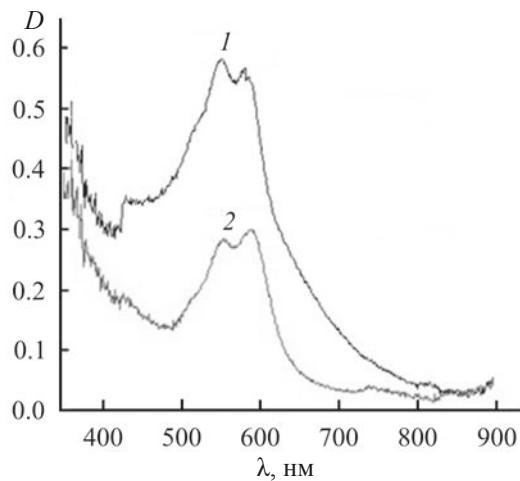


Рис. 1. ЭСП нитрила 4 в ДМФА (1) и 10%-ном растворе NaOH (2).

(схема 2). Соединения **4** и **5** тщательно растирали с предварительно обезвоженным ацетатом кобальта в мольном соотношении 4:1.5. Полученную смесь нагревали 30 мин при 200–210°C в присутствии мочевины, хлорида и молибдата аммония.

Полученные комплексы фталоцианинов **6** и **7** – темно-зеленые порошкообразные вещества, растворимые в ДМФА и ДМСО. Строение полученных соединений установлено на основании данных элементного анализа, ИК и электронной спектроскопии.

В ИК спектрах комплексов металлофталоцианинов **6** и **7** сохраняются полосы поглощения, отмеченные в спектрах соединений **4** и **5** [10], и появляются полосы валентных колебаний связи C=N в области 1600–1660 см⁻¹, что указывает на образование цикла, а полосы валентных колебаний нитрильных групп (2230–2240 см⁻¹) исчезают. ЭСП комплексов **6** и **7** в ДМФА характеризуются интен-

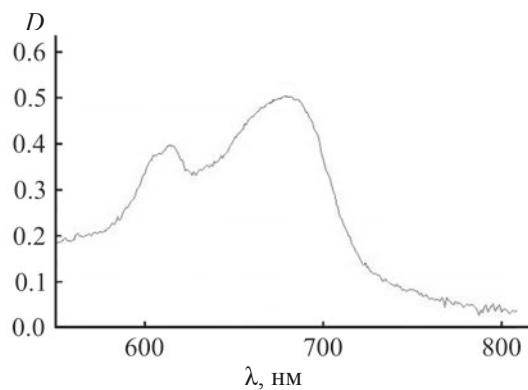
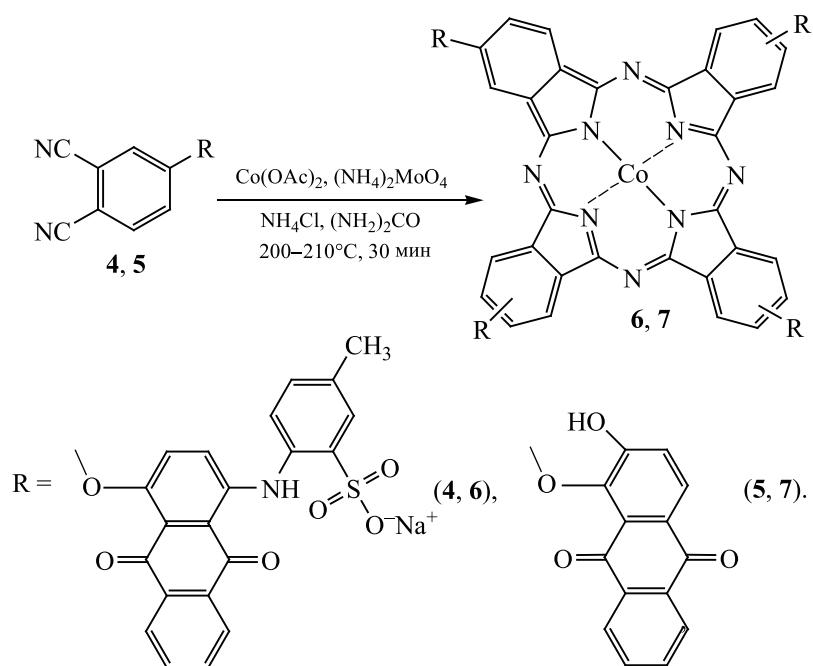


Рис. 2. ЭСП металлокомплекса кобальта 6.

Схема 2.



сивным поглощением в длинноволновой области 660–680 нм [11], обусловленным $\pi-\pi^*$ -электронным переходом в главном контуре сопряжения фталоцианинового макролюца, а также полосы при 609–610 нм, характерные для антрахинонового красителя (рис. 2).

Сравнивая ЭСП полученных комплексов 6 и 7 со спектрами тетра(4-бром)фталоцианина кобальта, λ_{\max} (ДМФА) = 695 нм [11], следует отметить гипсохромное смещение Q-полосы, обусловленное введением заместителей в бензольные кольца, и более размытый вид спектра, связанный с ассоциацией.

Синтезированные металлокомплексы были использованы для окрашивания образцов полистирола. Получить чистый зеленый цвет не удалось: полистирол окрасился в сине-зеленый цвет. В дальнейших исследованиях предполагается поиск металлокомплексов симметрично и несимметрично замещенных фталоцианинов с антрахиноновыми хромофорами с целью получения красителей, позволяющих достичь чистого зеленого цвета.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Масс-спектры (MALDI-TOF) регистрировали с помощью масс-спектрометра Shimadzu Biotech Axima Confidence в режиме регистрации положи-

тельных ионов. ЭСП снимали на спектрофотометре Hitachi U-2001 при комнатной температуре в области 300–900 нм. В качестве растворителей использовали ДМФА и 10%-ный раствор щелочи. ИК спектры записывали на спектрометре Avatar 360 FT-IR ESP. Образцы готовили по стандартной методике таблетирования в KBr. Элементный анализ выполняли на анализаторе CHNS-O Flash EA 1112 series.

Общая методика получения соединений 4 и 5. Смесь 1.45 ммоль антрахинонового красителя, 1.45 ммоль 4-бромфталонитрила и 5.8 ммоль карбоната калия в 40 мл ДМФА интенсивно перемешивали при 90°C около 2 ч. После охлаждения до комнатной температуры реакционную массу смешивали с водой. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали 50 мл ацетона и сушили при 80°C.

5-Метил-2-{[9,10-диоксо-4-(3,4-дицианофенокси)-9,10-дигидроантрацен-1-ил]амино}бензосульфонат натрия (4). Выход 525.5 мг (65%). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2234 (C≡N), 1723 (C=O), 1230 (Ar–O–Ar). ЭСП (ДМФА), λ_{\max} , нм: 549, 579. ЭСП (10%-ный раствор NaOH), λ_{\max} , нм: 548, 588. Масс-спектр, m/z : 580.50 [$M + \text{Na}$]⁺ ($M_{\text{выч}}$ 580.52). Найдено, %: C 62.40; H 2.93; N 7.49. $C_{29}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{NaO}_6\text{S}$. Вычислено, %: C 62.48; H 2.89; N 7.54.

4-[2-Гидрокси-9,10-диоксо-9,10-дигидроантрацен-1-ил)окси]бензол-1,2-дикарбонитрил (5). Выход 355.9 г (67%). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2234 (C≡N), 1724 (C=O), 1235 (Ar—O—Ar). ЭСП (ДМФА), λ_{\max} , нм: 547, 579. ЭСП (10%-ный раствор NaOH), λ_{\max} , нм: 546, 586. Масс-спектр, m/z : 367.34 [$M + H$]⁺ ($M_{\text{выч}}$ 367.34). Найдено, %: C 72.10; H 2.78; N 7.60. $C_{22}H_{10}N_2O_4$. Вычислено, %: C 72.13; H 2.75; N 7.65.

Общая методика получения комплексов кобальта 6 и 7. Смесь 0.538 ммоль соединения 4 или 5 и 0.201 ммоль безводного ацетата кобальта тщательно растирали и нагревали 30 мин при 200–210°C в присутствии мочевины, хлорида и молибдата аммония. Очистку полученных комплексов проводили с помощью колоночной хроматографии на силикагеле M 60 (элюент – ДМФА).

2,9(10),16(17),23(24)-Тетра({4-[4-метил-2-(натрийсульфонато)анилино]-9,10-диоксо-9,10-дигидроантрацен-1-ил}окси)фталоцианинат кобальта (6). Выход 192.40 мг (62.5%). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1623 (C≡N), 1732 (C=O), 1230 (Ar—O—Ar). ЭСП (ДМФА), λ_{\max} , нм: 609, 673. Найдено, %: C 60.90; H 2.78; N 7.31. $C_{116}H_{64}CoN_{12}Na_4O_{24}S_4$. Вычислено, %: C 60.81; H 2.80; N 7.34. M 2289.01.

2,9(10),16(17),23(24)-Тетра[(2-гидрокси-9,10-диоксо-9,10-дигидроантрацен-1-ил)окси]-фталоцианинат кобальта (7). Выход 123.3 мг (60.2%). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1646 (C≡N), 1716 (C=O), 1230 (Ar—O—Ar). ЭСП (ДМФА), λ_{\max} , нм: 610, 677. Найдено, %: C 68.42; H 2.77; N 7.64. $C_{88}H_{40}CoN_8O_{16}$. Вычислено, %: C 69.34; H 2.63; N 7.35. M 1522.74.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение научно-исследовательской работы (тема № FZZW-2020-0010) с использованием оборудования Центра коллективного пользова-

ния Ивановского государственного химико-технологического университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия, 1984. 527 с.
- Шапошников Г.П., Майзлиш В.Е., Кулинич В.П. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги. М.: URSS, 2013. 480 с.
- Шишикина О.В., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Любимцев А.В., Смирнов Р.П., Бараньски А. // ЖОХ. 1997. Т. 76. Вып. 5. С. 842.
- Воробьев Ю.Г., Шапошников Г.П. Лабораторный практикум по химии органических красителей. Иваново: ИГХТА, 1996. 76 с.
- Чупахин О.Н., Постовский И.Я. // Усп. хим. 1976. Т. 45. № 5. С. 908.
- Лисицин В.Н. Химия и технология промежуточных продуктов. М.: Химия, 1987. 368 с.
- Абрамов И.Г., Смирнов А.В., Ивановский С.А., Абрамова М.Б., Плахтинский В.В. // ХГС. 2000. Т. 36. № 9. С. 1219; Abramov I.G., Smirnov A.V., Ivanovskii S.A., Abramova M.B., Plachtinsky V.V. // Chem. Heterocycl. Compd. 2000. Vol. 36. N 9. P. 1062. doi 10.1023/A:1002786015976
- Znoyko S.A., Mikhailova A.I., Akopova O.B., Bumbina N.V., Usol'tseva N.V., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P. // Macroheterocycles. 2018. Vol. 11. N 3. P. 41. doi 10.6060/mhc180169z
- Знойко С.А., Серова М.А., Успенская А.А., Завьялов А.В., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П. // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 11. С. 1859; Znoyko S.A., Serova M.A., Uspenskaya A.A., Zav'yalov A.V., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 11. P. 2501. doi 10.1134/S1070363216110165
- Дайер Д.Р. Приложения спектроскопии органических соединений. М.: Химия, 1970. 163 с.
- Электронные спектры фталоцианинов и родственных соединений / Под ред. Е.А. Лукьянца. Черкассы: НИИТЭХим, 1989. 94 с.

Synthesis and Some Properties of Metal Phthalocyanines Containing Anthraquinone Chromophors

T. A. Rumyantseva*, A. A. Alekseeva, and M. A. Tkachenko

Research Institute of Chemistry of Macroheterocyclic Compounds, Ivanovo State University of Chemical Technology, Ivanovo, 153000 Russia
*e-mail: taisialeb@mail.ru

Received April 21, 2020; revised April 21, 2020; accepted April 30, 2020

Nucleophilic substitution of bromine in 4-bromophthalonitrile afforded anthraquinone-substituted nitriles – sodium 2-{[4-(3,4-dicyanophenoxy)-9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracen-1-yl]amino}-5-methylbenzenesulfonate and 4-[(2-hydroxy-9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracen-1-yl)oxy]phthalonitrile. The latter were used for the synthesis of the corresponding cobalt complexes by the nitrile method.

Keywords: phthalocyaninates, anthraquinone, substituted phthalonitriles, cobalt complexes