



# Sinteza și caracterizarea unei serii de derivați de tetrahidrazono-ftalocianine condensate cu diverse aldehide aromatice

LILIANA IȘFAN<sup>1</sup>, AȘTEFAN TOMAȘ<sup>2</sup>, CRISTINA POP<sup>2</sup>, CRISTIAN BOSCORNEA<sup>2</sup>, ROXANA MOCANU-IONESCU<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Grupul școlar de Chimie Costin Nenișescu, B-dl. Th. Pallady, Nr.26, 052334, București, România

<sup>2</sup> Universitatea Politehnica București, Facultatea de Chimie Aplicată și Ingineria Materialelor, Calea Victoriei, Nr.149, 010072, București, România

<sup>3</sup> Biotehnos SA, Str. Dumbrava Roșie, Nr.18, 020464, București, România

*This paper presents the synthesis of 5 new phthalocyanine compounds, obtained by the condensation of copper tetrahydrazino-phthalocyanine and various aromatic aldehydes. The structure of the compounds was assigned by elemental analyses, IR, UV-VIS experiments.*

**Keywords:** tetrahydrazino-phthalocyanine, tetrahydrazono-phthalocyanine derivatives.

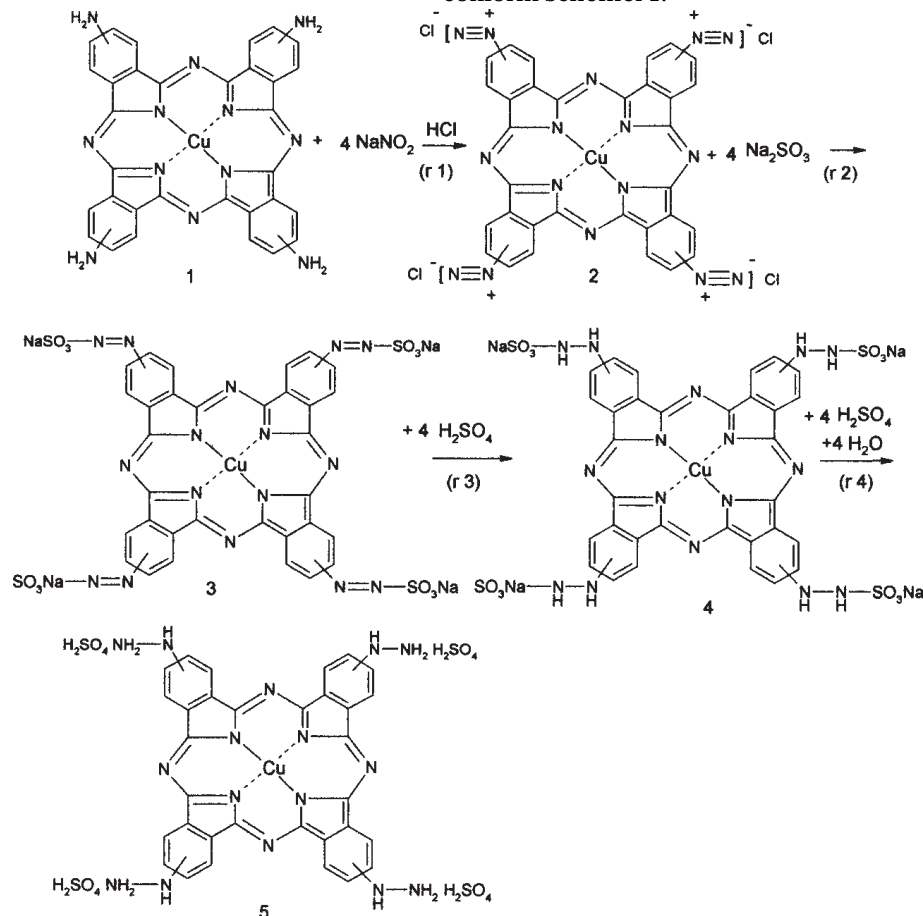
ftalocianinele sunt compuși macrociclici ce conțin 18 electroni  $\pi$  delocalizați, această caracteristică conferindu-le proprietăți deosebite și anume o mare stabilitate termică precum și o rezistență deosebită față de agenții chimici [1-2]. Organizarea în structuri stabile supramoleculare a electronilor delocalizați ( $\pi$ -stacking) conferă ftalocianinelor proprietăți deosebite având o arie extinsă de utilizare în domeniul științei materialelor [3]. Una din cele mai moderne utilizări ale derivaților ftalocianinici este cea de cristale lichide termotrope [4]. Pornind de la proprietățile termotrope de cristale lichide ale

ftalocianinelor am considerat ca interesant studiul derivaților tetrahidrazono-ftalocianinici de cupru. Lucrarea prezintă sinteza unor noi derivați ai tetrahidrazono-ftalocianinei de cupru, obținuți prin reacția de condensare dintre tetrahidrazin-ftalocianina de cupru și diferite aldehide aromatice.

## Sinteza compușilor

Sinteza compușilor cuprinde două părți importante și anume:

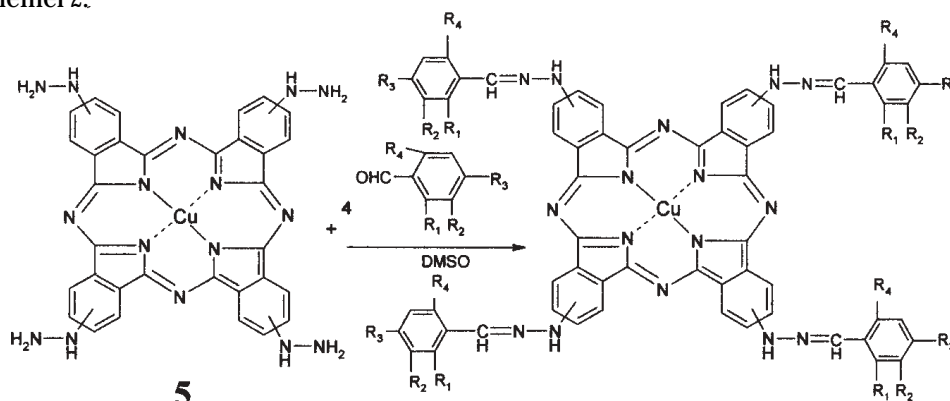
1. Sinteza tetrahidrazin-ftalocianinei de cupru are loc conform schemei 1.



Schema 1. Sinteza tetrahidrazin ftalocianinei de cupru

\* email: liliانا\_ishan@yahoo.com

2. Sinteza derivaților tetrahidrazono-ftalocianinici are loc conform schemei 2.



unde:  $R_1=H; R_2=H; R_3=OH; R_4=H$ ; (6);  $R_1=NO_2; R_2=H; R_3=H; R_4=H$ ; (7)  
 $R_1=H; R_2=H; R_3=NH_2; R_4=H$ ; (8);  $R_1=H; R_2=Br; R_3=H; R_4=OH$ ; (9)  
 $R_1=H; R_2=H; R_3=N(CH_3)_2; R_4=H$ ; (10)

Schema 2. Sinteza derivaților tetrahidrazono-ftalocianinei de cupru

**Parte experimentală**

*Sinteză tetrahidrazin-ftalocianinei de cupru*

Tetraaminoftalocianina de cupru (1) se diazotează prin dizolvarea în HCl 36% sub agitare, timp de 2 h, iar amestecul astfel obținut se răcește la 0-5°C într-o baie de apă cu gheață. O soluție de NaNO<sub>2</sub> 66,66% se introduce încet, sub nivelul lichidului, pentru a evita degajarea de gaze nitroase. Temperatura de reacție se menține la maximum 5°C. Raportul molar amină : NaNO<sub>2</sub> este de 1 : 4. Pentru perfectarea reacției de diazotare masa de reacție se menține încă 30 min sub agitare continuă la temperatura de 0-5°C. Excesul de acid azotos se îndepărtează prin adăugare de acid sulfamic. Izolarea sării de diazoniu corespunzătoare tetraaminoftalocianinei de cupru se face prin filtrare.

Reducerea sării de diazoniu se realizează cu soluție de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 40%. Raportul molar amină : Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> este de 1 : 4. Sulfitul de sodiu se adaugă încet, la rece, peste sarea de diazoniu (2) obținută anterior, menținându-se temperatura la 15°C. La soluția astfel obținută se adaugă încet, sub agitare, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 78%, în raport molar 1 : 1 față de sulfid de sodiu, iar amestecul se încălzește la 70°C timp de 4 h pentru eliminarea întregii cantități de SO<sub>2</sub> format. Masa de reacție se lasă să se răcească la 20°C și se menține timp de 12 h sub agitare continuă, apoi precipitatul se filtrează.

Pentru hidroliza derivatului hidrazin-sulfonat obținut anterior, precipitatul se dizolvă în soluție H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 55%, în raport molar de 1 : 4. Masa de reacție se încălzește la 50°C. Temperatura nu trebuie să crească peste 55°C pentru a evita posibilele rezinificări. Amestecul se menține la această temperatură timp de 3 h, apoi se răcește lent la 15-20°C și se filtrează. Se obține tetrahidrazin-ftalocianina de cupru, precipitat negru-violet. Randamentul este 89%.

*Sinteză unei serii de derivați hidrazono-ftalocianinici de cupru condensați cu diverse aldehide aromatice*

Condensarea hidrazinelor cu aldehide aromatice (schema 2) are loc printr-o reacție catalizată de acid clorhidric. Drept solvent se folosește dimetilsulfoxid care permite o bună solubilizare a derivatului ftalocianinic. Raportul molar hidrazină : aldehydă este de 1 : 4,2. Excesul de aldehide este necesar pentru deplasarea echilibrului și consumarea întregii cantități de hidrazină din masa de reacție. Temperatura de reacție este de 80°C, timp de 7-8 h, în funcție de aldehida utilizată. Reacția se urmărește cromatografic, pe plăcuțe de silicagel, până la dispariția aldehidei. Purificarea compușilor s-a făcut prin dizolvare în acid sulfuric și reprecipitate prin turnare pe apă și filtrare.

**Tabelul 1**  
ANALIZA ELEMENTALĂ A DERIVAȚILOR TETRAHIDRAZONOFTALOCIANINEI DE CUPRU

Nr. compus	Formula/ Masa moleculară	Analiză elementală %							
		C		H		N		Cu	
		calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit
5	C <sub>32</sub> H <sub>24</sub> N <sub>16</sub> Cu 1088,512	55,20	55,34	3,48	3,50	32,19	31,88	9,12	9,28
6	C <sub>60</sub> H <sub>40</sub> N <sub>16</sub> O <sub>4</sub> Cu 1112,63	64,77	64,60	3,62	3,15	20,14	20,86	5,71	5,90
7	C <sub>60</sub> H <sub>36</sub> N <sub>20</sub> O <sub>8</sub> Cu 1228,61	58,65	58,93	2,95	2,83	22,80	22,15	5,17	4,93
8	C <sub>60</sub> H <sub>44</sub> N <sub>20</sub> Cu 1108,69	65,00	64,85	4,00	4,46	25,26	25,07	5,73	5,97
9	C <sub>60</sub> H <sub>36</sub> N <sub>16</sub> O <sub>4</sub> Br <sub>4</sub> Cu 1428,21	50,46	51,06	2,54	2,10	15,69	15,33	4,44	5,03
10	C <sub>68</sub> H <sub>60</sub> N <sub>20</sub> Cu 1220,9	66,90	67,28	4,95	4,52	22,95	22,66	5,20	5,54

**Tabelul 2**  
SPECTROSCOPIA DE ABSORBȚIE UV-VIZ A DERIVAȚILOR  
TETRAHIDRAZONOFTALOCIANINEI DE CUPRU

Nr. compus	Concentrație (mol/l)	DMF	
		Analiză UV-VIZ	
		$\lambda_{max}$ (nm)	A (u.a.)
5	$1 \times 10^{-2}$	710	3,800
		455	2,250
6	$1 \times 10^{-2}$	720	3,650
		470	2,950
7	$1 \times 10^{-2}$	715	3,450
		400	2,650
8	$1 \times 10^{-2}$	745	3,600
		470	2,250
9	$1 \times 10^{-2}$	750	3,750
		410	2,420
10	$1 \times 10^{-2}$	765	3,650
		500	2,670

**Tabelul 3**  
SPECTROSCOPIA DE ABSORBȚIE IR A DERIVAȚILOR TETRAHIDRAZONOFTALOCIANINEI DE CUPRU

Nr. Comp	Frecvențe caracteristice și intensități fi-foarte intens, i-intens, m-mediu, s-slab, fs-foarte slab											
	Inel arom trisub 770-800i $cm^{-1}$	v CH=N 1650-1710m-i $cm^{-1}$	vC=H în -NH-N= 1600-1670i $cm^{-1}$	pirol vNH 3490 pirol vCH 3100-3125 $cm^{-1}$	pirol vc=c 1500-1600 $cm^{-1}$	vC-NO2 as 1560i sim 1370i $cm^{-1}$	vCarom-N 1250-1360i vCalif-N 1180-1280 $cm^{-1}$	vNH3 <sup>+</sup> 2000-2500m $cm^{-1}$ $\delta$ NH3 <sup>+</sup> as 1575-1600i sim 1300-1500i $cm^{-1}$	$\delta$ NH2 1560-1650m $cm^{-1}$ $\gamma$ NH2 650-900m $cm^{-1}$	vOH 3200-3400i vC-OH 1140-1230i $cm^{-1}$	v O-CH3 2810-2850m v C-O-C as 1200-1275 sim 1020-1075 $cm^{-1}$	v C-Br 550-750i $cm^{-1}$
5	750m	-	-	3380m 3125m	1530m	-	1210i	2150m 1590i 1345fi	-	-	-	-
6	810i	1660m	1590m	3470m	1500m	-	1340i	-	-	3220m 1220 i	-	-
7	800m	1700m	1610i	3480m	1520i	1560i 1370m	1320fi	-	-	-	-	-
8	770m	1710i	1620i	3490m	1600i	-	1350fi	-	1550i 900m	-	-	-
9	790m	1670i	1600i	3470m	1510fi	-	1250m	-	-	3200s 1150i	-	600i
10	770m	1640m	1580fi	3490m	1600fi	-	1350i 1170m	-	-	-	-	-

### Rezultate și discuții

Spectrele IR (tabelul 3) s-au înregistrat în pastilă de KBr, pe un aparat dublu fascicul IR-20, în domeniul 400÷4000  $cm^{-1}$ . Spectrele de absorbție UV-VIZ au fost înregistrate cu un spectrofotometru UNICAM UV3-100 cu gama spectrală 190-1100nm. Analiza elementală a fost efectuată cu ajutorul unui aparat Carlo Erba 1104.

Produsul obținut și purificat au fost supuși analizei elementale, constatându-se o bună concordanță între valorile experimentale și cele calculate teoretic, acestea sunt prezentate în tabelul 1. Spectrele UV-VIZ au fost înregistrate în soluție de dimetilformamida la concentrație de  $10^{-2}M$ .

Analizând spectrele de absorbție se constată că maximul de absorbție se situează pentru întreaga serie de compuși sintetizați, în domeniul 710-765nm, corelat cu substituenții existenți pe nucleul benzenic din restul ftalocianinic, precum și cu interacțiunile stabilite între moleculele compusului analizat și solventul în care s-a făcut determinarea. Rezultatele analizei UV-VIZ sunt prezentate în tabelul 2.

În urma examinării rezultatelor obținute se constată că din punct de vedere structural grefarea pe structura de bază a compusului (5) a unor substituenți care au efect (-I-E) cum este grupa nitro (7), produce o deplasare hipsocromă a benzii corespunzătoare tranziției  $\pi-\pi^*$ . În cazul derivaților hidrazono-ftalocianinici ce posedă grupări de tip amino (8), hidroxil (6, 9), dimetilamino (10) care prezintă electroni neparticipanți capabili să interacționeze cu electronii  $\pi$  ai sistemului cromofor ftalocianinic, se remarcă deplasări batocrome ale maximului de absorbție. Analizând coeficienții molari de absorbție și forma benzilor de absorbție se constată că benzile sunt combinate prin suprapunerea unor tranziții  $n-\pi^*$ , caracterizate de valori mici ale coeficienților molari de absorbție, cu tranzițiile  $\pi-\pi^*$ , caracterizate de valori mari ale coeficienților molari de absorbție.

Spectrele de absorbție în domeniul infraroșu al derivaților hidrazono-ftalocianinici obținut prin condensarea cu aldehide aromatice evidențiază benzi corespunzătoare elementelor structurale caracteristice. Rezultatele spectrometriei de absorbție IR sunt prezentate în tabelul 3.

Pentru toți compușii (6-10) apare vibrația de schelet în afara planului pentru arenele trisubstituie, situată între 750-800cm<sup>-1</sup>. Pot fi menționate ca benzi caracteristice vibrația de valență a legăturii N-H ( $\nu_{\text{NH}}$ ) pirolică situată la 3380-3490cm<sup>-1</sup>, precum și banda situată la 1640-1710cm<sup>-1</sup>, datorată vibrației valenței legăturii C=N ( $\nu_{\text{CH=N}}$ ).

În cazul compusului (6) apare o vibrație a legăturii fenolice  $\nu_{\text{C-OH}}$  situată la 1220cm<sup>-1</sup>, de asemenea sunt prezente benzi caracteristice corespunzătoare grupării hidroxil asociate prin legături de hidrogen la 3220cm<sup>-1</sup>.

În compusul (7) apar ca benzi caracteristice vibrațiile datorate grupării nitro și anume se semnalează vibrația de valență simetrică ( $\nu_{\text{NO}_2 \text{ sim}}$ ) la 1370cm<sup>-1</sup>, precum și antisimetrică ( $\nu_{\text{NO}_2 \text{ as}}$ ) la 1560cm<sup>-1</sup>.

Pentru compusul (8) spectrul IR conține benzi caracteristice determinate de prezența grupei amino: vibrația de deformare în plan ( $\delta_{\text{NH}_2}$ ) la 1550 cm<sup>-1</sup> și în afara planului ( $\gamma_{\text{NH}_2}$ ) la 900cm<sup>-1</sup>.

Spectru de absorbție în domeniul infraroșu al compusului (9) prezintă drept caracteristici principale vibrația de valență datorată grupării fenolice ( $\nu_{\text{C-OH}}$ ) situată la 1150cm<sup>-1</sup>, fiind evidențiate și benzile caracteristice datorate asocierii prin legături de hidrogen la 3200cm<sup>-1</sup>. Pentru compusul (9) se mai remarcă o vibrație datorată legăturii C-Br, acesta suprapunându-se cu vibrația datorată

scheletului aromatic, de asemenea se observă apariția unei benzi destul de intense la 600cm<sup>-1</sup> ce corespunde vibrației de valență datorată prezenței halogenilor.

Particularitatea compusului (10) în spectrul infraroșu este prezența vibrației caracteristice grupării dimetilamino, semnalându-se o vibrație de valență ( $\nu_{\text{C-atom-N}}$ ) la 1350cm<sup>-1</sup> precum și o vibrație de valență ( $\nu_{\text{C-H-N}}$ ) la 1170cm<sup>-1</sup>.

### Concluzii

În cadrul acestei lucrări au fost sintetizați cinci noi derivați hidrazono-ftalocianinici de cupru, obținuți prin condensarea tetrahidrazin-ftalocianinei de cupru cu diverse aldehide aromatice. Produsii obținuți au fost caracterizați prin analiză elementală, spectrometrie IR, spectrometrie UV-VIZ, rezultatele obținute atestând corectitudinea atribuirilor structurale.

### Bibliografie

1. HANACK, M., HECKMANN, H., POLLEY, R., *Methoden der Organischen Chemie*, vol. E9d, 4th Ed., Thieme Verlag, Stuttgart, 1997, p.282
2. ORTI, E., BREDAS, J.L., CLARISS, C., *J. Chem. Phys.*, **92**, 1990, p. 1228
3. TUTT, L.W., BOGGESS, T.F., *Prog. Quant. Electr.*, **17**, 1993, p. 299
4. ENGEL, M.K., BOSSOUL, P., BOSSIO, L., LEHMANN, H., HANACK, H., *Liq. Cryst.*, **15**, 1993, p.709

Intrat în redacție: 24.05.2007





















