

ФЕНИЛСУЛЬФАНИЛЗАМЕЩЕННЫЕ ФТАЛОЦИАНИНЫ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Знойко С.А., Демидова Е.И.

Знойко Серафима Андреевна, Демидова Екатерина Игоревна
Ивановский государственный химико-технологический университет,
г. Иваново, Россия. 153000, Ивановская область, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7.
E-mail: znoykosa@yandex.ru

В данной работе представлены результаты исследований октазамещенных фталоцианинов, содержащих на периферии фрагменты тиофенола. Изучено влияние природы периферийных заместителей и металла-комплексообразователя, а также влияние введения в тиофенильные фрагменты сульфогрупп и алкилсульфамойльных фрагментов на спектральные и каталитические свойства указанных соединений и устойчивость к термоокислительной деструкции.

Ключевые слова: фталоцианины, синтез, электронные спектры поглощения, дифференциальная сканирующая калориметрия, гомогенный катализатор

PHENYL SULFONYL SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES. SYNTHESIS AND PROPERTIES

Znoyko S.A., Demidova E.I.

Znoyko Serafima Andreevna, Demidova Ekaterina Igorevna
Ivanovo State University of Chemical Technology,
Ivanovo, Russia. 153000, Ivanovo region, Ivanovo, Sheremetevsky Ave., 7.
E-mail: znoykosa@yandex.ru

This paper presents the results of studies of octasubstituted phthalocyanines containing thiophenol fragments on the periphery. The influence of the nature of peripheral substituents and the complexing metal, as well as the influence of the introduction of sulfo groups and alkylsulfamoyl fragments into thiophenyl fragments on the spectral and catalytic properties of these compounds and their resistance to thermal-oxidative degradation are studied.

Keywords: phthalocyanines, synthesis, electronic absorption spectra, differential scanning calorimetry, homogeneous catalyst

ВВЕДЕНИЕ

Наличие на периферии макрогетероциклических соединений фенилсульфанильных фрагментов вызывает смещение длинноволновой полосы поглощения этих соединений в область больших длин волн. Известно, что минимальное поглощение тканей человеческого тела находится в диапазонах 710–740 нм и 780–830 нм [1, 2], поэтому данные соединения перспективны для использования в качестве препаратов ФДТ, поскольку поглощают свет именно в данном спектральном диапазоне, в котором самопоглощение биологических тканей минимально (область максимальной прозрачности или «окно прозрачности» биологических тканей) [3]. Использование таких фотосенсибилизаторов позволяет минимизировать потери на собственное поглощение тка-

нями и увеличить глубину проникновения возбуждающего света [3, 4]. Известно, что ациклические продукты взаимодействия 3,5-диамино-1,2,4-триазола с 4,5-замещенными фталонитрилами с карбоксигруппами, содержащие 4-карбоксифенилсульфанильные фрагменты проявляют антибактериальную активность против *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus Epidermidis* [5]. При облучении производные фталоцианина алюминия, содержащие 8 фенилсульфанильных заместителей [6], проявляют выраженную антимикробную активность как по отношению к Gram(+), так и к Gram(–)-архивной микрофлоре in vitro. Кроме того, известно, что введение карбоксифенилсульфанильных фрагментов придает соединениям фталоцианинового ряда каталитическую активность [7]. Однако указанные соединения либо нерастворимы, либо ограниченно растворимы в воде, что важно для их исполь-

зования для изготовления лекарственных препаратов. Эту проблему позволяет решить введение сульфогрупп в фенилсульфанильные фрагменты. Таким образом, целью данной работы является синтез и исследование фталоцианинов с фенилсульфанильными фрагментами, а также их сульфо- и алкилсульфамоилпроизводных.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Идентификацию синтезированных соединений проводили с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием Ивановского государственного химико-технологического университета (ЦКП ИХТУ).

Элементный анализ выполняли на приборе FlashEA 1112 CHNS–O Analyzer. Масс-спектры MALDI-TOF получали на масс-спектрометре Shimadzu Biotech Axima Confidence в режиме положительных ионов. В качестве матрицы использована 2,5-дигидроксibenзойная кислота. Образцы готовили растворением соединений в хлороформе или водном растворе этилового спирта ($C = 10^{-4} - 10^{-5}$ моль/л), затем смешивали в соотношении 1:1 (v/v) с раствором матрицы (30 мг/мл) в тетрагидрофуране. ИК спектры фиксировали на приборе «Avatar 360 FT-IR ESP» в области $400-4000 \text{ см}^{-1}$ в тонких пленках. ЯМР ^1H спектры растворов синтезированных соединений в $\text{DMSO-}d_6$ (8a) и CDCl_3 (10a) записывали на приборе «Bruker DRX-500» с внутренним стандартом TMS. Исследования термоокислительной деструкции синтезированных соединений осуществляли на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter фирмы Netzsch (Германия) в атмосфере - кислород – аргон, скорость нагрева - $5^\circ\text{C}/\text{мин}$, материал тигля – оксид алюминия.

Электронные спектры поглощения записывали в хлороформе на спектрофотометре HITACHI U-2001 при комнатной температуре в диапазоне длин волн 325-900 нм.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез тетра-4-(1-бензотриазолил) тетра-5-(фенилсульфанил) фталоцианина кобальта (4b). Соединение получали из тщательно растертой смеси 141.3 мг (0.40 ммоль) 4-(1-бензотриазолил)-5-фенилсульфанилфтalonитрила, 35.7 мг (0.15 ммоль) хлорида кобальта б-гиводного, которую подвергали нагреванию при 215°C в течение 2 часов. Полученный плав растворяли в хлороформе и подвергают колоночной хроматографии на оксиде алюминия, элюируя хлороформом. Затем растворитель отгоняли, целевой продукт сушили на воздухе при $70-80^\circ\text{C}$. Выход: 98.8 мг (92 %).

Найдено, %: C – 65.31, N – 20.20, H – 3.39, S – 8.62; $\text{C}_{84}\text{N}_{20}\text{H}_{44}\text{S}_4$. Вычислено, %: C – 65.25, N – 19.02, H – 3.01, S – 8.71. ИК спектр, см^{-1} : 1047 (N=N); 744 (C-N); 688 (C-S). Масс-спектр (MALDI TOF), m/z : 1537.40 $[\text{M}+\text{Na}+\text{K}]^+$, вычислено $[\text{M}]$ 1472.54.

Тетра-4-(пиперидин-1-ил)тетра-5-фенилсульфанилфталоцианин меди (5a). Тщательно растирали 127,6 мг (0,4 ммоль) 4-(пиперидин-1-ил)-5-фенилсульфанилфтalonитрила со 160 мг (0,8 ммоль) моногидрата ацетата меди, 144,2 мг (2,4 ммоль) мочевины. Смесь нагревали до $190 - 200^\circ\text{C}$ и выдерживали в течение 2 часов. После окончания реакции реакционную смесь охлаждали, растирали, целевое соединение экстрагировали хлороформом.

Окончательную очистку осуществляли методом жидкостной колоночной хроматографии (сорбент – оксид алюминия, элюент - хлороформ). Выход: 68,8 мг (52,4%). Найдено, %: C 68.10, H 5,14, N 12.47, S 9.53; $\text{C}_{76}\text{H}_{68}\text{CuN}_{12}\text{S}_4$; Вычислено, %: C 68.06, H 5.11, N 12.53, S 9.56.

Синтез окта-4,5-(фенилсульфанил) фталоцианина меди (6a). Получали по известной методике [8]. Выход: 0.30 г (87%). Масс-спектр, m/z 1442.55 $[\text{M}+\text{H}]^+$, вычислено 1441.34. Найдено, %: C 66.53; H 3.84; N 7.62; S 17.55. $\text{C}_{80}\text{H}_{48}\text{CuN}_8\text{S}_8$. Вычислено, %: C 66.67; H 3.36; N 7.77; S 17.79.

Синтез окта-4,5-(фенилсульфанил) фталоцианина кобальта (6b). Получали по известной методике [8]. Выход: 0.30 г (86%). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1569 (C-C_{скел}), 1511 (-N=), 1245 (C_{Ar}-H), 691 (C-S-C), 644 (C-H_{деф.}). Масс-спектр, m/z 1436.81 $[\text{M}]^+$, вычислено 1436.73. Найдено, %: C 66.33; H 3.68; N 7.63; S 17.66. $\text{C}_{80}\text{H}_{48}\text{CoN}_8\text{S}_8$. Вычислено, %: C 66.88; H 3.37; N 7.80; S 17.85.

Синтез окта-4,5-(фенилсульфанил) фталоцианина цинка (6c). Получали по известной методике [8]. Выход: 0.28 г (80%). Масс-спектр, m/z 1442.23 $[\text{M}+\text{H}]^+$, вычислено 1443.17. Найдено, %: C 66.40; H 3.72; N 7.55; S 17.21. $\text{C}_{80}\text{H}_{48}\text{ZnN}_8\text{S}_8$. Вычислено, %: C 66.58; H 3.35; N 7.76; S 17.77.

Синтез окта-4,5-(фенилсульфанил) фталоцианина магния (6d). Получали по известной методике [8]. Выход: 0.29 г (80%). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1577 (C-C_{скел}), 1507 (-N=), 1257 (C_{Ar}-H), 690 (C-S-C), 645 (C-H_{деф.}). Масс-спектр, m/z 1402.86 $[\text{M}]^+$, вычислено 1402.10. Найдено, %: C 68.25; H 3.81; N 7.61; S 18.05. $\text{C}_{80}\text{H}_{48}\text{MgN}_8\text{S}_8$. Вычислено, %: C 68.53; H 3.45; N 7.99; S 18.29.

Синтез тетра-4-(1-бензотриазолил) тетра-5-(4'-сульфофенилсульфанил) фталоцианина кобальта (7b). В двухгорловой колбе объемом 100 мл, снабженной обратным холодильником, готовят смесь 2 мл (18 ммоль) хлорсульфоново́й кислоты и 2 мл (18 ммоль) тионилхлорида, затем при

интенсивном перемешивании вносят 0.29 г (0.2 моль) металлокомплекса тетра-4-(1-бензотриазолил) тетра-5-фенилсульфанилфта-лоцианина с кобальтом(II) и перемешивают при 20 °С в течение 2 часов. Затем реакционную массу выливают на лед, обработанный хлоридом натрия. Выпавший осадок собирают на фильтре Шотта и сушат в эксикаторе над серной кислотой в течение 3 суток. Затем целевые соединения экстрагируют ацетоном, растворитель отгоняют, затем кипятят с водой до полного растворения, растворитель отгоняют. Окончательную очистку осуществляют колоночной хроматографией: элюент – ДМФА, сорбент – силикагель М 60.

Полученный продукт – твердое вещество темно-зеленого цвета, растворимое в ДМФА, воде, аммиаке, водно-щелочных растворах. Выход: 0.31 г (87 %). Найдено, %: С 60.85; Н 2.80; N 16.40 %; S 7.69 (C₈₄H₄₄N₂₀O₈S₄Co); Вычислено, %: С 61.20; Н 2.69; N 16.99; S 7.78. ИК (KBr): см⁻¹: 3449 (ОН), 1162 (S=O), 1065 (N=N), 744 (C-N), 688 (C-S-C).

Тetra-4-(пиперидин-1-ил)тетра-5-(4-сульфофенилсульфанил)фталоцианин меди (8a). В двугорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником загружали 46,9 мг (0,35 ммоль) замещенного фталоцианина меди и добавляли 2 мл (18 ммоль) тионилхлорида и 2 мл (18 ммоль) хлорсульфоновой кислоты. Полученную смесь перемешивали в течение полутора часов при комнатной температуре, затем выливали на лед (содержащий хлористый натрий).

Образовавшийся осадок отфильтровывали на фильтре Шотта. Продукт сушили в эксикаторе над концентрированной серной кислотой в течение 72 часов. Полученный сульфохлорид растворяли в ацетоне, растворитель отгоняли. Затем кипячением с водой с последующей отгонкой воды синтезировали целевую сульфокислоту. Окончательную очистку осуществляли методом жидкостной колоночной хроматографии на силикагеле М60, элюируя ДМФА.

Выход: 35,6 мг (61,24 %). Найдено, %: С 54.92, Н 4.15, N 10.13, O 11.54, S 15.46; C₇₆H₆₈ CuN₁₂ O₁₂S₈; Вычислено, %: С 54.94, Н 4.13, N 10.12, O 11.56 S 15.44; ИК спектр, см⁻¹: 3414 (-ОН), 3027, 2974, 2840, 2779 (-CH₃), 2511, 2438 (-CH₂), 2118, 1777, 1723.48, 1587, 1468, 1430, 1405, 1256, 1125 (S=O), 1023, 866, 814, 754, 620 (C-N). Масс-спектр. m/z: 1661 [M], вычислено М 1661. ЯМР ¹H спектр, м.д.: 9.05 (с, SO₃H, 4H), 8.16 (с, H4, 8H), 7.75 (с, H3, 8H), 7.53 (с, H2, 4H), 7.43 (с, H1, 4H), 2.99 (с, CH₂ (a), 16 H), 2.51 (с, CH₂ (b, c), 24H).

Синтез металлокомплексов окта-4,5-(4-сульфофенилсульфанил)фталоцианина (9a-c).

ОБЩАЯ МЕТОДИКА

В двухгорловой колбе объемом 100 мл, снабженной обратным холодильником, готовили смесь 2 мл (18 ммоль) хлорсульфоновой кислоты и 2 мл (18 ммоль) тионилхлорида, затем при интенсивном перемешивании вносили 0.2 моль соединения ба (0.29 г), 6b (0.28 г), 6c (0.29 г) и перемешивали при 20 °С в течение 1 часа. Затем реакционную массу выливали на лед, обработанный хлоридом натрия. Выпавший осадок собирали на фильтре Шотта и сушили в эксикаторе над серной кислотой в течение 3 суток. Затем образовавшиеся сульфохлориды экстрагировали ацетоном, растворитель отгоняли. Получены твердые темно-зеленые вещества, хорошо растворимы в ацетоне и ДМФА, ограниченно растворимые в хлороформе. Далее 0.22 г (0.01 ммоль) соответствующих сульфохлоридов и 10 мл воды помещали в фарфоровую чашку, затем нагревали до полного растворения, после чего воду удаляли. Окончательную очистку полученных сульфокислот осуществляли колоночной хроматографией на силикагеле М₆₀, элюируя водой. Воду отгоняли.

Выход соединения (9a): 172 мг (83 %). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3536 (ОН), 1611 (C-C_{скел}), 1530 (-N=), 1163 (S=O), 1289 (C_{Ar}-H), 712 (C-H_{деф.}), 691 (C-S-C). Найдено, %: С 46.12; Н 2.53, N 5.27; S 24.41. C₈₀H₄₈CuN₈O₂₄S₁₆. Вычислено, %: С 46.16; Н 2.32; N 5.38; S 24.64.

Выход соединения (9b): 164 мг (78 %). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3564 (ОН), 1613 (C-C_{скел}), 1532 (-N=), 1160 (S=O), 1290 (C_{Ar}-H), 712 (C-H_{деф.}), 693 (C-S-C). Масс-спектр, m/z 522.60 [M+H₂O-2H]⁺, 2111.20 [M+2H₂O-H]⁺, вычислено 2074.19. Найдено, %: С 45.84; Н 2.80, N 5.24; S 24.34. C₈₀H₄₈CoN₈O₂₄S₁₆. Вычислено, %: С 46.26; Н 2.33; N 5.39; S 24.65.

Выход соединения (9c): 171 мг (82 %). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3533 (ОН), 1614 (C-C_{скел}), 1530 (-N=), 1161 (S=O), 1289 (C_{Ar}-H), 712 (C-H_{деф.}), 692 (C-S-C). Найдено, %: С 46.05; Н 2.65, N 5.21; S 24.24. C₈₀H₄₈ZnN₈O₂₄S₁₆. Вычислено, %: С 46.18; Н 2.32; N 5.38; S 24.62.

Синтез тетра-4-(пиперидин-1-ил)-тетра-5-(4-октадецилсульфамоилфенилсульфанил)-фталоцианина меди (10a).

В ацетоновый раствор полученного по вышеуказанной методике сульфохлорида тетра-4-(пиперидин-1-ил) тетра-5-фенилсульфанилфталоцианина меди (5a) добавляли двухкратный мольный избыток октадециламина (75,5 мг, 2,8 ммоль). Взаимодействие проводили при кипячении реакционной массы в течение 1 часа. Раствор фильтровали через бумажный фильтр, растворитель отгоняли, затем соединение растворяли

в хлороформе и подвергали колоночной хроматографии на силикагеле М60, элюируя хлороформом. Полученный продукт порошкообразное вещество зеленого цвета, обладающее растворимостью в хлороформе и ДМФА. Выход: 68,9 мг (73,80 %). Найдено, %: С 66.65, Н 8.15, N 8.42, О 4.81 S 9.65; Вычислено, %: С 66.64, Н 8.16, N 8.40, О 4.80, S 9.62; $C_{148}H_{216}CuN_{16}O_8S_8$; ИК спектр, cm^{-1} : 3420 (-OH), 2979, 2847, 2779 (CH_3), 2505, 2440 (CH_2), 1587 ($NH_{втор}$), 1130 (S=O), 1024 (C-S), 618 (C-N). ЯМР 1H спектр, м.д.: 8.07 (с, H4, 8H), 7.49 (с, H2, 4H), 7.26 (с, H3, 8H), 7.07 (с, H1, 4H), 5.40 (с, NH, 4H), 2.99 (с, CH_2 (a), 16 H), 2.51 (с, CH_2 (b,c), 24H), 3.26, 1.78, 1.50, 1.27 (с, CH_2 $C_{18}H_{37}$), 0.91 (CH_3 , 12H).

Синтез окта-4,5-(4-октадецилсульфамолфенилсульфанил) фталоцианина (10e). В двухгорловой колбе объемом 100 мл, снабженной обратным холодильником, готовили смесь 2 мл (18 ммоль) хлорсульфоновой кислоты и 2 мл (18 ммоль) тионилхлорида, затем при интенсивном перемешивании вносили 0.2 моль соединения **6d** (0.28 г) и перемешивали при 20 °С в течение 0.5-1 часа. Затем реакционную массу выливали на лед, обработанный хлоридом натрия. Выпавший осадок собирали на фильтре Шотта и сушили в эксикаторе над серной кислотой в течение 3 суток. Затем целевые соединения экстрагировали ацетоном, растворитель отгоняли. В 30 мл ацетона растворяли 217 мг (0.1 ммоль) полученного сульфохлорида. К раствору прибавляли избыток (0.22 г) окта-

дециламина и кипятили при 60 °С в течение 1-1,5 часов. Контроль процесса вели по полноте растворения пробы реакционной массы в хлороформе. По окончании реакции ацетон отгоняли. Целевой продукт экстрагировали из реакционной массы хлороформом. Окончательную очистку осуществляли колоночной хроматографией (хлороформ, силикагель М 60). Выход: 280 мг (72 %). ИК спектр, cm^{-1} : 3421 (OH), 2921, 2843 (CH_2 , CH_3), 1590 (C-C_{скел}), 1587 ($NH_{втор}$), 1532 (-N=), 1340 ($NH_{втор}$ деф.), 1270 (C_{Ar-H}), 1240 (Ar-O-Ar), 1131 (S=O), 1024 (C-S), 679 (C-H_{деф.}). Найдено, %: С 68.27; Н 9.35, N 5.33; S 6.81. $C_{224}H_{346}N_{16}O_{24}S_8$. Вычислено, %: С 68.92; Н 8.93; N 5.74; S 6.57.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез производных фталоцианина, содержащих фенилсульфанильные группы осуществляли нитрильным методом, который заключался в сплавлении соответствующих 4,5-замещенных фталонитрилов (**1-3**), полученных по известным методикам [6-8], с ацетатами соответствующих металлов (схема 1). Получение соответствующих сульфокислот осуществляли в два этапа. На первом исходный металлофталоцианин подвергали взаимодействию со смесью хлорсульфоновой кислоты и тионилхлорида, затем перемешивали при 20 °С в течение 2 часов, после чего реакционную массу выливали на лед, обработанный хлоридом натрия. Выпавший осадок отфильтровывали и сушили в течение 3 суток.

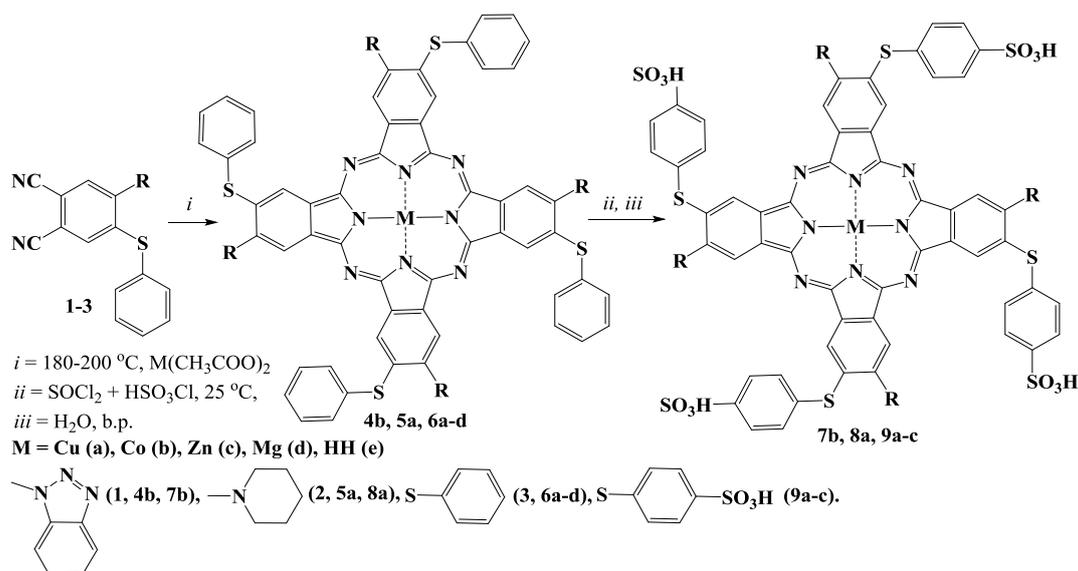


Схема 1

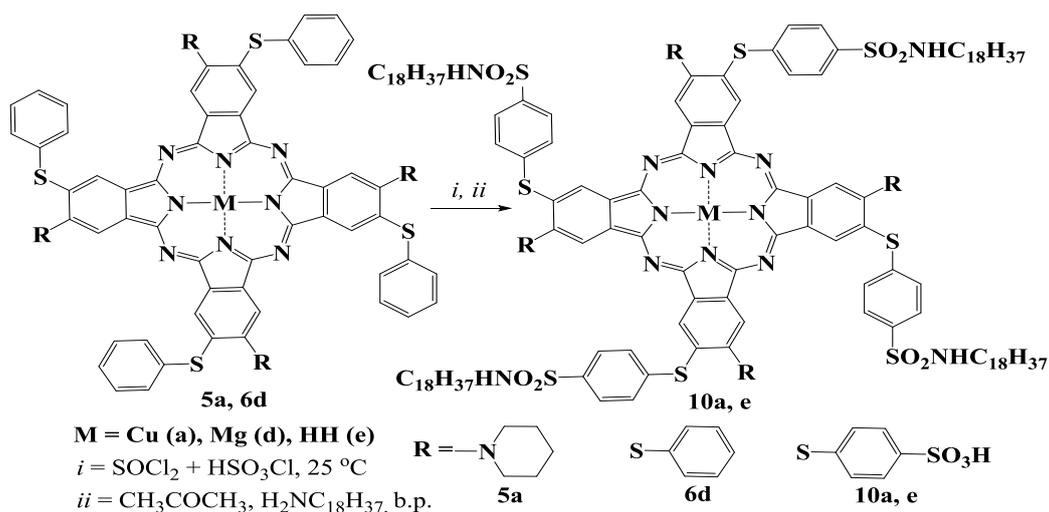


Схема 2

Затем целевые соединения экстрагировали ацетоном, после чего, либо растворитель отгоняли, кипятили соединение с водой до полного растворения, либо проводили взаимодействие с октадециламином в среде кипящего ацетона (схема 2) с целью получения октадецилсульфамойлзамещенных. Окончательную очистку осуществляли колоночной хроматографией. Соединения идентифицировали с привлечением данных элементного анализа, ¹H ЯМР, ИК и электронной спектроскопии, масс-спектрометрии MALDI-TOF.

В масс-спектрах целевых продуктов обнаружены сигналы молекулярных ионов соответствующих молекулярным массам этих соединений. В ИК спектрах всех исследованных фталоцианинов присутствуют полосы валентных колебаний связей C-S-C при 688 см⁻¹ и C-S 1023-1024 см⁻¹. В спектрах фталоцианинов с N-пиперидинильными или 1-бензотриазолилными заместителями наблюдаются полосы валентных колебаний связей C-N при 618-620 см⁻¹ для соединений (5a, 8a, 10a) или 744 см⁻¹ (4b, 7b). В ИК спектрах соответствующих сульфо- или алкилсульфамойлпроизводных обнаружены полосы валентных колебаний связей S=O в области 1130-1140 см⁻¹, отсутствовавшие в спектрах исходных металлофталоцианинов. В спектрах алкилсульфамойлзамещенных фталоцианинов 10a,e зафиксированы полосы валентных и деформационных колебания вторичных аминогрупп при 1587 и 1340 см⁻¹, соответственно.

При анализе электронных спектров поглощения обнаружено, что в ДМФА фиксируется небольшой батохромный сдвиг Q полосы сульфопроизводного по сравнению с соответствующим исходным металлофталоцианином (табл. 1, рис. 1). Кроме того, соединение (5a) в ДМФА находится в ассоциированной форме, тогда как введение

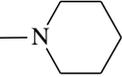
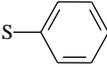
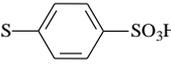
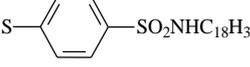
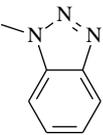
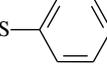
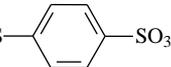
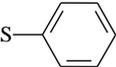
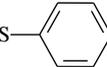
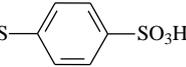
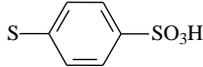
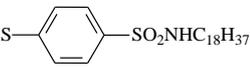
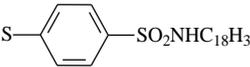
сульфогруппы в пара-положение фенилсульфанильного фрагмента снижает склонность к ассоциации, т.е. судя по характеру его спектра соединение (8a) находится в ДМФА преимущественно в мономерной форме (рис. 1.). В хлороформе отмечено батохромное смещение Q полосы алкилсульфамойлзамещенного фталоцианина по сравнению с исходным металлофталоцианином на 5-7 нм. Так, например, в отличие от исходного тетра-4-(N-пиперидинил) тетра-5-фенилсульфанил) фталоцианина меди (5a) алкилсульфамойлзамещенное производное (10a) находится в ассоциированной форме. Кроме того, фиксируется гипсохромный сдвиг Q-полосы соединения (10a) по сравнению с соединением (5a) (рис. 2, табл. 1.).

Переход к растворам концентрированной серной кислоты наблюдался значительный батохромный сдвиг длинноволновых полос поглощения более чем на 150 нм, связанный с протонированием мезо-атомов азота фталоцианинового макрокольца [9].

Кроме того, введение сульфогрупп в фенилсульфанильные фрагменты вызывает заметный гипсохромный сдвиг Q полосы сульфопроизводного по сравнению с исходным металлокомплексом. При сравнении электронных спектров поглощения тетра-4-(пиперидин-1-ил) тетра-5-(фенилсульфанил) фталоцианина меди (5a) с полученными на его основе сульфо- и алкилсульфамойлпроизводными в концентрированной серной кислоте видно, что наблюдается гипсохромный сдвиг Q-полосы в ряду: 5a < 8a < 10a.

Это связано со снижением степени протонирования мезо-атомов азота фталоцианинового макрокольца, вследствие введения объемных заместителей [9] в фенилсульфанильные фрагменты на периферии соединения 5a (рис. 3, табл. 1).

Электронные спектры поглощения фталоцианинов 4-10
Table. 1. Data of UV-Vis spectra of phthalocyanines 4-10

№	M	R ₁	R ₂	ЭСП, λ _{max} , нм (lgε)			
				DMF	CHCl ₃	H ₂ O	H ₂ SO ₄
5a	Cu			704	707	-	803
8a	Cu			706	-	669	792
10a	Cu			707	712	-	782
4b	Co			682	696	-	868
7b	Co			687	-	648	802
6a	Cu			704	706	-	974
6b	Co			687	695	-	дестр.
6c	Zn			708	710	-	960
6d	Mg			708	703	-	обезм
9a	Cu			707	-	657	941
9b	Co			703	-	655, 697	дестр.
9c	Zn			709	-	664, 702	945
9e	HH			667, 701	-	665	-
10e	HH			715	719	-	-

Изучен процесс термодеструкции тетра-4-(пиперидин-1-ил) тетра-5-(фенилсульфанил) фталоцианина меди (5a). При анализе кривой ДСК (рис. 4) можно видеть, что процесс термодеструкции соединения (5a) протекал в два этапа, на первом из которых (в интервале температур 300-400 °С) наблюдалась убыль массы образца на 23 %. Обнаружено, что удаление четырех пиперидильных заместителей должно сопровождаться убылью массы на 25%.

Следовательно, данный этап термодеструкции, по-видимому, связан с удалением гетероциклических фрагментов. Окончательная термодеструкция, сопровождающаяся разрушением фталоцианинового макрокольца протекала в интервале 420-600 °С (рис. 4).

При анализе кривой ТГ обнаружено, что при температуре 700 °С убыль массы образцов исследованного соединения не превышает 60 %, следовательно, окончательного разложения соединений достичь так и не удалось.

По-видимому, происходило образование термостойких полимеров. Термолиз сульфокислоты (8a) протекал в несколько этапов, на первом из которых происходило удаление сольватной оболочки. Убыль массы при этом составляла 3-4 % от массы образца (рис. 5). Затем наблюдался достаточно интенсивный эндоэффект, который сопровождался снижением массы образца на 47 % и выделением SO₂ и H₂. Согласно расчетам, удалению парасульфофенилсульфанильных фрагментов соответствует убыль массы на 46 %. Далее на кривой ДСК фиксируется экзопик при 380-500 °С, который на кривой ТГ сопровождается убылью массы на 7 %. Затем кривая ТГ выходит на плато и дальнейшее снижение массы не наблюдается, а на кривой ДСК при температурах выше 650 °С наблюдается начало нового процесса, сопровождающегося эндоэффектом. Процесс, начало которого фиксируется в данном случае, начинается слишком близко к предельной температуре исследования, и его суть установить не представляется возможным.

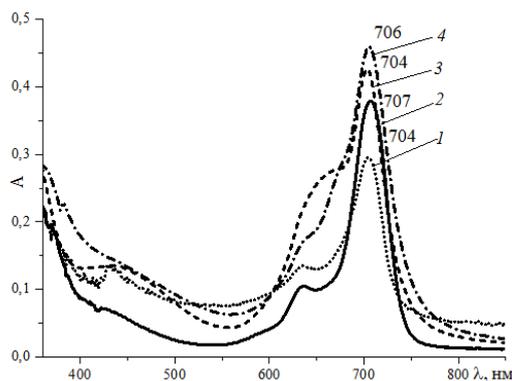


Рис. 1. Электронные спектры поглощения в ДМФА: 1 – 5а, 2 – 8а, 3 – 6а, 4 – 9а
 Fig. 1. Electronic absorption spectra in DMF: 1 – 5а, 2 – 8а, 3 – 6а, 4 – 9а

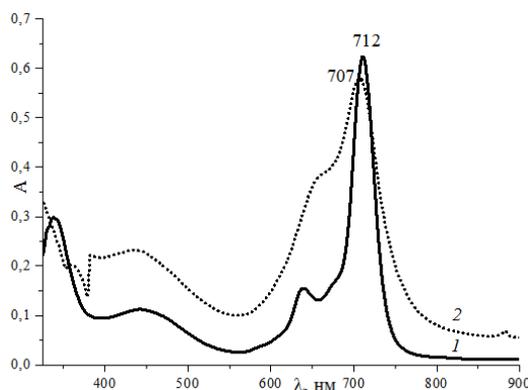


Рис. 2. Электронные спектры поглощения в хлороформе: 1 – 5а, 2 – 10а
 Fig. 2. Electronic absorption spectra in CHCl₃: 1 – 5а, 2 – 10а

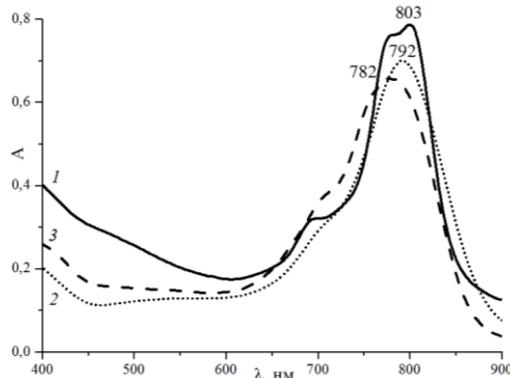


Рис. 3. Электронные спектры поглощения в H₂SO₄: 1 – 5а, 2 – 8а, 3 – 10а
 Fig. 3. Electronic absorption spectra in H₂SO₄: 1 – 5а, 2 – 8а, 3 – 10а

Таблица 2

Параметры термоокислительной деструкции фталоцианинов меди 5а, 8а
 Table 2. Parameters of thermal-oxidative destruction of copper phthalocyanines 5а, 8а

№	R ₁	R ₂	Температура максимального экзoeffекта, °С	
			1 этап	2 этап
5а			353	475
8а			275 Выделение SO ₂ и H ₂	460

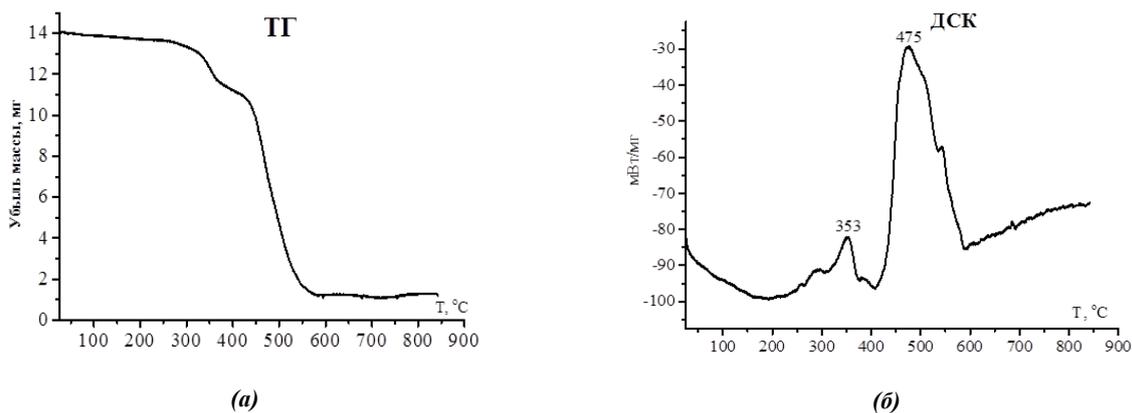


Рис. 4. Термограмма фталоцианина меди (5a)
Fig.4. Thermogram of copper phthalocyanine (5a)

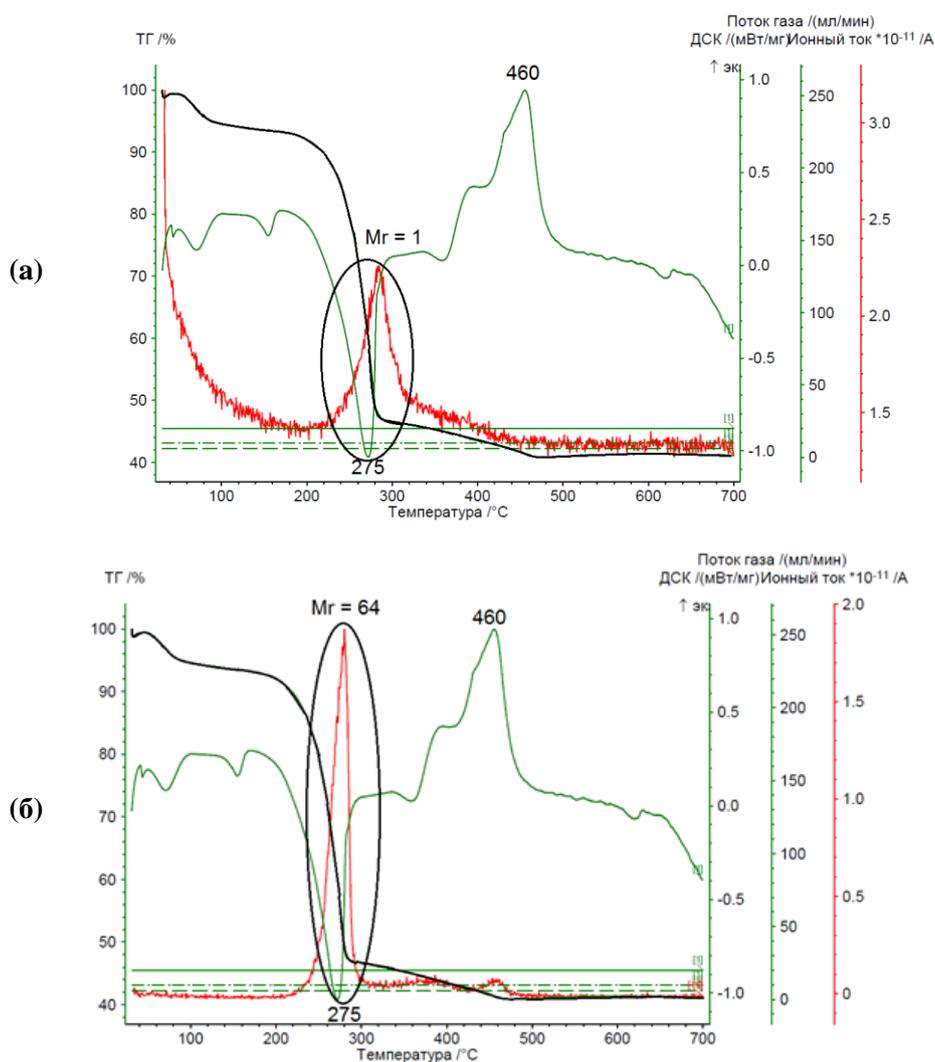


Рис. 5. Термограмма и данные масс-спектрометрии газообразных продуктов термоллиза фталоцианина меди (10a): (a) выделение водорода, (б) выделение SO₂
Fig. 5. Thermogram and mass spectrometry data of gaseous products of thermolysis of copper phthalocyanine (10a): (a) release of hydrogen, (b) release of SO₂

Каталитическая активность тетра-4-(1-бензотриазолил) тетра-5-(4-сульфофенилсульфанил) фталоцианина кобальта(II) и окта-4,5-(4-сульфофенилсульфанил) фталоцианина кобальта оценена с помощью эффективных констант скорости окисления

N, N - диэтилкарбомодитиолата натрия с концентрацией $2.9 \cdot 10^{-3}$ моль/л, измеренной при pH = 8 и концентрации катализатора $6.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, значения которых представлены в табл. 3.

Таблица 3

Константы скорости окисления N,N-диэтилкарбомодитиолата натрия в присутствии синтезированных фталоцианинов кобальта
Table 3. Rate constants for the oxidation of sodium N,N-diethylcarbomodithiolate in the presence of synthesized cobalt phthalocyanines

№	Соединение	$k^{298} \times 10^3$, л/моль*с
7b	Тetra-4-(1-бензотриазолил) тетра-5-(4-сульфофенилсульфанил) фталоцианин кобальта	23.1
	Тetra-4-(1-бензотриазолил) тетра-5-(4-карбокисфенилсульфанил) фталоцианин кобальта [11]	1.5
9b	Окта-4,5-(4-сульфофенилсульфанил)фталоцианина кобальта	12.5
	Окта-4,5-(4-карбокисфенилсульфанил)фталоцианина кобальта [7]	4.6

Из данных таблицы видно, что сульфопроизводные проявляют более высокую каталитическую активность, чем схожие по строению карбоксипроизводные. Это проявляется в увеличении значений константы скорости окисления N,N-диэтилкарбомодитиолата натрия (k) при использовании в качестве катализатора сульфозамещенных фталоцианинов **7b**, **9b** (табл. 3).

ВЫВОДЫ

1. В работе рассмотрен синтез фенилсульфанилзамещенных фталоцианинов и их сульфо- и алкилсульфамоилзамещенных.

2. Изучены электронные спектры поглощения целевых соединений. Зафиксирован небольшой батохромный сдвиг Q полосы сульфопроизводного по сравнению с соответствующим исходным металлофталоцианином в ДМФА. Отмечено батохромное смещение Q полосы алкилсульфамоилзамещенного фталоцианина по сравнению с исходным металлофталоцианином на 5-7 нм в хлороформе. Введение сульфогрупп в фенилсульфанильные фрагменты вызывает заметный гипсохромный сдвиг Q полосы сульфопроизводного по сравнению с исходным металлокомплексом.

3. Изучен процесс термодеструкции тетра-4-(пиперидин-1-ил) тетра-5-(фенилсульфанил) фталоцианина меди и его сульфопроизводного.

Обнаружено, что начало процесса термодеструкции сульфопроизводного начинается при значительно более низкой температуре, чем деструкция соответствующего исходного фталоцианина меди и сопровождается выделением водорода и сернистого ангидрида.

4. Обнаружено, что сульфопроизводные проявляют более высокую каталитическую активность, чем схожие по строению карбоксипроизводные.

Исследование выполнено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ и при финансовой поддержке государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации, тема № FZZW-2023-0009.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The study was carried out using the resources of the Center for Collective Use of Scientific Equipment at ISU and with financial support from the state assignment of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, topic N FZZW-2023-0009.

The authors declare that there are no conflicts of interest to disclose in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Sakamoto, S. Yoshino, M. Takemoto, K. Sugaya, H. Kubo, T. Komoriya, Sh. Kamei, Sh. Furukawa Optical and Electrochemical Properties of Non-Peripheral Thioaryl-Substituted Subphthalocyanine as Precursors for Dye-Sensitizer to Develop Photovoltaic Cells. *Am. J. Analytical Chem.* 2014. V. 5. P. 1037-1045. DOI: 10.4236/ajac.2014.515110.

REFERENECES

1. K. Sakamoto, S. Yoshino, M. Takemoto, K. Sugaya, H. Kubo, T. Komoriya, Sh. Kamei, Sh. Furukawa Optical and Electrochemical Properties of Non-Peripheral Thioaryl-Substituted Subphthalocyanine as Precursors for Dye-Sensitizer to Develop Photovoltaic Cells. *Am. J. Analytical Chem.* 2014. V. 5. P. 1037-1045. DOI: 10.4236/ajac.2014.515110.

2. **Volkov K.A., Avramenko G.V., Negrimovskii V.M., Luk'yanets E.A.** Phthalocyanines and Related Compounds: XLIII. Synthesis of Poly[phenyl(alkyl)sulfanyl]-Substituted Phthalonitriles and Some Phthalocyanines Based Thereon. *Russ. J. Gen. Chem.* 2007. V 77, N 6. P. 1108-1116. DOI: 10.1134/S107036320706028X
3. **Negrimovsky V.M., Makarova E.A., Mikhaleiko S.A., Solov'eva L.I., Yuzhakova O.A., Donyagina V.F., Volkov K.A., Komissarov A.N., Shevchenko E.N., Dudkin S.V., Berezina A.P., Lastovoy A.P., Lukyanets E.A.** The Search for New Synthetic Photosensitizers. *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. V. 85, N 1. P. 240–273. DOI: 10.1134/S1070363215010417
4. **Meerovich I.G., Sanarova E.V., Meerovich G.A., Derkacheva V.M., Volkov K.A., Negrimovsky V.M., Barkanova S.V., Lukyanets E.A., Oborotova N.A., Smirnova Z.S., Borisova L.M., Lantsova A.V., Polozkova A.P., Orlova O.L., Loschenov V.B., Umnova L.V., Baryshnikov A.Yu., Vorozhtsov G. N.** Near-Infrared Photosensitizers based on Nanostructured Forms of Phthalocyanine Derivatives. *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. V. 85, N 1. P. 280–288. DOI: 10.1134/S1070363215010430.
5. **Кустова Т.В., Апенкина М.А., Знойко С.А., Степанова Д.С.** Ациклические продукты взаимодействия 3,5-диамино-1,2,4-триазола с 4,5-замещенными фталонитрилами с карбоксигруппами. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2022. Т. 65. Вып. 8. С. 62-69. DOI: 10.6060/ivkkt.20226508.6695.
6. **Berezin D.B., Makarov V.V., Znoyko S.A., Mayzlish V.E., Kustov A.V.** Aggregation of water soluble octaanionic phthalocyanines and their photoinactivation antimicrobial effect in vitro. *Mend. Comm.* 2020. V. 30. Issue 5. P. 621-623. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.09.023
7. **Vashurin A., Maizlish V., Kuzmin I., Znoyko S., Morozova A., Razumov M., Koifman O.** Symmetrical and difunctional substituted cobalt phthalocyanines with benzoic acids fragments: Synthesis and catalytic activity. *J. Porphyrins Phthalocyanines.* 2017. V. 21. P. 37–47. DOI: 10.1142/S108842461750002X
8. **Znoiko S.A., Golovashova E.S., Potekhina O.V., Berezin D.B., Serova M.A., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P.** Nucleophilic Substitution in 4-Bromo-5-nitrophthalodinitrile: XV.1 Synthesis of Bis-4,5-(phenylsulfanyl) phthalonitrile, Octakis-4,5-(phenylsulfanyl) phthalocyanines, and Their Sulfo and Alkylsulfamoyl Derivatives. *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. V. 87. N 7. P. 1562–1571. DOI: 10.1134/S1070363217070209
9. **Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Майзлиш В.Е.** Модифицированные фталонитрилы и их структурные аналоги. М.: URSS. 2012. 480 с.
10. **Березин Б.Д., Березин Д.Б.** Хромофорные системы макроциклических и линейных молекул. М: Крассанд. 2013.
11. **Znoiko S.A., Kuz'min I.A., Tikhomirova T.V., Smirnov N.N., Maizlish V.E., Vashurin A.S., Shaposhnikov G.P.** Nucleophilic Substitution in 4-Bromo-5-nitrophthalodinitrile: XVI. 4-(1H-Benzotriazol-1-yl)-5-[(4-carboxyphenyl) oxy/sulfanyl] phthalonitriles and Cobalt Phthalocyanines Thereof. *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. V. 88, N 4. P. 751–757. DOI: 10.1134/S1070363218040205
2. **Volkov K.A., Avramenko G.V., Negrimovskii V.M., Luk'yanets E.A.** Phthalocyanines and Related Compounds: XLIII. Synthesis of Poly[phenyl(alkyl)sulfanyl]-Substituted Phthalonitriles and Some Phthalocyanines Based Thereon. *Russ. J. Gen. Chem.* 2007. V 77, N 6. P. 1108-1116. DOI: 10.1134/S107036320706028X
3. **Negrimovsky V.M., Makarova E.A., Mikhaleiko S.A., Solov'eva L.I., Yuzhakova O.A., Donyagina V.F., Volkov K.A., Komissarov A.N., Shevchenko E.N., Dudkin S.V., Berezina A.P., Lastovoy A.P., Lukyanets E.A.** The Search for New Synthetic Photosensitizers. *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. V. 85, N 1. P. 240–273. DOI: 10.1134/S1070363215010417
4. **Meerovich I.G., Sanarova E.V., Meerovich G.A., Derkacheva V.M., Volkov K.A., Negrimovsky V.M., Barkanova S.V., Lukyanets E.A., Oborotova N.A., Smirnova Z.S., Borisova L.M., Lantsova A.V., Polozkova A.P., Orlova O.L., Loschenov V.B., Umnova L.V., Baryshnikov A.Yu., Vorozhtsov G. N.** Near-Infrared Photosensitizers based on Nanostructured Forms of Phthalocyanine Derivatives. *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. V. 85, N 1. P. 280–288. DOI: 10.1134/S1070363215010430.
5. **Kustova T.V., Apenkina M.A., Znoyko S.A., Stepanova D.S.** Acyclic reaction products of 3,5-diamino-1,2,4-triazole with 4,5-substituted phthalonitriles with carboxy groups. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2022. V. 65. N 8. P. 62-69 (in Russian).
6. **Berezin D.B., Makarov V.V., Znoyko S.A., Mayzlish V.E., Kustov A.V.** Aggregation of water soluble octaanionic phthalocyanines and their photoinactivation antimicrobial effect in vitro. *Mend. Comm.* 2020. V. 30. Issue 5. P. 621-623. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.09.023
7. **Vashurin A., Maizlish V., Kuzmin I., Znoyko S., Morozova A., Razumov M., Koifman O.** Symmetrical and difunctional substituted cobalt phthalocyanines with benzoic acids fragments: Synthesis and catalytic activity. *J. Porphyrins Phthalocyanines.* 2017. V. 21. P. 37–47. DOI: 10.1142/S108842461750002X
8. **Znoiko S.A., Golovashova E.S., Potekhina O.V., Berezin D.B., Serova M.A., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P.** Nucleophilic Substitution in 4-Bromo-5-nitrophthalodinitrile: XV.1 Synthesis of Bis-4,5-(phenylsulfanyl) phthalonitrile, Octakis-4,5-(phenylsulfanyl)phthalocyanines, and Their Sulfo and Alkylsulfamoyl Derivatives. *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. V. 87. N 7. P. 1562–1571. DOI: 10.1134/S1070363217070209
9. **Shaposhnikov G.P., Kulnich V.P., Maizlish V.E.** Modified Phthalocyanines and their structural analogues. М.: URSS. 2012. 480 p. (in Russian).
10. **Berezin, B.D., Berezin, D.B.,** Khromofornye sistemy makrotsiklov i lineinykh molekul (Chromophoric Systems of Macrocycles and Linear Molecules), Moscow: URSS, 2013.
11. **Znoiko S.A., Kuz'min I.A., Tikhomirova T.V., Smirnov N.N., Maizlish V.E., Vashurin A.S., Shaposhnikov G.P.** Nucleophilic Substitution in 4-Bromo-5-nitrophthalodinitrile: XVI. 4-(1H-Benzotriazol-1-yl)-5-[(4-carboxyphenyl) oxy/sulfanyl] phthalonitriles and Cobalt Phthalocyanines Thereof. *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. V 88, N 4. P. 751–757. DOI: 10.1134/S1070363218040205

Поступила в редакцию(Received) 28.12.2024
Принята к опубликованию (Accepted) 03.02.2025