Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

Ивановский государственный химико-технологический университет

Кафедра __Технологии тонкого органического синтеза _____

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА

Тема: ___Синтез и свойства металлофталоцианинов, содержащих в своем составе антрахиноновые хромофоры_____

Автор: _Тарасова Е.С._____

Ф.И.О., Подпись

Руководитель: _Румянцева Т.А._____

Ф.И.О., Подпись

Консультант: _____

Ф.И.О., Подпись

Консультант: _____

Ф.И.О., Подпись

Консультант: _____

Ф.И.О., Подпись

Заведующий кафедрой: _Шапошников Г.П._____

Ф.И.О., Подпись

Иваново, _2019 г.

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

ИВАНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Факультет Органической химии и технологии

Кафедра Технологии тонкого органического синтеза

Направление 18.03.01 «Химическая технология»

Профиль/ магистерская программа Химическая технология химико-фармацевтических препаратов и косметических средств

УТВЕРЖДАЮ:
Зав. кафедрой _____
«_19_» _декабря__ 2018 г.

З А Д А Н И Е

на выпускную квалификационную работу

обучающемуся Тарасовой Екатерине Сергеевне

(*Ф.И.О. полностью)*

1. Тема Синтез и свойства металлофталоцианинов, содержащих в своем составе антрахиноновые хромофоры

2. Исходные данные отечественная и зарубежная литература о синтезе и свойствах фталоцианинов, об антрахиноновых красителях, справочная литература по ИК и электронной спектроскопии.

3. Содержание аннотация, список сокращений, введение, литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов, заключение, список использованных источников

4. Руководитель доцент Румянцева Т.А.

(должность, Ф.И.О.)

5. Консультанты:

Раздел	Консультант	Подпись, дата	
		Задание выдал	Задание принял

6. Дата выдачи задания _11.02.2019 г._____

7. Дата предоставления законченной работы _25.05.2019 г._____

Руководитель.__Румянцева Т.А._____

(Ф.И.О., подпись)

Студент ___Тарасова Е.С._____

(Ф.И.О., подпись)

Календарный план

№ п/п	Наименование этапов квалификационной работы (проекта, диссертации)	Срок выполнения этапов работы (проекта, диссертации)	Примечание
1	Написание литературного обзора	февраль	
2	Синтез антрахинонзамещенных нитрилов	февраль	
3	Идентификация антрахинонзамещенных нитрилов	март	
4	Синтез симметричных металлокомплексов кобальтаи их идентификация	апрель	
5	Синтез несимметричных металлокомплексов кобальта и их идентификация	апрель-май	
6	Подготовка к защите	май-июнь	
7	Защита квалификационной работы	июнь	

Аннотация

Цель настоящей работы - синтез и исследование физико-химических свойств металлофталоцианинов кобальта с остатками антрахиноновых красителей.

Апробация работы. Материалы работы представлялись на XIV межвузовской конференции молодых ученых «Жидкие кристаллы и «умные» наноматериалы» (ИвГУ, Иваново, 2019 г.); на 72 Всероссийской научно-технической конференции студентов, магистрантов и аспирантов с международным участием, посвященная 75-летию ЯГТУ (ЯГТУ, Ярославль, 2019 г.); на Всероссийской школе-конференции молодых ученых «Фундаментальные науки – специалисту нового века» (ИГХТУ, Иваново, 2019 г.).

Синтезированы исходные вещества: кислотный фиолетовый антрахиноновый краситель, 4-бромфталонитрил (из фталевого ангидрида). Впервые получены антрахинонзамещенные нитрилы: 2-{[4-(3,4-дицианофенокси)-9,10-диоксо-9,10-дигидро-1-антраценил]амино}-5-метил-бензол-сульфокислоты натриевая соль и 4–[(1-гидрокси-9,10-диоксо-9,10-дигидро-2-антраценил)окси]фталонитрил. Антрахинонзамещенные нитрилы были идентифицированы с помощью данных колебательной, электронной спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа.

Нитрильным методом синтезированы симметричные и несимметричные металлокомплексы кобальта на основе антрахинонзамещенных нитрилов. Идентификацию полученных соединений осуществляли с привлечением данных элементного анализа, а также ИК и электронной спектроскопии, масс-спектров (MALDI-TOF).

Работа включает 65 страниц, содержит 2 таблицы, 23 рисунка, использовано 66 источников литературы.

Ключевые слова: нитрил, хромофор, фталоцианины, синтез, спектральные свойства.

Содержание

Список сокращений 7
Введение 8
1. Литературный обзор 9
1.1. Строение и методы получения фталоцианина 9
1.2. Замещенные фталоцианины 14
1.3. Несимметричные фталоцианины 17
1.4. Антрахиноновые красители 19
1.4.1. Кислотные аминоантрахиноновые красители. 21
1.5. Применение фталоцианинов 24
2. Экспериментально-методическая часть 26
2.1. Синтез 4-бромфталонитрила 26
2.1.1. Монокалиевая соль 4-бромфталевой кислоты 26
2.1.2. Синтез 4-бромфталимида 27
2.1.3. Синтез 4-бромфталодиамида 27
2.1.4. 4-бромфталонитрил 28
2.2. Синтез кислотного фиолетового антрахинонового красителя 29
2.3. Синтез антрахинонзамещенных нитрилов 31
2.3.1. 2-{[4-(3,4-дицианофенокси)-9,10-диоксо-9,10-дигидро-1-антраценил]амино}-5-метилбензол-сульфокислота натриевой соли 31
2.3.2. 4 –[(1-гидрокси-9,10-диоксо-9,10-дигидро-2-антраценил)окси]фталонитрил. 32
2.4. Синтез симметричных металлокомплексов кобальта 32
2.4.1. Металлокомплекс кобальта, содержащий в своем составе хромофор кислотного фиолетового антрахинонового красителя 33
2.4.2. Металлокомплекс кобальта, содержащий в своем составе ализариновый хромофор 34
2.5. Синтез несимметричного металлокомплекса кобальта 35
2.6. Методики исследования 36
2.6.1. Электронная спектроскопия 36

2.6.2. Колебательная спектроскопия 37
2.6.3. Масс-спектрометрия 38
2.6.4. Элементный анализ 40
3. Обсуждение результатов 41
Заключение 59
Список использованных источников 60

Список сокращений

Pc	общее обозначение фталоцианинов
H_2Pc	фталоцианин
H_2TAP	тетраазапорфирин
MPc	металлофталоцианины
ДБУ	1,8-диазабицикло[5.4.0]-ундец-7-ен
ДБН	1,5- диазабицикло[4.3.0]-нон-5-ен
ФДТ	фотодинамическая терапия
LB	пленки Ленгмюра-Блоджет
ЭА	электроноакцепторный
ЭД	электронодонорный
РЗЭ	редкоземельные элементы
ДМФА, DMF	диметилформамид
ДМСО	диметилсульфоксид
ИК	инфракрасный
ЭСП	электронные спектры поглощения
Ar	арил
S_NAr	реакция ароматического нуклеофильного замещения

Введение

Фталоцианины – это высшие гетероциклические соединения, тетраазобензопорфирины, состоящие из изоиндольных (бенз[с]пиррольных) колец, соединенные между собой через sp^2 -гибридизованный атом азота. Фталоцианины с центральным ионом металла называются металлофталоцианинами. Фталоцианины и металлофталоцианины содержат хромофоры, ненасыщенные группы атомов, способные поглощать электромагнитное излучение и придавать окраску веществу. В этой связи фталоцианины традиционно используются как красители, пигменты и фотосенсибилизаторы, а в современных устройствах спинтроники, фотодиодах, датчиках и солнечных батареях, магнитных запоминающих устройствах, квантовых вычислениях и пр. они выступают в роли органических полупроводников [1].

Повышенный интерес к фталоцианинам объясняется многообразием их полезных свойств и широких областей применения [1]. Важнейшей особенностью фталоцианинов является возможность их химической модификации, наиболее изученным способом, которой является введение функциональных заместителей в бензольные кольца.

Одним из недостатков Pc является узость цветовой гаммы, поэтому вопросы, связанные с расширением диапазона светопоглощения важны и актуальны. Одним из направлений в решении этой проблемы является введение в молекулу фталоцианина заместителей, имеющих собственную хромофорную систему.

В связи этим целью данной работы является синтез и исследование физико-химических свойств фталоцианинов с остатками антрахиноновых красителей различного строения.

1. Литературный обзор

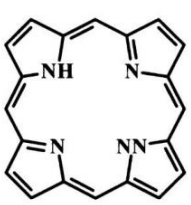
1.1. Строение и методы получения фталоцианина

История фталоцианина берет свое начало с 1990-х годов, когда Пиннер при получении имидоэфиров из ароматических динитрилов наблюдал интенсивное синее окрашивание реакционной массы, но не придал этому особого значения. Известны и другие примеры образования неожиданно полученных веществ синего цвета, в процессе нагревания *о*-цианбензамида, *о*-дибромбензола с цианистой медью, при пропускании аммиака через расплавленный фталевый ангидрид в железном аппарате [1].

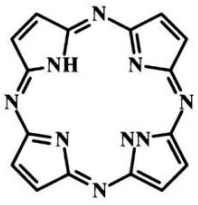
Родоначальником химии фталоцианиновых соединений принято считать Линстеда. В 1934 году им впервые был целенаправленно получен фталоцианин меди при нагревании динитрила фталевой кислоты с порошком меди [2]. Линстедом и его научной группой были синтезированы комплексы фталоцианина с металлами, проведены первые фундаментальные исследования с целью установления их строения [1].

Основой строения фталоцианина является тетраазопорфин (1.2), аналогичный по структуре порфину (1.1), составляющему основу широко распространенных в живой природе пигментов-порфиринов, например, хлорофилл, гем крови, а фталоцианин (1.3) – это бензоаннелированный порфиразин [1].

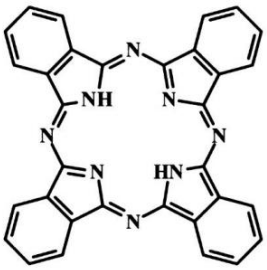
Структуру металлофталоцианинов (1.4) принято изображать с фиксированными π-связями. Подразумевается, что π-электроны делокализованы по всему контуру сопряжения [1].



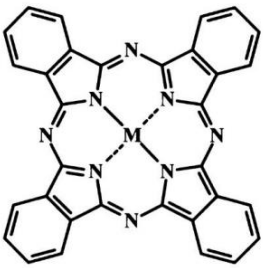
H_2P
1.1



H_2TAP
1.2



H_2Pc
1.3



MPc
1.4

В соответствии с ИЮПАК фталоцианин имеет название 5,28:14,19-диимино-7,12:26,21-динитролотетрабензо[c,h,m,r][1,6,11,16]тетраазациклоэйкозин.

В соответствии с данными Линстеда молекула фталоцианина (1.3) и его металлокомплексов (1.4) построена из четырех изоиндольных фрагментов, которые вместе со связующими их четырьмя атомами азота образуют кольцевую систему из 16 чередующихся атомов углерода и азота.

Рентгеноструктурные исследования Робертсона подтвердили правильность предложенной Линстедом структурной формулы. Результаты этого исследования позволили определить параметры кристаллической решетки, рассчитать межатомные расстояния и установить распределения электронной плотности.

Выравненность связей в молекуле фталоцианина также подтверждает его ароматический характер: длина всех шестнадцати связей C-N в макроцикле составляет 0,134 нм, всех восьми связей C-C между макроциклом и бензольными остатками – 0,149 нм и всех связей в бензольных ядрах – 0,139 нм [2-5].

Молекула фталоцианина является многоконтурной сопряженной системой. Макрокольцо и бензольные кольца фталоцианина находятся в слабом π-электронном взаимодействии друг с другом. В зависимости от типа

химической реакции или физического процесса в качестве главного контура выступают или макрокольцо, или бензольные кольца.

Особый интерес вызывает вопрос о природе химической связи между центральным атомом металла и окружающими его атомами азота. По характеру этой связи все металлофталоцианины разделяются на лабильные и стабильные.

Лабильные комплексные соединения легко теряют центральный атом металла при обработке концентрированными кислотами с образованием свободного фталоцианина, нерастворимы в органических растворителях, нелетучи при высокой температуре в вакууме. К этой группе относятся комплексы с центральными атомами: Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Ag^{+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Sb^{3+}, Mn^{2+}. Это соединения с преимущественно ионным типом связи.

Стабильные комплексные соединения не теряют центральный атом металла при обработке концентрированными минеральными кислотами. Они слабо растворимы в высоко кипящих органических растворителях, возгоняются в вакууме без разложения. Катионы металлов (Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Pt^{2+}, Pd^{2+} и др.) связаны с фталоцианиновым лигандом прочными ковалентными связями [6].

Фталоцианин и его металлокомплексы обладают кристаллическим строением. Они образуют длинные, похожие на ленту моноклинные кристаллы различных оттенков синего или голубого цвета. Металлофталоцианин существует в четырех кристаллических модификациях – двух α-(устойчивой и неустойчивой), β и γ, которые отличаются по оттенкам и физико-химическим свойствам [7]. При синтезе металлических комплексов фталоцианина любым способом образуется β-модификация, легко переходящая в неустойчивую α-модификацию в результате осаждения водой из раствора концентрированной серной кислоты или возгонки в вакууме при температуре ниже 200 ºС. При действии органических

растворителей или при нагревании свыше 200 ºС неустойчивая α-модификация снова переходит в β-модификацию [2].

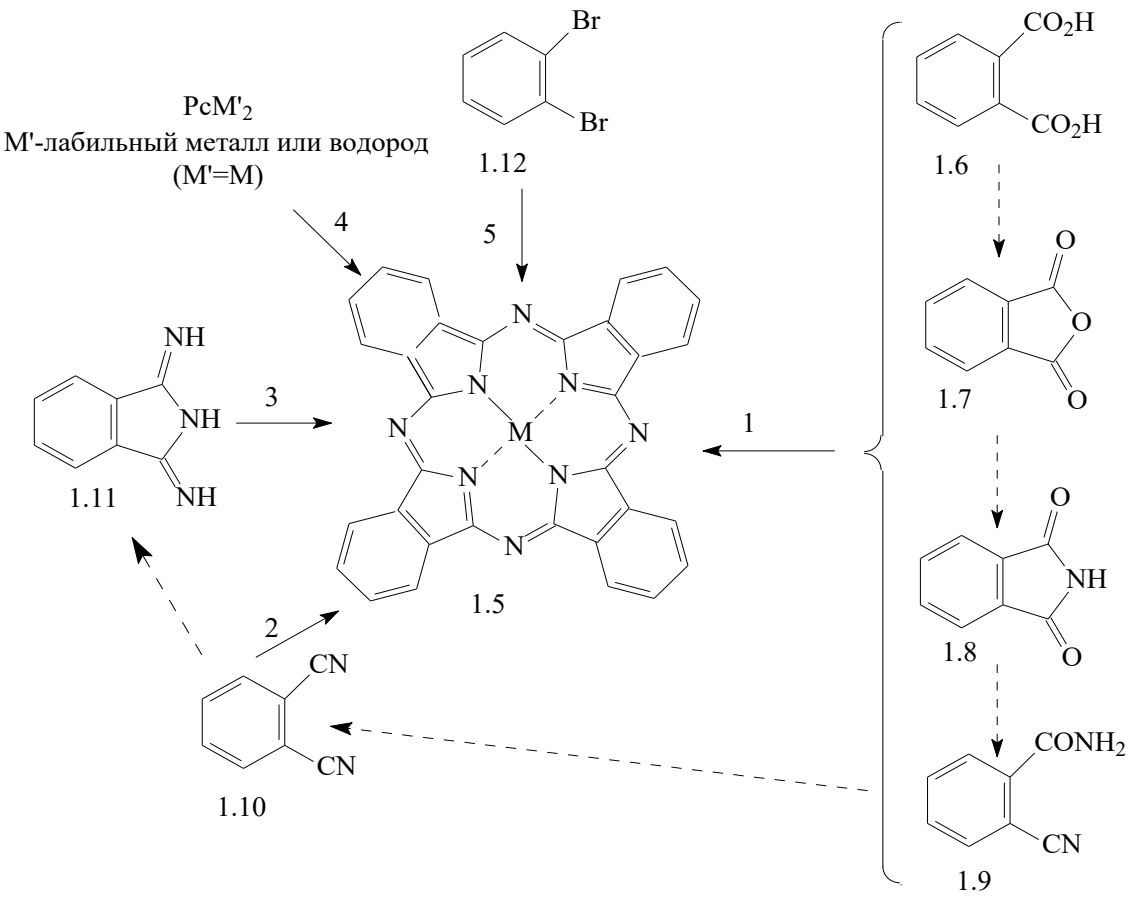
Фталоцианин и его комплексы могут быть получены различными способами [8-12].

Безметальный фталоцианин чаще всего получают через стадию образования лабильных комплексов (Na, Li, Mg, Ca) взаимодействием фталонитрила или 1,3-дииминоизоиндолина с алкоксидами этих металлокомплексов в среде кипящих спиртов (бутанол, пентанол, гексанол и др.) в течение нескольких часов или при комнатной температуре в течение нескольких суток [13]. Алкоксид-анион, участвующий в синтезе фталоцианина, может генерироваться в спиртовом растворе и такими сильноосновными аминами, как ДБУ и ДБН [14-15]. Часто синтез фталоцианинов проводят в среде 2-диметиламиноэтанола [16-17], который совмещает в себе функции растворителя, источника алкоксид-анионов и сильного основания.

При переосаждении лабильных металлокомплексов Pc из концентрированной серной кислоты также получаются безметальные фталоцианины. Кроме того, H_2Pc может образовываться при нагревании фталонитрила в присутствии гидрохинона и тетрагидрофурана [18].

Особенностью синтеза MPc является то, что их редко получают из готового фталоцианинового лиганда. Чаще всего синтез MPc осуществляют из промежуточных продуктов (фталоцианогенов) в присутствии источников ионов металлов (темплатный синтез). В качестве фталоцианогенов используют *о*-дикарбоновые кислоты и их производные.

Существующие к настоящему времени методы синтеза металлофталоцианинов 1.5 можно представить следующей общей схемой:



1. Взаимодействие фталильных производных (фталевой кислоты 1.6, фталевого ангидрида 1.7, фталимида 1.8, *о*-цианбензамида 1.9) с металлами или их солями в присутствии мочевины как источника аммиака, катализатора (например, молибдата аммония) при нагревании их в высококипящих органических растворителях или сплавлении исходных реагентов («мочевинный» метод).

2. Взаимодействие фталонитрила 1.10 с солями металлов («нитрильный» метод).

3. Взаимодействие 1,3-дииминоизоиндолина 1.11 с солями металлов в среде органических растворителей.

4. Реакция металлообмена между фталоцианинами лабильных металлов, например Li, Na, и солями металлов, образующих стабильные комплексы с фталоцианином или взаимодействие безметального фталоцианина с солями металлов.

5. Взаимодействие *о*-дигалогензамещенного бензола (например, *о*-дибромбензола 1.12) с цианидами металлов. При этом сначала образуется

фталонитрил (реакция Роземунда-Брауна), а затем фталоцианин соответствующего металла. Этот метод используют преимущественно для получения замещенных фталоцианинов [19-20], не выделяя промежуточно образующийся нитрил.

Из перечисленных методов наибольшую ценность как в лабораторной практике, так и в промышленности имеют два первых, причем второй более универсален и позволяет получить металлофталоцианины с большим выходом и более высокой степени очистки. Практическая применимость остальных методов ограничена малой доступностью исходных реагентов, низким выходом и другими сложностями [1].

1.2. Замещенные фталоцианины

Многочисленную группу фталоцианиновых соединений составляют производные H_2Pc и MPc, содержащие от одного до шестнадцати заместителей в бензольных кольцах, причем возможны различные комбинации положений заместителей, приводящие к огромному числу различных соединений, обладающих широкой гаммой полезных свойств [1].

Существует несколько основных способов получения замещенных фталоцианинов. Первый заключается в прямом введении функциональных групп на периферии фталоцианина с использованием реакций замещения. Таким способом могут быть синтезированы сульфо-, галогено-, хлорметилзамещенные фталоцианины [21-25]. Недостатком этого метода является образование смеси продуктов с различным количеством и положением заместителей. Выделение индивидуальных соединений из полученной смеси фталоцианинов требует огромных затрат. Однако в ряде случаев можно подобрать условия для получения продуктов достаточно однородного состава.

Причиной ограниченного применения метода является и то, что в условиях проведения некоторых реакций замещения наблюдается деструкция фталоцианинового макрокольца.

Другой способ синтеза связан с использованием в качестве исходных веществ фталоцианинов и превращением имеющихся заместителей в другие. Примером может служить получение аминозамещенных фталоцианинов восстановлением соответствующих нитрозамещенных сульфидом натрия или дихлоридом олова [26]. Синтезированные соединения, в свою очередь, используются в качестве исходных при получении галогено- и гидроксизамещенных фталоцианинов диазотированием с последующей заменой диазогруппы реакцией Зандмеера [27].

Третий основной метод [28] заключается в конденсации соответствующих замещенных прекурсоров. Он позволяет синтезировать замещенные фталоцианины заданного строения. Это приводит к селективному протеканию реакции, в зависимости от числа заместителей, например, из монозамещенных прекурсоров могут быть получены только тетразамещенные фталоцианины. В случае же конденсации 4,5-замещенных фталонитрилов очевидно произойдет образование 2,3,9,10,16,17,23,24-октазамещенных фталоцианинов. Однако в случае использования несимметричных прекурсоров возможно образование смеси изомеров положения.

Возможно преодолеть данную трудность, путем разработки методик селективного синтеза только одной формы фталоцианина. Так в работе [29] описан метод получения *трет*-бутилфталоцианина рения несколькими способами: сплавлением исходного фталонитрила с перренатом аммония или калия в различных соотношениях в присутствии молибдата аммония и без него при варьировании температурного режима в интервале 200 - 400 ºС, синтезом в этиленгликоле при температуре 180 ºС из *трет*-бутилфталонитрила и перрената калия, металлированием безметального фталоцианина в токе аргона перренатом аммония, причем наилучшей

воспроизводимостью и наибольшими выходами характеризовалось применение первой из вышеописанных методик, а в ходе синтеза происходило образование единственной формы тетра*(трет*-бутил)фталоцианина рения.

В монографии [28] представлен подробнейший обзор методов селективного синтеза, исходя из разнообразных производных дииминоизоиндолина, в частности замещенных иминотиоимидов, которые индуцируют процесс тетрамеризации в направлении образования одного единственного изомера в мягких условиях. То есть алкилтиольная функциональная группа одной молекулы будет селективно вступать в реакцию с иминогруппой другой молекулы, даже при повышении температуры реакционной смеси.

Несомненным недостатком данного подхода, к сожалению, являются низкие выходы целевых продуктов, связанные с гидролизом этих чрезвычайно активных соединений и сложность получения вышеописанных производных дииминоизоиндолина, образование которых в свою очередь характеризуются низкими выходами.

Следует отметить, что чем более сложные и объемные периферийные заместители содержатся во фталонитриле, тем ниже выход образующихся комплексов, и тем более мягкие условия синтеза требуется создавать.

В литературе широко представлены способы проведения синтеза в присутствии растворителя основной природы при его температуре кипения. Так в работах [30-31] приводятся примеры получения металлофталоцианинов, содержащих в качестве основания ДБУ [32]. Кроме того, предлагается способ получения металлофталоцианинов [33], содержащих на периферии алкильные и циклоалкильные фрагменты с выходом более 60 %, который заключается в нагревании при 130 - 190 ºС соответствующих фталонитрилов в присутствии солей металла и основания в растворителе, не смешивающемся с водой (N-метилпирролидон, капролактам

и др.). В качестве основания используют аммиак, ДБУ, морфолин, пиперидин и др.

Взаимодействия реагентов с кислородом воздуха можно избежать, поместив смесь фталонитрила и соли металла в ампулу, запаянную под вакуумом [34].

1.3. Несимметричные фталоцианины

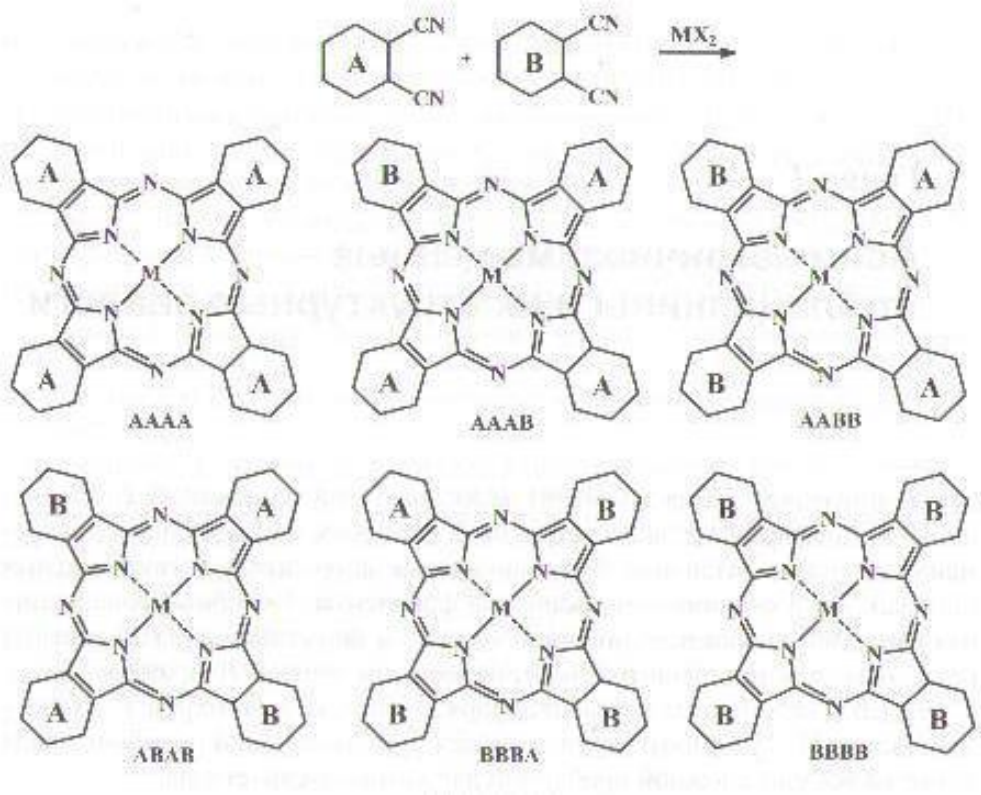
В последнее время внимание исследователей привлекают фталоцианины и порфиразины асимметричного строения, содержащие одновременно и не только различные функциональные заместители в изоиндольных остатках, но и отличные от изоиндола фрагменты. Подобные соединения находят применение в нелинейной оптике, в ФДТ рака, являются интересными материалами для LB, «стопочных» (высокоупорядоченных) полимеров и жидких кристаллов [5, 35-40]. Однако синтез и выделение соединений подобного вида остается всё ещё сложной проблемой для химиков-синтетиков.

К настоящему времени известно несколько способов получения асимметричных фталоцианинов и подобных им соединений, содержащих в основе строения порфиразиновый макроцикл. Наиболее простым и распространенным является взаимодействие двух различных *о*-дикарбоновых кислот или их производных [41-45]. В ходе реакции таких соединений, например, динитрилов А и В с солью металла ожидается образование шести видов MPc: фталоцианины содержащие четыре А или В остатка (AAAA и BBBB), три остатка А и один В (AAAB), три В остатка и один А (BBBA), два остатка А и два В (два изомера ABAB и AABB).

Взаимодействием ацетата цинка с фталонитрилом и 2,3-дицианонафталином при нагревании до температуры 270 °С в течение 5 минут синтезированы цинковые комплексы моно-, ди- и

трибензоаннелированных фталоцианинов, а также фталоцианина и нафталоцианина [42].

Авторы работы [37] утверждают, что соотношение образующихся в ходе конденсации соединений фталоцианинового ряда можно регулировать. Ими проведен статистический анализ соотношения фталоцианинов, предположительно образуемых из различных комбинаций двух фталонитрилов А и В, при условии, что реагенты являются равноучаствующими в реакции. На основании этого были рассчитаны процентные соотношения образующихся различных типов Pc в зависимости от соотношения использованных компонентов А и В.



Так, например, при мольном соотношении нитрилов 3:1 (А : В) выход соединения, содержащего четыре остатка А, составил 33 % от общей смеси, фталоцианина вида АААВ – 44 %, а выход остальных фталоцианинов – 23 %. При увеличении соотношения нитрилов (А : В) до 9:1 выход первого достиг 66 %, второго снизился до 29 %, а остальных составил всего 5 %. Данный факт нашел экспериментальное подтверждение [37]. С целью получения высокоупорядоченных LB-пленок были синтезированы

асимметричнозамещенные фталоцианины, сочетающие один гидрофильный и три гидрофобных изоиндольных остатка. При конденсации соответствующих замещенных фталонитрилов, взятых в соотношении 9:1, наряду с целевым продуктом образуется значительное количество симметричных октаалкилзамещенных Pc. Разделение и очистка таких систем, со слов авторов, не представляли особых трудностей.

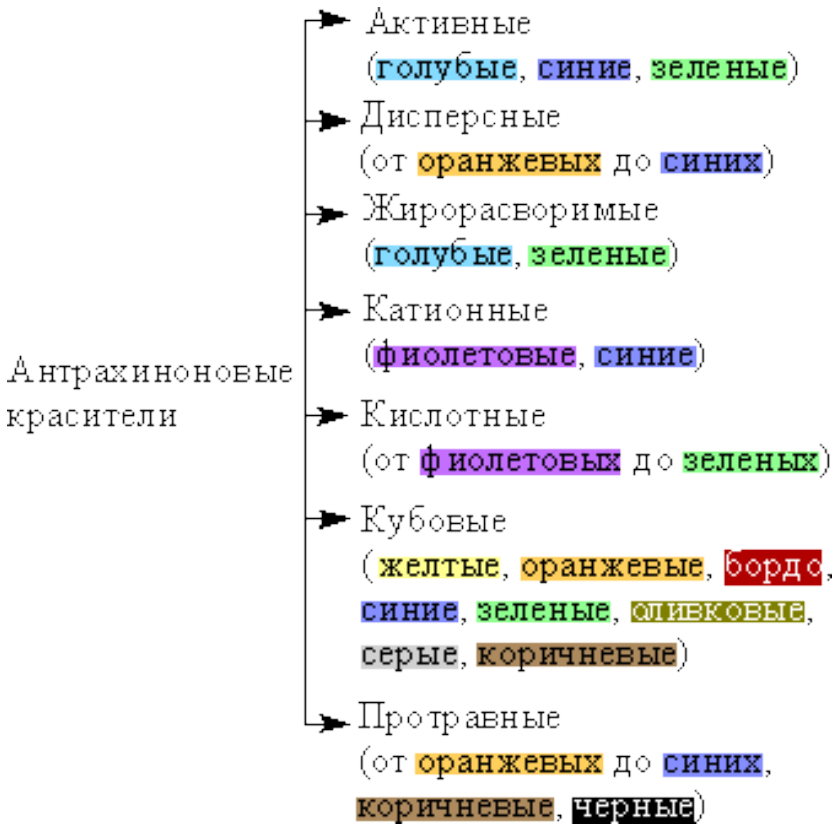
Позднее была показана возможность осуществления стерически направленного синтеза асимметричных порфиразинов. При использовании в качестве исходных соединений смеси фталонитрила с объемными заместителями в *о*-положениях к нитрильным группам и незамщенного фталонитрила, реакция протекает избирательно, с образованием нестатистической смеси асимметричных комплексов типа 1:3 и 2:2, а также незамещенного фталоцианина [46-50]. Нагревание смеси ацетата цинка, 4,5-диметоксифталонитрила и 3,6-дифенилфталонитрила в соотношении (1:1:3) при 250 - 270 °C в течение 20 минут дает после хроматографической очистки и перекристаллизации из толуола асимметричный фталоцианин с выходом 9% [46]. Полученный цинковый комплекс, имеющий D_{2h} симметрию, содержит различные изоиндольные фрагменты в соотношении 2:2.

1.4. Антрахиноновые красители

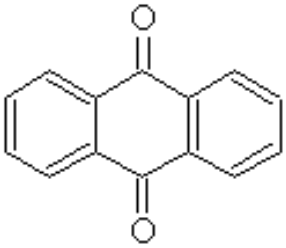
Одним из недостатков Pc является узость цветовой гаммы, поэтому вопросы, связанные с расширением диапазона светопоглощения важны и актуальны. Одним из направлений в решении этой проблемы является введение в молекулу фталоцианина заместителей, имеющих собственную хромофорную систему.

Для хромофорной системы антрахиноновых красителей характерно наличие двух несущих ЭД-заместители ароматических колец, которые связаны двумя карбонильными группами — ЭА-заместителями, разобщающими их сопряженные системы. Красители делятся на следующие группы.

1. Гидроксиантрахиноновые (ализариновые) красители
2. Аминоантрахиноновые красители.
3. Ациламиноантрахиноновые красители.
4. Антримиды.
5. Антрахинонилоксадиазоловые красители [51].

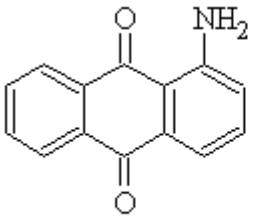


Антрахиноновые красители являются производными 9,10-антрахинона [(1.13); антрацендион-9,10]. Молекула антрахинона состоит из двух бензольных колец, соединенных двумя карбонильными группами, которые в хромофорной системе антрахиноновых красителей являются ЭА-заместителями [52].

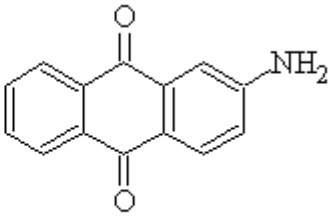


(1.13)

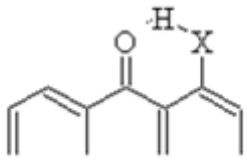
Введение ЭД-заместителя в любое положение молекулы антрахинона приводит к взаимодействию между ним и одной из карбонильных групп по более или менее длинной цепочке сопряженных двойных связей. Так как ЭД-заместитель в α-положении образует более длинную цепь сопряжения (четыре звена), чем в β-положении (три звена), то при одинаковой электронодонорности заместителя α-замещенные антрахиноны (1.14) всегда имеют более глубокий цвет, чем β-замещенные (1.15).



(1.14) $\lambda_{макс}$ = 480 нм



(1.15) $\lambda_{макс}$ = 450 нм



(1.16) X = O, NH, NR

Если заместитель X в α-положении антрахинонового ядра (1.16) содержит атом водорода, способный участвовать в образовании водородной связи, возникает внутримолекулярная водородная связь с атомом кислорода соседней карбонильной группы. В результате снижается подвижность атома водорода и увеличивается устойчивость молекулы к химическим и фотохимическим воздействиям, в частности к процессу фотодеструкции. В этом одна из причин высокой светостойкости многих антрахиноновых красителей [52].

1.4.1. Кислотные аминоантрахиноновые красители.

Амино- и ариламиноантрахиноновые красители, содержащие сульфогруппу в антрахиноновом ядре или в арильном заместителе, обладают кислотными свойствами и применяются для крашения шерсти во всех видах [52].

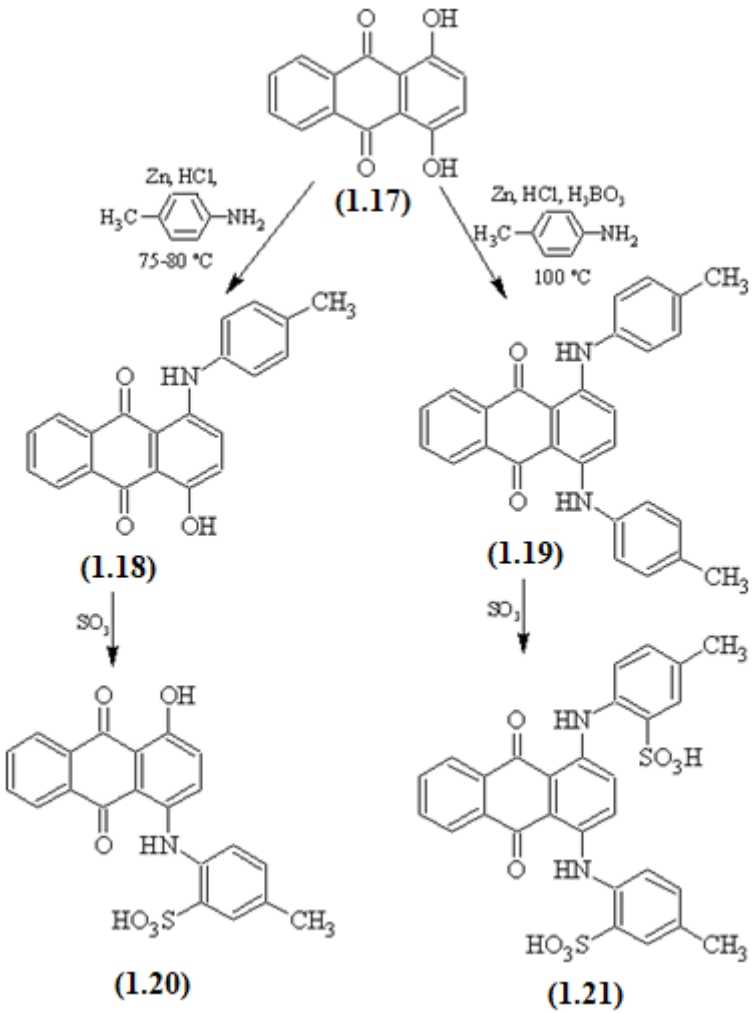
Для введения сульфогруппы в антрахиноновое ядро, дезактивированное карбонильными группами к реакциям электрофильного замещения, требуются жесткие условия (20% олеум, температура выше 100 °С), поэтому сульфирование проводят в качестве одной из первых стадий синтеза красителей. Если же сульфогруппу вводят в арильный фрагмент

ариламиногруппы, то сульфирование протекает значительно легче (3–5% олеум, температура 15 – 40 °С) и является заключительной стадией получения красителей [52].

При арилировании одной из аминогрупп 1,4-диаминоантрахинона цвет углубляется от фиолетового до голубого, при арилировании обеих аминогрупп — до зеленого [52].

Более широкую цветовую гамму (от фиолетового до зеленого цвета) имеют ариламиноантрахиноновые красители, содержащие сульфогруппу в арильных остатках. Эти красители относятся к числу лучших красителей для шерсти, т. к. отличаются исключительной яркостью и чистотой оттенков, а также высокой устойчивостью окрасок к свету и мокрым обработкам. Их называют хромовыми красителями [52].

Краситель Кислотный фиолетовый антрахиноновый (1.20) получают из Хинизарина (1.17), нагревая его с 4-толуидином в среде кипящего этанола (78 – 80 °С; при этой температуре замещается только одна гидроксильная группа Хинизарина) в присутствии небольшого количества цинковой пыли и соляной кислоты. Затем соединение (1.18) сульфируют 2% олеумом и получают краситель (1.20), образующий на шерсти и шелке окраски, устойчивые к свету; хромированием на волокне повышают устойчивость окрасок к стирке и валке [52].



Краситель Хромовый зеленый антрахиноновый (1.21) получают из тех же исходных продуктов, но реакцию замещения ведут в присутствии борной кислоты (с добавкой соляной кислоты и цинковой пыли) при 100 ^{0}С. В этих условиях происходит замещение двух гидроксигрупп в молекуле Хинизарина (1.17). Образовавшийся 1,4-бис(4-толиламино)антрахинон (1.19) сульфируют 3% олеумом [52].

Хромовый зеленый антрахиноновый (1.21) образует очень яркие зеленые окраски, устойчивые к свету, стирке и валке, применяется для крашения шерсти, шелка, кожи, а также для приготовления лаков. Несульфированный промежуточный продукт (1.19) под названием Жирорастворимый зеленый антрахиноновый применяется для крашения жиров, восков, пластических масс и т. п., а под названием Пигмент зеленый антрахиноновый А — для крашения ацетатного волокна в массе [52].

1.5. Применение фталоцианинов

Фталоцианиновые комплексы интенсивно изучаются ввиду их ярко выраженных оптических, электрических и каталитических свойств.

Подавляющая часть производимых фталоцианинов ~90 % в виде комплексов фталоцианинов с переходными металлами используется в качестве пигментов. Наибольшее промышленное значение и, соответственно, долю в производстве, имеют медные комплексы. Незамещенный фталоцианин меди (CuPc) в кристаллических α- и β-формах широко применяется в качестве синего пигмента. Перхлорбромфталоцианины меди используются в качестве зеленых пигментов, сдвиг цвета от синего к желтому таких пигментов увеличивается с увеличением отношения бром/хлор [53].

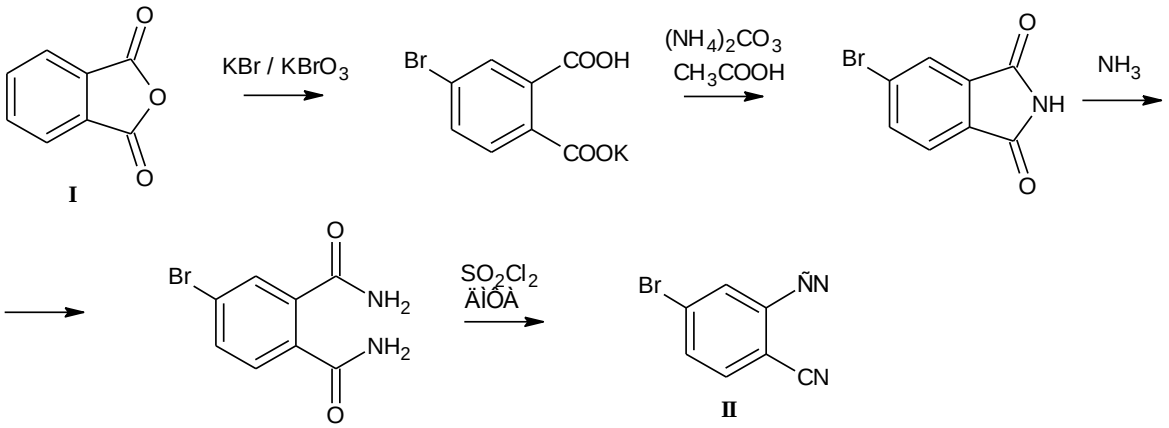
Металлофталоцианины являются высокоэффективными катализаторами многих химических реакций. Большое внимание уделяется изучению электрокаталитических свойств комплексов фталоцианина, которые используются с целью активации процессов катодного восстановления, в том числе и в топливных элементах [54]. Уникальные оптические характеристики в сочетании с высокой устойчивостью фтало- и дифталоцианинов d- и f- элементов позволяет применять их в самых различных областях электронной техники. Фталоцианиновые комплексы обладают электрохромизмом, т.е. способностью изменять свою окраску при наложении соответствующего окислительно-восстановительного потенциала, что является перспективным для использования фталоцианиновых комплексов в качестве электрохромных составляющих в средствах отображения информации. Высокочистые фталоцианиновые комплексы могут широко использоваться в качестве фотогенерирующих компонент светочувствительных слоев электрофотографических цилиндров. В последнее время металлорганические соединения находят все большее применение в медицине. Так, важным шагом на пути создания метода ФДТ рака явилось наблюдение, что в опухолях животных и человека могут

накапливаться порфирины. Испытания, проведенные с синтезированными водорастворимыми моно- и дифталоцианинами РЗЭ [55] позволяют рассматривать этот класс соединений как перспективный при создании фотосенсибилизаторов для ФДТ и фотодиагностики рака. На основе фталоцианиновых комплексов разработан новый класс препаратов для терапии злокачественных опухолей и контрастирования внутренней структуры биологических объектов в лазерной томографии с использованием лазерного длинноволнового облучения.

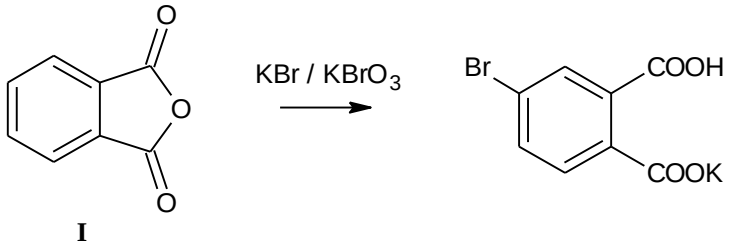
Накопленный опыт по синтезу и исследованию замещенных моно- и дифталоцианинов d- и f- элементов, а также обнаруженная их способность взаимодействовать с изменением окраски с многими газообразными веществами, в частности с NO_2, SO_3, Cl_2, Br_2, I_2, позволяют рассматривать этот класс соединений как перспективный при создании высокоэффективных химических сенсоров для экологического контроля бытовых и производных помещений [56].

2. Экспериментально-методическая часть

2.1. Синтез 4-бромфталонитрила [57]



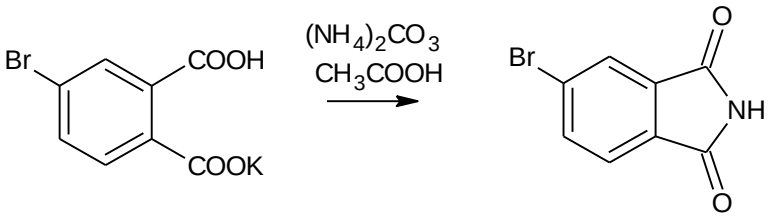
2.1.1. Монокалиевая соль 4-бромфталевой кислоты



В двухгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром, загружали, при постоянном перемешивании, 25 г фталевого ангидрида и раствор гидроксида натрия (187, 9 мл воды и 13,8 г NaOH). После полного растворения фталевого ангидрида к раствору добавляли, при постоянном перемешивании, 15,2 г бромида калия и 10,4 г бромата калия. Перемешивали до однородного состояния и нагревали полученный раствор до 50 °С. Затем загружали 26 мл концентрированной соляной кислоты, медленно нагревали раствор до 60 – 65 °С и порциями прибавляли 20,7 мл 30% раствора серной кислоты интервалом в 1 час. По окончании прибавления серной кислоты, реакционную массу доводили до 95 °С и перемешивали при этой температуре в течение 6 – 8 часов пока раствор не стал прозрачным, затем охлаждали до комнатной температуры и подкисляли соляной кислотой, осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе. Полученный продукт представляет собой порошок белого цвета, не растворимый в воде.

Выход: 21,7 г (45 %). М. 283,12. Найдено, % С – 33.85; Н – 1.30. $C_8H_4BrO_4K$. Вычислено, % С – 33.94; Н – 1.42

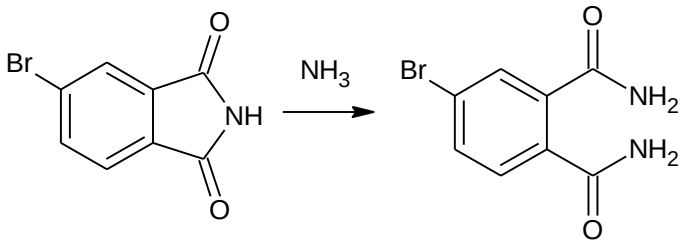
2.1.2. Синтез 4-бромфталимида



В двухгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром, загружали, при постоянном перемешивании, 21,7 г карбоната аммония и 58,2 мл ледяной уксусной кислоты. После полного растворения карбоната аммония к раствору прибавляли 21,7 г монокалиевой соли 4-бромфталевой кислоты. Реакционную массу кипятили 5 часов, затем отгоняли 48,5 мл уксусной кислоты. Оставшуюся массу охладили до комнатной температуры, разбавили холодной водой, осадок отфильтровали, промыли водой, сушили при 50 – 60 °С. Полученный продукт представляет собой порошок серого цвета, не растворимый в воде, растворимый в ацетоне.

Выход: 10,8 г (62 %). М. 226,03. Найдено, %: С – 42.61; Н – 1.67; N – 6.17. $C_8H_4BrNO_2$. Вычислено, %: С – 42.51; Н – 1.78; N – 6.20.

2.1.3. Синтез 4-бромфталодиамида

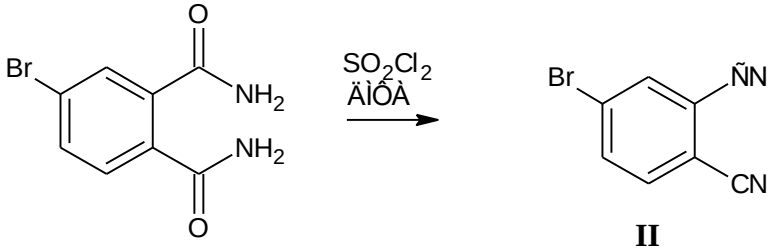


10,8 г 4-бромфталимида выдерживали при перемешивании в 83 мл 25%-ного водного раствора гидроксида аммония в течение 2-х суток. Образовавшийся амид отфильтровывали, промывали водой до нейтральной

реакции среды и высушивали на воздухе. Полученный продукт представляет собой порошок бежевого цвета, не растворимый в воде.

Выход: 10 г (86 %). М. 243,06. Найдено,%: С – 39.51; Н – 2.85; N – 11.45. $C_8H_7BrN_2O_2$. Вычислено,%: С – 39.53; Н – 2.90; N – 11.52.

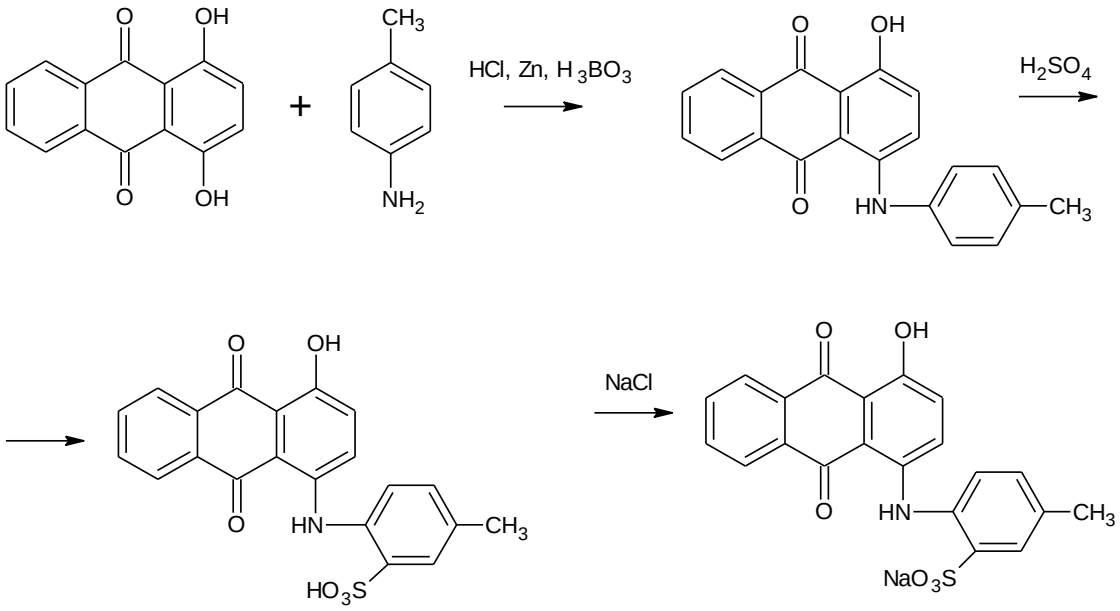
2.1.4. 4-бромфталонитрил (II)



К 37,5 мл ДМФА медленно, чтобы температура не превышала 25 °С, прикапывали 15,5 мл тионилхлорида. Смесь выдерживали при интенсивном перемешивании 10 минут и быстро вносили 5 г 4-брофталодиамида. Дегидратацию вели при перемешивании при 20 – 25 °С до образования вязкой густой массы 4 часа; после чего реакционную смесь выливали на лед. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали до нейтральной среды и высушивали при 60 °С. Полученный продукт представляет собой порошок желтого цвета, не растворимый в воде, растворимый в этаноле.

Выход: 3 г (70 %). ИК (KBr): 2234 (C≡N), 645 (C–Br). М. 207.03. Найдено,%: С – 46.39; Н – 1.51; N – 13.50. $C_8H_3BrN_2$. Вычислено,%: С – 46.41; Н – 1.46; N – 13.53.

2.2. Синтез кислотного фиолетового антрахинонового красителя [58]



В двухгорлую колбу на 100 мл снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещённую на водяную баню, загружали 10 г 4-толуидина, нагревали до 65 °С до плавления толуидина. Затем вносили на расплав 3,2 г хинизарина, 27 мл этилового спирта, 1,4 мл воды, 1,4 мл концентрированной соляной кислоты 0,3 г борной кислоты, 0,2 г цинковой пыли. Массу нагревали до 78 – 80 °С, и, размешивая, выдерживали при этой температуре в течение 8 часов. Араминирование считалось законченным, когда растворы в хлороформе двух проб по 2-3 капли, взятых одна после другой через полчаса, давали одинаковый оттенок, именно через 7 часов. Первую пробу брали через 6 часов после начала реакции, а дальнейшие – через 6,5 и 7 часов. По окончании процесса осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали двумя порциями по 13,5 мл кипящего этилового спирта и 5 раз по 5,4 мл горячей водой, отжали, перенесли в чашку Петри и сушили при 80 – 90 °С. В двухгорлую колбу на 100 мл, снабженную мешалкой, термометром, помещенную на водяную баню, загружали 19,8 мл 15% олеума. Размешивая, внесли 6,6 г основания красителя так, чтобы температура не повышалась выше 20 °С. При комнатной температуре смесь размешивали 2 часа, а затем нагрели до 30 °С и продолжали размешивание до тех пор, пока проба

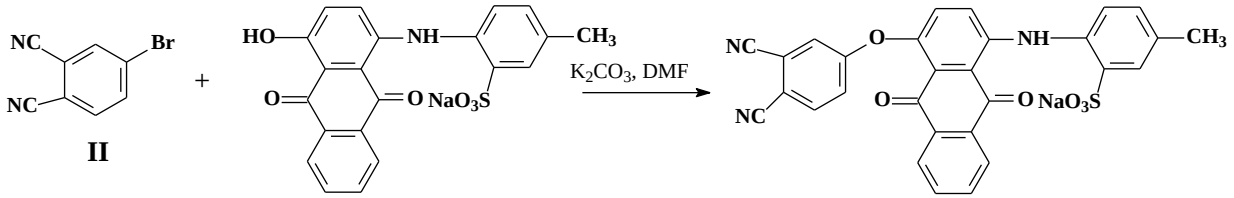
реакционной массы (2-3 капли) не будет полностью растворяться в 6,6 мл воды. По окончании сульфирования массу охладили до комнатной температуры и вылили, хорошо размешивая, в стакан на 66 мл воды, содержащей 0,3 г бисульфита натрия и 6,6 г поваренной соли. Температура не превышала 40 °С. После двухчасового размешивания осадок красителя отфильтровали на воронке Бюхнера, отжали и промыли 33 мл 2% раствора поваренной соли до нейтральной реакции промывных вод, переносили в чашку Петри и сушили при 70 – 80 °С.

Выход: 3,4 г (59 %).

2.3. Синтез антрахинонзамещенных нитрилов

Общая методика. Антрахиноновый краситель, 4-бромфталонитрил и карбонат калия в мольном соотношении 1:1:4 растворяли в ДМФА. Полученную смесь интенсивно перемешивали при 90 °С в течение 2-х часов. После охлаждения до комнатной температуры реакционную массу смешивали с 50 мл воды. К полученному раствору прибавляли 10 г хлорида калия и подкисляли раствором соляной кислоты до pH = 1. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли 50 мл ацетона и сушили при температуре 80 °С.

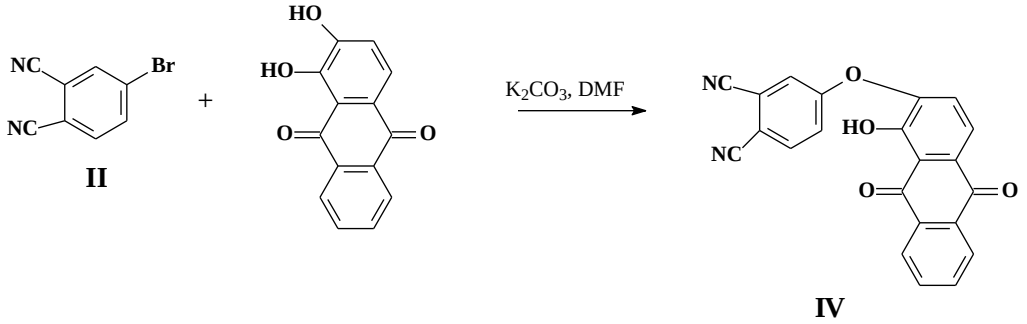
2.3.1. 2-{[4-(3,4-дицианофенокси)-9,10-диоксо-9,10-дигидро-1-антраценил]амино}-5-метилбензол-сульфокислоты натриевая соль (III)



Получали по общей методике из 625,2 мг (1,45 ммоль) кислотного фиолетового антрахинонового красителя, 801,6 мг (5,8 ммоль) карбоната калия и 300 мг (1,45 ммоль) 4-бромфталонитрила. Синтезированный нитрил (III) представляет собой порошок фиолетового цвета. Соединение (III) хорошо растворимо в воде и органических растворителях: ДМФА, ДМСО, хлороформе, изопропиловом спирте.

Выход: 358,8 мг (46 %). ИК (KBr): 2234 (C≡N), 1723 (C=O), 1230 (Ar–O –Ar). ЭСП (ДМФА), λ_{max}, нм: 549, 579. ЭСП (10% NaOH), λ_{max}, нм: 548, 588. Масс-спектр, m/z: 580,50 [M + Na] (вычислено: 557,52 + 23 = 580,52). M. 557,52. Найдено, %: C 62.40; H 2.93; N 7.49. $C_{29}H_{16}N_3SO_6Na$. Вычислено, %: C 62.48; H 2.89; N 7.54.

2.3.2. 4 –[(1-гидрокси-9,10-диоксо-9,10-дигидро-2-антраценил)окси]фталонитрил (IV).



Получали по общей методике из 348,3 мг (1,45 ммоль) ализарина, 801,6 мг (5,8 ммоль) карбоната калия и 300 мг (1,45 ммоль) 4-бромфталонитрила. Синтезированный нитрил (IV) представляет собой порошок желтого цвета, растворимый в органических растворителях: ДМФА и ДМСО.

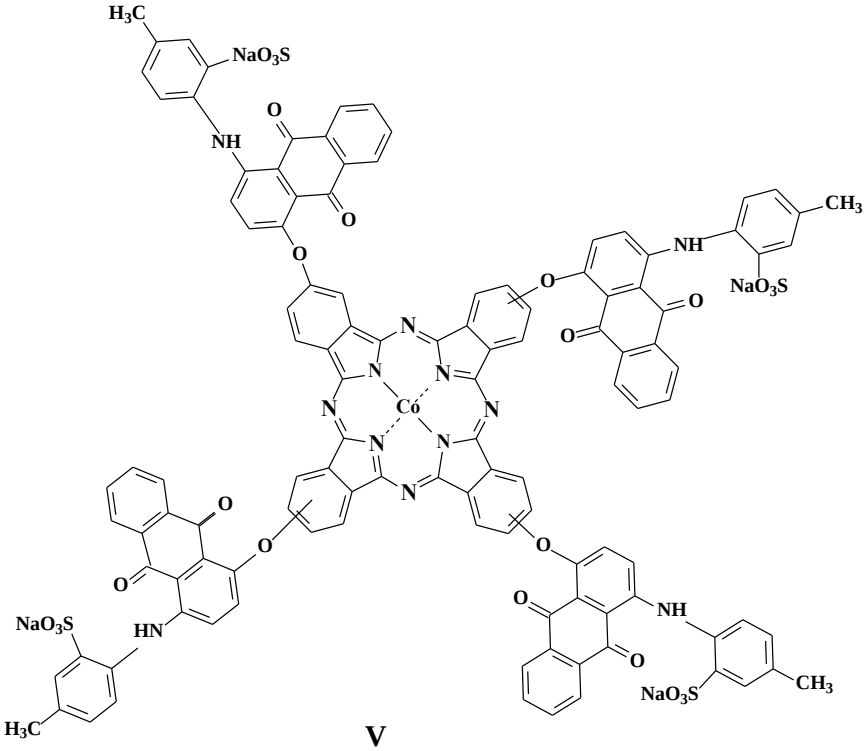
Выход: 301 мг (43 %). ИК (KBr): 2234 (C≡N), 1724 (C=O), 1230 (Ar–O – Ar). ЭСП (ДМСО), λ_{max}, нм: 680. ЭСП (NaOH 20%), λ_{max}, нм: 547, 588. Масс-спектр, m/z: 367,34 [M + H] (вычислено: M = 366,33+1,01=367,34). M. 366,33. Найдено, %: C 72.10; H 2.78; N 7.60. $C_{22}H_{10}N_2O_4$. Вычислено, %: C 72.13; H 2.75; N 7.65.

2.4. Синтез симметричных металлокомплексов кобальта

Общая методика. Тщательно растирали замещенный фталонитрил (III, IV) с безводным ацетатом кобальта, взятыми в мольном соотношении 4:1,5 полученную смесь нагревали при 200 – 210 °C в течении 30 минут в присутствии мочевины, хлорида аммония и молибдата аммония.

Очистка полученных комплексов (IV, V) проводилась колоночной хроматографией на силикагеле M 60, элюент – ДМФА.

2.4.1. Металлокомплекс кобальта, содержащий в своем составе хромофор кислотного фиолетового антрахинонового красителя (V)

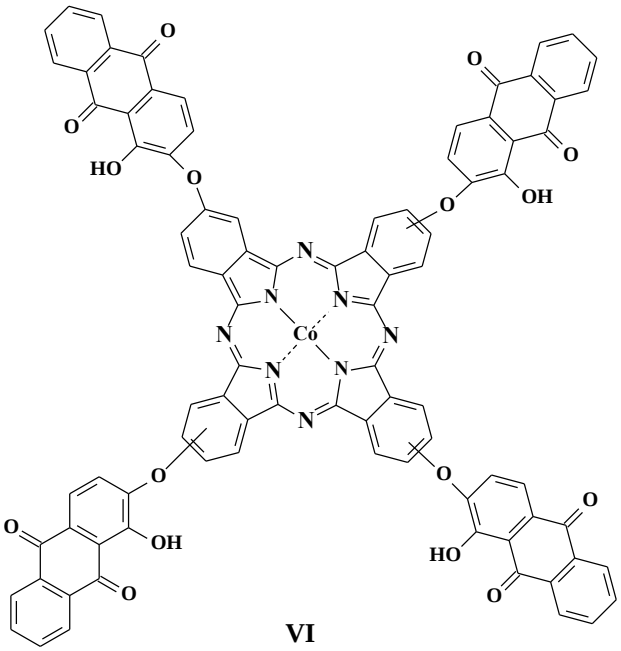


V

Получали по общей методике из 300 мг (0,538 ммоль) нитрила (III) и 47.6 мг (0,2018 ммоль) безводного ацетата кобальта. Полученный фталоцианин (V) – темно-зеленый порошок, растворимый в воде, ДМФА и ДМСО, не растворимый в хлороформе.

Выход: 192,7 мг (41 %). ИК (KBr): 1623 (C=N), 1732 (C=O), 1230 (Ar–O –Ar). ЭСП (ДМФА), λ_{max}, нм: 609, 673. М. 2289,01. Найдено, %: C 62.93; H 2.74; N 7.27. $C_{116}H_{64}N_{12}S_4O_{24}Na_4Co$. Вычислено, %: C 62.87; H 2.82; N 7.34.

2.4.2. Металлокомплекс кобальта, содержащий в своем составе ализариновый хромофор (VI)

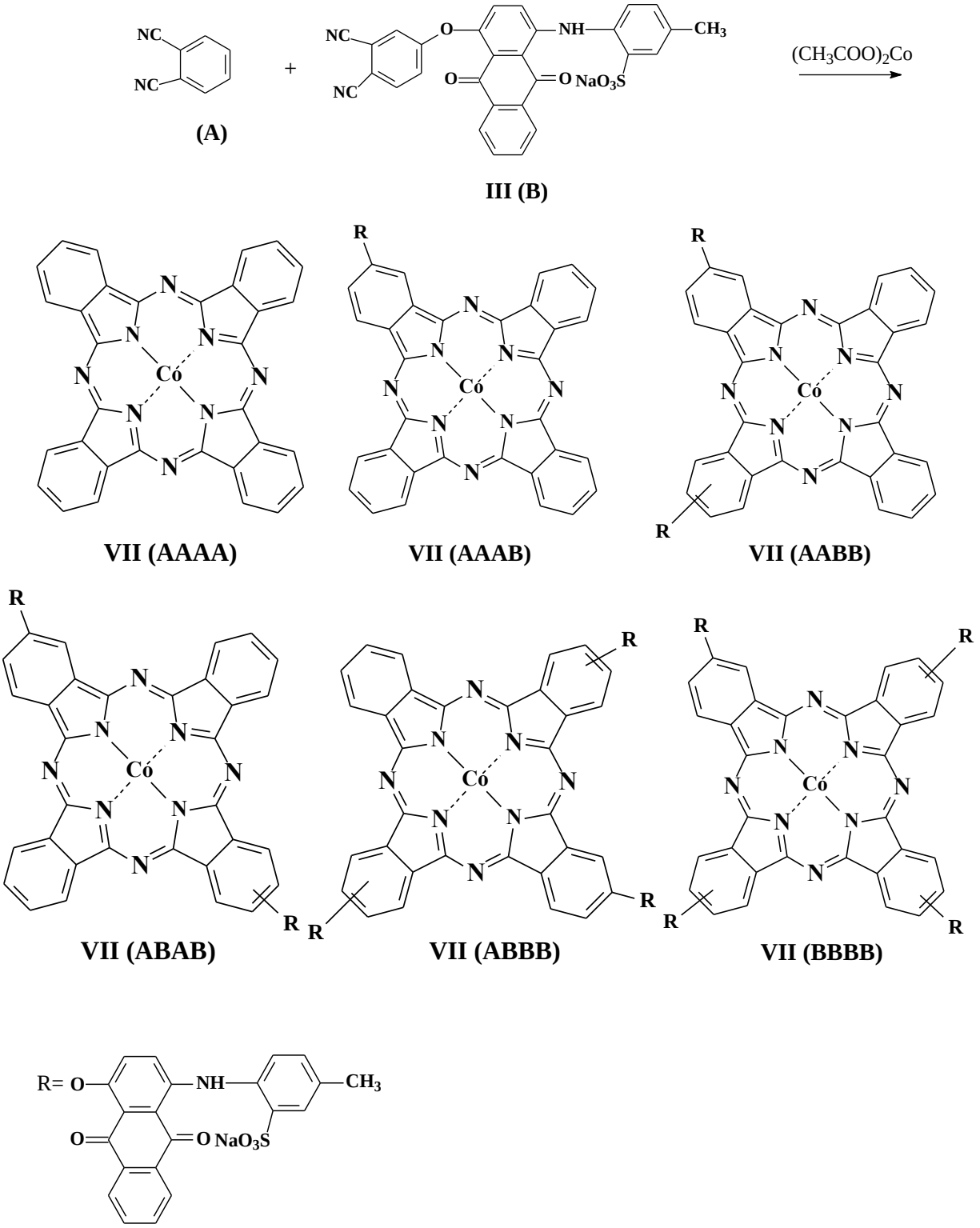


VI

Получали по общей методике из 300 мг (0,82 ммоль) нитрила (IV) и 72,5 мг (0,31 ммоль) безводного ацетата кобальта. Полученный фталоцианин (VI) – темно-зеленый порошок, растворимый, ДМФА и ДМСО, не растворимый в хлороформе и в воде.

Выход: 195 мг (39 %). ИК (KBr): 1646 (C=N), 1716 (C=O), 1230 (Ar–O – Ar). ЭСП (ДМФА), λ_{max}, нм: 610, 677. М. 1460,27. Найдено, %: C 72.46; H 2.70; N 7.64. $C_{88}H_{40}N_8O_{12}Co$. Вычислено, %: C 72.38; H 2.76; N 7.67.

2.5. Синтез несимметричного металлокомплекса кобальта



Тщательно растирали незамещенный фталонитрил, антрахинонзамещенный нитрил (III), взятые в мольном соотношении 3:1, с обезвоженным ацетатом кобальта в мольном соотношении нитрил:ацетат 4:15. Полученную смесь нагревали при 270 °С в течении 5 минут [37].

Получали из 137,9 мг (1,08 ммоль) незамещенного фталонитрила, 200 мг (0,36 ммоль) нитрила (III) и 84,68 мг (0,54 ммоль) обезвоженного ацетата кобальта. Полученный фталоцианин представляет собой порошок темно-зеленого цвета, растворимый в ДМФА и ДМСО, не растворимый в хлороформе и воде.

Выход: 175,3 мг. ИК (KBr): 1605 (C=N), 1717 (C=O), 1230 (Ar–O –Ar). ЭСП (ДМФА), λ_{max}, нм: 598, 662. М. 571,47. $C_{32}H_{16}N_8Co$. Масс-спектр незамещенного металлокомплекса (VII AAAA), m/z: 571,49 (вычислено: M = 571,47). М. 1000,85. $C_{53}H_{28}N_9NaSO_6Co$. Масс-спектр металлокомплекса с одним заместителем (VII AAAB), m/z: 1000,85 (вычислено: M = 1000,85). М. 1430,24. $C_{74}H_{40}N_{10}Na_2S_2O_{12}Co$. Масс-спектр металлокомплекса с двумя заместителями (VII ABAB/AABB), m/z: 1453,24 [M + Na] (вычислено: M = 1430,24 + 23 = 1453,24).

2.6. Методики исследования

2.6.1. Электронная спектроскопия

Электронные спектры поглощения растворов исследуемых соединений с концентрациями 10^{-4}-10^{-6} моль/л регистрировали в органических растворителях (ДМФА, ДМСО) на спектрофотометре Helios Zeta UV-VIS (рис. 2.1.) при комнатной температуре в диапазоне длин волн 350-1000 нм.

Рис. 2.1. Спектрофотометр Helios Zeta UV-VIS

Электронная спектроскопия состоит в анализе по энергии электронов, эмитируемых поверхностью исследуемого вещества, под действием первичного ионизирующего излучения и выявлении в полученных спектрах узких характеристических пиков, спектральное положение которых на оси энергий специфично для атомов различных элементов периодической таблицы. Интенсивность пиков позволяет судить о количестве атомов данного элемента в исследуемой пробе, а слабые энергетические сдвиги пиков по отношению к их эталонному положению (характерному для чистого элемента) – о химическом состоянии изучаемых атомов [59].

2.6.2. Колебательная спектроскопия

ИК спектры регистрировали на спектрофотометре ИК-Фурье Avatar 360 Nicolet (рис. 2.2) в области 400-4000 см$^{-1}$ в таблетках с бромидом калия.

Рис. 2.2. Спектрофотометр ИК-Фурье Avatar 360 Nicolet

Инфракрасная, или колебательная спектроскопия служит для исследования строения молекул. Экспериментальным результатом в ИК-спектроскопии является — функция интенсивности пропущенного инфракрасного излучения от его частоты. При пропускании инфракрасного излучения через вещество происходит возбуждение колебательных движений молекул или их отдельных фрагментов. При этом наблюдается ослабление интенсивности света, прошедшего через образец. Однако поглощение происходит не во всём спектре падающего излучения, а лишь при тех длинах волн, энергия которых соответствует энергиям возбуждения колебаний в изучаемых молекулах. Следовательно, длины волн (или частоты), при которых наблюдается максимальное поглощение ИК-излучения, могут свидетельствовать о наличии в молекулах образца тех или иных функциональных групп и других фрагментов [60].

2.6.3. Масс-спектрометрия

Масс-спектры регистрировали на времяпролетном масс-спектометре Shimadzu AXIMA Confidence (рис. 2.3).

Рис. 2.3. Масс-спектометр Shimadzu AXIMA Confidence

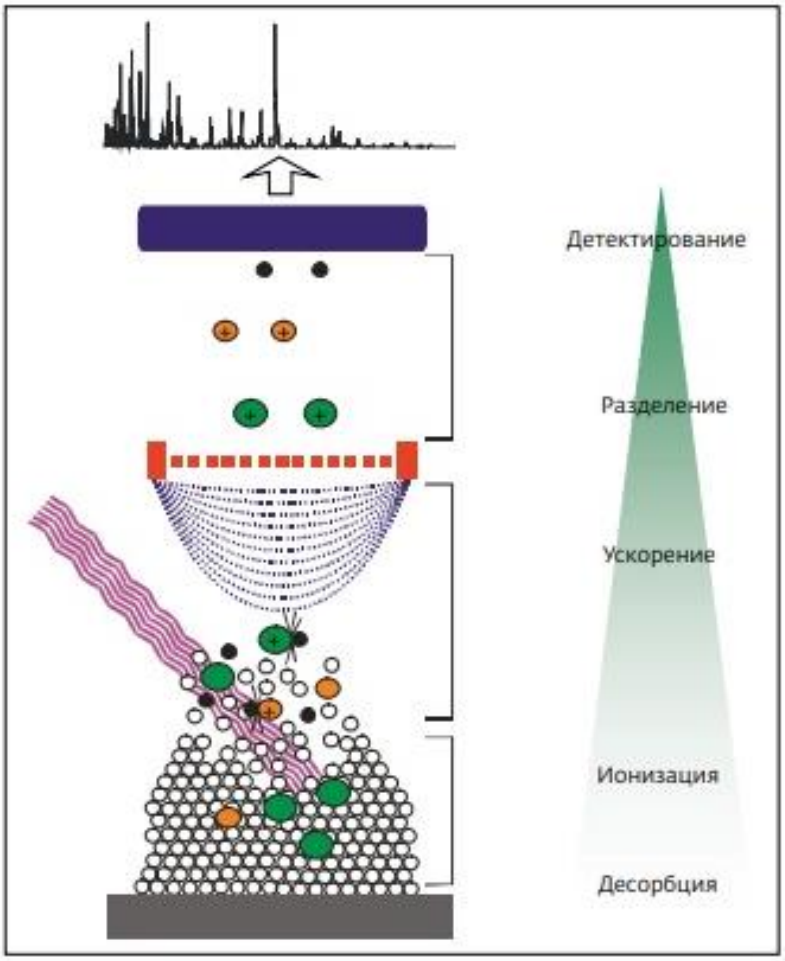


Рис. 2.4. Схема процесса ионизации в условиях МАЛДИ

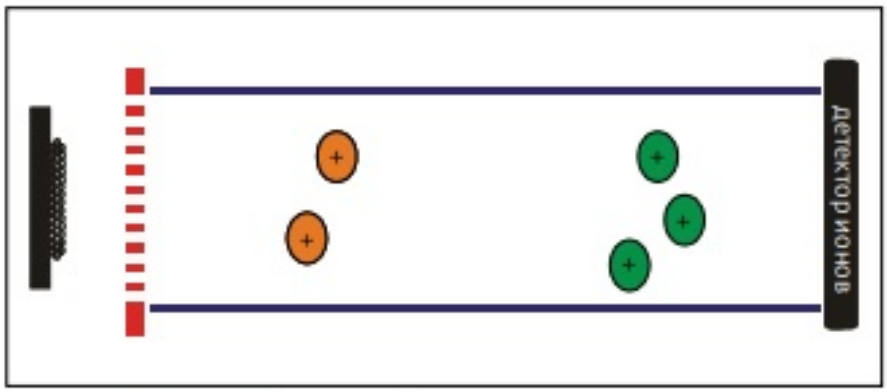


Рис. 2.5. Схема работы времяпролетного масс-анализатора

Масс-спектрометрия позволяет определить молекулярную массу соединения. Метод основан на определении отношения массы к заряду ионов, образующихся при ионизации компонентов проб.

2.6.4. Элементный анализ

Элементный анализ выполняли на приборе FLASH EA 1112 CHNS–O Analyzer (рис. 2.6).

Рис. 2.6. Прибор FLASH EA 1112 CHNS–O Analyzer.

Определение азота, углерода и водорода основано на анализе образца после его полного сжигания при 1800^0C. После этого смесь газов (N_2, CO_2, H_2O) проходила через хроматографическую колонку, в которой происходило их разделение. Элюируемые газы направлялись в детектор, который генерировал электрические сигналы, обрабатываемые программным обеспечением и преобразованные в процентное содержание азота, углерода и водорода.

3. Обсуждение результатов

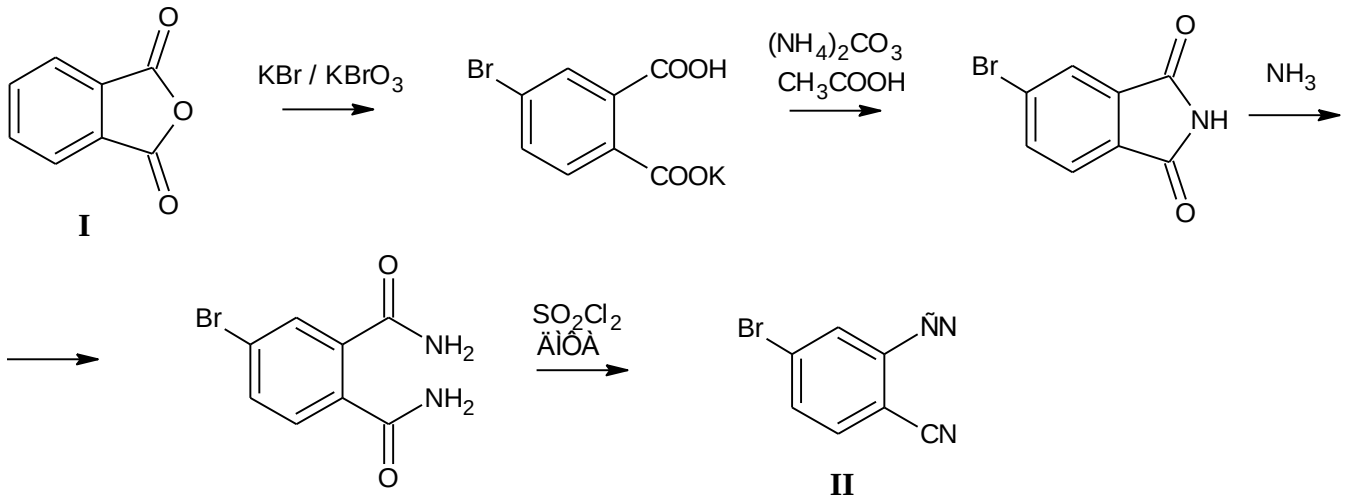
Исследование фталоцианинов является актуальной научной проблемой в настоящее время, поскольку фталоцианины обладают многообразием полезных свойств. Фталоцианины нашли широкое применение и используются в качестве красителей, пигментов, катализаторов, химических сенсоров на экологически вредные газы, для фотодиагностики и терапии онкологических заболеваний, в электрофотографии и струйной печати. Важнейшей особенностью фталоцианинов является возможность их химической модификации, наиболее изученным способом, которой является введение функциональных заместителей в бензольные кольца.

Одним из недостатков Pc является узость цветовой гаммы, поэтому важны вопросы, связанные с расширением диапазона светопоглощения. Одним из направлений в решении этой проблемы является введение в молекулу фталоцианина заместителей, имеющих собственную хромофорную систему.

В связи этим целью данной работы является синтез и исследование физико-химических свойств металлофталоцианинов кобальта с остатками антрахиноновых красителей различного строения.

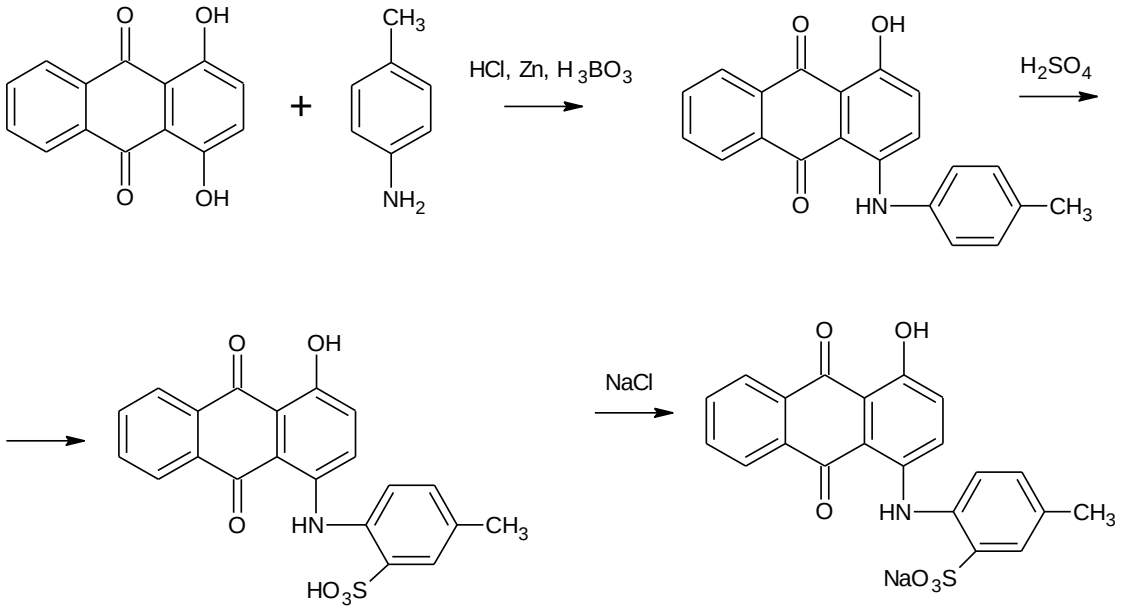
Для достижения поставленной цели на первом этапе были синтезированы 4-бромфталонитрил (II) и кислотный фиолетовый антрахиноновый краситель.

4-бромфталонитрил (II) синтезировали по известной методике [57] в соответствии с представленной схемой.



Исходным соединением для синтеза 4-бромфталонитрила (II) являлся фталевый ангидрид**,** который в результате реакции бромирования превращали в монокалиевую соль 4-бромфталевой кислоты. Монокалиевую соль 4-бромфталевой кислоты обрабатывали карбонатом аммония в среде кипящей ледяной уксусной кислоты превращали в имид. Полученный имид переведен в амид. Реакцию амидирования осуществляли в 25%-ном водном растворе гидроксида аммония. Затем проводили дегидратацию амида с помощью хлористого тионила в среде ДМФА и получили 4-бромфталонитрил (II).

Кислотный фиолетовый антрахиноновый краситель синтезировали по известной методике [58] в соответствии с представленной схемой.



На расплав *п*-толуидина вносили хинизарин, реакционную массу нагревали до температуры 80 °С в среде этилового спирта с добавлением небольшого количества воды, соляной кислоты, борной кислоты и цинковой пыли. Давали выдержку при этой температуре в течение 8 часов. Окончание реакции араминирования определяли по пробе на растворимость реакционной массы в хлороформе (две пробы, взятые с интервалом в 30 минут, дают одинаковый оттенок). По окончании процесса осадок отфильтровали, промыли кипящим спиртом и горячей водой и сушили при температуре 80 - 90 °С.

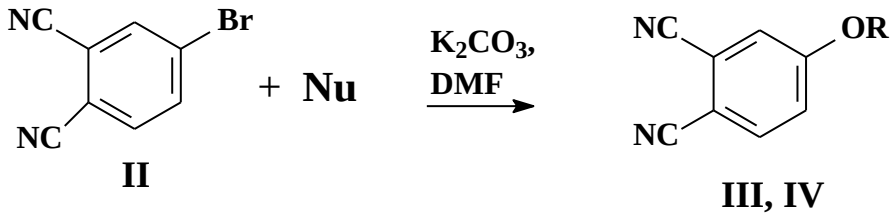
Затем в 15% раствор олеума внесли основание красителя при постоянном перемешивании и температуре 20 °С. Смесь размешивали при комнатной температуре 2 часа, потом повысили температуру до 30 °С и продолжили размешивание до тех пор, пока проба реакционной массы (2 капли) полностью не растворилась в воде (рис.3.1).

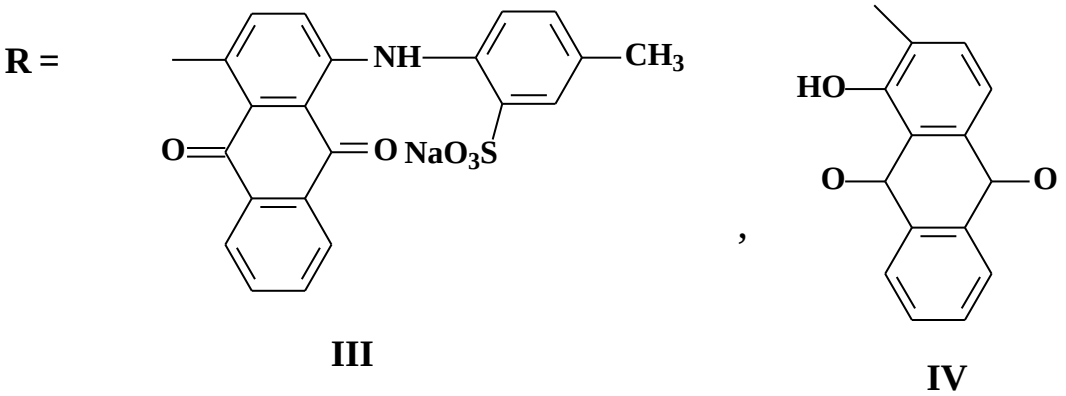
Рис. 3.1. Проба на окончание реакции сульфирования

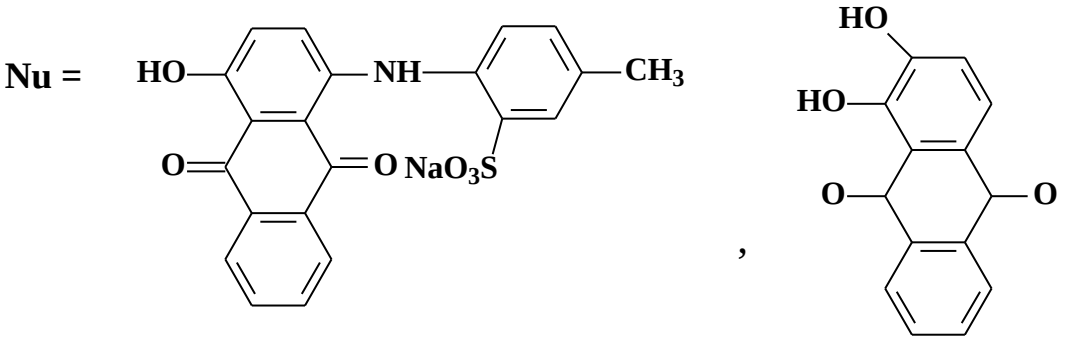
По окончании сульфирования массу охладили до комнатной температуры и вылили в воду, содержащую бисульфит натрия и хлорид натрия, при температуре 38 °С перемешивали в течение 2-х часов. Затем отфильтровали и промыли 3% раствором хлорида натрия до нейтральной среды промывных вод. Сушили при 80 °С.

Синтез нитрилов (III, IV), содержащих в своем составе антрахиноновые хромофоры, осуществляли взаимодействием 4-бромфталонитрила (II) с

нуклеофилом – антрахиноновым красителем в среде ДМФА в присутствии карбоната калия.







Выбор ДМФА в качестве растворителя связан с тем, что в апротонных растворителях скорость реакции нуклеофильного замещения увеличивается на 3-5 порядков по сравнению с неполярными растворителями [61,62].

Из имеющихся литературных данных [63] известно, что роль поташа в итоге заключается в переводе ArOH в анион ArO^-, обладающий большей реакционной способностью при нуклеофильном замещении по сравнению с ArOH.

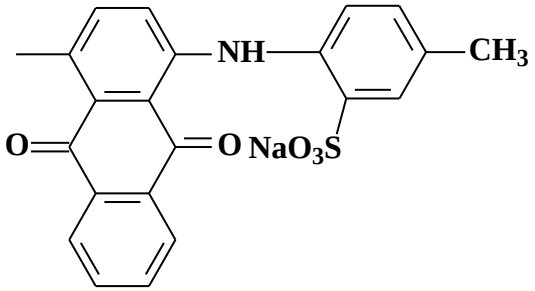
Результаты, полученные автором [63] свидетельствуют о том, что реакция нуклеофильного замещения S_NAr активированных галогензамещенных субстратов с замещенными фенолами в ДМФА в присутствии K_2CO_3 протекает согласно следующей схеме:

$$\mathbf{Ar\text{-}OH + K_2CO_3 \rightleftharpoons [Ar\text{-}OK_2CO_2OH]} \quad \mathbf{(1)}$$

$$\mathbf{[Ar\text{-}OK_2CO_2OH] + Ar'\text{-}Br \longrightarrow Ar\text{-}O\text{-}Ar' + KBr + KHCO_3} \quad \mathbf{(2)},$$

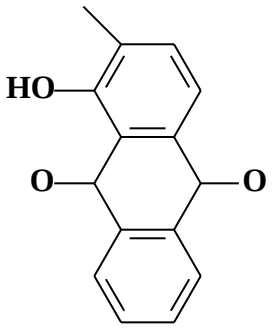
где Ar, Ar’ – ароматические радикалы.

Ar =



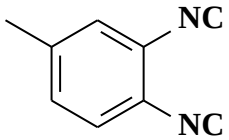
III

,



IV

Ar' =



II

В начале процесса на поверхности карбоната происходила хемосорбция фенола Ar-OH, сопровождающаяся его депротонизацией и приводившая к образованию на поверхности K_2CO_3 реакционноспособного *O*-нуклофильного комплекса [Ar-OK_2CO_2OH] (1). Затем этот нуклеофильный агент взаимодействовал с атомом углерода в бромсубстрате Ar’-Br, связанным с бромом, и происходило образование σ-комплекса (2). При отщеплении нуклефуга σ-комплекс распадался, а образовавшийся продукт реакции Ar-O-Ar’ десорбровался с поверхности раздела фаз в раствор, освобождая поверхность K_2CO_3 для новых актов депротонизации [63].

Полученные нитрилы (III, IV) были идентифицированы с привлечением данных элементного анализа, ИК и электронной спектроскопии, масс-спектрометрии.

На ИК спектре 4-бромфталонитрила (рис. 3.2) отмечены полосы, отвечающие валентным колебаниям нитрильной группы 2230-2240 см$^{-1}$, а также полосы, отвечающие колебаниям связи C-Br (600 – 680 см$^{-1}$), что подтверждает структуру 4-бромфталонитрила [64].

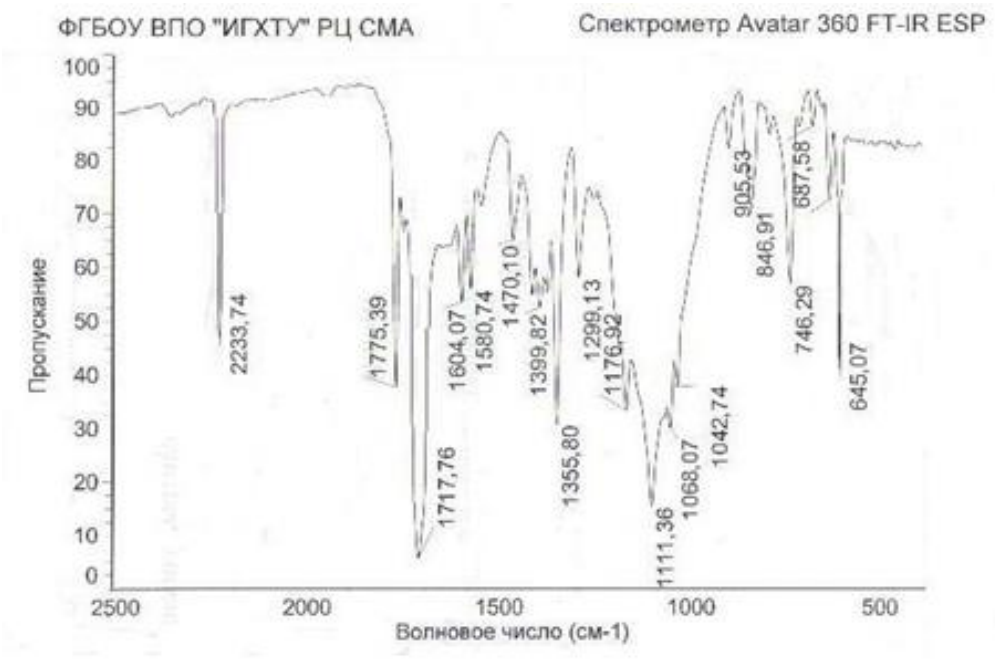


Рис. 3.2. ИК спектр 4-бромфталонитрила;
γ, см$^{-1}$: 2234 (γ C≡N), 645 (γ C–Br).

Сравнивая ИК спектры исходного 4-бромфталонитрила (рис. 3.2) и антрахинонзамещенных фталонитрилов (рис. 3.3, 3.4) – соединений (III) и (IV), следует отметить сохранение полос, соответствующих валентным колебаниям нитрильной группы 2230-2240 см$^{-1}$, а также появление полос, характерных для колебания связей C=O (1700-1800 см$^{-1}$), Ar-O-Ar (1200-1260 см$^{-1}$) [64].

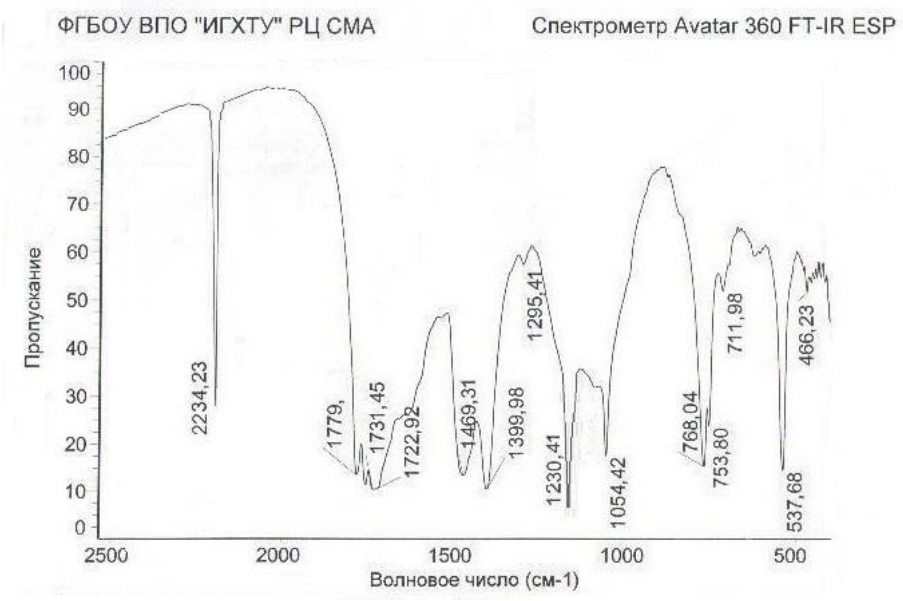


Рис. 3.3. ИК спектр нитрила (III);
γ, см$^{-1}$: 2234 (γ C≡N), 1723 (γ C=O), 1230 (γ Ar–O –Ar);

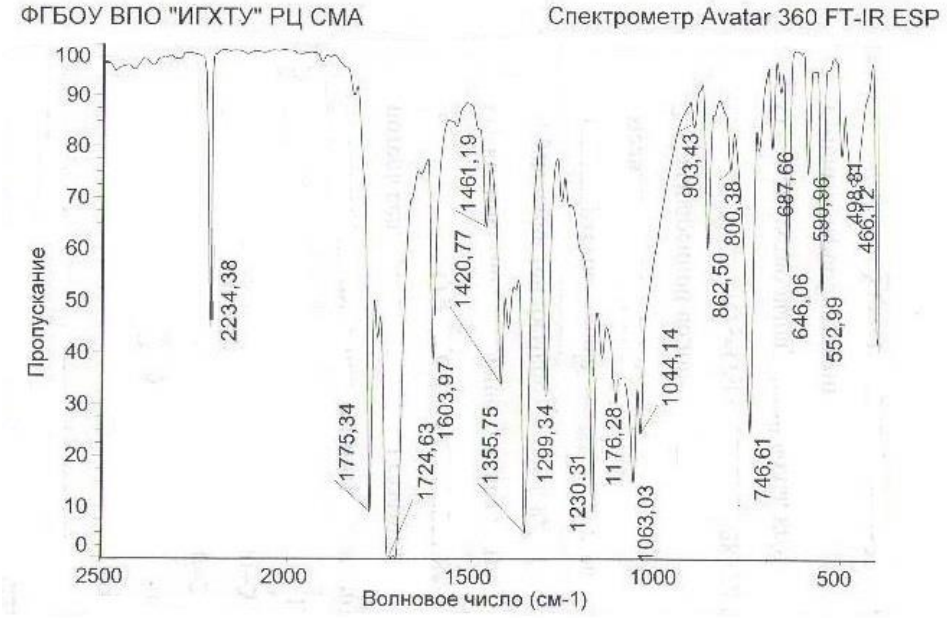


Рис. 3.4. ИК спектр нитрила (IV);
γ, см$^{-1}$: 2234 (γ C≡N), 1724 (γ C=O), 1230 (γ Ar–O –Ar).

Нитрил (III) представляет собой порошок фиолетового цвета, растворимый в воде и органических растворителях: ДМФА, ДМСО, хлороформе, изопропиловом спирте. Цвет растворов – фиолетовый.

Электронный спектр поглощения нитрила (III) в ДМФА и в 10% растворе щелочи (рис. 3.5) характеризуется наличием максимумов в области 540-590 нм. При переходе от ДМФА к раствору щелочи в ЭСП (рис. 3.5)

наблюдается батохромный сдвиг, связанный вероятно с процессом ионизации карбоксильных групп.

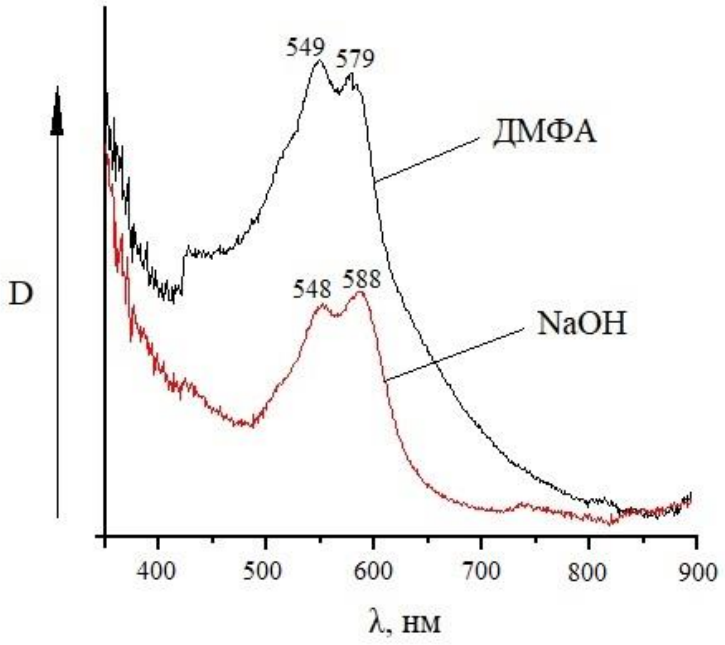


Рис. 3.5. ЭСП нитрила (III) в ДМФА и 10% р-ре NaOH.

Нитрил (IV) представляет собой порошок желтого цвета, растворимый в ДМФА, ДМСО.

Электронный спектр поглощения нитрила (IV) в ДМСО (рис. 3.6) и в 20% растворе щелочи (рис. 3.7) характеризуется наличием максимумов в области 540-590 нм.

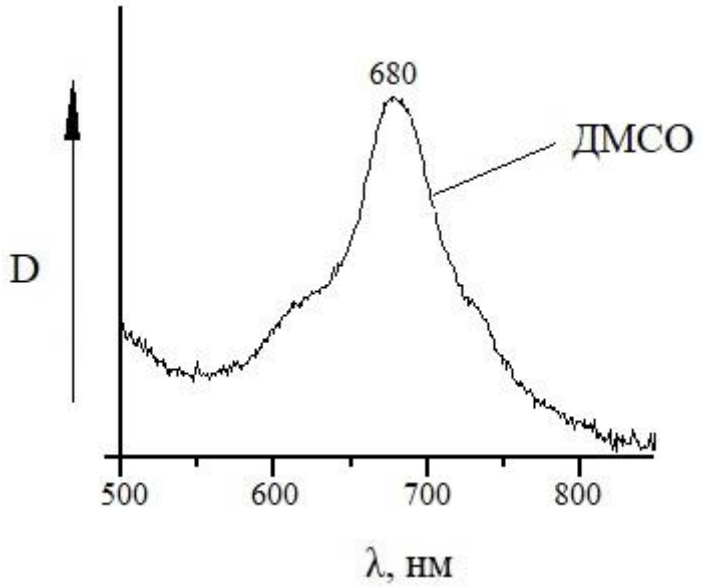


Рис. 3.6. ЭСП нитрила (IV) в ДМСО.

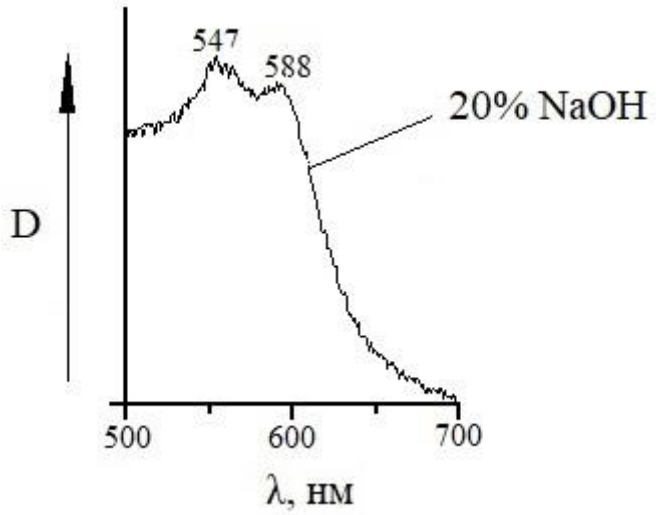


Рис. 3.7. ЭСП нитрила (IV)

С помощью масс-спектров были идентифицированы антрахинонзамещенные нитрилы (III, IV).

Масс-спектр нитрила (III), m/z: 580,5 [M + Na] (вычислено: M = 557,52+23=580,52).

Поскольку масса любой молекулы складывается из масс составляющих её атомов, масс-спектр всегда дискретен, хотя при низком разрешении масс-спектрометра пики разных масс могут перекрываться или даже сливаться [65].

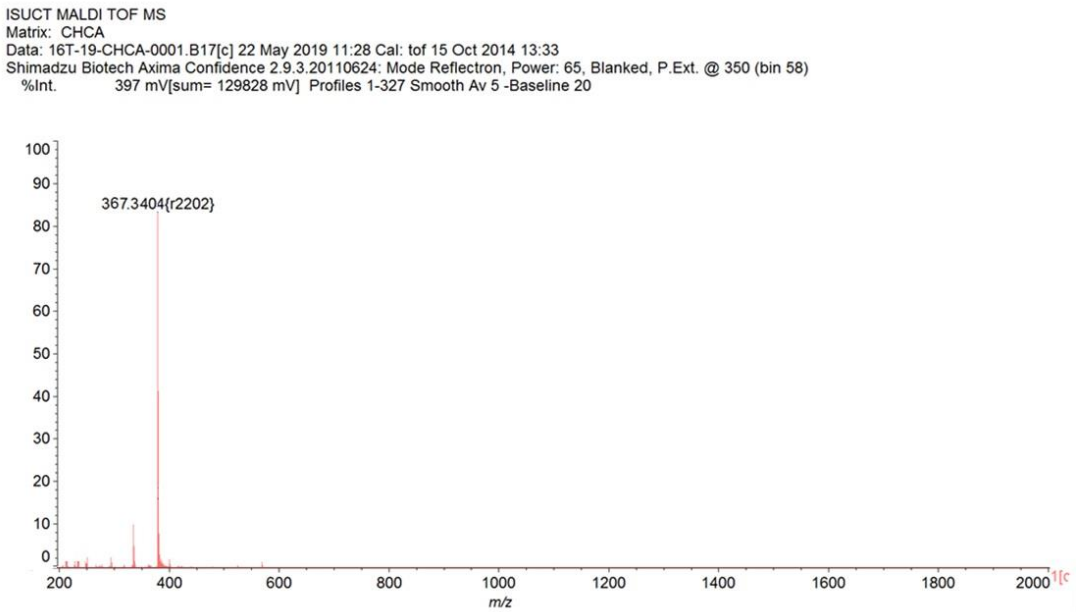


Рис. 3.8. Масс-спектр нитрила (IV).

Масс-спектр, m/z: 367,34 [M + H] (вычислено: M = 366,33+1,01=367,34)

Масс-спектры синтезированных нитрилов, подтверждают молекулярные массы соединений.

Данные элементного анализа 4-бромфталонитрила (II) и антрахинонзамещенных нитрилов (III) и (IV) представлены в таблице 3.1.

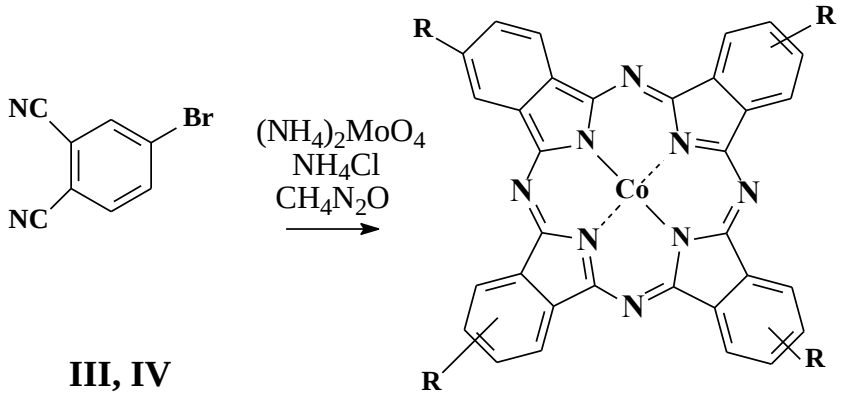
Таблица № 3.1.

Элементный анализ замещенных фталонитрилов

Данные о соединении	**Найдено, %**			**Вычислено, %**		
	C	**H**	**N**	**C**	**H**	**N**
4-бром-фталонитрил (II) M. 207.03 $C_8H_6BrN_3O_4$	46,39	1,51	13,50	46,41	1,46	13,53
Нитрил (III) M. 557,52 $C_{29}H_{16}N_3SO_6Na$	62,40	2,93	7,49	62,48	2,89	7,54
Нитрил (IV) M. 366,33 $C_{22}H_{10}N_2O_4$	72,10	2,78	7,60	72,13	2,75	7,65

После проведения идентификации антрахинонзамещенных нитрилов (III) и (IV) мы приступили к выполнению следующего этапа нашей работы – синтезу и изучению физико-химических свойств соответствующих металлокомплексов кобальта.

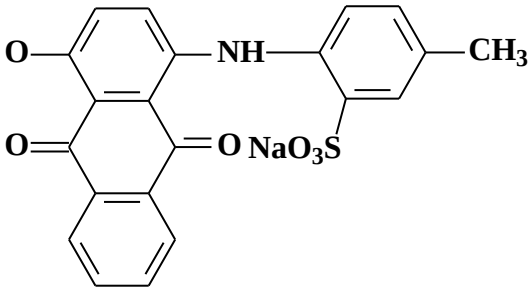
Получение симметричных металлофталоцианинов осуществляли «нитрильным» методом. Антрахинонзамещенные фталонитрил (III, IV) тщательно растирали с предварительно обезвоженным ацетатом кобальта, в мольном соотношении 4:1,5, и полученную смесь нагревали при 200 - 210 ºС в течении 30 минут в присутствии мочевины, хлорида аммония и молибдата аммония.



III, IV

V, VI

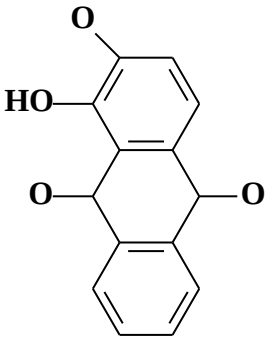
R =



(1)

III (V)

,



(2)

IV (VI)

Очистка полученных комплексов (V, VI) проводилась колоночной хроматографией на силикагеле М 60, элюент- ДМФА (рис. 3.9).

Рис. 3.9. Очистка металлокомплекса (V).

Полученные фталоцианины (V, VI) – темно-зеленые порошкообразные вещества, растворимые в ДМФА и ДМСО. Для идентификации полученных фталоцианинов использовали данные элементного анализа, ИК- и электронной спектроскопии.

В ИК спектрах синтезированных соединений металлофталоцианинов (рис. 3.10, 3.11) сохраняются полосы поглощения, отмеченные в соответствующих фталонитрилах [64].

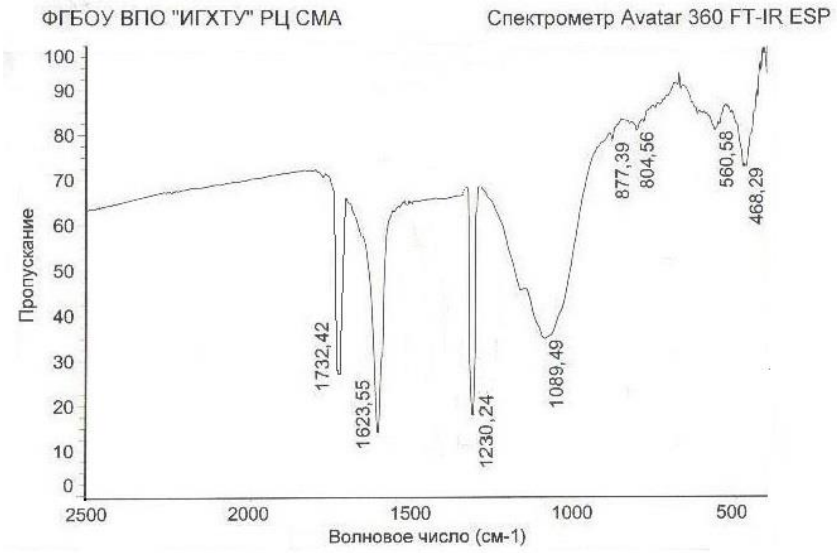


Рис. 3.10. ИК спектр комплекса кобальта (V);
γ, см$^{-1}$: 1623 (γ C=N), 1732 (γ C=O), 1230 (γ Ar–O –Ar)

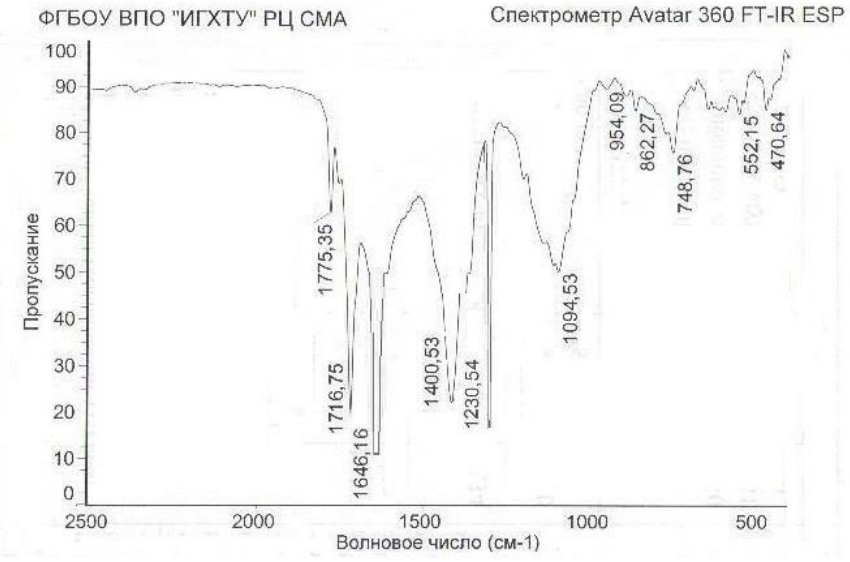


Рис. 3.11. ИК спектр комплекса кобальта (VI);
γ, см$^{-1}$: 1646 (γ C=N), 1716 (γ C=O), 1230 (γ Ar–O –Ar)

Также необходимо отметить появление на ИК спектрах полос, отвечающих колебаниям связи C=N в области 1600-1660 см$^{-1}$, что указывает на образование цикла.

Электронные спектры поглощения синтезированных комплексов в ДМФА, характеризуются интенсивным поглощением в длинноволновой области 660-680 нм [66], обусловленным π-π^* электронным переходом в главном контуре сопряжения фталоцианинового макрокольца (рис. 3.12, 3.13).

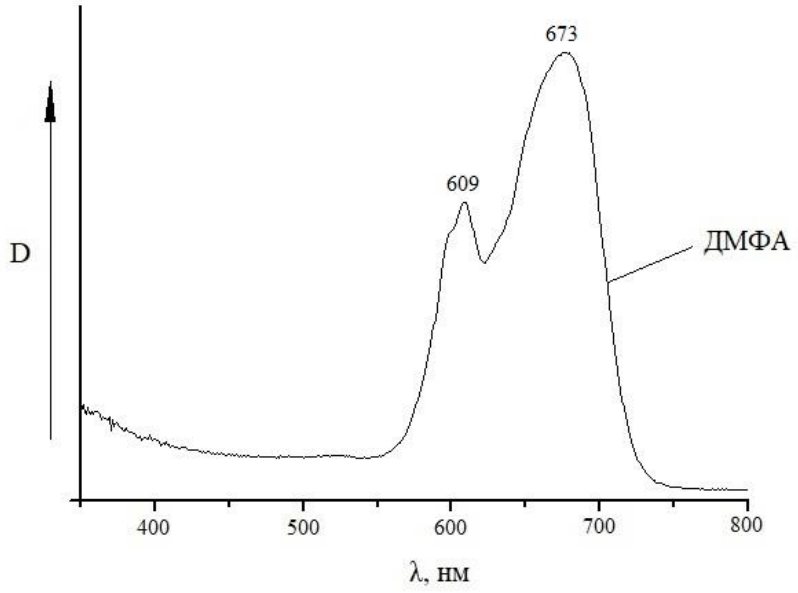


Рис. 3.12. ЭСП металлокомплекса кобальта (V).

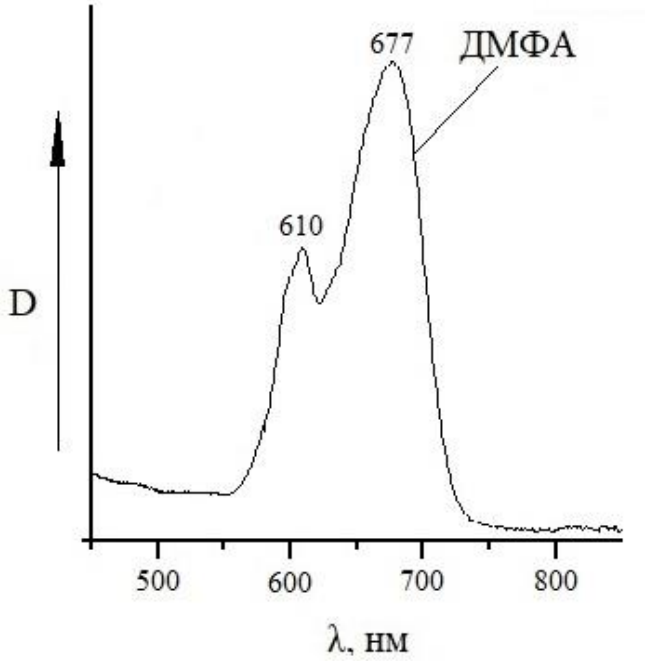
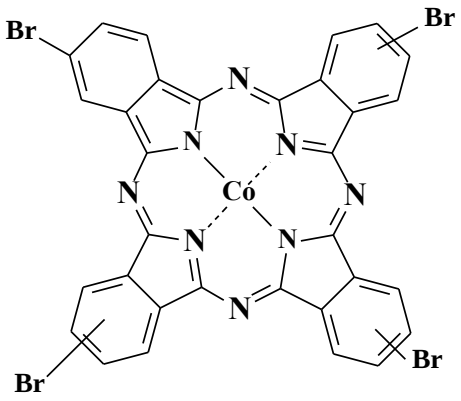


Рис. 3.13. ЭСП металлокомплекса кобальта (VI).

Анализируя ЭСП полученных комплексов (V, VI) и сравнивая их со спектрами соответствующих МРс в органических растворителях (металлокомплекса кобальта, замещенного бромом (VIII):



VIII

(λ_{max} (ДМФА) = 670 нм), следует отметить батохромное смещение Q-полосы, обусловленное введением заместителей в бензольные кольца и более размытый вид, связанный с ассоциацией.

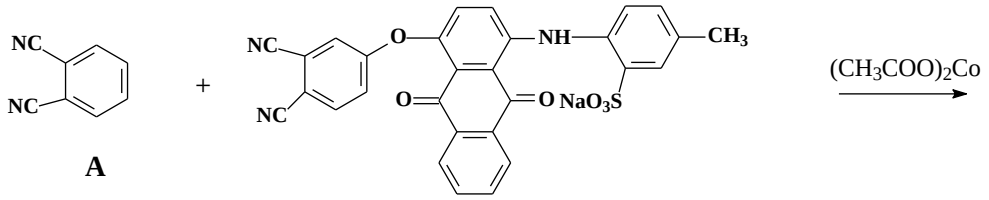
Данные элементного анализа симметричных комплексов кобальта (V, VI) представлены в таблице 3.2.

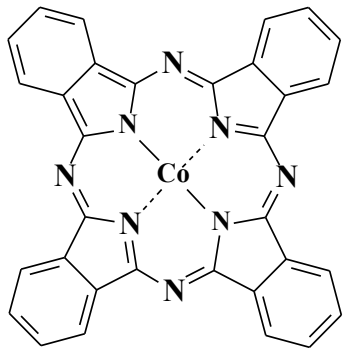
Таблица № 3.2.

Элементный анализ антрахинонзамещенных фталоцианинов кобальта

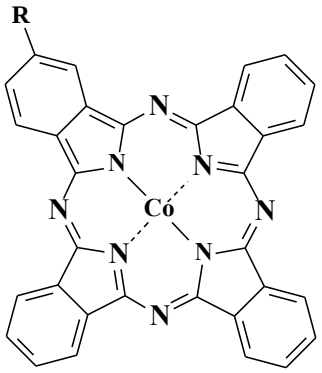
Данные о соединении	**Найдено, %**			**Вычислено, %**		
	C	**H**	**N**	**C**	**H**	**N**
Комплекс (V) М. 2289,01 $C_{116}H_{64}N_{12}S_4O_{24}Na_4Co$	62,93	2,74	7,27	62,87	2,82	7,34
Комплекс (VI) М. 1460,27 $C_{88}H_{40}N_8O_{12}Co$	72,46	2,70	7,64	72,38	2,76	7,67

Несимметричный металлокомплекс кобальта (VII) получали сплавлением незамещенного фталонитрила и нитрила (III) в мольном соотношении 3:1 с безводным ацетатом кобальта (в мольном соотношении нитрил:соль 4:1,5) при температуре 270 °С в течение 5 минут [37].

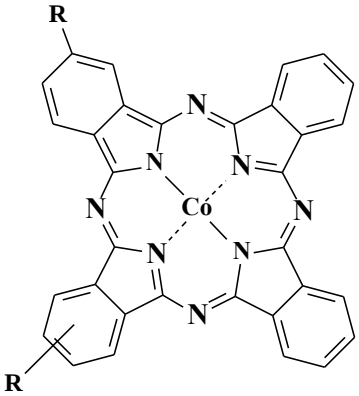




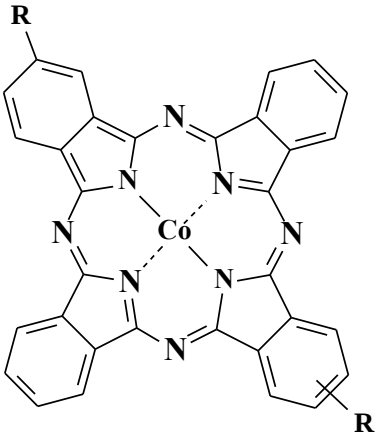
VII (AAAA)



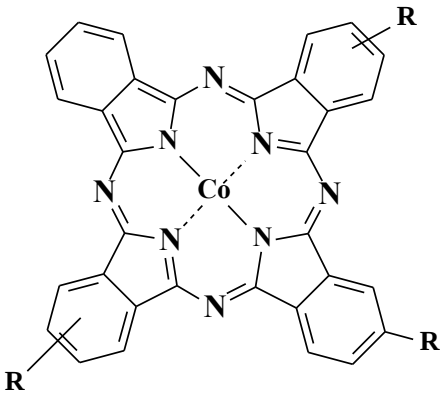
VII (AAAB)



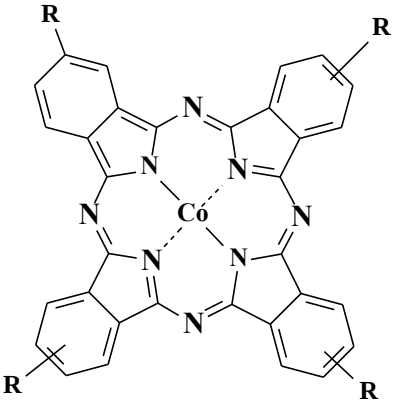
VII (AABB)



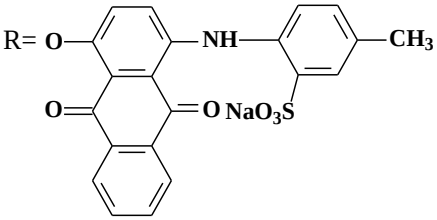
VII (ABAB)



VII (ABBB)



VII (BBBB)



Очистка полученного комплекса (VII) проводилась колоночной хроматографией на силикагеле М 60, элюент- ДМФА (рис. 3.14) К сожалению, с помощью колоночной хроматографии не удалось разделить

смесь несимметричных комплексов. Это является предметом дальнейших исследований.

Рис. 3.14. Очистка металлокомплекса (VII).

Полученный фталоцианин (VII) – темно-зеленый порошок, растворимый в ДМФА и ДМСО. Для идентификации полученного несимметричного металлокомплекса использовали данные ИК-, электронной спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа.

В ИК спектрах несимметричного комплекса кобальта (VII) (рис. 3.15) сохраняются полосы поглощения, отмеченные в соответствующих фталонитрилах [64], а также появление на полос, отвечающих колебаниям связи C=N в области 1600-1660 см$^{-1}$, что указывает на образование цикла.

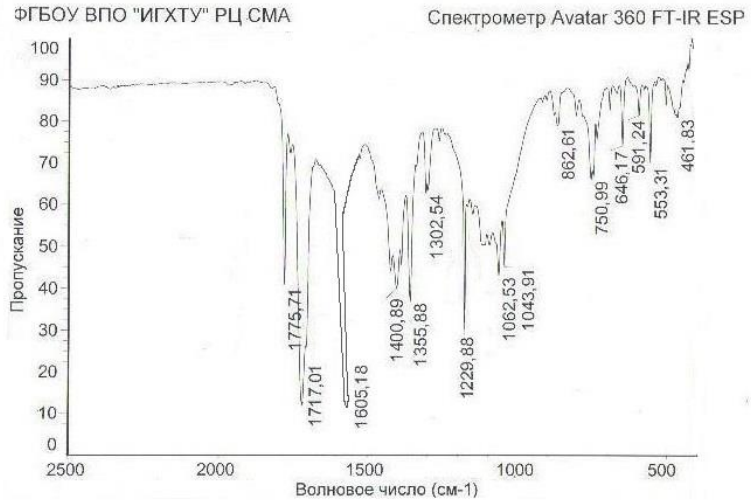


Рис. 3.15. ИК спектр несимметричного комплекса кобальта (VII); γ, см$^{-1}$: 1605 (γ C=N), 1717 (γ C=O), 1230 (γ Ar–O –Ar)

Электронные спектры поглощения несимметричного комплекса (VII) в ДМФА, характеризуется интенсивным поглощением в длинноволновой области 660-680 нм [66], обусловленным π-π^* электронным переходом в главном контуре сопряжения фталоцианинового макрокольца (рис. 3.16), и максимумов в области 580-600 нм.

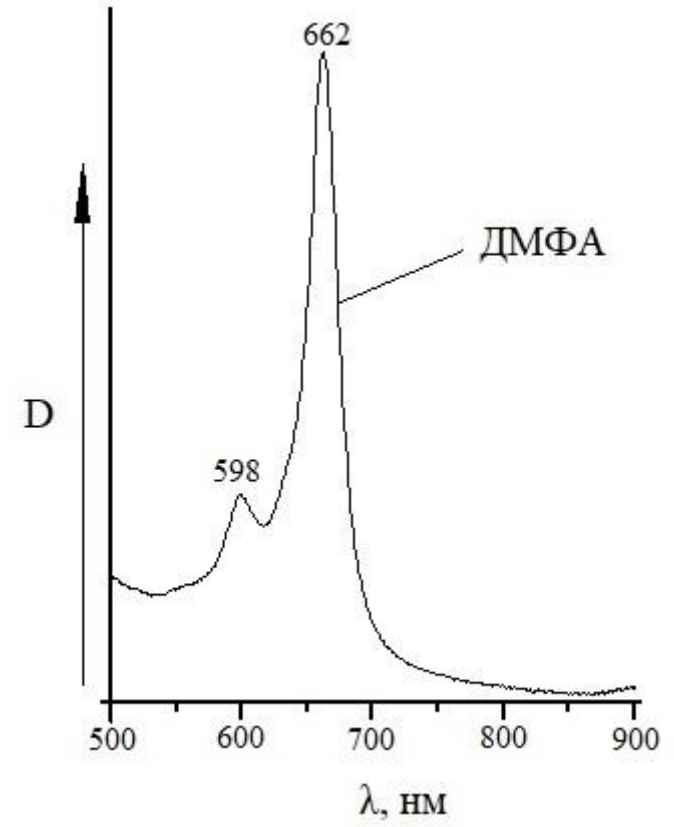


Рис. 3.16. ЭСП несимметричного металлокомплекса кобальта (VII).

Несимметричный металлокомлекс кобальта (VII) был идентифицирован с помощью масс-спектра (рис. 3.17).

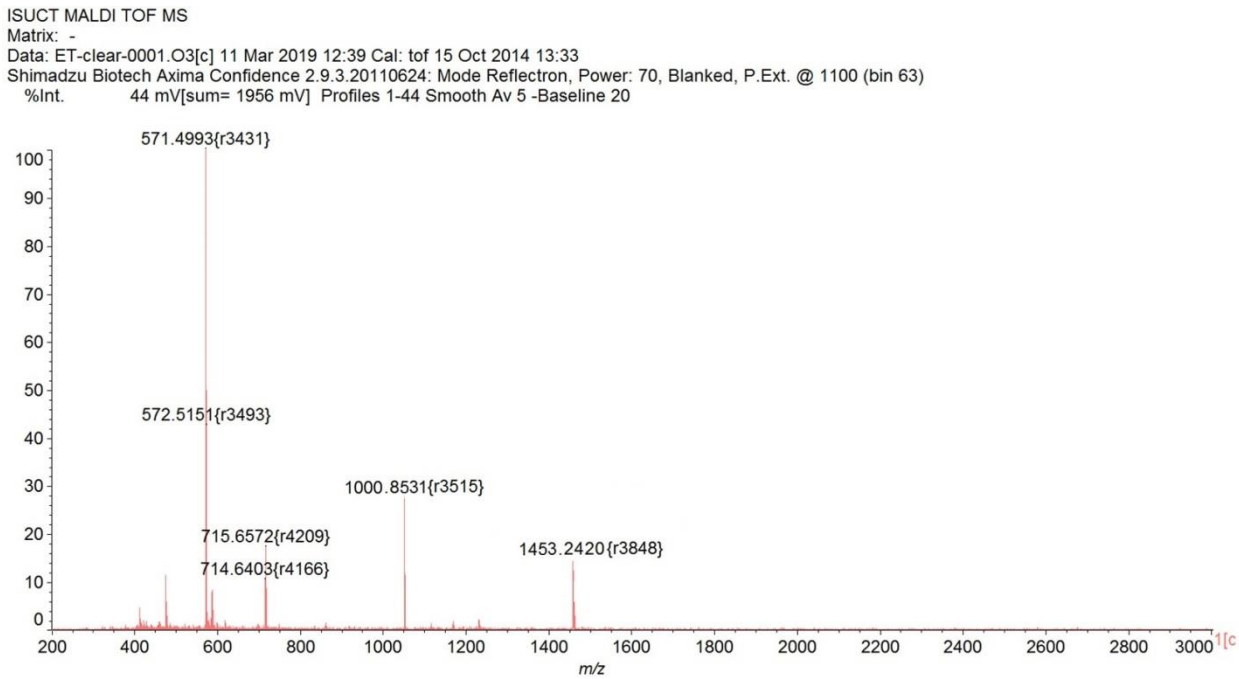


Рис. 3.17. Масс-спектр несимметричного металлокомплекса кобальта (VII).

Масс-спектр позволяет предположить, что образуется смесь несимметричных комплексов кобальта, в состав которой преимущественно входят незамещенный металлофталоцианин и металлофталоцианины с одним и двумя заместителями.

Масс-спектр незамещенного металлокомплекса (VII AAAA), m/z: 571,49 (вычислено: M = 571,47).

Масс-спектр металлокомплекса с одним заместителем (VII AAAB), m/z: 1000,85 (вычислено: M = 1000,85).

Масс-спектр металлокомплекса с двумя заместителями (VII ABAB/AABB), m/z: 1453,24 [M + Na] (вычислено: M = 1430,24 + 23 = 1453,24).

Заключение

1. Разработаны условия получения симметричных и несимметричных металлофталоцианинов кобальта, содержащих в своем составе антрахиноновые хромофоры.

2. Полученные соединения идентифицированы данными элементного анализа, колебательной и электронной спектроскопии.

3. Исследовано влияние металла на растворимость и электроно-оптические свойства металлокомплексов.

4. Предметом дальнейших исследований является разработка условий получения металлокомплексов меди, никеля, цинка, несимметричных фталоцианинов, содержащих в своем составе антрахиноновые хромофоры, и методы их разделения.

Список использованных источников

1. Шапошников, Г.П. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги/ Г.П. Шапошников, В.П. Кулинич, В.Е. Майзлиш; под ред. О.И. Койфмана. – М.: КРАСАНД, 2012. – 480 с.

2. Березин, Б.Д. К вопросу о структурных особенностях молекулы фталоцианина // ЖФХ. – 1965. – Т. 39. № 2. – С. 321-327.

3. Березин, Б.Д. Кинетика диссоциации стабильных фталоцианинов металлов в сернокислотных растворах // ЖФХ. – 1963. – Т. 37. № 11. – С. 2474-2482.

4. Березин, Б.Д. Изучение фталоцианинов металлов в растворах. II. Кислотно-основное взаимодействие фталоцианинов некоторых металлов в сернокислых растворах // Изв. Вузов. Химия и хим. технол. – 1959. – Т. 10. № 2. – С. 165-172.

5. Moser, F., Thomas, A. The Phthalocyanines // Vol. 1, 2 Florida – CRC Press Inc., Boca Raton. – 1983. Vol. 1. – P. 227; Vol. 2. – P. 157.

6. Jung, K.S., Kwon, J.H., Shon, S.M., Ko, J.P., Park, S.S. Microwave synthesis of metal phthalocyanines under solvent-free conditions // Journal of Materials Science. – 2004. – № 39. – P. 723-726.

7. Степанов, Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей/ Б.И. Степанов. – М.: Химия, 1984. – 592 с.

8. Горелик, М.В. Химия антрахинонов и их производных/ М.В. Горелик. – М.: Химия, 1983. – 296 с.

9. Майзлиш, В.Е., Мочалова, Н.Л., Снегирева, Ф.П. Синтез и спектральные свойства сульфокислот макроциклических соединений и их металлокомплексов // Изв. Вузов. Химия и хим. технол. – 1986. – Т. 29. № 1. – С. 3-20.

10. Луценко, О.Г., Кулинич, В.П., Шапошников, Г.П., Любимцев, А.В. Синтез и исследование карбоксисульфопроизводных фталевой кислоты и октазамещенных металлофталоцианинов на их основе // ЖОХ. – 2004. – Т. 74. № 2. – С. 319-325.

11. Кулинич, В.П., Шапошников, Г.П., Горелов, В.Н. Синтез и свойства металлофталоцианинов на основе дисульфофталевой кислоты // ЖОХ. – 2006. – Т. 76. № 8. – С. 1387-1392.

12. Fang-Di, C., Bo, N., Xi-Guang, D. Facile synthesis, characterization and property comparisons of tetraaminometallophtalocyanines with and without intramolecular hydrogen bonds // Dyes and Pigments. – 2005. – Vol. 66. – № 2. – P. 149-154.

13. Leznoff, C.C., Hu, M., Nolan, K.J.M. // Chem. Commun. – 1996. – № 10. – P. 1245-1245.

14. Senser, M.K., Gul, A., Kosak, M.B. // J. Porph. and Phthal. – 2003. – Vol. 7. – № 9-10. – P. 617-622.

15. Tian, M., Yanagi, S., Sasaki, K., Wada, T., Sasabe, H. Syntheses and nonlinear optical properties of nonaggregated metallophthalocyanines // JOSA B. – 1998. – Vol. 15. – № 2. – P. 846-853.

16. Bhardwaj, N., Andraos, J., Leznoff, C.C. The syntheses and NMR studies of hexadeca- and octaneopentoxyphthalocyanines // Can. J. Chem. – 2002. – Vol. 80. –№ 2. – P. 141-147.

17. Causey, R.W., Dubovyc, I., Leznoff, C.C. Syntheses and characterization of phthalonitriles and phthalocyanines substituted with adamantane moieties // Can. J. Chem. – 2006. – Vol. 84. – № 10. – P. 1380-1387.

18. Fang-Di, C., Xi-Guang, D., Bao-zhong, Zh. Investigation of synthesis and amino-group stability of two tetraaminophtalocyanine copper isomers // Fenzi Kexue Xuebao. – 2003 – Vol. 19. – №. 1. – P. 26-32.

19. Binnemans, K., Sleven, J., De Feyter, S., De Schryver, F.C., Donnio, B., Guillon, D. Structure and Mesomorphic Behavior of Alkoxy-Substituted Bis(phthalocyaninato)lanthanide(III) Complexes // Chem. Mater. – 2003. – Vol. 15. – № 20. – P. 3930-3938.

20. Strassert, C.A., Cristian, A., Dicelio, L.E., Lelia, E., Awruch, J. Reduction of an Amido Zinc(II) Phthalocyanine by Diborane // Synthesis. – 2006. – № 5. – P. 799-802.

21. Бородкин, В.Ф. О синтезе и свойствах макрогетероциклических соединений, подобных фталоцианину: автореф. дис. докт. хим. наук. (1966) / Бородкин Василий Федорович. – Москва, 1966. – 28 с.

22. Linstead, R.P. // J. Chem. Sos. – 1934. – Vol. 56. – № 5. – P. 1016-1017.

23. Barret, P.A., Dent, C. E., Linstead, R.P. // J. Chem. Sos. – 1936. – P. 1719-1736.

24. Barret, P.A., Frye D.A., Linstead, R.P. // J. Chem. Sos. – 1938. – P. 1157-1163.

25. Стужин, П.А. Успехи химии порфиринов/ П.А. Стужин, О.Г. Хелевина; под ред. О. А. Голубчикова. – СПб.: НИИ химии СПбГУ, 1997. Т. 1. – С. 151-202.

26. Аскаров, К.А. Порфирины: структура, свойства, синтез/ К.А. Аскаров, Б.Д. Березин, Р.П. Евстигнеева; под ред. Н. С. Ениколопяна. – М.: Наука. 1985. – 333 с.

27. Dent, C.E., Linstead, R.P., Lowe, A.R. // J. Chem. Sos. – 1934. – P. 1034-1039.

28. Жарникова, М.А., Альянов, М.И., Ананьева, Т.А. β-Дисульфокислота кобальтоктаоксиантрахинонцианина, проявляющая каталитические свойства при окислении серосодержащих соединений // А. с. 541840 [СССР]. –1977. – № 1.

29. Луценко, О.Г. Синтез и свойства замещенных сульфофталевой кислоты и металлофталоцианинов на их основе: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук (1.12.03.) / Луценко Оксана Геннадьевна; ИГХТУ. – Иваново, 2003. – 18 с.

30. Жарникова, Н.В., Быкова, В.В., Ананьева, Т.А., Усольцева, Н.В., Борисов, А.В., Майзлиш, В.Е., Шапошников, Г.П. Синтез и свойства тетра-6-сульфо- и тетра-6-(п-сульфофенлен)антрахинонопорфиразинов меди // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2004. – № 1. – С. 18-25.

31. Borisov, A.V., Maizlish, V.E., Shaposhnikov, G.P., Korzhenevskii, A.B., Shikova, T.G., Sokolova, V.V., Koifman, O.I. Tetraanthraquinonoporphyrazines: III. Synthesis and physicochemical properties of metal complexes of hydroxy-substituted tetraanthraquinonoporphyrazines // Russian Journal of General Chemistry. – 2012. – Vol. 82. – № 10. – P. 1740-1747.

32. Kriushkina, M.A., Borisov, A.V., Shaposhnikov, G.P., Pakhomov, G.L. Synthesis and properties of copper and cobalt phthalocyanine complexes fused with the nitrogen heterocyclic quinones // Russian Journal of General Chemistry. – 2010. – Vol. 80. – № 12. – P. 2495-2500.

33. Борисов, А.В., Майзлиш, В.Е., Шапошников, Г.П., Корженевский, А.Б., Шикова, Т.Г., Соколова, В.В., Койфман, О.И. Тетраантрахинонопорфиразины III.синтезифизико-химические свойства металлокомплексов гидроксизамещенных тетраантрахинонопорфиразинов // ЖОХ. – 2012. – Т.82. № 10. – С. 1742.

34. Перч, Э., Бюльманн, Ф., Аффольер, К. Определение строения органических соединений: таблицы спектральных данных/ пер. Б.Н. Тарасевича. – М.: Мир. БИНОМ. Лабораториязнаний, 2006. – 438 с.

35. Phthalocyanines: Properties and application. / Eds. C. C. Leznoff, A.B.P. Lever. New York: VCH Publishers. – 1989. – Vol. 1. – P. 436; – 1993. – Vol. 2. – P. 436; – 1993. – Vol. 3. – P. 303; – 1996. – Vol. 4. – P. 524.

36. De la Torre, G., Vazquez, P., Adullo-Lopez, F., Torres, T. // J. Mater. Chem. –1998. – Vol. 8. – № 8. – P. 1671-1683.

37. McKeown, N.B., Cook, M.J., Thomson, K.J., Harrison, K.J., Daniel, M.F., Richardson, R.M., Roser, S.J. New asymmetric substitution of phthalocyanines: Derivatives designed for deposition as Langmuir-Blodgett films // Thin Solid Films. – 1988. – Vol. 159. – P. 469-478.

38. Palacin, S., Lesieur, P., Stefanelli, I., Barraud, A. Structural studies of intermolecular interactions in pure and diluted films of a redox-active phthalocyanine // Thin Solid Films. – 1988. –Vol. 159. – P. 83-90.

39. Piechocki, C., Simonj // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1985. – № 5. – P. 259-260.

40. Lawrence, D. S., Whitten, D. G. Photochemistry and Photophysical Properties of Novel, Unsymmetrically Substituted Metallophthalocyanines // Photochem. Photobiol. – 1996. – Vol. 64. – № 6. – P. 923-935.

41. Linben, T. G., Hanack, M. Synthesis, Separation and Characterization of Unsymmetrically Substituted Phthalocyanines // Chem. Ber. – 1994. – Vol. 127. – № 10. – P. 2051-2057.

42. Ikeda, Y., Konami, H., Hatano, M., Mochizuki, K. Synthesis of Non-Symmetrically Benzo-Substituted Phthalocyanines and Their Electronic Spectra // Chem. Lett. – 1992. – № 5. – P. 763-766.

43. Clifford, C., Leznoff, C.C., McArthur, C.R., Qin, Y.N. Phthalocyanine-modified silica gels and their application in the purification of unsymmetrical phthalocyanines // Can. J. Chem. – 1993. – Vol. 71. – № 9. – P. 1319-1326.

44. Albert, B., Kuppelmaier, H., Wagenblast, G. // Заявка 3711762 [ФРГ]; – РЖХим. – 1989. – 12 Р235П.

45. Rajic, N.Z., Stojakovic, D.R. // J. Serb. Chem. Soc. – 1989. – Vol. 54. – № 3. – P. 141-144.

46. Kobayashi, N., Ashida, T., Osa, T. Synthesis, Spectroscopy, Electrochemistry, and Spectroelectrochemistry of a Zinc Phthalocyanine with D2h Symmetry // Chem. Lett. – 1992. – № 10. – P. 2031-2034.

47. Kobayashi, N., Ashida, T., Hiroya, K., Osa, T. Benzene or Naphthalene Ring-fused Mono-Substituted Type Tetraazaoctaphenylporphyrin Zinc Complexes // Chem. Lett. – 1992. – № 8. – P. 1567-1570.

48. Sharman, W.M., VAnlier, J.E. // J. Porph. and Pthal. – 2005. – Vol. 9. – № 9. – P. 651-658.

49. Subbotin, N.B., Nemykin, V.N., Voloshin, V.S. // Mendeleev Commun. – 1993. – № 5. – P. 12-14.

50. Немыкин, В. Н., Субботин, Н. Б., Костромина, Н. А., Волков, С.В., Лукьянец, Е.А. Синтез и свойства несимметричных

динафтодибензопорфириновых комплексов с симметрией лиганда D_{2h} // ЖНХ. – 1995. – Т. 40. – № 7. – С. 1183-1188.

51. Новый справочник химика-технолога: [электронный ресурс]// chemanalytica.com. URL: http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/12_obshchie_svedeniya/6139 (дата обращения 5.03.2019).

52. Новый справочник химика-технолога: [электронный ресурс]// chemanalytica.com. URL: http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/12_obshchie_svedeniya/6158 (дата обращения 5.03.2019).

53. Фталоцианины: [электронный ресурс]// Википедия. URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/Фталоцианины (дата обращения 18.05.2019).

54. Alt, H., Binder, H., Sandstede, G. Mechanism of the electrocatalytic reduction of oxygen on metal chelates. // J. Catalysis. – 1973. – Vol. 28. – P. 8 – 19.

55. Loshenov, V.B., Volkova, A.I., Zharkova, N.N., Kogan, E.A., Novlskykh, A.A., Tomilova, L.G., Khused, Yu.G., Luk'yanets, E.A. // 2nd International symposium on chemistry of functional dyes. Kobe. – 1992. – P. 6.

56. Бреусова, М.О. Синтез и исследование новых симметрично замещенных фталоцианинов различного строения и их аналогов. Поиск новых областей их применения: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук. (5.12.07.) / Бреусова Мария Олеговна; МГУ им. Ломоносова. – Москва, 2007. – 27 с.

57. Шишкина, О.В., Майзлиш, В.Е., Шапошников, Г.П., Любимцев, А.В., Смирнов, Р.П., Бараньски, А. Галогенонитрофталимиды и фталодинитрилы на их основе // ЖОХ. – 1997. – Т. 76. – №5. – С. 842-845.

58. Воробьев, Ю.Г. Лабораторный практикум по химии органических красителей / Ю.Г. Воробьев, Г.П. Шапошников. – Иваново, 1996. – 76-77 с.

59. Электронная спектроскопия: [электронный ресурс]// iairas.ru. URL: http://iairas.ru/electroskopiya.php (дата обращения 18.05.2019).

60. Инфракрасная спектроскопия: [электронный ресурс]// Википедия. URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/Инфракрасная_спектроскопия (дата обращения 18.05.2019).

61. Лисицин, В.Н. Химия и технология промежуточных продуктов/ В.Н. Лисицин. – М.: Химия. 1987. – 368 с.

62. Шейн, С.М. Исследование реакций нуклеофильного замещения ароматических соединений: автореф. дис. на соиск. учен. степ. докт. хим. наук. (1970) / Шейн С.М. – Новосибирск, 1970. – 46 с.

63. Абрамов, И.Г. Ароматическое нуклеофильное замещение в синтезе полифункциональных о-дикарбонитрилов: автореф. дис. на соиск. учен. степ. докт. хим. наук. (23.10.03.) / Абрамов Игорь Геннадьевич; ЯГТУ. – Ярославль, 2003. – 42 с.

64. Дайер, Д.Р., Приложения спектроскопии органических соединений/ Д.Р. Дайер. – М.: Химия, 1970. – 163 с.

65. Масс-спектрометрия: [электронный ресурс]// Википедия. URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/Масс-спектрометрия (дата обращения 18.05.2019).

66. Электронные спектры фталоцианинов и родственных соединений: Каталог / под ред.: Е.А. Лукьянца. – Черкассы: НИИТЭХим, 1989. – 94 с.