



(H)	
Li ³ ЛИТИЙ	Be ⁴ БЕРИЛЛИЙ
Na ¹¹ НАТРИЙ	Mg ¹² МАГНИЙ
K ¹⁹ КАЛИЙ	Ca ²⁰ КАЛЬЦИЙ
²⁹ Cu МЕДЬ	³⁰ Zn ЦИНК
Rb ³⁷ РУБИДИЙ	Sr ³⁸ СТРОНЦИЙ
⁴⁷ Ag СЕРЕБРО	⁴⁸ Cd КАДМИЙ
Cs ⁵⁵ ЦЕЗИЙ	Ba ⁵⁶ БАРИЙ
⁷⁹ Au ЗОЛОТО	⁸⁰ Hg РТУТЬ
Fr ⁸⁷ ФРАНЦИЙ	Ra ⁸⁸ РАДИЙ

ТОМ 50

ВЫП. 1

ISSN 0579-2991

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

СЕРИЯ

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Иваново 2007

УДК 547.979.057

И.М. Изюмова, В.П. Кулинич, Г.П. Шапошников

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ДИАЛКАМИНОМЕТИЛЕНЗАМЕЩЁННЫХ ФТАЛОЦИАНИНА КОБАЛЬТА

(Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: ttoc@isuct.ru

Представлены данные по синтезу и свойствам диалкаламинометилен- и бромдиалкаламинометилензамещённых фталимида и соответствующих фталоцианинов кобальта на их основе.

Замещённые фталоцианины давно привлекают внимание исследователей, что связано с их многообразием, интересными с научной точки зрения и практически ценными свойствами [1, 2].

Следует отметить, что такие соединения получают либо непосредственным введением заместителей в молекулу фталоцианина и дальнейшим их превращением, либо темплатным синтезом на основе замещённых фталевой кислоты или её производных, в частности, фталимидов, фталодинитрилов и других. Второй путь синтеза, на наш взгляд, является более предпочтительным, так как даёт возможность получать соединения с фиксированным положением заместителей. В связи с этим поиск новых замещённых производных фталевой кислоты является актуальной задачей.

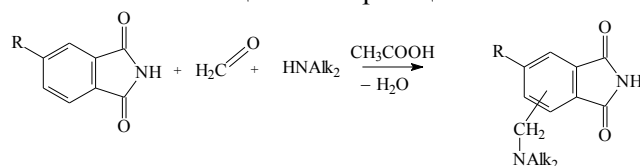
Особый интерес представляют алкиламинозамещённые производные фталевой кислоты, являющиеся исходными соединениями для синтеза соответствующих металлофталоцианинов, обладающих хорошей растворимостью в органических растворителях [3]. Кроме того, сочетание в бензольных ядрах фталоцианина алкиламинных групп с другими заместителями расширяет возможности их практического использования.

Целью настоящего исследования является синтез диалкаламинометилен- и бромдиалкаламинометилензамещённых фталимида и получение на их основе соответствующих фталоцианинов кобальта.

Известно [4], что алкиламинометилензамещённые ароматические соединения получают обработкой хлорметилзамещённых аминами, т.е. обменом активного атома хлора на остаток амина.

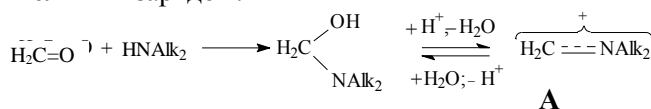
Нами предпринята попытка введения диалкаламинометиленовых заместителей с использованием реакции Манниха [5], что позволило избежать предварительного получения хлорметильных производных.

Общая схема реакции



где R=H, Alk=C₂H₅ (1); R=Br, Alk=C₂H₅ (2); R=Br, Alk=C₈H₁₇, (3).

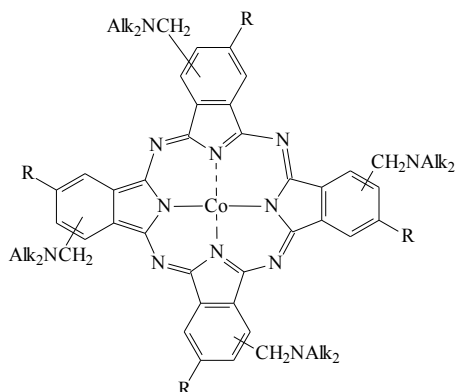
На основании литературных данных [5] это взаимодействие представляется следующим образом. Первоначально свободный амин реагирует с муравьиным альдегидом в кислой среде, образуя катион **A** с делокализованным положительным зарядом:



Катион **A** вступает в катализируемую кислотой реакцию с фталимидом или его бромзамещённым, проявляющими СН-кислотность. При этом образуются соединения **1-3**, строение которых подтверждено данными элементного анализа и ИК спектроскопии. В ИК спектрах соединений **1-3** имеются полосы валентных колебаний СН-связей в алкильных группах при 2850-2900 см⁻¹.

Синтез диалкаламинометилензамещённых комплексов кобальта **4-6** осуществляли применяемым нами ранее [6] «мочевинным» методом, т.е. нагреванием исходных имидов **1-3** с мочевиной, ацетатом кобальта и каталитическим количе-

ством молибдата аммония при определённых соотношениях исходных реагентов и температурно-временных выдержках.



где R=H, Alk=C₂H₅ (**4**); R=Br, Alk=C₂H₅ (**5**); R=Br, Alk=C₈H₁₇ (**6**).

После промывания реакционной массы последовательно 5%-ной соляной кислотой и водой целевые комплексы **4-6** извлекали экстракцией ацетоном. Они представляют собой порошкообразные соединения тёмно-синего или синезелёного цвета, не растворимые в воде, хорошо растворимые в ДМФА, пиридине, ацетоне и других органических растворителях.

Комплексы **4-6** идентифицированы по данным элементного анализа, колебательной и электронной спектроскопии. В ИК спектрах, как и у исходных фталимидов **1-3**, фиксируется поглощение в области 2850-2900 см⁻¹, соответствующее валентным колебаниям связи C-H в алкильных группах. Полоса при 650 см⁻¹ в спектрах соединений **5-6** относится к колебаниям связи C-Br.

Таблица

Положение полос в электронных спектрах поглощения

Table The bands location in electronic absorbtion spectra

№ соединения	R	Alk	λ _{макс.} , нм		
			ацетон	ДМФА	H ₂ SO ₄
4	H	C ₂ H ₅	660; 595 сл.	670; 604	782; 705 пл.
5	Br	C ₂ H ₅	661; 597 сл.	669; 600 сл.	780; 705 пл.
6	Br	C ₈ H ₁₇	662; 597 сл.	670; 605 сл.	784; 708 пл.
7	Br	-	-	668; 606 сл.	794; 705 пл.

Как видно из данных, представленных в таблице и на рисунке, электронные спектры поглощения комплексов **4-6** в органических растворителях (ДМФА, ацетон) являются типичными для большинства металлофталочиаинов [7, 8]. В видимой области при 660-670 нм они имеют интенсивную длинноволновую полосу поглощения (Q-полосу), соответствующую π-π*-электронному переходу в главном контуре сопряжения фтало-

цианинового макроцикла, и слабую полосу (сл.) или плечо (пл.) при 595-605 нм. Положение этой полосы заметно изменяется при переходе от ацетона к ДМФА, а заместители в бензольных кольцах фталоцианинового лиганда практически не оказывают влияния.

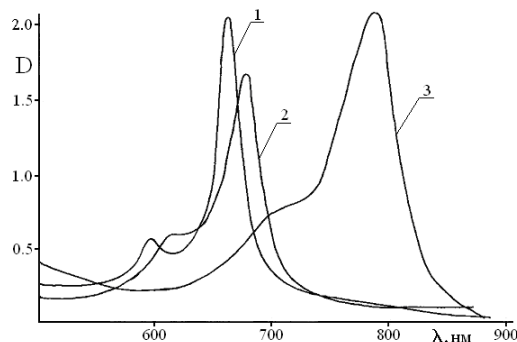


Рис. Электронные спектры поглощения комплекса **6**: 1- в ацетоне; 2- в ДМФА; 3- в H₂SO₄.

Fig. Electronic absorbtion spectra of complex in different solvents: 1- acetone; 2- dimethyl formamide; 3-sulphuric acid

Электронные спектры поглощения синтезированных комплексов в концентрированной серной кислоте (см. табл., рис.) имеют интенсивную Q-полосу в области 780-784 нм, батохромно смещённую более чем на 100 нм по сравнению с её положением в органических растворителях, и плечо при 705-708 нм. Аналогичные изменения спектров характерны для большинства соединений фталоцианинового типа и объясняются процессами протонирования макрокольца по мезо-атомам азота [8]. В отличие от металлофталочиаинов, в которых алкиламинозаместители непосредственно связаны с бензольным ядром и имеют в серной кислоте небольшое смещение Q-полосы, положение этой полосы у соединений **4-6**, где алкиламиногруппа связана с бензольным ядром через метиленовый мостик, это смещение лишь на 12-14 нм отличается от тетрабромфталоцианина кобальта **7**. Вероятно, протонирование по атомам азота алкиламинных групп, даже если оно и имеет место, не оказывает сильного влияния на π-электронную систему макрокольца фталоцианина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные соединения: параформ марки ч и фталимид марки ч, а также уксусная кислота (растворитель для синтеза) марки хч - реактивы отечественного производства. 4-Бромфталимид синтезировали из 4-бромфталевой кислоты по методике [9].

4-Диэтиламинометиленфталимид (1). В охлаждённую до 5-10 °С смесь 5,2 мл (0,05 моль)