SINTEZA ȘI CERCETAREA FTALOCIANINELOR DE Zn SUBSTITUITE CU GRUPĂRI NITRO ȘI AMINO

SYNTHESIS AND RESEARCH OF Zn PHTALOCIANINES SUBSTITUTED WITH NITRO AND AMINO GROUPS

Ana POPUȘOI, ORCID: 0000-0002-7718-4771
Ion LUNGU, ORCID: 0000-0002-7117-672X
Roman RUSNAC, ORCID: 0000-0003-1243-9371
Petru BULMAGA, ORCID: 0000-0003-0141-4902
Ștefan ROBU, ORCID: 0000-0002-9804-5543
Tamara POTLOG, ORCID: 0000-0003-1243-9371
Universitatea de Stat din Moldova

CZU: 546.47 + 678.7

e-mil: ana.popusoi@usm.md
e-mail: ionlungu.usm@gmail.com
e-mail: tpotlog@gmail.com

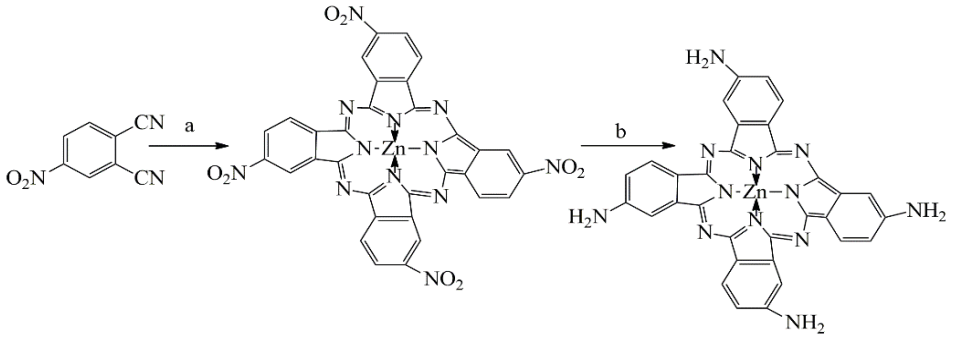
În prezent, cercetările legate de proiectarea, sinteza și studiul proprietăților funcționale ale noilor materiale moleculare organice, în special ale materialelor fotovoltaice, luminescente și fluorofore, determină în mare măsură progresul științific și tehnologic modern. Acestea se numără printre prioritățile științifice globale și se implementează intens în întreaga lume. Coloranţii ftalocianinici ai metalelor de tranziţie (Cu, Zn, Ni) sunt utilizati în diferite domenii ale tehnicii moderne, spre exemplu în calitate de medii lasero-optici pentru înregistrarea informaţiei [1]. Datorită electrocromismului metaloftalocianinele şi-au găsit utilizare pentru confecţionarea display-urilor [2]. Ftalocianinele sunt de interes ca nanomateriale organice, datorită proprietăților lor de exceptie și aplicațiilor lor în domenii, cum ar fi: celulele solare, semiconductori organici, cristale lichide și medii optice de înregistrare a datelor [3]. Un rol deosebit îl ocupă utilizarea lor în terapia fotodinamică a cancerului, dar pentru aceasta este necesară selectarea solvenților potriviți. Problema dată poate fi depășită dacă în inelul aromatic sunt introduși diferiți substituenți care ar putea mări solubilitatea ftalocianinelor și, respectiv, modificându-le proprietățile [4].

Scopul cercetărilor în lucrarea dată este axat pe sinteza unor metaloftalocianine solubile în solvenţi organici netoxici. Din literatura de specialitate, se cunoaste că oferă o solubilitate mai bună metaloftalocianinele substituite cu grupele: $-NO_2$, $-NH_2$, -OH, -COOH, $-SO_3H$, -COOR etc.

Cercetările noastre se referă la sinteza tetranitroftalocianinei și tetraaminoftalocianinei de Zn. În literatura de specialitate se descriu metode de sinteză a acestor produși [5]. Prezența grupei $–NH_2$ ne oferă posibilitatea de a largi spectrul de utilizare a ftalocianinelor de Zn. Grupa amină poate lega chimic metalftalocianinele de unii polimeri organici. La fel, prin reacții de adiție cu derivați ai izotiocianaților, obținem o serie de ftalocinanine care să conțină gruparea –NH-CS-NH-R. Această grupare ar mări solubi-

litatea ftalocianinelor de Zn în solvenți organici netoxici. Ftalocianinele de Zn cercetate au fost obținute după următoarea schemă:

Analiza FTIR a fost efectuată cu instrumentul Bruker, prevăzut cu dispozitiv din diamant pentru atenuarea reflexiei totale (ATR). Spectrul FTIR al ftalocianinei de Zn substituite cu grupe $–NH_2$ este prezentat în Figura 2 (stânga). Comparând cu spectrele FT-IR ale probelor similare din literatura de specialitate, se poate concluziona că probele investigate în această lucrare conțin benzile specifice aminelor primare de intindere –N-H în domeniul 3118-3186 cm^{-1} și aminelor de îndoire la 1602-1605 cm^{-1}. De asemenea, spectrul FTIR al compusului prezintă vibrații la 1343 cm^{-1} și 1484 cm^{-1} pentru NO_2, –C=C– de aromatic la 1602 cm^{-1}. Dispariția benzii grupului nitril la 2241 cm^{-1} confirmă conversia cu succes a 4-nitroftalonitrilului în 4,4′,4″,4‴-tetranitrozinc ftalocianină. Celelalte benzi caracteristice grupei amino aromatice, și anume, vibratiile de intindere a legăturii C-N se găsesc la 1250-1340 cm^{-1} și vibrațiile de deformare a planului de ieșire ale legăturii N-H se găsesc la 700-950 cm^{-1} și se suprapun cu benzile caracteristice ale macrociclului ftalocianinei.



Reagenți și condiții: a) $Zn(CH_3COO)_2$; DBU; 1-pentanol; 130-155°C, 8h, b) Na_2S, H_2O, 50°C

Fig. 1. Sinteza ftalocianinelor de Zn substituite cu grupe $–NO_2$ și $–NH_2$.

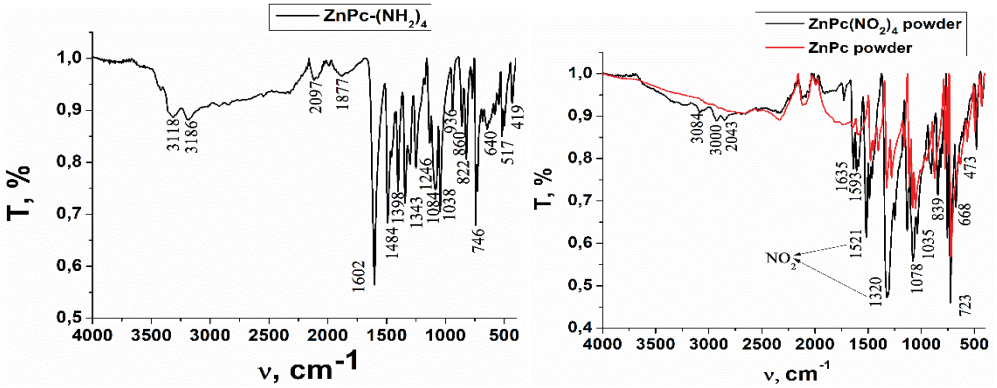


Fig. 2. Spectrele FTIR ale ftalocianinei de Zn substituite cu grupe $-NH_2$ ($ZnPc(NH_2)_4$ stânga) și grupe $-NO_2$ ($ZnPc-(NO_2)_4$ dreapta).

Spectrul FTIR al ftalocianinei de Zn substituite cu grupe $–NO_2$ este prezentat în Figura 2 (dreapta). În cazul tetranitroftalocianinei de Zn spectrul FTIR a evidenţiat benzile caracteristice ale macrociclului ftalocianinei: vibraţiile de deformare în afara planului a legăturilor C-H ale nucleului benzenic γC-H între 720-740 cm^{-1}, vibraţiile de deformare în plan a legăturilor C-H ale nucleului benzenic γC-H între 1035-1078 cm^{-1}, vibrațiile de întindere ale legăturilor C=C specific nucleelor aromatice 1,2,4-trisubstituite la 1580-1600 cm^{-1} și 3000-3084 cm^{-1}, și vibrațiile de întindere a legăturilor C=N la 1635-1650 cm^{-1}.

Spectrele de absorbtie ale ftalocianinei de Zn substituită cu grupa $–NH_2$ în soluții de DMSO/H_2O și N-metil-2-pirolidona/H_2O se ilustrează în Figura 3 (dreapta).

În spectrele de absorbție pentru ftalocianină de zinc substituită cu grupa $–NH_2$ în soluții de DMSO/H_2O și N-metil-2-pirolidona/H_2O se disting clar cele două benzi solvatocromice Q și B [5]. Banda Q apare datorită excitării stării fundamentale a_{1u} (π) HOMO în e_g (π*) LUMO. Banda B aftalocianinei de Zn substituită cu grupa $–NH_2$ în soluție N-metil-2-pirolidona/H_2O scindează în două benzi cu maxime distincte la 291 și 295 nm, iar a benzii B în soluție de apă/dimetilsulfoxidă (DMSO) se deplasează spre lungimi de undă mai mari, 350 nm și 356 nm. Banda Q este destul de largă, iar în cazul soluției de N-metil-2-pirolidona/H_2O, aceasta tinde să scindeze în două benzi cu maxim deplasat spre infraroșu mai mult cu 6 nm decât în cazul soluției de DMSO/H_2O.

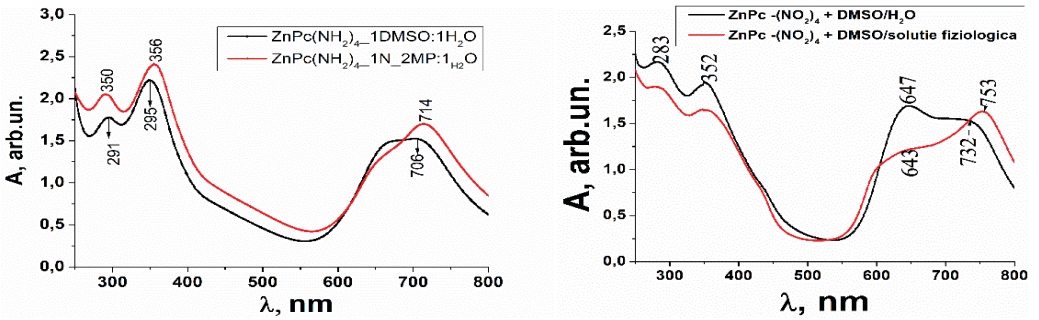


Fig. 3. Spectrele de absorbție ale talocianinei de zinc substituite cu grupele $–NH_2$ (Zn $Pc(NH_2)_4$) dreapta) și grupe $-NO_2$ ($ZnPc(NO_2)_4$) stânga) în soluții de N-metil-2-pirolidona/H_2O și DMSO/H_2O

Spectrele de absorbție ale ftalocianinei de zinc substituită cu grupa $–NO_2$ la fel indică benzile solvatocromice Q și B. Banda Q în cazul acesta scindează în două benzi cu maxime distincte la 643 nm și 753 nm în soluție de N-metil-2-pirolidona/H_2O și 647 nm și 732 nm în DMSO/H_2O. Banda Q pentru ZnPc substituita cu $–NO_2$ este mai deplasată spre infraroșu în cazul solventului de N-metil-2-pirolidona/H_2O.

Așadar, ambii compuși sintetizați ai ftalocianinei de Zn substituită cu grupele $–NH_2$ și $–NO_2$ prezintă banda Q mai largă si deplasată spre lungimi de undă mai mari față de ftalocianina de Zn pură.

Concluzii. În lucrarea prezentată, se descrie sinteza tetranitro- și tetra-amino-ftalocianinei de Zn. Acești compuși au fost caracterizați prin spectroscopie FTIR și UV-Vis. Spectrele FTIR a pulberilor de ftalocianină de Zn substituită cu $–NH_2$ și $–NO_2$ redau informația că acestea sunt deplasate față de cele ale pulberii de ZnPc nesubstituite, ceea ce ne demonstrează că grupările nitro și amino modifică proprietățile acesteia. Analiza datelor experimentale UV-Vis arată prin reducerea grupărilor nitro în grupări amino are loc deplasarea batocromă a maximelor de absorbție spre lungimi de undă mai mici, spre exemplu în soluția $DMSO/H_2O$ maximul benzii de la 732 nm pentru $ZnPc(NO)_2$ se deplasează la 706 nm depistat în $ZnPc(NH_2)$.

Referințe:

1. DIDIER, V., HAMMADI, M. Applications of microwave in organic Synthesis: An improved one-step synthesis of metallophthalocyanines and a new modified microwave oven for dry reactions. In: *Molecules*, 2001, 6, pp.831-844.: https://www.researchgate.net/publication/26547099.
2. MURANAKA, A., UCHIYAMA, M. Developments of phthalocyanine-based functional molecules with tunable optical and chiroptical properties. In: *The Chemical Society of Japan*, 2021, 94, pp. 872-878. https://doi.org/10.1246/bcsj.20200336.
3. NYAMU, S., OMBAKA, L. Antimicrobial photodynamic activitty of phthalocyanine derivatives. *Hirdawi, Advances in chemistry*, Volum 2018, ID 2598062, 8 p.https://doi.org/10.1155/2018/2598062.
4. EKINEKER, G., GOSEL, M. Synthesis of both peripheral and non-peripheral susbstituted metal-free phtalocyanines and characterization. In: *Tetrahedron*, 2020, 76 (5), pp. 130878-130883. https://doi.org/10.1016/j.tet.2019.130878.
5. GHEORGHESCU, R., BOSCORNEAN, C. Raman, IR and UV-Vis spectroscopic investigations of some substituted phthalocyanines. În: *Revista de Chimie.* București, 2015, nr. 66, (10), pp. 1554-1557. https://www.researchgate.net/publication/290456695.

Lucrarea a fost realizată în cadrul Programului de Stat, proiectul institutional. Cifrul: 20.80009.5007.16.