

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПЕНТАЦЕН-2,3-ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И МЕТАЛЛОПОРФИРАЗИНОВ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2021 г. С. А. Знойко*, Т. В. Кустова, Е. И. Павлова, Е. А. Данилова, **А. В. Борисов**

Научно-исследовательский институт химии макрогетероциклических соединений Ивановского государственного химико-технологического университета, пр. Шереметевский 7, Иваново, 153000 Россия

*e-mail: znoykosa@yandex.ru

Поступило в Редакцию 21 октября 2020 г.

После доработки 21 октября 2020 г.

Принято к печати 10 ноября 2020 г.

Впервые синтезированы 6,13-диметокси-5,7,12,14-тетраоксо-5,7,12,14-тетрагидропентацен-2,3-дикарбоновая кислота и ее 1,4-дихлорпроизводное. При нагревании этих соединений с ацетатами никеля или кобальта в присутствии мочевины получены соответствующие порфиразины никеля и кобальта. Обсуждаются спектральные свойства новых соединений.

Ключевые слова: пентацен-2,3-дикарбоновые кислоты, порфиразины, тетраантрахинонпорфиразины, электронные спектры поглощения

DOI: 10.31857/S0044460X21020062

Аннелированные фталоцианины с расширенной сопряженной π -электронной системой обладают уникальными электронооптическими свойствами [1, 2], в частности, поглощением в ближней ИК области [3], химической и термической стойкостью, что позволяет рассматривать эти соединения в качестве новых материалов для нанотехнологии и других областей [4, 5]. Ранее были получены 9,10-диоксо-9,10-дигидроантрацен-2,3-дикарбоновые кислоты с различными заместителями в антрахиноновом ядре и тетраантрахинонпорфиразины на их основе, которые проявляют свойства кубовых, прямых красителей [6], жидкокристаллических материалов [7–9].

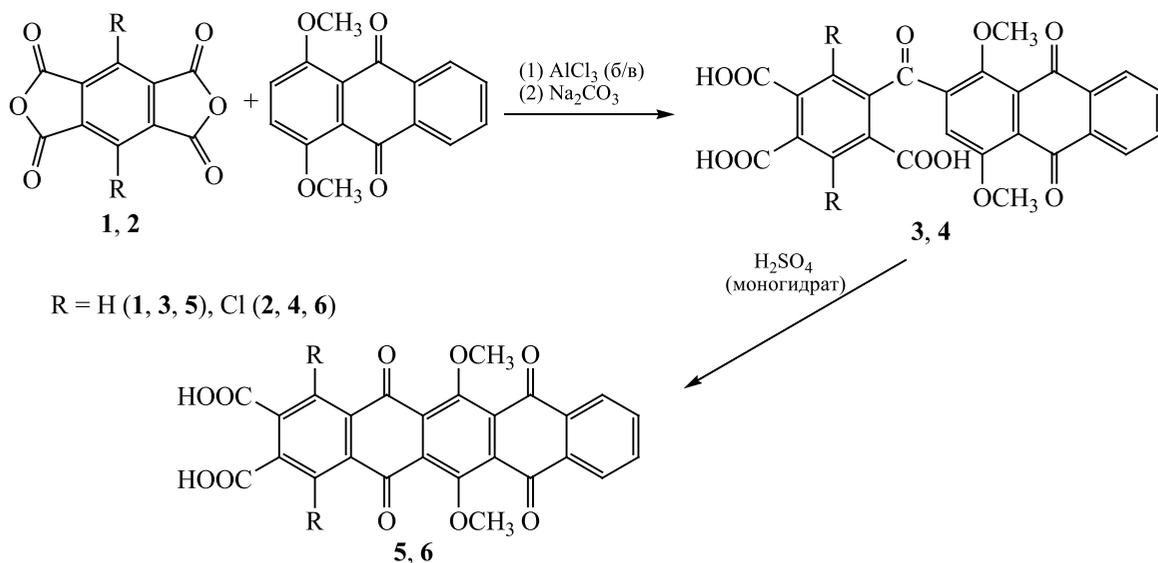
Информация о тетраантрахинонпорфиразинах, аннелированных с ароматическими хинонами, отсутствует. В связи с этим нами проведен синтез и исследованы физико-химические свойства металлопорфиразинов на основе 6,13-диметокси-5,7,12,14-тетраоксо-5,7,12,14-тетрагидропентацен-2,3-дикарбоновой кислоты и ее 1,4-дихлорпроизводного. В основу синтеза положена методика [6], включающая стадии ацилиро-

вания 1,4-диметоксиантрахинона пиромеллитовым диангидридом **1** и его дихлорпроизводным **2** с последующей внутримолекулярной циклизацией интермедиатов – 5-(антраценилкарбонил)бензол-1,2,4-трикарбоновых кислот **3**, **4** – в 6,13-диметокси-5,7,12,14-тетраоксо-5,7,12,14-тетрагидропентацен-2,3-дикарбоновую кислоту **5** и ее 1,4-дихлорпроизводное **6** (схема 1).

Реакцию 1,4-диметоксиантрахинона с пиромеллитовым диангидридом **1** или с его дихлорпроизводным **2** проводили в присутствии катализатора – безводного хлорида алюминия – в среде гептана при комнатной температуре. Соединения **3**, **4** подвергали внутримолекулярной циклизации при 120°C в течение 8 ч в присутствии моногидрата H_2SO_4 . Кислоты **3–6** охарактеризованы на основании данных элементного анализа, электронной, ИК и ЯМР 1H спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии.

По данным элементного анализа, кислоты **3–6** существуют в форме гидратов, на каждую карбоксигруппу приходится по 3 молекулы воды. В ИК

Схема 1.



спектрах трикарбоновых кислот **3**, **4** обнаружены характерные для всех замещенных тримеллитовых кислот полосы, соответствующие колебаниям связей O–H в области 3450–3550 см⁻¹, а также связей C=O при 1700–1710 см⁻¹ [6, 10]. Кроме того, присутствуют полосы поглощения, соответствующие колебаниям связей C–H метильных групп в области 2850–2930 см⁻¹. В спектре соединения **4** наблюдается полоса валентных колебаний связи C–Cl при 767 см⁻¹.

ИК спектры пентацен-2,3-дикарбоновых кислот **5**, **6** подобны ИК спектрам трикарбоновых кислот **3** и **4**, однако полоса поглощения связи O–H менее интенсивна. В спектре 1,4-дихлорпроизводного **6** присутствует полоса валентных колебаний связи C–Cl при 777 см⁻¹, смещенная в область больших длин волн по сравнению с исходным соединением **4**. В ИК спектрах соединений **5** и **6** сохраняются полосы валентных колебаний C–H связей метильных групп (2800–2900 см⁻¹) и связей C=O (1700–1720 см⁻¹).

В спектрах ЯМР ¹H кислот **3–6** в области более слабого поля обнаружены сигналы протонов карбоксигрупп, введение атомов хлора (соединения **4**, **6**) приводит к сдвигу этих сигналов в область более слабого поля (12–13 м. д.) по сравнению с соединениями **3**, **5** (10.6–10.8 м. д.). В спектрах соединений **3–6** в области сильного поля (2.00–2.50 м. д.) находятся сигналы протонов метоксигрупп 1,4-диметоксиантрахинонового фрагмента.

Сигнал протона H^{3'} диметоксиантрахинонового фрагмента в соединениях **3** и **4** находится при 8.36 м. д. Сигналы протонов H^{6',9'} незамещенного бензольного кольца 1,4-диметоксиантрахинонового фрагмента фиксируются в области 8.18–8.21 м. д. в виде дублета, а протонов H^{7',8'} – при 7.70–7.40 м. д. в виде мультиплета.

В спектрах ЯМР ¹H дикарбоновых кислот **5**, **6** отсутствует сигнал протона H^{3'} диметоксиантрахинонового фрагмента, что свидетельствует об успешном протекании реакции внутримолекулярной циклизации. Сигналы протонов H^{8,11} и H^{9,10} (H^{6',9'} и H^{7',8'} в спектре соединений **3**, **4**) фиксируются в области 8.18–8.21 и 8.60–8.36 м. д. соответственно.

На хроматограмме соединения **5** наблюдается один пик, что указывает на индивидуальность соединения. Судя по масс-спектру, соединение **5** в ходе эксперимента подверглось деструкции, поскольку пик молекулярного иона с *m/z* 486, отсутствует. Наблюдаются пики продуктов его фрагментации: пик с *m/z* 446 соответствует продукту декарбоксилирования пентацен-2,3-дикарбоновой кислоты (удаление одной карбоксигруппы); пик с *m/z* 426 принадлежит пентацен-2,3-дикарбальдегиду с одной метоксигруппой; наиболее интенсивный пик с *m/z* 355 принадлежит осколочному иону 2-метил-5,7,12,14-тетрагидропентацен-5,7,12,14-тетраона.

Положения полос поглощения в электронных спектрах поглощения соединений **3–8**

№	M	λ , нм (lg ϵ)			
		CHCl ₃	DMF	NaOH	H ₂ SO ₄
3	–	442 (5.06)	438 (4.88)	–	509, 551
4	–	437 (5.02)	434 (4.90)	–	509, 551
5	–	440 (5.02)	436 (4.89)	541, 571	510, 550
6	–	437 (5.00)	433 (4.90)	543, 570	509, 550
7a	Co	–	562, 681	–	762
7b	Ni	–	562, 683	–	767
8a	Co	–	560, 679	–	760

Благодаря растворимости соединений **3–6** в ДМФА, хлороформе и в концентрированной серной кислоте были получены их электронные спектры поглощения (ЭСП) (см. таблицу). Светопоглощение синтезированных соединений обусловлено наличием фрагмента 1,4-диметоксиантрахинона. Ацилирование 1,4-диметоксиантрахинона пиромеллитовым диангидридом и его дихлопроизводным, как и аннелирование остатком с нафтохинон-дикарбоновой кислоты, приводят к батохромному смещению полосы поглощения на 3–5 нм.

В ЭСП соединений **3, 4** в ДМФА присутствует полоса поглощения в видимой области при 483–488 нм (см. таблицу, рис. 1). Положение полос поглощения в ЭСП трикарбоновых кислот **3, 4** и пентацен-2,3-дикарбоновых кислот **5, 6** практически идентично.

В концентрированной серной кислоте происходит значительный батохромный сдвиг основной полосы поглощения, связанный с протонированием пентаценового фрагмента по атомам кислорода [11], появляются две интенсивные разрешенные полосы поглощения при 509 и 550 нм с колебательным спутником при 462 нм (рис. 1). Известно, что в спектре хинизарина в конц. H₂SO₄ также присутствуют три полосы при 485, 522 и 565 нм [11], т. е. аннелирование этого соединения с фрагментами 5,6-диоксо-5,6-дигидронафталин-2,3-дикарбоновой кислоты или ее 1,4-дихлорпроизводного сопровождается гипсохромным сдвигом длинноволновых полос поглощения.

Таким образом, в ЭСП синтезированных соединений в видимой области наблюдается уширенная полоса поглощения, претерпевающая батохромный сдвиг в зависимости от природы растворителя в ряду ДМФА < H₂SO₄ < NH₄OH. Спектраль-

ные характеристики соединений **3, 4** аналогичны. Следовательно, введение атомов хлора и переход от 5-(антраценилкарбонил)бензол-1,2,4-трикарбоновых кислот к полученным на их основе пентацен-2,3-дикарбоновым кислотам **5, 6** не оказывает влияния на положение полос в ЭСП. Соединения **3, 4** способны окрашивать полимерные материалы в оранжевый цвет, придавая образцам полистирола равномерную яркую окраску.

Синтез металлопорфиразинов **7a, б, 8a** из 6,13-диметокси- или из 6,13-диметокси-5,7,12,14-тетраоксо-1,4-дихлор-5,7,12,14-тетрагидропентацен-2,3-дикарбоновых кислот **5, 6** проводили «мочевинным» методом (схема 2). Соединения **5** или **6** сплавляли с ацетатом кобальта или никеля в присутствии мочевины, хлорида и молибдата аммония, используемых в качестве катализаторов, при 195°C в течение 2 ч. Получить соединение **8б**, также как и подобные комплексы с медью, не удалось.

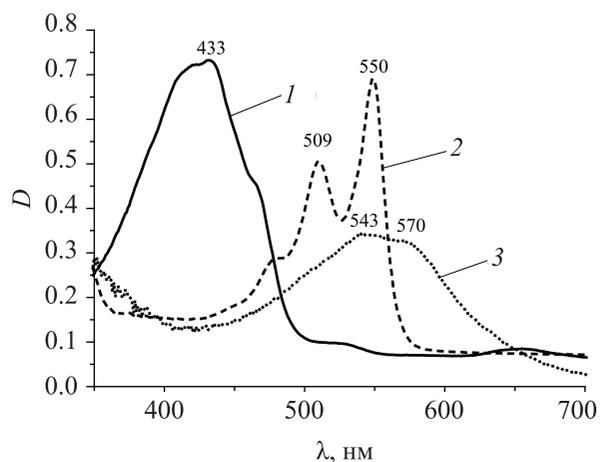
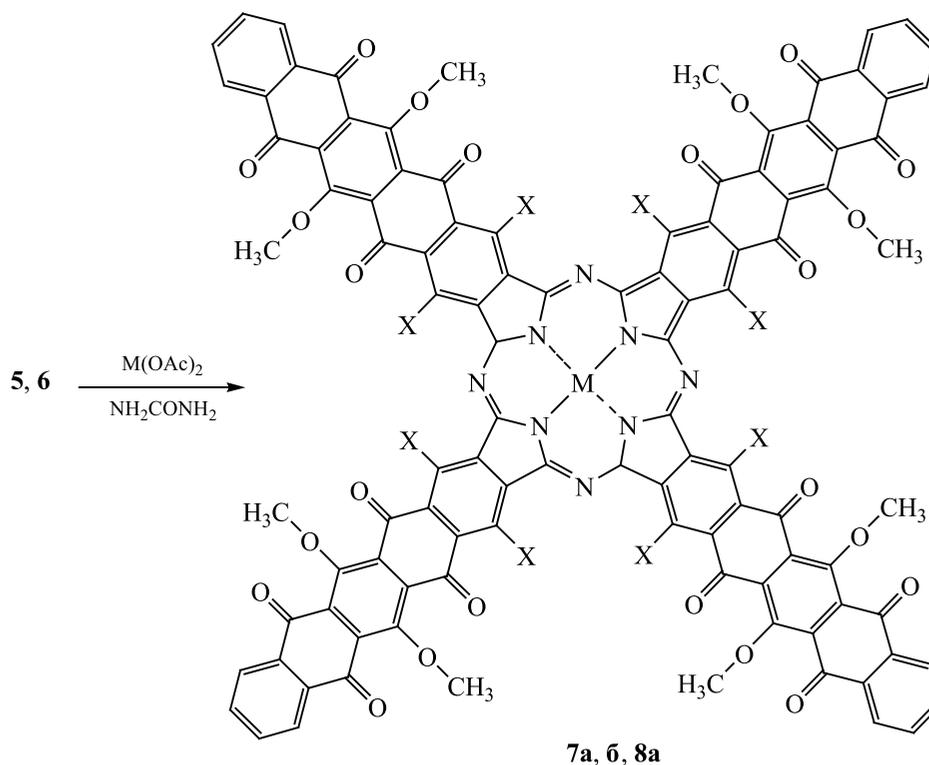


Рис. 1. ЭСП соединения **6** в различных растворителях: 1 – ДМФА, 2 – конц. H₂SO₄, 3 – 10%-ный NH₄OH.

Схема 2.



M = Co (a), Ni (6); X = H (5, 7), Cl (6, 8).

Комплексы **7a, 6, 8a** – темно-фиолетовые порошки, нерастворимые в воде, хлороформе и ацетоне, ограниченно растворимые в ДМСО и ДМФА, хорошо растворимые в конц. H_2SO_4 . По данным элементного анализа, они представляют собой кристаллогидраты, содержащие до 8 молекул воды на каждую молекулу металлопорфирина.

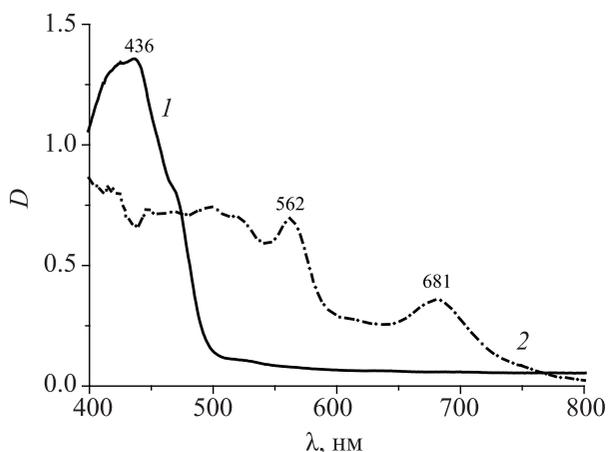


Рис. 2. ЭСП соединений **5** (1) и **7a** (2) в ДМФА.

ИК спектры металлопорфиринов **7a, 6, 8a** аналогичны спектрам соответствующих дикарбоновых кислот **5, 6**, но в них появляются полосы валентных колебаний фталоцианинового скелета [12]. В спектре ЯМР ^1H соединения **7b** в дейтерированном диметилсульфоксиде отсутствует сигнал в области наиболее слабого поля (10–13 м. д.), зафиксированный в спектре исходной пентацен-2,3-дикарбоновой кислоты **5** и принадлежащий протонам карбоксигрупп, что указывает на отсутствие в исследуемом образце примеси исходного соединения **5**. Сигналы протонов $\text{H}^{8,11}$ и $\text{H}^{9,10}$ незамещенных бензольных циклов наблюдаются при 8.20–8.03 и 7.90–7.58 м. д. соответственно.

В ЭСП металлопорфиринов **7a, 6, 8a** в длинноволновой области (680–682 нм) появляется полоса Q, а в коротковолновой области – полоса, вызванная электронными переходами в хромофорной системе пентацена (рис. 2). Поглощение соединения **7a** в области 400–500 нм заметно отличается от ЭСП исходной кислоты **5**, появляется новая полоса при 562 нм. В ЭСП в конц. H_2SO_4

батохромный сдвиг полосы Q на ~80 нм связан с протонированием *мезо*-атомов азота порфиразинового макрокольца (см. таблицу). Его глубина несколько меньше, чем для незамещенного фталоцианина, но заметно превышает величину сдвига, зафиксированную для тетраантрахинонопорфиразинов [6–9]. Положение полосы поглощения пентаценовых фрагментов практически не изменяется по сравнению с исходным соединением **5**.

Таким образом, на основе двух новых пентацен-2,3-дикарбонных кислот получены 3 металлокомплекса пентаценоаннелированных порфиразинов с кобальтом и никелем. Обнаружен небольшой батохромный сдвиг длинноволновых полос поглощения пентаценодикарбонных кислот по сравнению со спектром 1,4-диметоксиантрахинона в органических растворителях и гипсохромный сдвиг в конц. H_2SO_4 . В ЭСП металлопорфиразинов наблюдается поглощение как четырех аннелированных фрагментов 1,4-диметоксиантрахинона, так и полосы Q порфиразинового хромофора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения в органических растворителях регистрировали на спектрофотометре Hitachi U-2001 при комнатной температуре в диапазоне длин волн 400–900 нм. ИК спектры записывали на спектрофотометре Avatar 360 FT-IR в области 4000–400 cm^{-1} в таблетках с бромидом калия. Спектры ЯМР ^1H растворов соединений в $\text{DMCO}-d_6$ и в CDCl_3 снимали на приборе Bruker DRX-500, внутренний стандарт – ТМС. Данные элементного анализа регистрировали на элементном анализаторе FlashEATM 1112. Хромато-масс-спектр регистрировали на хромато-масс-спектрометре Saturn 2000К.

Общая методика синтеза соединений **3**, **4**.

Смесь 0.046 моль пиромеллитового диангидрида **1** или его дихлорпроизводного **2** и 0.051 моль (13.7 г) 1,4-диметоксиантрахинона растворяли в 25 мл гептана, затем прибавляли 0.12 моль (16.12 г) безводного хлорида алюминия и выдерживали 2 ч при комнатной температуре, интенсивно перемешивая до появления ярко-оранжевой окраски. Реакционную массу нагревали 8 ч при 80°C, затем кипятили 4 ч. После охлажде-

ния и отгонки растворителя смесь обрабатывали 200 мл насыщенного раствора соды для разложения комплексов кислот **3** и **4** с хлористым алюминием. Осадок отфильтровывали и промывали конц. HCl до появления бесцветных фильтратов, сушили при 60°C на воздухе. Продукт реакции экстрагировали ацетоном, после чего растворитель удаляли. Соединения **3**, **4** представляли собой темно-красные порошки, не растворимые в соляной кислоте, воде и в водно-щелочных средах, хорошо растворимые в ацетоне, хлороформе и ДМФА.

5-[(1,4-Диметокси-9,10-диоксо-9,10-дигидроантрацен-2-ил)карбонил]бензол-1,2,4-трикарбонная кислота (3**)** получена с использованием 10 г пиромеллитового диангидрида **1**. Выход 25.0 г (83%), т. разл. 251–253°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3299 (O–H), 2985, 2867 (CH_3), 1712 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.46 с (6H, CH_3), 7.74–7.46 м (2H, $\text{H}^{7,8'}$), 8.14–8.12 м (2H, $\text{H}^{6,9'}$), 8.28–8.24 м (2H, $\text{H}^{3,6}$), 9.71 с (1H, H^3), 10.21 с (3H, COOH). Найдено, %: C 47.87; H 5.23. $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_{11}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 46.85; H 5.14. (вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_{11}$, %: C 62.03; H 2.98).

5-[(1,4-Диметокси-9,10-диоксо-9,10-дигидроантрацен-2-ил)карбонил]-3,6-дихлорбензол-1,2,4-трикарбонная кислота (4**)** синтезирована с использованием 13 г дихлорпиромеллитового диангидрида **2**. Выход 28.7 г (79%), т. разл. 286–288°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3520 (O–H), 2929, 2850 (CH_3), 1707 (C=O), 767 (C–Cl). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.44 с (6H, CH_3), 7.74–7.55 м (2H, $\text{H}^{7,8'}$), 8.16–8.14 м (2H, $\text{H}^{6,9'}$), 8.26 с (1H, H^3), 12.74 с (3H, COOH). Найдено, %: C 40.78; H 4.40. $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}_{11}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 42.46; H 4.39 (вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}_{11}$, %: C 54.47; H 2.46).

Общая методика синтеза соединений **5**, **6**.

50 мл моногидрата H_2SO_4 нагревали до 130°C, после чего вносили при интенсивном перемешивании в течение 15 мин 5 г соединения **3** или **4**. Полученную смесь выдерживали 5 ч при 150°C, после чего реакционную массу охлаждали. Осадок растворяли при нагревании в 100 мл концентрированного раствора соды, фильтрат подкисляли HCl . Осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной среды и отсутствия сульфат-анионов. Соединения **5**, **6** экстрагировали ДМФА, растворитель отгоняли, остаток сушили при 80–90°C.

6,13-Диметокси-5,7,12,14-тетраоксо-5,7,12,14-тетрагидропентацен-2,3-дикарбоновая кислота (5). Выход 4.51 г (93 %), т. разл. 225–228°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3351 (O–H), 2990, 2875 (CH_3), 1710 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.48 с (6H, CH_3), 7.78–7.60 м (2H, $\text{H}^{9,10}$), 8.12 с (2H, $\text{H}^{8,11}$), 8.24–8.18 м ($\text{H}^{1,4}$), 10.45 с (2H, COOH). Найдено, %: C 52.35; H 4.55. $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{O}_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 55.92; H 3.97.

6,13-Диметокси-5,7,12,14-тетраоксо-1,4-дихлор-5,7,12,14-тетрагидропентацен-2,3-дикарбоновая кислота (6). Выход 4.40 г (90 %), т. разл. 300–302 °C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3527 (O–H), 2957, 2920, 2866 (CH_3), 1702 (C=O), 777 (C–Cl). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.43 с (6H, CH_3), 8.08–8.00 м (2H, $\text{H}^{9,10}$), 8.18 с (2H, $\text{H}^{8,11}$), 12.82 с (2H, COOH). Найдено: C 47.55; H 4.35. $\text{C}_{26}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 49.78; H 3.21 (вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_{10}$, %: C 56.26; H 2.18).

Металлопорфиразины 7а, б, 8а получали сплавлением 0.2 ммоль соединения **5**, **6** с 0.4 ммоль ацетата кобальта или никеля в присутствии 300 мг (0.5 ммоль) мочевины и 0.4 ммоль (0.02 г) хлорида и 0.01 ммоль (0.02 г) молибдата аммония. Реакционную смесь нагревали 2 ч при 195°C до полного затвердевания реакционной массы, после охлаждения промывали 10%-ным раствором соляной кислоты, затем водой до исчезновения положительной реакции на хлорид-ионы. Фталоцианины экстрагировали ДМФА и хроматографировали на колонке с силикагелем М 60, элюент – ДМФА. После удаления растворителя получили темно-фиолетовые порошки, не растворимые в воде, хлороформе и ацетоне, ограниченно растворимые в ДМСО и ДМФА, хорошо растворимые в конц. H_2SO_4 .

Тетра[4,5](6,13-диметокси-5,7,12,14-тетраоксо-5,7,12,14-тетрагидропентацен)порфиразин кобальта (7а) получен из 0.098 г соединения **5** и 0.026 г ацетата кобальта гексагидрата. Выход 0.092 г (93%). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2984, 2875 (CH_3), 1707 (C=O). Найдено, %: C 67.30; H 3.26; N 5.85. $\text{C}_{104}\text{H}_{48}\text{CoN}_8\text{O}_{24}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 67.43; H 3.62; N 6.05.

Тетра[4,5](6,13-диметокси-5,7,12,14-тетраоксо-5,7,12,14-тетрагидропентацен)порфиразин никеля (7б) получен из 0.098 г соединения **5** и

0.009 г ацетата никеля дигидрата. Выход 0.072 г (73%). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2984, 2875 (CH_3), 1707 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.00 с (24H, CH_3), 7.90–7.58 м (8H, $\text{H}^{9,10}$), 8.20–8.03 м (8H, $\text{H}^{8,11}$), 9.43 с (8H, $\text{H}^{1,4}$). Найдено, %: C 67.36; H 3.65; N 5.87. $\text{C}_{104}\text{H}_{48}\text{NiO}_{24}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 67.44; H 3.61; N 6.05.

Тетра[4,5](6,13-диметокси-5,7,12,14-тетраоксо-1,4-хлор-5,7,12,14-тетрагидропентацен)порфиразин кобальта (8а) получен из 0.111 г соединения **6** и 0.026 г ацетата кобальта гексагидрата. Выход 0.064 г (58%). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2945, 2820 (CH_3), 1700 (C=O), 776 (C–Cl). Найдено, %: C 55.30; H 3.28; N 5.19. $\text{C}_{104}\text{H}_{40}\text{Cl}_8\text{CoN}_8\text{O}_{24}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 55.07; H 3.19; N 5.27.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания (тема № FZZW-2020-0008) с использованием оборудования Центра коллективного пользования Ивановского государственного химико-технологического университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Donders C. A., Shi-Xia Liu, Loosli C., Sanguinet L., Neels A., Decurtins S.* // *Tetrahedron*. 2006. Vol. 62. N 15. P. 3543. doi 10.1016/j.tet.2006.01.098
2. *Ikeue T., Sawada N., Matsumoto N., Miyazaki A., Sugimori T., Koikawa M., Hiromitsu I., Yoshino K., Mikuriya M., Kataoka Y., Handa M.* // *J. Porph. Phthal.* 2014. Vol. 18. N. 8–9. P. 708. doi 10.1142/S1088424614500485
3. *de la Torre G., Bottari G., Hahn U., Torres T.* In: *Functional Phthalocyanine Molecular Materials* / Ed. J. Jiang. Berlin: Springer, 2010. p. 1.
4. *de Souza F.M., Torres F. C., Homem-de-Mello A.P., Ribeiro A.O.* // *Dyes Pigments*. 2020. Vol. 172. 107824. doi 10.1016/j.dyepig.2019.107824
5. *Freyer W., Stiel H., Leupold D. J.* // *Inform. Record*. 2000. Vol. 25. N 1–2. P. 95.
6. *Борисов А.В., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П.* // *ЖОХ*. 2005. Т. 75. Вып. 10. С. 1656; *Borisov A.V., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P.* // *Russ. J. Gen. Chem*. 2003. Vol. 75. N 10. P. 1579. doi 10.1007/s11176-005-0470-0

7. Кривушкина М.А., Борисов А.В., Шапошников Г.П. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2009. Т. 52. Вып. 7. С. 21.
8. Жарникова М.А., Быкова В.В., Ананьева Г.А., Усольцева Н.В., Борисов А.В., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2004. Вып. 1. С. 18.
9. Борисов А.В., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Корженевский А.Б., Шикова Т.Г., Соколова В.В., Кофман О.И. // ЖОХ. 2012. Т. 82. Вып. 10. С. 1742; Borisov A.V., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P., Korzhenevskii A.B., Shikova T.G., Sokolova V.V., Koifman O.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2012. Vol. 82. N 10. P. 1740. doi 10.1134/S1070363212100180
10. Pretsch E., Bullmann F., Affolter C. Structural Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data. Dordrecht: Springer, 2006. 438 p.
11. Корнев М. С. Дисс... канд. хим. н. Кемерово. 2003. 165 с.
12. Сидоров А.Н., Котляр, И.П. // Оптика и спектр. 1961. Т. 11. № 2. С. 175.

Synthesis and Some Properties of Pentacene-2,3-dicarboxylic Acids and Metal Porphyrazines Based on Them

S. A. Znoiko*, T. V. Kustova, E. I. Pavlova, and E. A. Danilova, and **A.V. Borisov**

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

Received October 21, 2020; revised October 21, 2020; accepted November 10, 2020

For the first time 6,13-dimethoxy-5,7,12,14-tetraoxo-5,7,12,14-tetrahydropentacene-2,3-dicarboxylic acid and its 1,4-dichloro derivative were synthesized. Heating these compounds with nickel or cobalt acetates in the presence of urea gave the corresponding nickel and cobalt porphyrazines. The spectral properties of new compounds are discussed.

Keywords: pentacene-2,3-dicarboxylic acids, porphyrazines, tetranthraquinone porphyrazines, electronic absorption spectra