

УДК 532.783

Ю. М. Журавлева, В. Е. Майзлиш, Г. П. Шапошников,
Г. А. Ананьева*, Н. В. Усольцева*

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТЕТРА-4-[(4'-КАРБОКСИ)ФЕНИЛСУЛЬФАНИЛ]-
ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ**

**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF TETRA-4 –[(4'-CARBOXY)-
PHENYLSULFANIL)]PHTHALOCYANINE COPPER COMPLEX
AND ITS DERIVATIVES**

Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ МГЦС
153000 Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 7. E-mail: ttoc@isuct.ru
*Ивановский государственный университет, НИИ Наноматериалов
153025 Иваново, ул. Ермака, д. 39

Представлены методы синтеза и данные о физико-химических свойствах 10 новых соединений: тетра-4-[(4'-сульфанилфенил)карбокси]фталоцианина меди и его алкилкарбомил- и алкилоксикарбонилпроизводных. Обсуждаются спектральные характеристики данных соединений и их взаимосвязь с химическим строением синтезированных фталоцианинов меди. Показано, что из синтезированных соединений только два (комплекс с дибутильным фрагментом и октилбензоатным фрагментом) проявляют термотропный мезоморфизм колончатого типа. Лиотропный мезоморфизм установлен только у одного комплекса с диэтилбензамидным фрагментом в системе с ДМФА.

Ключевые слова: фталоцианины, синтез, физико-химические свойства, термотропный и лиотропный мезоморфизм.

The methods of synthesis and data on the physico-chemical properties of 10 new compounds: tetra-4-[(4'-sulfanylphenyl)carboxy]phthalocyanine copper complex and its alkylcarbomail and alkyloxycarbonyl derivatives are presented. Spectral characteristics and their relationship to the chemical structure of the synthesized copper phthalocyanines are discussed. It is shown that only two complexes (with dibutyl and octylbenzoate fragments) of the synthesized compounds exhibit thermotropic mesomorphism of columnar type. Lyotropic mesomorphism was observed only for one complex with diethylbenzamide fragment in system with DMF.

Key words: phthalocyanines, synthesis, physico-chemical properties, thermotropic and lyotropic mesomorphism.

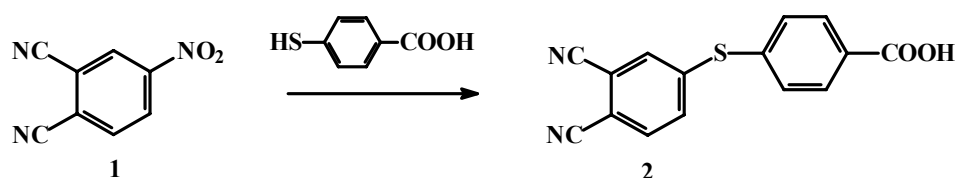
Синтез новых соединений с полезными прикладными свойствами является весьма важной задачей для современной органической химии. В решении этой проблемы пристальное внимание уделяется соединениям фталоцианинового ряда и другим тетрапиррольным макрогетероциклам, благодаря богатейшим возможностям химической модификации этих соединений и уникальности их физико-химических свойств [1– 33].

Одним из направлений химической модификации фталоцианинов (Pc) является функциональное замещение в бензольных кольцах [1 – 4]. К настоящему времени получено и охарактеризовано большое число замещенных фталоцианинов, отличающихся друг от друга количеством, местоположением и природой заместителей. Особое место среди них занимают карбоновые кислоты Pc, которые могут найти применение в различных областях науки и техники.

В научно-технической литературе имеются сведения о синтезе и свойствах самых разнообразных карбоксизамещенных фталоцианинов, а также их карбамоильных и сложноэфирных производных, отличающихся количеством и положением заместителей [3, 27, 34 – 44], в том числе тетра-4-карбоксо- и тетра-4-(4'-карбоксофениленокси)фталоцианинов.

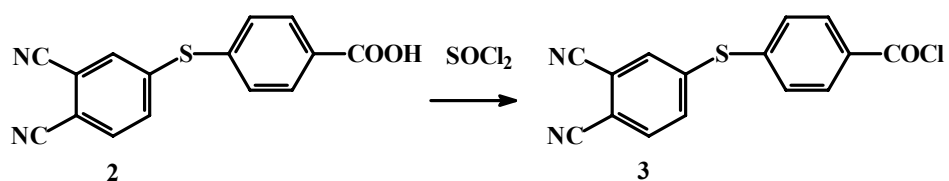
Целью данной работы являлись синтез и исследование физико-химических свойств новой карбоновой кислоты Pc, а именно, тетра-4-[(4'-сульфанилфенил)карбоксо]фталоцианина меди и его алкилкарбамоил- и алкилоксикарбонилпроизводных.

На первом этапе было необходимо синтезировать соответствующие фталонитрилы. Реакцией нуклеофильного замещения нитрогруппы в 4-нитрофталонитриле (**1**) на фенилсульфанильную группу получен 4-(4'-карбоксофенилсульфанил)фталонитрил (**2**).

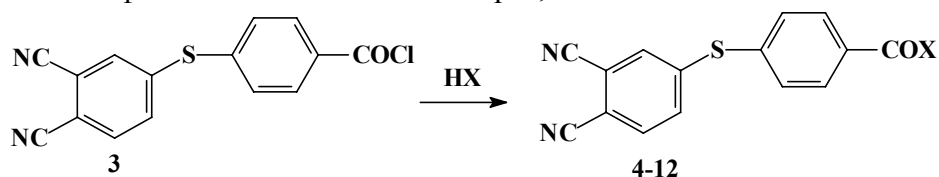


Реакцию проводили при взаимодействии с 4-меркаптобензойной кислотой в апротонном полярном растворителе (ДМФА) в присутствии прокаленного поташа, аналогично получению 4-(4'-карбоксофениленокси)фталонитрила [44].

Полученный динитрил **2** – порошок светло-желтого цвета, обладающий растворимостью в воде и различных органических растворителях (ацетон, этанол). На основе этого соединения реакцией с тионилхлоридом получен соответствующий хлорангидрид **3**, который в дальнейшем был использован для получения различных карбамоил – (**4 – 7**) и алкилкарбонилпроизводных (**8 – 12**) фталонитрилов.



Хлорангидрид **3** – порошок оранжевого цвета, обладающий растворимостью в ацетоне, хлороформе. Реакцию получения других целевых фталонитрилов (**4 – 12**) проводили в избытке алифатического амина или спирта, соответственно.



X = N(C₂H₅)₂ (**4**), NHC₄H₉ (**5**), N(C₄H₉)₂ (**6**), NHCH₂Ph (**7**), O-ⁱC₃H₇ (**8**), OC₄H₉ (**9**), OC₅H₁₁ (**10**), O-ⁱC₅H₁₁ (**11**), OC₈H₁₇ (**12**)

Избыток амина или спирта отгоняли под вакуумом, а в случае соединений **4** – **7** реакционную массу затем промывали теплой водой. Полученные замещенные фталонитрилы представляют собой порошки от светло-желтого до ярко-оранжевого цветов, обладающие растворимостью в различных органических растворителях (ацетон, этанол, хлороформ и другие).

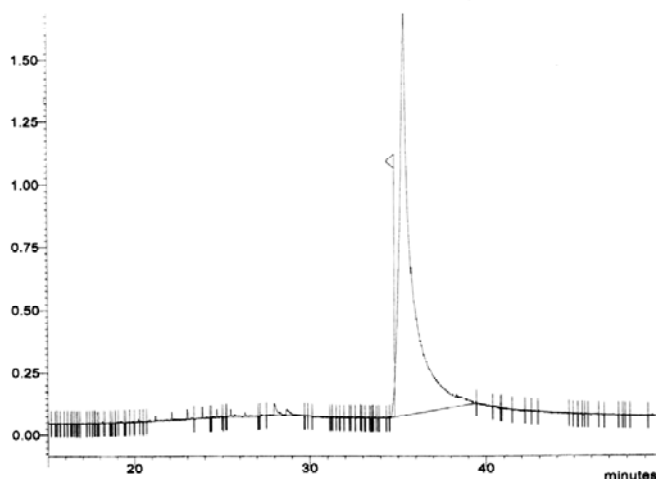


Рис. 1. Хроматограмма N,N-диэтил-4-(3, 4-дицианофенилсульфанил)бензамида (**4**)

Идентификацию синтезированных фталонитрилов проводили по данным элементного анализа, ^1H ЯМР, ИК спектроскопии, а также хромато-масс-спектрометрии.

Методом хромато-масс-спектрометрии установлено, что в ходе синтеза и очистки фталонитрилов были получены индивидуальные соединения. Так, например, на хроматограмме N,N-диэтил-4-(3,4-дицианофенилсульфанил)бензамида **4** обнаружен единичный пик, соответствующий целевому продукту (рис. 1).

При ионизации электронным ударом в масс-спектре вещества **4** отмечен сигнал молекулярного иона с m/z 335 (M^+ , 100 %), а также сигналы с m/z 263 ($\text{M}^+ - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$), 208 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_3(\text{CN})_2$) (рис. 2).

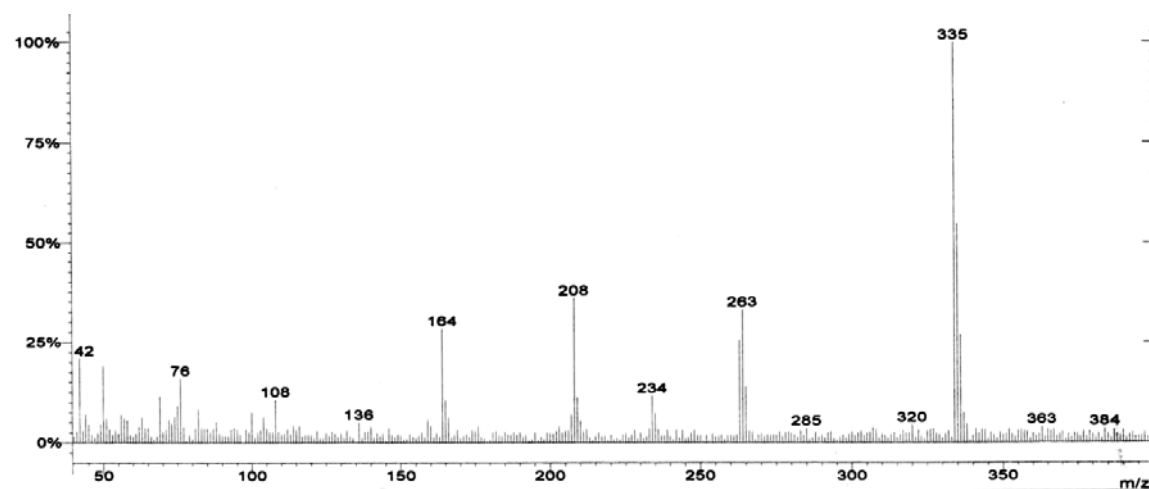


Рис. 2. Масс-спектр N,N-диэтил-4-(3, 4-дицианофенилсульфанил)бензамида (**4**)

В случае фталонитрила **2** в масс-спектре имеется сигнал молекулярного иона с m/z 280 (M^+ , 100 %), а также сигналы с m/z 263 ($M^+ - OH$), 235 ($M^+ - COOH$). В ИК-спектре отсутствуют полосы поглощения при 1541 и 1356 cm^{-1} , соответствующие деформационным колебаниям нитрогруппы, и появляются полосы при 1126 cm^{-1} (Ar-S-Ar) и 1697 cm^{-1} (-COOH) [45]. Кроме того, полоса поглощения при 2242 cm^{-1} , присутствующая в ИК-спектре 4-нитро-фталонитрила и соответствующая $C\equiv N$ -колебаниям нитрильных групп, незначительно смещена в низкочастотную область (2231 cm^{-1}). Все вышесказанное и данные элементного анализа подтверждают, что нуклеофильное замещение прошло полностью, и полученный нитрил **2** не содержит исходного 4-нитрофталонитрила.

В спектрах алкоксикарбонил- и алкилкарбамоилзамещенных фталонитрилов **4** – **12** также отмечены полосы, свидетельствующие о наличии нитрильной группы, проявляющиеся в области 2225 – 2232 cm^{-1} . Полоса, отвечающая за колебания связи Ar-S-Ar, по сравнению с нитрилом **2** (1126 cm^{-1}) смещена у амидов (**4** – **7**) к 1106 – 1108 cm^{-1} , у эфиров (**8** – **12**) к 1115 – 1116 cm^{-1} . Полоса при 1697 cm^{-1} (-COOH) исчезает, и появляются полосы поглощения в интервале 1633 – 1645 cm^{-1} (**4** – **7**), соответствующих колебаниям связи C=O-групп амидов и 1715 – 1719 cm^{-1} для C=O-групп сложных эфиров [45]. Это указывает на отсутствие в качестве примесей продуктов неполной амидизации и этерификации.

В 1H ЯМР-спектре фталонитрила **2** в дейтерированном пиридине проявляются резонансы протонов фенильного фрагмента (H^4-H^7) в области 7,53 – 7,81 м. д., а также сигналы протонов фталонитрильного фрагмента (H^1-H^3) в области 7,86 – 8,54 м. д.

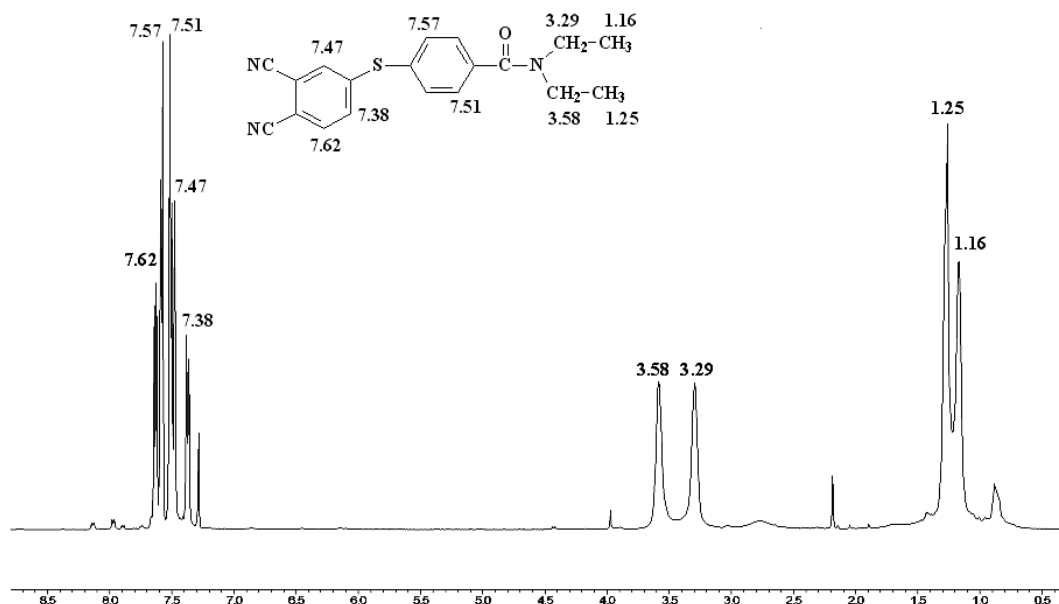
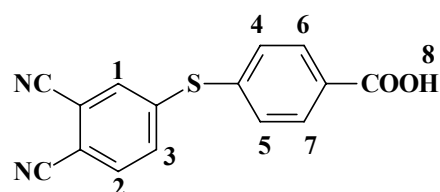
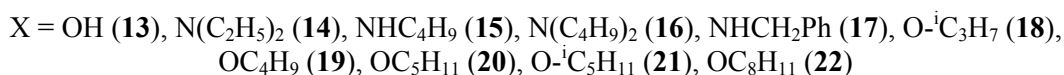
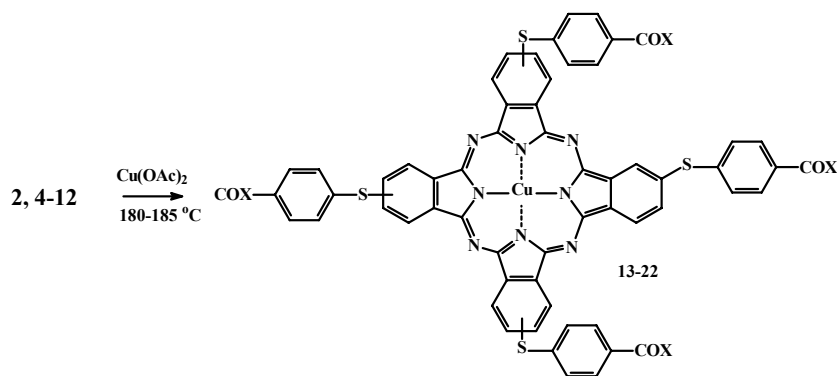


Рис. 3. ЯМР 1H спектр N,N-диэтил-4-(3,4-дицианофенилсульфанил)бензамида (**4**)

В спектре N,N-диэтил-4-(3,4-дицианофенилсульфанил)бензамида (**4**) в дейтерированном хлороформе сигналы протонов (H^1-H^7) смещены в сильное поле по сравнению с исходным нитрилом **2**. Сигналы протонов диэтиламинного фрагмента проявляются в области сильного поля (рис. 3).

Целевые фталоцианины меди получены темплатным синтезом из соответствующих замещенных фталонитрилов взаимодействием их с ацетатом меди в присутствии мочевины при 180 – 185 °С. Отмечено, что в отсутствие мочевины комплексы также получаются, но с небольшим выходом (менее 15 %). Очистку от примесей осуществляли их экстракцией ацетоном или этанолом. Окончательную очистку осуществляли пересаживанием из концентрированной серной кислоты (для комплекса **13**) и жидкостной хроматографией на Al_2O_3 (элюент – хлороформ) (для фталоцианинов **14 – 16**, **18 – 22**). Растворитель отгоняли под вакуумом, целевой продукт сушили при температуре 80 °С.

Физико-химические свойства полученных фталоцианинов в достаточно сильной степени зависят от природы функциональных заместителей.



Так, тетра-4-[(4'-карбоксы)фенилсульфанил]фталоцианин меди (**13**) обладает растворимостью в водно-щелочных растворах, ДМФА, а соответствующие алкоксикарбонил- и алкилкарбамоилзамещенные фталоцианины **14 – 22** теряют растворимость в водно-щелочных растворах и проявляют ее в органических растворителях (хлороформ, бензол, ДМФА). В работе [34] отмечено, что тетра-4-бензилкарбамоилфталоцианин меди обладает растворимостью в ДМФА и не растворяется в хлороформе. И в нашем случае амид, содержащий арильный остаток (**17**), характеризуется аналогичными свойствами.

Идентификацию комплексов проводили с привлечением данных элементного анализа, электронной и ИК-спектроскопии.

В ИК-спектрах синтезированных соединений обнаружены полосы поглощения в области 1715 – 1796, 1592 – 1628, 1505 – 1524, 1342 – 1360, 1246 – 1288, 1170 – 1188, 1140 – 1150, 1116 – 1130, 1080 – 1109, 1048 – 1060, 910 – 950, 850 – 880, 770 – 780, 734 – 736 cm^{-1} , характерные для фталоцианинов [46, 47]. В интервале 2848 – 2960 cm^{-1} наблюдаются полосы, соответствующие валентным, а в области 1460 – 1480 и 1384 – 1391 cm^{-1} – асимметричным деформационным и симметричным колебаниям связей C-N метильных и метиленовых групп [45]. Причем интенсивность этих полос, как и следовало, ожидать, возрастает с увеличением длины алкильной цепи заместителя. Кроме

того, в спектрах соединений сохраняются полосы поглощения, отмеченные в соответствующих фталонитрилах и отвечающие за колебания связей Ag-S-Ag и C=O.

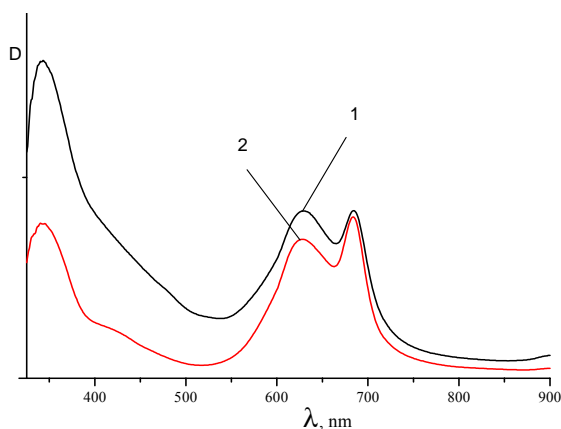


Рис. 4. ЭСП в КОН тетра-4-[(4'-фенилсульфанил)карбоксо] фталоцианина меди (**13**)
1 – 10^{-5} М, 2 – 10^{-6} М

Анализ электронного спектра поглощения (ЭСП) комплекса (**13**) выявил, что этот комплекс в водно-щелочных растворах находится в ассоциированной форме, как и другие карбоновые кислоты [37], что подтверждается и неподчинением закону Ламберта-Бугера-Бера. Длинноволновая часть спектра характеризуется наличием двух интенсивных полос поглощения в интервалах 605 – 618 (ассоциированная форма) и 681 – 687 нм (мономерная форма) (рис. 4). Как видно из рисунка, при разбавлении раствора соотношение интенсивностей полос поглощения в видимой области изменяется, и уже несколько превалирует длинноволновая компонента спектра.

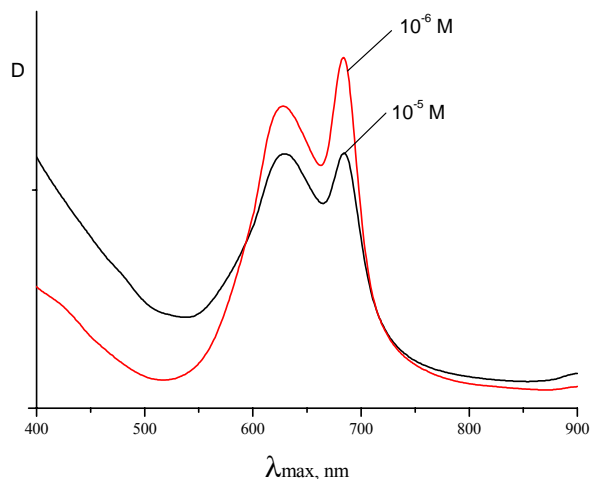


Рис. 5. ЭСП тетра-4-(сульфанил-4'-(N-бутилбензамид))фталоцианина меди (**15**) в ДМФА

Сравнивая влияние природы растворителя на характер электронного спектра поглощения, можно отметить, что в ДМФА все комплексы находятся в ассоциированном состоянии. В ЭСП наблюдаются полосы в интервалах 684 – 686; 619 – 635 нм, относительная интенсивность которых зависит от концентрации комплекса в растворе (рис. 5).

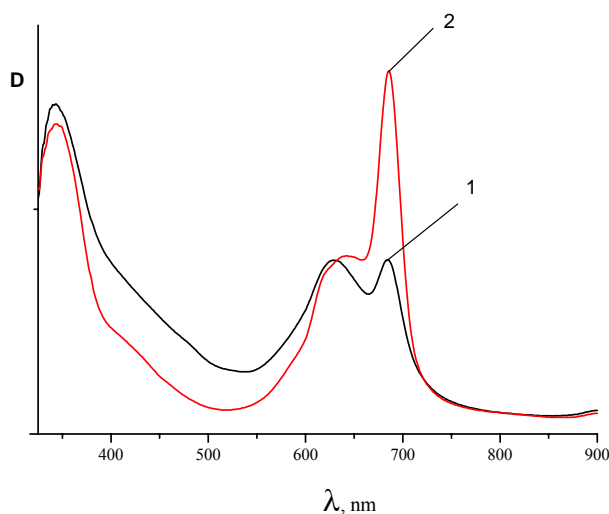


Рис. 6. ЭСП в ДМФА: 1 – тетра-4-(сульфанил-4'-[N-бутилбензамид])фталоцианина меди (**15**), 2 – тетра-4-(сульфанил-4'-[N,N-дибутилбензамид])фталоцианина меди (**16**)

Сравнивая ЭСП амидов с моноалкильной цепочкой и диалкильным остатком (рис. 6), следует отметить, что склонность к ассоциации во втором случае снижается. Ранее, при исследовании влияния природы амидных групп на спектральные и другие свойства соединений, было обнаружено, что переход от моноалкильных цепочек к диалкиламинным приводит к снижению степени ассоциации и преобладанию в растворе соединения преимущественно в мономерной форме. Это объяснялось отсутствием атома водорода и, вследствие этого, невозможностью образования межмолекулярных водородных связей [34].

В хлороформе все исследуемые комплексы находятся преимущественно в мономерной форме (табл.). В видимой области спектра наблюдаются интенсивная одиночная полоса поглощения в области 684 – 691 нм (Q-полоса), колебательный спутник при 622 – 626 нм и полоса Soret в области 342 – 350 нм. Соблюдение закона Ламберта-Бугера-Бера ($\lg \varepsilon = 4,88 - 4,95$) также свидетельствует об отсутствии ассоциативных процессов. Отмечено, что положение полосы Soret практически не зависит от природы растворителя (хлороформ, ДМФА).

При переходе от амидных производных к сложноэфирным наблюдается незначительный гипсохромный сдвиг полос поглощения – 2 – 5 нм (табл.).

Сравнивая ЭСП тетра-4-(алкилкарбонилфениленокси)фталоцианинов меди [44] и полученных комплексов со сложноэфирными группировками, установлено, что замена «мостикового» гетероатома кислорода на атом серы приводит к небольшому bathochromному сдвигу Q-полосы (~9 нм), что ранее отмечалось и для других замещенных металлофталоцианинов с фенокси- и сульфанилфенильными группами [26].

Методом оптической поляризационной микроскопии были проанализированы жидкокристаллические свойства синтезированных комплексов. Формирование лиотропных мезофаз изучалось в бинарных системах с органическими растворителями (хлороформ, ДМФА, толуол).

Положение длинноволновых полос поглощения в ЭСП CuPc (4-COX)₄

№	X	λ _{max} , нм (lgε)	
		Хлороформ (KOH*)	ДМФА
13	-H	628*	685, 635
14	-N(C ₂ H ₅) ₂	691(4,88)	686, 624
15	-NHC ₄ H ₉	690 (4,94)	685, 619
16	-N(C ₄ H ₉) ₂	691(4,95)	686, 643
17	-NHCH ₂ Ph	-	684, 630
18	-O- ⁱ C ₃ H ₇	688 (4,91)	682, 620
19	-OC ₄ H ₉	688 (4,91)	685, 632
20	-OC ₅ H ₁₁	688 (4,91)	684, 620
21	-O- ⁱ C ₅ H ₁₁	688 (4,92)	684, 622
22	-OC ₈ H ₁₇	688 (4,92)	684, 626

Проведенные исследования показали, что термотропный мезоморфизм проявляют только соединения **16** и **22** с интервалами существования мезофаз 75,0 °С – 261,5 °С и 170,3 °С – 280,0 °С соответственно. При этом в мезоморфном состоянии они формируют текстуры, характерные для колончатых фаз (рис. 7, 8).

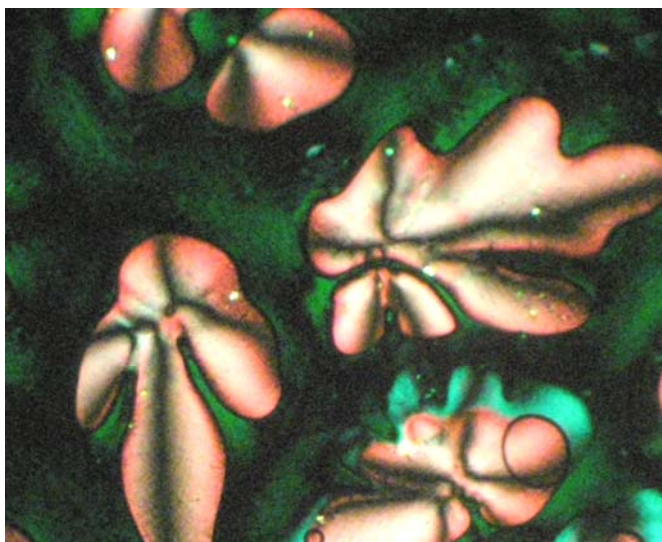


Рис. 7. Микрофотография текстуры термотропной мезофазы тетра-4-(сульфанил-4'-[N,N-дибутилбензамид])фталоцианина меди (**16**), процесс нагрева: T = 120,2 °С, поляризаторы скрещены, × 250

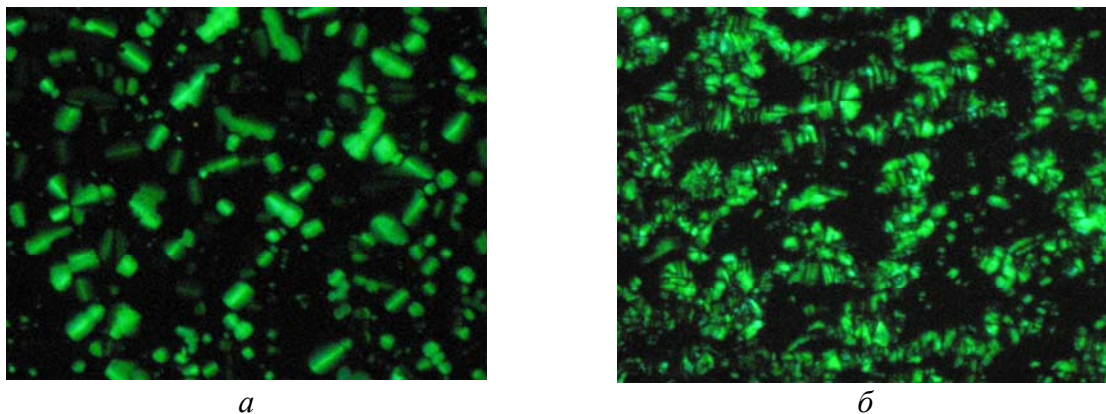


Рис. 8. Микрофотографии текстуры термотропной мезофазы тетра-4-(сульфанил-4'-[N,N-дибутилбензамид])фталоцианина меди (**16**), процесс охлаждения:
a – появление в Iso зародышей Mes, T = 151,4 °C,
б – застеклованная текстура Mes, T = 80,3 °C, поляризаторы скрещены, × 250

Из всех синтезированных фталоцианинов меди лиотропный мезоморфизм проявляют лишь тетра-4-(сульфанил-4'-[N,N-диэтилбензамид])фталоцианин меди (**14**) с ДМФА и тетра-4-(сульфанил-4'-[N,N-дибутилбензамид])фталоцианин меди (**16**) с хлороформом и толуолом (рис. 9, 10).

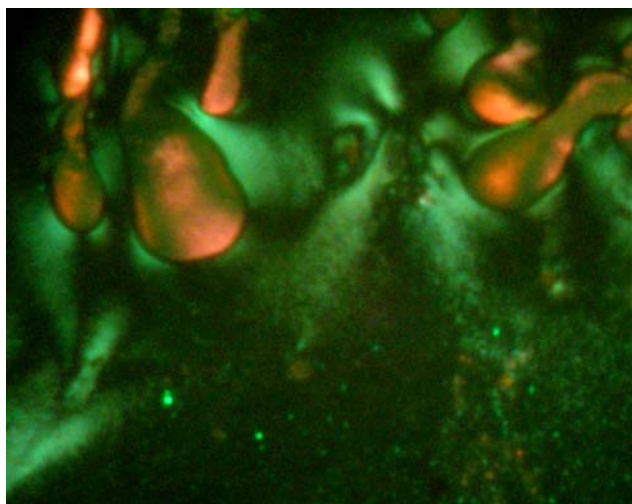


Рис. 9. Микрофотография текстуры лиотропной мезофазы тетра-4-(сульфанил-4'-[N,N-диэтилбензамид])фталоцианина меди (**14**) с ДМФА после набухания и нагрева до 85,0 °C, поляризаторы скрещены, × 250

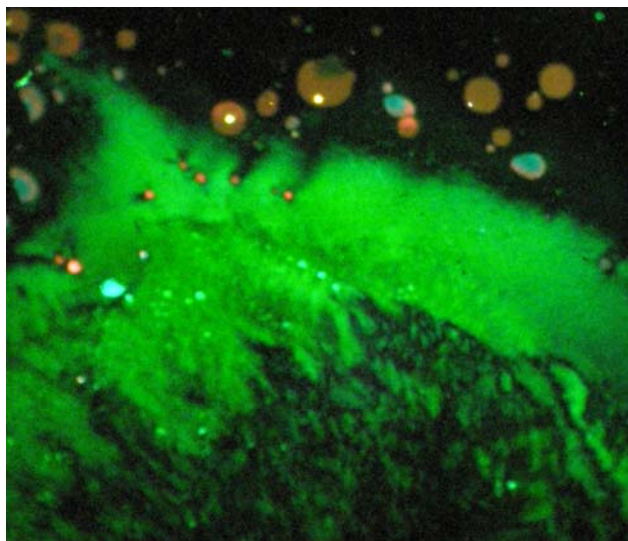


Рис. 10. Микрофотография текстуры лиотропной мезофазы тетра-4-(сульфанил-4'-[N,N-дибутилбензамид])фталоцианина меди (**16**) с толуолом, поляризаторы скрещены, $\times 250$

4-(4'-Карбоксифенилсульфанил)фталоцианин меди (**13**) не образует лиомезофазу, хотя тетра-4-карбоксифталоцианин меди [48], как и тетра-4-(4'-карбоксифениленокси)фталоцианин меди проявляют лиотропные мезоморфные свойства [44]. В отличие от сложных эфиров тетра-4-карбокси – [42] и тетра-4-(4'-карбоксифениленокси)фталоцианинов меди [44] комплексы (**18 – 22**) также не формируют лиомезофаз.

Так как полученные комплексы обладают растворимостью в органических растворителях, была предпринята попытка использовать их в качестве органорастворимых красителей для крашения полимерных материалов. Установлено, что тетра-4-(сульфанил-4'-[N,N-диэтилбензамид])- (**14**), тетра-4-(сульфанил-4'-[N,N-дибутилбензамид])- (**16**), тетра-4-(сульфанил-4'-пентилбензоат)- (**20**), тетра-4-(сульфанил-4'-изопентилбензоат)- (**21**) и тетра-4-(сульфанил-4'-октилбензоат)фталоцианины меди (**22**) способны окрашивать полистирол, причем комплексы, содержащие диалкильные цепочки, обладают наиболее яркими и чистыми цветами.

Экспериментальная часть

Синтез 4-[(4'-карбокси)фенилсульфанил]фталонитрила [(4-(3,4-дицианофенилсульфанил)бензойной кислоты) (2). В колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, вносили 3 г (0,0173 моль) 4-нитрофталонитрила, 2,7 г (0,0173 моль) 4-меркаптобензойной кислоты, 4,79 г (0,0347 моль) безводного K_2CO_3 и 52 мл ДМФА. Полученную смесь перемешивали при 90 – 95 °С в течение 6 ч. После охлаждения до комнатной температуры реакционную массу выливали в 100 мл дистиллированной воды, подкисляли соляной кислотой, отфильтровывали выпавший осадок, промывали водой до нейтральной среды и сушили в вакууме при 40 °С.

Выход: 7,51 г (80 %). Найдено, %: С 63,70; Н 3,11; N 9,85; S 11,05 $C_{15}H_8N_2O_2S$. Вычислено, %: С 64,28; Н 2,88; N 9,99; S 11,44. 1H ЯМР-спектр [$Py-d_6$], δ , м. д.: 8,54 д

(1H²); 8,41 д (1H¹); 7,86 с (1H³); 7,81 д (2H^{6,7}); 7,53 д (2H^{4,5}, Ar-H). ИК (KBr), см⁻¹: 2231 (C≡N), 1697 (COOH), 1582 (ArCOO), 1126 (Ar-S-Ar).

Синтез хлорангирида 4-[(4'-карбоксо)фенилсульфанил]фталонитрила [4-(3,4-дицианофенилсульфанил)бензоилхлорид] (3). В колбу, снабженную обратным холодильником и мешалкой, загружали 2,5 г (8,92 ммоль) 4-[(4'-карбоксо)фенилсульфанил]фталонитрила (2) и 30 мл (413 ммоль) тионилхлорида. Смесь кипятили на воздушной бане в течение 6 часов. Избыток тионилхлорида отгоняли под вакуумом, полученный продукт сушили при температуре 80 °С. Выход: 2,53 г (95 %)

Синтез карбамоилпроизводных 4-[(4'-карбоксо)фенилсульфанил]фталонитрилов [N-Алкил-4-(3,4-дицианофенилсульфанил)бензамидов] (4 – 7). Общая методика. Навеску 100 мг (0,335 ммоль) хлорангирида 4-[(4'-карбоксо)фенилсульфанил] фталонитрила загружали в колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой, и добавляли 2,5 мл (15 – 25 ммоль) амина. Смесь кипятили на воздушной бане в течение 6 часов.

Избыток амина отгоняли под вакуумом, затем реакционную массу промывали теплой водой и сушили. Целевой продукт экстрагировали хлороформом. Растворитель отгоняли и сушили продукт под вакуумом при температуре 80 °С.

N, N-Диэтил-4-(3, 4-дицианофенилсульфанил)бензамид (4). Получали по общей методике. Выход: 70,8 мг (63 %). Найдено, %: С 67,52; Н 5,61; N 11,97; S 10,27 C₁₉H₁₇N₃OS. Вычислено, %: С 68,04; Н 5,11; N 12,53; S 10,43. ¹H ЯМР-спектр [DCCl₃], δ, м.д.: 7,62 д (1H²), 7,57 д (2H, H-Ar), 7,51 д (2H, Ar-H), 7,47 д (1H¹), 7,37 м (1H³), 3,58 с (2H, Alk-H), 3,29 с (2H, Alk-H), 1,26 с (3H, Alk-H), 1,17 с (3H, Alk-H).

N-Бутил-4-(3, 4-дицианофенилсульфанил)бензамид (5). Получали по общей методике. Выход: 50,6 мг (45 %). Найдено, %: С 67,82; Н 5,58; N 12,37; S 10,67 C₁₉H₁₇N₃OS. Вычислено, %: С 68,04; Н 5,11; N 12,53; S 10,43.

N, N-Дибутил-4-(3, 4-дицианофенилсульфанил)бензамид (6). Получали по общей методике. Выход: 89,2 мг (68 %). Найдено, %: С 70,10; Н 6,67; N 10,25; S 7,85 C₂₃H₂₅N₃OS. Вычислено, %: С 70,56; Н 6,44; N 10,73; S 8,19.

N-Бензил-4-(3, 4-дицианофенилсульфанил)бензамид (7). Получали по общей методике. Выход: 52 мг (42 %). Найдено, %: С 71,38; Н 4,50; N 10,78; S 8,78 C₂₂H₁₅N₃OS. Вычислено, %: С 71,52; Н 4,09; N 11,37; S 8,68.

Синтез алкилкарбонилпроизводных 4-[(4'-карбоксо)фенилсульфанил]фталонитрилов [Алкил 4-(3,4-дицианофенилсульфанил)бензоатов] (8 – 12). Общая методика. Навеску 100 мг (0,335 ммоль) хлорангирида 4-[(4'-карбоксо)фенилсульфанил] фталонитрила загружали в колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой, и добавляли 2,5 мл (16 – 33 ммоль) спирта. Смесь кипятили на воздушной бане в течение 6 часов. Затем спирт отгоняли под вакуумом, и сушили продукт под вакуумом при температуре 80 °С. Целевой продукт экстрагировали хлороформом, растворитель отгоняли под вакуумом, и полученный замещенный фталонитрил сушили при 80 °С.

изо-Пропил 4-(3, 4-дицианофенилсульфанил)бензоат (8). Получали по общей методике. Выход: 59,77 мг (52 %). Найдено, %: С 66,52; Н 4,71; N 8,14; S 9,36 C₂₀H₁₈N₂O₂S. Вычислено, %: С 67,06; Н 4,38; N 8,69; S 9,94.

Бутил 4-(3, 4-дицианофенилсульфанил)бензоат (9). Получали по общей методике. Выход: 76,8 мг (64 %). Найдено, %: С 67,38; Н 5,33; N 8,12; S 8,92 C₂₀H₁₈N₂O₂S. Вычислено, %: С 67,84; Н 4,79; N 8,33; S 9,53.

Пентил 4-(3, 4-дицианофенилсульфанил)бензоат (10). Получали по общей методике. Выход: 68,1 мг (58 %). Найдено, %: С 68,42; Н 5,61; N 8,17; S 8,96 C₂₀H₁₈N₂O₂S. Вычислено, %: С 68,55; Н 5,18; N 7,99; S 9,15.

изо-Пентил 4-(3,4-дицианофенилсульфанил)бензоат (11). Получали по общей методике. Выход: 58,7 мг (50 %). Найдено, %: С 68,30; Н 5,54; N 7,67; S 8,87 C₂₀H₁₈N₂O₂S. Вычислено, %: С 68,55; Н 5,18; N 7,99; S 9,15.

Октил 4-(3, 4-дицианофенилсульфанил)бензоат (12). Получали по общей методике. Выход: 80,2 мг (61 %). Найдено, %: С 70,01; Н 6,87; N 7,01; S 7,84. C₂₃H₂₄N₂O₂S. Вычислено, %: С 70,38; Н 6,16; N 7,14; S 8,17.

Синтез тетра-4-[(4'-карбоксо)фенилсульфанил]фталоцианина меди и его производных (13 – 22). Общая методика. Тщательно растертую смесь (0,25 ммоль) замещенного фталонитрила, 0,014 г (0,07 ммоль) моногидрата ацетата меди и (1 ммоль) мочевины помещали в кварцевую пробирку, нагревали до температуры 180 – 190 °С и выдерживали при этой температуре в течение полутора часов. Плав тщательно растирали, промывали 10 % раствором соляной кислоты, водой до нейтральной среды и сушили. Очистку фталоцианина **13** осуществляли промывкой ледяной уксусной кислотой, водой до нейтральной среды и ацетоном, а также переосаждением концентрированной серной кислоты. В случае комплексов **14 – 22** целевые фталоцианины меди экстрагировали хлороформом (за исключением **17**) и очистку продуктов осуществляли жидкостной хроматографией на Al₂O₃ (элюент – хлороформ). Растворитель отгоняли под вакуумом, полученные соединения сушили при температуре 80 °С.

Тетра-4-[(4'-фенилсульфанил)карбоксо]фталоцианин меди (13). Получали по общей методике из 70 мг фталонитрила **2**. Выход: 63 мг (85 %). Найдено, %: С 60,20; Н 2,98; N 9,05; S 10,25 C₆₀H₃₂CuN₈O₈S₄. Вычислено, %: С 60,83; Н 2,72; N 9,46; S 10,82.

Тетра-4-(сульфанил-4'-[N,N-диэтилбензамид])фталоцианин меди (14). Получали по общей методике из 84 мг соединения **4**. Выход: 57 мг (65 %). Найдено, %: С 64,52; Н 5,01; N 11,67; S 9,00 C₇₆H₆₈CuN₁₂O₄S₄. Вычислено, %: С 64,96; Н 4,88; N 11,96; S 9,13.

Тетра-4-(сульфанил-4'-[N-бутилбензамид])фталоцианин меди (15). Получали по общей методике из 84 мг соединения **5**. Выход: 29 мг (33 %). Найдено, %: С 64,83; Н 4,97; N 11,75; S 9,07 C₇₆H₆₈CuN₁₂O₄S₄. Вычислено, %: С 64,96; Н 4,88; N 11,96; S 9,13.

Тетра-4-(сульфанил-4'-[N,N-дибутилбензамид])фталоцианин меди (16). Получали по общей методике из 98 мг соединения **6**. Выход: 72 мг (71 %). Найдено, %: С 67,74; Н 6,20; N 10,07; S 7,67 C₉₂H₁₀₀CuN₁₂O₄S₄. Вычислено, %: С 67,81; Н 6,18; N 10,31; S 7,87.

Тетра-4-(сульфанил-4'-[N-бензилбензамид])фталоцианин меди (17). Получали по общей методике из 92 мг соединения **7**. Выход: 37 мг (38 %). Найдено, %: С 68,08; Н 4,17; N 10,21; S 8,06 C₈₈H₆₀CuN₁₂O₄S₄. Вычислено, %: С 68,58; Н 3,92; N 10,91; S 8,31.

Тетра-4-(сульфанил-4'-изо-пропилбензоат)фталоцианин меди (18). Получали по общей методике из 50 мг соединения **8** и 15 мг моногидрата ацетата меди. Выход: 26 мг (25 %). Найдено, %: С 63,23; Н 4,86; N 7,41; S 8,76 C₈₀H₇₂CuN₈O₈S₄. Вычислено, %: С 63,91; Н 4,17; N 8,28; S 9,48.

Тетра-4-(сульфанил-4'-бутилбензоат)фталоцианин меди (19). Получали по общей методике из 70 мг соединения **9**. Выход: 41 мг (56 %). Найдено, %: С 64,09; Н 5,11; N 7,41; S 8,48 C₈₀H₇₂CuN₈O₈S₄. Вычислено, %: С 64,78; Н 4,58; N 7,95; S 9,08.

Тетра-4-(сульфанил-4'-пентилбензоат)фталоцианин меди (20). Получали по общей методике из 88 мг соединения **10**. Выход: 53 мг (58 %). Найдено, %: С 65,29; Н 5,21; N 7,31; S 8,66 C₈₀H₇₂CuN₈O₈S₄. Вычислено, %: С 65,85; Н 4,95; N 7,65; S 8,75.

Тетра-4-(сульфанил-4'-изо-пентилбензоат)фталоцианин меди (21). Получали по общей методике из 88 мг соединения **11**. Выход: 56 мг (61 %). Найдено, %: С 65,33; Н 5,09; N 7,35; S 8,44 C₈₀H₇₂CuN₈O₈S₄. Вычислено, %: С 65,85; Н 4,95; N 7,65; S 8,75.

Тетра-4-(сульфанил-4'-октилбензоат)фталоцианин меди (24). Получали по общей методике из 98 мг соединения **12**. Выход: 65 мг (64 %). Найдено, %: С 67,28; Н 6,27; N 6,27; S 7,40 C₉₂H₉₆CuN₈O₈S₄. Вычислено, %: С 67,64; Н 5,92; N 6,86; S 7,85.

Элементный анализ синтезированных соединений осуществлялся на элементном анализаторе CHNS-O FlashEA, 1112 series.

Электронные спектры поглощения снимали на спектрофотометре HITACHI U-2001 в органических растворителях при комнатной температуре в диапазоне длин волн 325 – 900 нм.

ИК-спектры регистрировали на приборе «Avatar 360 FT – IR ESP» в области 400 – 4000 см⁻¹ в тонких пленках (хлороформ) или в таблетках с бромидом калия.

¹H ЯМР-спектры фталонитрила **2** регистрировали на приборе Bruker AMD-200 в Py-d₆, фталонитрила **4** – в DCCl₃. Химические сдвиги приведены в шкале δ относительно ТМС.

Масс-спектры регистрировали на хромато-масс-спектрометре Saturn 2000К.

Исследование жидкокристаллических свойств проведено в лаборатории ЖК НИИН ИвГУ. Фазовое состояние образцов исследовали при помощи поляризационного микроскопа «Leitz Laborlux 12 Pol», оснащенного нагревательным столиком «Mettler FP 82» и микрофотонасадкой «Wild MPS 51» 24x36 мм². Лиотропный мезоморфизм изучали методом контактных препаратов.

Крашение полистирола. 0,1 г полистирола растворяли при нагревании в 1 мл хлороформа и добавляли раствор 0,02 г фталоцианина в 1 мл хлороформа, полученную смесь кипятили в течение 3 минут и выливали в форму.

Список использованной литературы

1. Phthalocyanines: Properties and Applications / ed. C. C. Leznoff, A. B. P. Lever. New York : YCU Publishers, 1989. Vol. 1. 436 p.; 1993. Vol. 2. 436 p.; 1993. Vol. 3. 303 p.; 1996. Vol. 4. 524 p.
2. Polley R., Hecktmann H., Hannack M. Phthalocyanines and related compounds. Stuttgart : Georg Thieme Verlag, 1997. 717 p.
3. Шапошников Г. П., Кулинич В. П., Майзлиш В. Е. // Успехи химии порфиринов / под ред. О. А. Голубчикова. СПб. : Изд-во НИИ Химия СПбГУ, 1999. Т. 2. С. 190 – 222.
4. The Porphyrin Handbook / K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard. Eds. Academic Press : Elsevier Science (USA), 2003. Vol. 15. 3925 p.
5. Bottari G., Torres T. // Macroheterocycles. 2010. Vol. 3. № 1. P. 16 – 18.
6. Усольцева Н. В. // Успехи химии порфиринов / под ред. О. А. Голубчикова. СПб. : Изд-во НИИ химии СПбГУ, 1999. Т. 2. Гл. 7. С. 142 – 166.
7. Миронов А. Ф. // Успехи химии порфиринов / под ред. О. А. Голубчикова. СПб. : Изд-во НИИ Химии СПбГУ, 1997. Т. 1. С. 357 – 374.
8. Kudrik E. V., Sorokin A. B. // Macroheterocycles. 2011. Vol. 4. № 3. P. 154 – 160.
9. Семейкин А. С., Кузьмин Н. Г., Койфман О. И. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 1988. Т. 31. Вып. 6. С. 39 – 44.
10. Семейкин А. С., Койфман О. И., Березин Б. Д. // ХГС. 1982. Вып. 10. С. 1354 – 1355.

11. Семейкин А. С., Койфман О. И., Березин Б. Д. // ХГС. 1986. Вып. 4. С. 486 – 490.
12. Галанин Н. Е., Кудрик Е. В., Шапошников Г. П. // ЖОХ. 1997. Т. 67. Вып. 8. С. 1393 – 1397.
13. Галанин Н. Е., Кудрик Е. В., Шапошников Г. П. // ЖОХ. 1999. Т. 69. Вып. 9. С. 1542 – 1543.
14. Галанин Н. Е., Кудрик Е. В., Шапошников Г. П. // ЖОХ. 2005. Т. 75. Вып. 4. С. 689 – 693.
15. Данилова Е. А., Исляйкин М. К., Смирнов Р. П. // ЖОХ. 1995. Т. 65. Вып. 11. С. 1882 – 1884.
16. Исляйкин М. К., Данилова Е. А. // Изв. АН. Сер. хим. 2007. № 4. С. 663 – 679.
17. Zakharov A. V., Shlykov S. A., Vimbina N. V. et al. // Chem. Comm. 2008. P. 3573 – 3575.
18. Шапошников Г. П., Майзлиш В. Е., Кулинич В. П. и др. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2005. Т. 48. № 7. С. 22 – 31.
19. Майзлиш В. Е., Мочалова Н. Л., Снегирева Ф. П., Бородкин В. Ф. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 1986. Т. 29. Вып. 1. С. 3 – 20.
20. Майзлиш В. Е., Шапошников Г. П., Снегирева Ф. П. и др. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 1988. Т. 31. Вып. 5. С. 42 – 45.
21. Майзлиш В. Е., Корженевский А. Б., Клюев В. Н. // ХГС. 1984. № 9. С. 1257 – 1259.
22. Быкова В. В., Усольцева Н. В., Ананьева Г. А. и др. // Изв. АН. Сер. физич. 1998. Т. 62. № 8. С. 1647 – 1651.
23. Жарникова М. А., Балакирев А. Е., Майзлиш В. Е. и др. // ЖОХ. 1999. Т. 69. Вып. 11. С. 1870 – 1871.
24. Lebedeva N. Sh., Pavlycheva N. A., Petrova O. V. et al. // Mendeleev Com. 2003. Vol. 13. № 5. P. 237 – 238.
25. Pashkovskaya A. A., Maizlish V. E., Kotova E. A. et al. // Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Biomembranes. 2008. Т. 1778. № 2. С. 541 – 548.
26. Шишкина О. В., Майзлиш В. Е., Шапошников Г. П. // ЖОХ. 2001. Т. 71. Вып. 2. С. 271 – 273.
27. Майзлиш В. Е., Шапошников Г. П., Жукова З. Н. // ЖПХ. 2002. Т. 75. № 12. С. 2042 – 2045.
28. Шапошников Г. П., Кулинич В. П., Майзлиш В. Е. // Панорама современной химии России. Успехи в нефтехимическом синтезе полифункциональных ароматических соединений. М. : Химия, 2005. С. 109 – 130.
29. Паиковская А. А., Перевоицкова И. В., Майзлиш В. Е. и др. // Биохимия. 2009. Т. 74. № 9. С. 1252 – 1259.
30. Майзлиш В. Е., Кулинич В. П., Шапошников Г. П. // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 11. С. 1912 – 1928.
31. Шапошников Г. П., Майзлиш В. Е., Кулинич В. П. // ЖОХ. 2005. Т. 75. Вып. 11. С. 1916 – 1924.
32. Тарарыкина Т. В., Майзлиш В. Е., Шапошников Г. П. и др. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2005. Вып. 3/4 (13/14). С. 21 – 27.
33. Шапошников Г. П., Майзлиш В. Е., Кулинич В. П. // ЖОХ. 2007. Т. 77. Вып. 1. С. 148 – 156.
34. Соловьева Л. И., Лукьянец Е. А. // ЖОХ. 1979. Т. 50. Вып. 5. С. 1122 – 1131.
35. Будина Н. И., Гальперн М. Г., Деркачева В. М. и др. Электронные спектры поглощения фталоцианинов и родственных соединений : каталог / под ред. Е. А. Лукьянца. НИИ техн.-эконом. исследований, 1986. 96 с.
36. Майзлиш В. Е., Снегирева Ф. П., Шапошников Г. П. и др. // Изв. вузов. Хим. и хим. технол. 1990. Т. 33. Вып. 1. С. 70 – 74.
37. Шапошников Г. П., Майзлиш В. Е., Кулинич В. П. // ЖОХ. 2005. Т. 75. Вып. 9. С. 1553 – 1562.
38. Луценко О. Г., Кулинич В. П., Шапошников Г. П., Любимцев А. В. // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 2. С. 319 – 325.
39. Фаддеенкова Г. А., Другова Н. Я., Майзлиш В. Е. и др. // ЖПХ. 2000. Т. 73. № 5. С. 774 – 777.
40. Петрова О. В., Лебедева Н. Ш., Вьюгин А. И. и др. // ЖФХ. 2003. Т. 77. № 9. С. 1594 – 1598.
41. Майзлиш В. Е., Шапошников Г. П. // Успехи химии порфиринов / под ред. О. А. Голубчикова. СПб. : Изд-во НИИ Химии СПбГУ, 2004. Т. 4. С. 327 – 355.
42. Смирнова А. И., Майзлиш В. Е., Усольцева Н. В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 1. С. 129 – 136.
43. Майзлиш В. Е., Широков А. В., Кудрик Е. В., Шапошников Г. П. // ЖОХ. 2002. Т. 72. Вып. 10. С. 1740 – 1744.
44. Кудрик Е. В., Смирнова А. И., Майзлиш В. Е. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2006. № 6. С. 991 – 1000.

- ~~~~~
45. Дайер Д. Р. Приложения абсорбционной спектроскопии органических соединений. М. : Химия, 1970. 163 с.
 46. Сидоров А. Н., Котляр И. П. // Оптика и спектр. 1961. Т. 11. Вып. 2. С. 175 – 184.
 47. Wöhrle D., Meyer G., Wahl B. // J. Macromol. Chem. 1980. Vol. 181. P. 2127 – 2135.
 48. Usoltseva N. V., Vykova V. V., Kormilitsyn N. M., Ananieva G. A., Maizlish V. E. // IL Nuovo Cimento C. 1990. Vol. 12D. № 9. P. 1237 – 1242.

Поступила в редакцию 28.02.2012 г.