

УДК 532.783

С. А. Знойко<sup>1</sup>, О. Б. Аكوпова<sup>2</sup>, Н. В. Бумбина<sup>2</sup>, А. И. Смирнова<sup>2</sup>, М. А. Серова<sup>1</sup>, А. И. Савинова<sup>1</sup>,  
Н. В. Усольцева<sup>2</sup>, В. Е. Майзлиш<sup>1</sup>, Г. П. Шапошников<sup>1</sup>

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ И МЕТАЛЛА-КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ  
НА МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА ОКТАЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ  
С 4-(1-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛЭТИЛ)ФЕНОКСИГРУППАМИ**

<sup>1</sup> НИИ макрогетероциклических соединений,  
Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Шереметевский пр-т, 7, 153000 Иваново, Россия. E-mail: znoykosa@yandex.ru  
<sup>2</sup> НИИ Наноматериалов, Ивановский государственный университет,  
ул. Ермака, 39, 153025 Иваново, Россия. E-mail: n\_bumbina@mail.ru

*Изучено влияние химического строения октазамещенных фталоцианинов на их мезоморфизм путем варьирования природы заместителя, введенного в орто-положение к 4-(1-метил-1-фенилэтил)феноксигруппе. С этой целью исследованы высоко симметричные фталоцианины с восьмью фрагментами 4-(1-метил-1-фенилэтил)фенола, а также соединения, содержащие в орто-положении к указанному заместителю нитрогруппу или фрагменты 1-бензотриазола вместо четырех 4-(1-метил-1-фенилэтил)фенольных групп. Наряду с вариацией заместителя исследовалось влияние на мезоморфизм металла-комплексобразователя. К данным объектам применялся метод прогноза колончатого мезоморфизма с помощью расчета и анализа молекулярных параметров. Проведены предварительное построение и оптимизация 14 производных фталоцианина в пакете программ HyperChem с применением метода ММ<sup>+</sup>. С использованием этих моделей и программы SMP ChemCard выполнен прогноз мезоморфизма, характерного для дискотических мезогенов. Установлено, что из 14 сконструированных соединений – 7 по прогнозу способны к формированию колончатого мезоморфизма, у 3 соединений возможно проявление латентного мезоморфизма, остальные не способны проявлять колончатый мезоморфизм. Методом оптической поляризационной микроскопии впервые изучены мезоморфные свойства металлокомплексов с медью и никелем тетра-4-[4-(1-метил-1-фенилэтил)фенокси]тетра-5-нитро-фталоцианина и окта-4,5-[4-(1-метил-1-фенилэтил)фенокси]фталоцианина. Экспериментальные данные соотнесены с результатами прогноза. Достоверность прогноза составила 75 %. Установлено, что замена атома меди в качестве металла-комплексобразователя на атом никеля приводит к исчезновению мезоморфных свойств. Такая же закономерность отмечается при введении нитрогрупп.*

**Ключевые слова:** фталоцианин, жидкие кристаллы, прогноз, термополяризационная микроскопия, дискотические мезогены.

DOI: 10.18083/LCAppl.2016.4.59

S. A. Znoyko<sup>1</sup>, O. B. Akopova<sup>2</sup>, N. V. Bumbina<sup>2</sup>, A. I. Smirnova<sup>2</sup>, M. A. Serova<sup>1</sup>, A. I. Savinova<sup>1</sup>,  
N. V. Usol'tseva<sup>2</sup>, V. E. Maizlish<sup>1</sup>, G. P. Shaposhnikov<sup>1</sup>

**EFFECT OF THE NATURE OF SUBSTITUENTS AND METAL ATOM  
ON MESOMORPHIC PROPERTIES OF OCTASUBSTITUTED PHTHALOCYANINES  
WITH 4-(1-METHYL-1-PHENYL-ETHYL)PHENOXY GROUPS**

<sup>1</sup>Research Institute of Macrocyclic Compounds, Ivanovo State University  
of Chemistry and Technology,

7 Sheremetievsky Ave, Ivanovo, 153000, Russia. E-mail: znoykosa@yandex.ru

<sup>2</sup>Nanomaterials Research Institute, Ivanovo State University,

39 Ermak St., Ivanovo, 153025, Russia. E-mail: n\_bumbina@mail.ru

*Influence of chemical structure of octasubstituted phthalocyanines modified by the introduction of different nature substituents, attached in ortho-position to 4-(1-methyl-1-phenylethyl)phenoxy group, on their mesomorphism was studied. To fulfill this task the symmetrical phthalocyanines substituted by eight 4-(1-methyl-1-phenylethyl)phenol fragments as well as the phthalocyanines having nitrogroup or 1-benzotriazole fragment in ortho-position to the above mentioned substituents instead of four 4-(1-methyl-1-phenylethyl)phenol groups were investigated. Along with the substituent variation the influence of metal complexation agent on mesomorphism was also studied. The method of columnar mesomorphism prognosis based on calculation and analysis of molecular parameters to all tested compounds was applied. The preliminary modeling and optimisation of 14 constructed compounds was performed by HyperChem program using MM+ method. On the base of the obtained models the prognosis of mesomorphism inherent of discotic mesogens was performed. The prognosis established that among the studied 14 compounds, 7 can show columnar mesomorphism, 3 compounds potentially can be mesogenic displaying latent mesomorphism, while the others are not able to show columnar mesomorphism. Mesomorphic properties of copper and nickel complexes of tetra-4-[4-(1-methyl-1-phenylethyl)phenoxy]-tetra-5-nitro-phthalocyanine and octa-4,5-[4-(1-methyl-1-phenylethyl)phenoxy]phthalocyanine was investigated by polarizing optical microscopy. The experimental data were compared with the prognosis results. The reliability of the forecast was found to be 75 %. It has been discovered that the replacement of copper by nickel atom is unfavorable for liquid crystalline properties. The same pattern was observed at the introduction of nitrogroups.*

**Key words:** phthalocyanine, liquid crystals, prognosis, polarizing microscopy, discotic mesogens.

## Введение

Создание новых функциональных наноматериалов является одним из перспективных направлений в современной органической химии [1, 2]. В связи с этим актуальным является исследование арилоксизамещенных фталоцианинов (*Pc*) и их комплексов с различными металлами в координационном узле [3]. Особый интерес вызывает изучение их мезогенных представителей [4–8]. По-прежнему актуальным остается поиск связи химического строения различных производных *Pc* с проявлением мезоморфизма.

Важно отметить, что синтез жидкокристаллических (ЖК) соединений и изучение их свойств, в частности мезоморфных, требует определенных материальных и временных затрат. В этой связи очень важно предварительно оценить перспективность соединений с точки зрения проявления ими ЖК-свойств. Для этого существуют различные методы прогнозирования мезоморфизма [9–12]. В настоящей работе применялся метод прогнозирования мезоморфизма с помощью расчета и анализа молекулярных параметров (*MP*), извлекаемых из строения единичных молекул [5].

В настоящее время интерес ученых вызывают мезогенные соединения с заместителями типа «*flying-seeds-like*» (семян-«крылаток»), особенностью которых является отсутствие протяженных алкильных заместителей [13, 14] и чрезвычайно широкий интервал существования мезофазы. Среди таких соединений – тетразамещенные фталоцианины с фрагментами 4-кумилфенола (4-(1-метил-1-фенилэтил)фенола). Сведения об октазамещенных производных фталоцианина с кумилфеноксигруппами ограничиваются информацией о тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-[4-(1-метил-1-фенилэтил)фенокси] фталоцианине, его металлокомплексах и их сульфо- и сульфонамидных производных [15–17].

С целью изучения влияния химического строения октазамещенных *Pc* (рис. 1) на их ЖК-свойства и выявления способности производных фталоцианина 1–7 формировать термотропную мезофазу было проведено варьирование природы заместителя, введенного в *орто*-положение к 4-(1-метил-1-фенилэтил)феноксигруппе путем синтеза высоко симметричных производных фталоцианина с фрагментами 4-(1-метил-1-фенилэтил)фенола 1 [18], а также соединений 2–4, содержащих нитрогруппы в качестве электроноакцепторного заместителя, и соединений 5–7 с 1-бензотриазольными фрагментами.

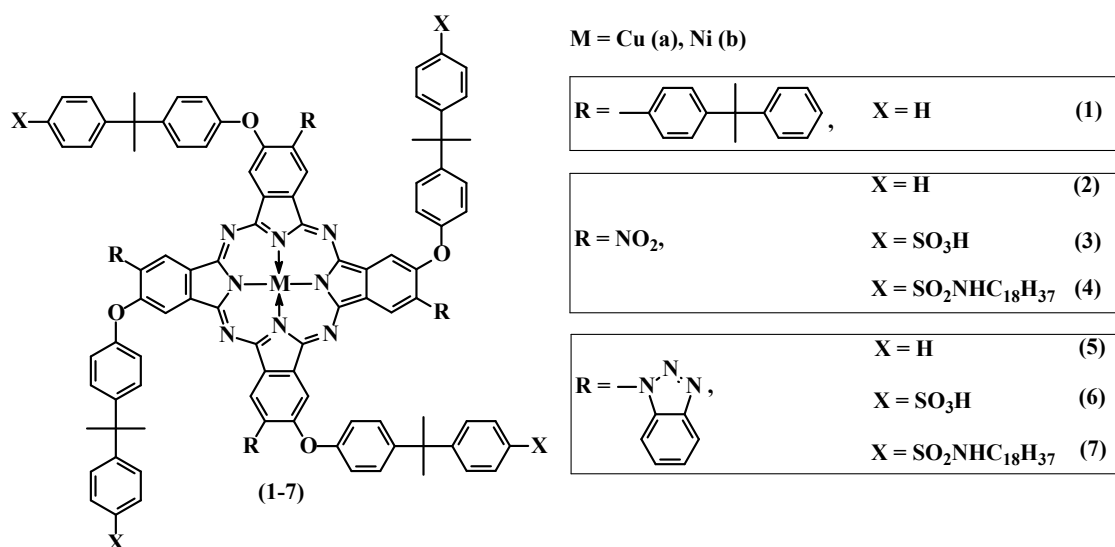


Рис. 1. Структурная формула металлокомплексов фталоцианина с 4-(1-метил-1-фенилэтил)феноксигруппами

Была поставлена также задача по выявлению способности указанных производных фталоцианина формировать термотропную мезофазу, характерную для дискотических мезогенов (ДМ), путем расчета и анализа  $MP$  с помощью оригинальной компьютерной программы *СМР ChemCard* [19].

### Материалы и методы исследования

Для исследований были использованы образцы синтезированных ранее [15–18] высоко симметричных производных фталоцианина с фрагментами 4-(1-метил-1-фенилэтил)фенола **1**, а также соединений, содержащих электроноакцепторные нитрогруппы **2–4** или фрагменты 1-бензотриазола **5–7**.

Для изучения жидкокристаллических свойств применялся метод оптической поляризационной микроскопии. Температуры фазовых переходов и исследование текстур образцов проводили на поляризационном микроскопе типа «*Leiz Laborlux 12 Pol*», снабженном термостолком «*Mettler FP 82*» и цифровой камерой-окуляром DCM800. Для термомикроскопических исследований использовались образцы соединений **1, 2, 5–7**.

Для прогноза мезоморфизма, характерного для ДМ, применялся метод прогнозирования мезоморфизма с помощью расчета и анализа  $MP$  единичных молекул при помощи оригинальной программы *СМР ChemCard* [19]. Данный метод заключается в построении молекулярных моделей соединений, расчете и анализе  $MP$  путем сравнения их расчетных значений с классификационным рядом (1). Существенное отклонение хотя бы одного из значений  $MP$  от граничных значений  $MP$  этого ряда свидетельствует о неспособности данного соединения к проявлению мезоморфных свойств, характерных для ДМ. Незначительные отклонения параметров указывают на возможность проявления латентной (скрытой) мезофазы [5].

$$\begin{aligned} K &= 2,00-8,50; K_c = 1,00-2,60; \\ K_p &= 0,20-0,75; K_s = 0,25-1,00; \\ M_m &= 0,20-0,80; M_r = 0,15-0,80; \\ K_{ar} &= 0,08-0,30 \end{aligned} \quad (1)$$

Параметр  $K$  характеризует анизотрию молекулы в целом, а параметры  $K_c$  и  $K_p$  – центра и периферии, соответственно. Параметр  $K_s$  показывает степень замещенности центрального фрагмента периферийными заместителями. Параметр  $M_m$  учитывает соотношение масс центральной и периферийной частей. Параметр  $M_r$  учитывает степень окружения центрального ядра молекулы-дискогена периферийными заместителями. Параметр  $K_{ar}$  предложен с целью учета плотности упаковки периферийных заместителей. К достоинствам данного метода относятся простота использования, малые затраты машинного времени и высокая степень достоверности прогноза (70–90 % и выше).

### Результаты и обсуждение

Предварительное построение и оптимизация молекулярных моделей производных фталоцианина (**1–7**) проведены в пакете программ *HyperChem* с применением метода молекулярной механики (ММ<sup>+</sup>). Примеры отдельных представителей, оптимизированных в определенной конформации моделей (с чередованием заместителей над- и под плоскостью молекулы и максимально вытянутыми углеводородными радикалами в *транс*-конформации) молекул показаны на рис. 2.

В табл. 1 приведены значения  $MP$  для соединений **1–7**, а также результаты прогноза мезоморфизма, характерного для ДМ, в сравнении с экспериментальными данными [16, 17, 20, 21].

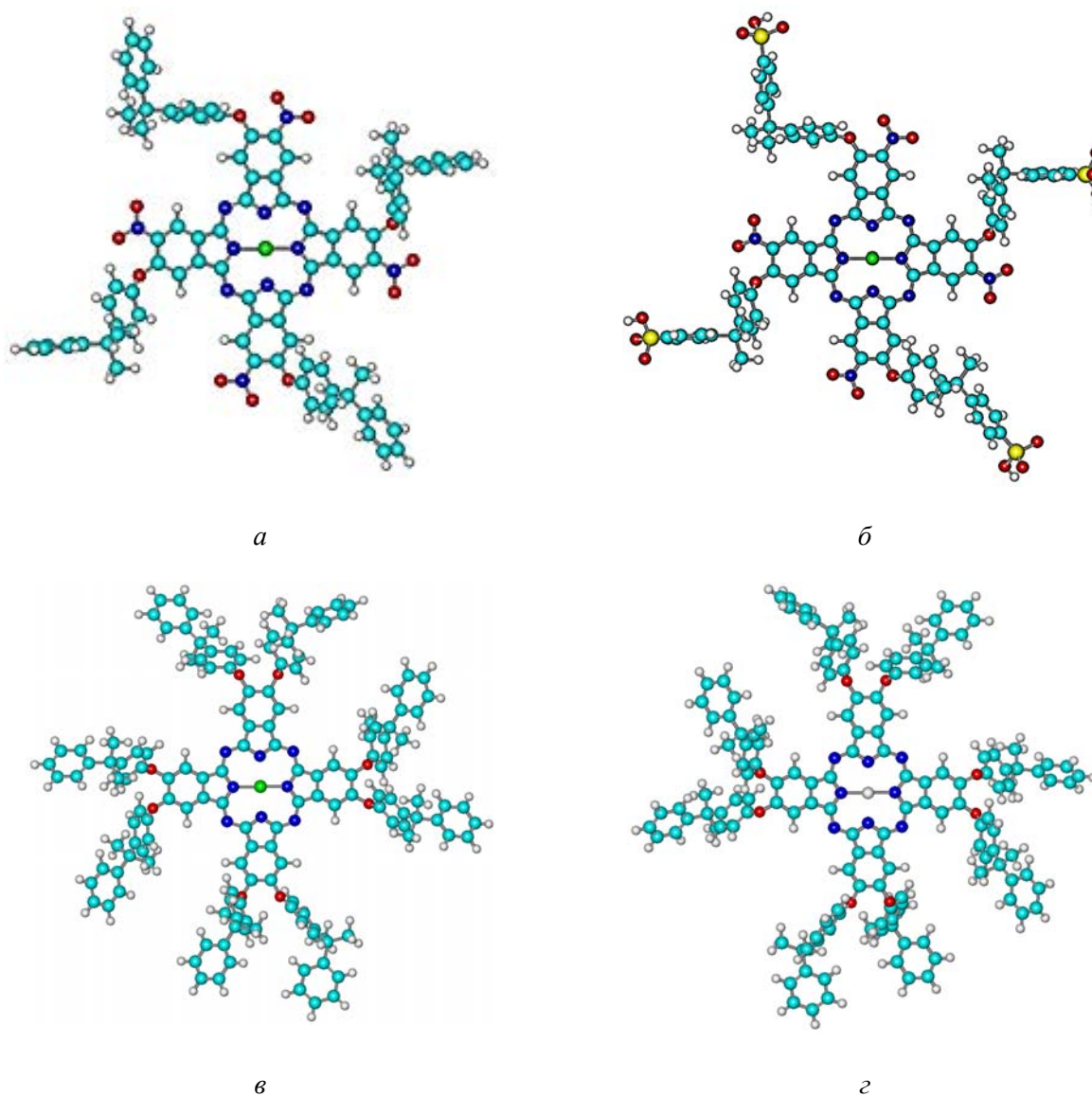


Рис. 2. Оптимизированные в определенной конформации (чередование заместителей над- и под плоскостью молекулы, углеводородные радикалы находятся в максимально вытянутой *транс*-конформации) модели молекул производных фталоцианина **2a** (а), **3a** (б), **1a** (в), **1b** (г)

Таблица 1. Значения молекулярных параметров и прогноз мезоморфизма производных фталоцианина 1–7

№ соед.	M	Соединение	$E_{opt}$ , ккал/ммоль	$M_m$	$K_p$	$K$	$K_{ar}$	$P$	Э
1a	Cu		74,67	0,44	0,62	2,08	0,42	+	+
1b	Ni		74,36	0,44	0,61	2,08	0,42	+	-
2a	Cu		91,78	1,04'	0,72*	3,21	0,19	-	-
2b	Ni		90,05	1,04'	0,61	2,38	0,21	-	-
3a	Cu		203,93	0,74	0,61	3,46	0,19	+	+
3b	Ni		206,36	0,74	1,88'	3,28	0,18	-	-
4a	Cu		169,62	0,44	0,20	2,23	0,07*	±	+
4b	Ni		168,95	0,44	0,20	3,07	0,07*	±	+
5a	Cu		143,35	0,50	0,63	2,16	0,29	+	+
5b	Ni		142,36	0,50	0,62	2,12	0,29	+	+
6a	Cu		263,44	0,45	0,52	2,49	0,24	+	+
6b	Ni		262,99	0,45	0,52	2,49	0,24	+	-
7a	Cu		336,23	0,27	0,17*	2,57	0,08	±	+
7b	Ni		328,15	0,27	0,17*	1,56'	0,08	-	-

Примечание:  $K_s = 0,50$  – для всей серии соединений, параметр;  $K_c$  – меняется в пределах от 1,00 до 1,34;  $E_{opt}$  – энергия оптимизации;  $P$  – прогноз мезоморфизма, характерный для ДМ; Э – экспериментальные данные по мезоморфизму; штрихом отмечены значения  $MP$ , выходящие за границы классификационного ряда {1}; звездочкой – значения  $MP$ , близкие к граничным значениям ряда {1}. Серым цветом выделены строки с положительным (равновероятным) прогнозом и экспериментально наблюдаемыми мезоморфными превращениями

Как следует из данных табл. 1, результаты прогноза достаточно хорошо коррелируют с экспериментальными данными (достоверность на уровне 75 %). Как правило, отклонение наблюдается в том случае, когда в качестве комплексообразователя служит атом никеля, что указывает на необходимость введения нового молекулярного параметра, учитывающего природу металла-комплексообразователя.

Равновероятный прогноз в основном обнаруживается в случае октадецилсульфамойл-замещенных фталоцианинов **4a**, **4b**, **7a**, для которых

из граничных значений классификационного ряда (1) выпадает параметр  $K_{ar}$ , определяющий плотность окружения центрального фрагмента периферийными заместителями. Таким образом, за счет введения такого длинного периферийного октадецилсульфамойльного фрагмента плотность окружения снижается. Это указывает на наличие избыточного свободного объема в межмолекулярном пространстве, что ухудшает условия микросегрегации (т. е. мешает самоорганизации молекул и не дает формироваться надмолекулярным ансамблям – структурным единицам мезофазы).

Для соединений **2a** и **2b** отрицательный прогноз сделан на основании того, что параметр  $M_m$ , учитывающий соотношение масс центральной и периферийной частей, превышает граничные значения классификационного ряда. Это свидетельствует о внесении основного вклада от центрального фрагмента в формирование структуры твердой (кристаллической) фазы; роль же периферии мала, за счет чего межмолекулярные взаимодействия по центру возрастают настолько, что препятствуют переходу соединения в мезоморфное состояние.

У соединения **7b**, сочетающего на периферии фрагменты 1-бензотриазола и 4-[1-метил-1-(4-октадецилсульфамоилфенил)этил]фенола, по прогнозу наблюдается существенно более низкое значение параметра  $K$ , который отвечает за анизотрию молекулы. Такое низкое значение, выходящее за границы классификационного ряда, указывает на существенную уплощенность молекулы, что в конечном итоге должно приводить к очень сильному  $\pi$ - $\pi$  взаимодействию по центральным фрагментам и препятствовать формированию колончатой мезофазы.

Таблица 2. Мезоморфизм соединений (1, 2, 5–7)

№	M	Соединение	Температуры фазовых переходов, T, °C	$\Delta T_{\text{мез.}}$ , °C
<b>1a</b>	<b>Cu</b>		Нагрев: G • 118 • Mes • 205 начало разл. Охлаждение: Mes 124 • G	87
<b>1b</b>	<b>Ni</b>		Нагрев: Cr • 172 • Iso	0
<b>2a</b>	<b>Cu</b>		Нагрев: Cr • 160 • Iso	0
<b>2b</b>	<b>Ni</b>		Нагрев: Cr • 168 • Iso	0
<b>5a</b>	<b>Cu</b>		Нагрев: Cr • 131 • Mes • 174 • Iso Охлаждение: Iso • 112 • Mes • 75 • G	43
<b>5b</b>	<b>Ni</b>		Нагрев: Cr • 151 • Mes • 184 • Iso Охлаждение: Iso • 175 • Mes • 114 • G	33
<b>6a</b>	<b>Cu</b>		Нагрев: Cr • 183 • Mes • 227 • Iso Охлаждение: Iso • 209 • Mes • 164 • Cr	44
<b>6b</b>	<b>Ni</b>		Нагрев: Cr • 299 • Iso	0
<b>7a</b>	<b>Cu</b>		Нагрев: Cr • 108 • Mes • 197 • Iso Охлаждение: Iso • 170 • Mes • 70 • G	89
<b>7b</b>	<b>Ni</b>		Нагрев: 170–175 °C – разложение аморфного соединения	0

Примечание: G – стеклование, Mes – мезофаза, Iso – изотропная фаза,  $\Delta T_{\text{мез.}}$  – температурный интервал существования мезофазы

Нами впервые изучены методом оптической поляризационной микроскопии жидкокристаллические свойства металлокомплексов окта-4,5-[4-(1-метил-1-фенилэтил) феноксифталоцианина с медью **1a** и никелем **1b** и тетра-4-[4-(1-метил-1-фенилэтил)феноксифталоцианина с медью **2a** и никелем **2b** (табл. 2). Экспериментальные данные (табл. 2) соотнесены с результатами прогноза (табл. 1).

Восемь соединений **1a**, **5a**, **5b**, **6a**, **7a** (табл. 2) и **3a**, **4a**, **4b** [20, 21] из четырнадцати проявляют мезоморфизм, что хорошо согласуется с данными прогноза (табл. 1). В этом случае совпадение эксперимента с прогнозом по мезогенным соединениям составляет 81 %.

Экспериментальные данные (табл. 2) показывают также, что замена атома меди на атом никеля не способствует проявлению мезоморфных

свойств. Исключением является тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-[4-(1-метил-1-фенилэтил)фенокси]фталоцианин никеля **5b**. Сравнение экспериментальных данных с результатами прогноза для металлокомплексов никеля демонстрирует их согласие только на 64 %, что еще раз указывает на необходимость учета для прогноза этим методом природы металла-комплексобразователя.

Наряду с этим было обнаружено, что введение в *орто*-положение к 4-(1-метил-1-фенилэтил)феноксигруппам нитрогрупп тоже не благоприятствует проявлению мезоморфизма (табл. 2, соединения **2a** и **2b**). Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с результатами прогноза, совпадение составляет 83 %.

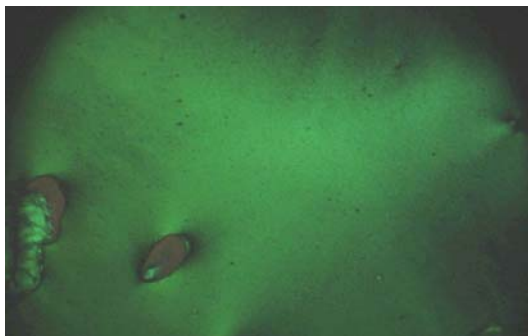


Рис. 2. Микрофотография текстуры окта-4,5-[4-(1-метил-1-фенилэтил)фенокси]фталоцианина меди **1a** при нагреве, 170 °С, николи скрещены, увеличение 100

В случае высоко симметричного окта-4,5-[4-(1-метил-1-фенилэтил)фенокси]фталоцианина меди **1a** интервал существования мезофазы значительно расширяется (до 87 °С), по сравнению с бензотриазолилзамещенным аналогом **5a**. При термомикроскопическом исследовании образца этого соединения в интервале температур 118–205 °С обнаружена типичная негеометрическая текстура, характерная для колончатых дискотических мезогенов фталоцианинового ряда. Мезофаза соединения **1a** существует в достаточно широком интервале температур, равном 87 °С (табл. 2), что характерно для «*flying-seeds-like*» мезогенов [13, 14].

### Заключение

В результате проведенных исследований установлено следующее:

- результаты прогноза мезоморфизма достаточно хорошо коррелируют с экспериментальными данными (достоверность в среднем на уровне 75 %). Как правило, отклонение наблюдается в том случае, когда в качестве комплексобразователя служит атом никеля, что указывает на необходимость введения нового молекулярного параметра, учитывающего природу металла-комплексобразователя;
- замена атома меди в качестве металла-комплексобразователя на атом никеля не способствует проявлению мезоморфных свойств, за исключением тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-[4-(1-метил-1-фенилэтил)фенокси]фталоцианина никеля **5b**, у которого мезоморфизм проявляется, но в более узком интервале температур;
- введение в *орто*-положение к 4-(1-метил-1-фенилэтил)феноксигруппам нитрогрупп не способствует проявлению мезоморфизма, что хорошо согласуется с результатами прогноза.

Работа выполнена при поддержке базовой части государственного задания Минобрнауки РФ № 795 (ИГХТУ) и госзадания Минобрнауки РФ НИР № 4.106.2014К (ИвГУ).

### Список литературы / References

1. Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения : монография / под ред. В. Ф. Разумова и М. В. Ключева. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2015. 676 с. [Organic and Hybrid Nanomaterials: Preparation and application prospects: Monograph / Ed. by V.F. Razumov and M.V. Klyuyev. Ivanovo : IvSU, 2015. 676 p. (in Russ.)].
2. Кадкин О. Н., Домрачева Н. Е., Овчинников И. В. Металломезогены: ретроспективный и перспективный взгляд // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2015. Т. 15, № 4. С. 21–39. [Kadkin O.N., Domracheva N.E., Ovchinnikov I.V. Metallomesogens: retrospectives and perspectives. *Zhidk. krist. i kh prakt. ispol'z.* = *Liq. Cryst. and their Appl.* 2015, **15** (4), 5–13 (in Russ.)].
3. Шапошников Г. П., Майзлиш В. Е., Кулинич В. П. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги. М. : Красанд, 2012. 477 с. [Shaposhnikov G.P., Mayzlish V.E., Kulinich V.P. Modified phthalocyanines and their structural analogues. M. : Krasand, 2012, 477 p. (in Russ.)].



4. Усольтцева Н. В. Жидкокристаллические свойства порфиринов и родственных соединений // *Успехи химии порфиринов* / под ред. О. А. Голубчикова. СПб : НИИ химии СПбГУ, 1999. Гл. 7. С. 142–166. [Usol'tseva N.V. Liquid crystalline properties of porphyrins and related compounds. *Successes chemical porphyrins* / Ed. by O.A. Golubchikov. St. Petersburg : Research Institute of Chemistry StPSU, 1999, 7, 142–160 (in Russ.)].
5. Усольтцева Н. В., Аكوпова О. Б., Быкова В. В., Смирнова А. И., Пикин С. А. Жидкие кристаллы: дискотические мезогены / под ред. Н.В. Усольтцевой. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2004. 546 с. [Usol'tseva N.V., Akopova O.B., Bykova V.V., Smirnova A.I., Pikin S.A. Liquid crystals: discotic mesogens / ed. by N.V. Usol'tseva. Ivanovo.: IvSU, 2004, 546 p. (in Russ.)].
6. Аكوпова О. Б., Курочкина Н. М., Саломатина Г. С., Сенчихин И. Н., Киселев М. Р., Баулин В. Е., Цивадзе А. Ю. Синтез, строение и мезоморфизм сэндвичевых комплексов редкоземельных металлов с окта(бензо-15-краун-5)замещенным фталоцианином // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2009. Вып. 3. С. 5–13. [Akopova O.B., Kurochkina N.M., Salomatina G.S., Senchikhin I.N., Kiselev M.R., Baulin V.E., Tsivadze A.Yu. Synthesis, structure and mesomorphism of sandwich complexes of rare-earth metals with octa(benzo-15-crown-5)substituted phthalocyanine. *Zhidk. krist ikh prakt. ispol'z. = Liq. Cryst. and their Appl.*, 2009, 3, 5–13 (in Russ.)].
7. Аكوпова О. Б., Логачева Н. М., Баулин В. Е., Цивадзе А. Ю. Прогнозирование, синтез и исследование мезоморфизма новых окта(бензо-15-краун-5)замещенных производных фталоцианина и его металлокомплексов [Zn(II), Ni(II)] // *Журн. общ. химии*. 2008. Т. 78, № 11. С. 1885–1890. [Akopova O.B., Logacheva N.M., Tsivadze A.Y., Baulin V.E. Prediction, synthesis and investigation of mesomorphism of new octa(benzo-15-crown-5)-substituted derivatives of phthalocyanine and its metallo complexes [Zn(II), Ni(II)]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2008, **78** (11), 2118–2124].
8. Бумбина Н. В., Лукьянов И. Ю., Аكوпова О. Б., Усольтцева Н. В. Сравнительный анализ прогноза мезоморфизма производных порфирина и фталоцианина двумя различными методами // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2012. Вып. 3. С. 31–36. [Bumbina N.V., Luk'yanov I.Yu., Akopova O.B., Usol'tseva N.V. Comparative analysis of mesomorphism prognosis for porphyrin and phthalocyanine derivatives by two different methods. *Zhidk. krist ikh prakt. ispol'z. = Liq. Cryst. and their Appl.*, 2012, 3, 31–36 (in Russ.)].
9. Шестакова Р. Г., Просочкина Т. Р., Токунова Э. Ф., Тюрина Л. А., Кантор Е. А. Зависимость строение – жидкокристаллическая активность в ряду азотсодержащих гетероциклических соединений // *Журн. общ. химии*. 2006. Т. 76, № 4. С. 648–653. [Shestakova R.G., Prosochkina T.R., Tokunova E.F., Tyurina L.A., Kantor E.A. Structure – Mesomorphic Activity Relationship in the Series of Nitrogen-containing Heterocyclic Compounds. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2006, **76** (4), 615–620. DOI: 10.1134/S1070363206040190].
10. Miglioli I., Muccioli L., Orlandi S., Ricci M., Berardi R., Zannoni C. A computer simulation of model discotic dimmers. *Theor. Chem. Acc.*, 2007, **118** (1), 203 – 210.
11. Лукьянов И. Ю., Соцкий В. В., Усольтцева Н. В., Галанин Н. Е., Корельчук М. В., Шапошников Г. П., Юдин С. Г. Надмолекулярная организация производных фталоцианина несимметричного строения в объеме и плавающих слоях // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2012. Вып. 3. С. 68–78. [Luk'yanov I.Yu., Sotskiy V.V., Usol'tseva N.V., Galanin N.E., Korel'chuk M.V., Shaposhnikov G. P., Yudin S.G. Supramolecular organization of asymmetrical phthalocyanine derivatives in bulk samples and floating layers. *Zhidk. krist ikh prakt. ispol'z. = Liq. Cryst. and their Appl.* 2012, 3, 68–78 (in Russ.)].
12. Usol'tseva N.V., Kazak A.V., Luk'yanov I.Yu., Sotskiy V.V., Smirnova A.I., Yudin S.G., Shaposhnikov G.P., Galanin N.E. Influence of molecular structure peculiarities of phthalocyanine derivatives on their supramolecular organization and properties in the bulk and thin films. *Phase Transitions*, 2014, **87** (8), 801–813. DOI:10.1080/01411594.2014.893343.
13. Takagi Y., Ohta K., Shimosugi S., Fujii T., Itoh E. Flying-seed-like liquid crystals. Part 2: Unprecedented guidelines to obtain liquid crystalline compounds. *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 14418–14425. DOI: 10.1039/c2jm32284f.
14. Yoshioka M., Ohta K., Yasutake M. Flying-seed-like liquid crystals. Part 4: A novel series of bulky substituents inducing mesomorphism instead of using long alkyl chains. *RSC Adv.*, 2015, **5**, 13828–13839. DOI: 10.1039/c4ra13474e.
15. Знойко С. А., Майзлиш В. Е., Шапошников Г. П., Абрамов И. Г., Воронько М. В. Нуклеофильное замещение в 4-бром-5-нитрофталодинитриле. VIII. Синтез 4-(1-бензотриазол-5-ил)-5-[4-(1-метил-1-фенил-этил)феноксифталодинитрила и фталоцианинов на его основе // *Журн. общ. химии*. 2007. Т. 77, № 9. С. 1551–1555. [Znoiko S.A., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P., Abramov I.G., Voronko M.N. Nucleophilic substitution in 4-bromo-5-nitro-phthalodinitrile: VIII. Synthesis of 4-(benzotriazol-1-yl)-5-[4-(1-methyl-1-phenylethyl)phenoxy] phthalodinitrile and phthalocyanines on its basis. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2007, **77** (9), 1623–1627].

16. Знойко С. А., Майзлиш В. Е., Шапошников Г. П., Абрамов И. Г. Синтез и исследование смешанно-замещенных фталоцианинов с фрагментами бензотриазола // *Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол.* 2012. Т. 55, Вып. 12. С. 13–25. [Znoiko S.A., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P., Abramov I.G. Synthesis and investigation of mixed-substituted phthalocyanines with benzotriazolyl fragments. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. and Khim. Tekhnol.*, 2012, **55** (12), 13–25 (in Russ.)].
17. Znoiko S.A., Akopova O.B., Bumbina N.V., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P., Usol'tseva N.V. Synthesis and Properties of Sulfo- and Alkylsulfamoyl Substituted 2,9,16,23-Tetrakis(1-benzotriazolyl)-3,10,17,24-tetrakis[4-(1-methyl-1-phenylethyl)phenoxy] phthalocyanines of Copper(II) and Nickel(II). *Macroheterocycles*, 2014, **8** (3), 287–295. DOI: 10.6060/mhc140930z.
18. Знойко С. А., Серова М. А., Успенская А. А., Завьялов А. В., Майзлиш В. Е., Шапошников Г. П. Нуклеофильное замещение в 4-бром-5-нитрофталодинитриле. XIV. Синтез и свойства 4,5-ди[4-(1-метил-1-фенилэтил)феноксифталонитрила и фталоцианинов на его основе // *Журн. общ. химии.* 2016. Т. 86, № 11. С. 1859–1865. [Znoiko S.A., Serova M.A., Uspenskaya A.A., Zav'yalov A.V., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P. Nucleophilic Substitution in 4-Bromo-5-nitrophthalonitrile: XIV. Synthesis and Properties of 4,5-Bis[4-(1-methyl-1-phenylethyl)phenoxy]phthalonitrile and Phthalocyanines Therefrom. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2016, **86** (11), 2501–2507. DOI: 10.1134/S1070363216110165].
19. Программа для ЭВМ №. 2012610165. «СМР ChemCard» / Акопова О. Б., Акопов Д. А.; 10.01.2012. [Programme for IBM № 2012610165. «СМР ChemCard» / Akopova O. B., Akopov D. A.; 10.01.2012 (in Russ.)].
20. Савинова А. И., Бумбина Н. В. Синтез и свойства алкилсульфамойлпроизводного фталоцианина меди, сочетающего 4-(1-метил-1-фенилэтил) фенокси- и нитрогруппы // Молодая наука в классическом университете: *Тезисы докладов фестиваля студентов, аспирантов и молодых ученых.* Иваново, 20–24 апреля 2015. Иваново, 2015. Ч. 1. С. 20–21. [Savinova A.I., Bumbina N.V. Synthesis and properties of copper phthalocyanine alkylsulfamoyl derivative combining 4-(1-methyl-1-phenylethyl) phenoxy and nitro groups. Young science at classical university : *Abstracts Student Festival, graduate students and young scientists.* Ivanovo, 20–24 April 2015. Ivanovo, 2015. Ch. 1, 20–21 (in Russ.)].
21. Знойко С. А., Савинова А. И., Бумбина Н. В. Синтез и свойства алкилсульфамойлпроизводных фталоцианина никеля с 4-(1-метил-1-фенилэтил)фенокси- и нитрогруппами // Молодая наука в классическом университете: *Тезисы докладов фестиваля студентов, аспирантов и молодых ученых.* Иваново, 25–29 апреля 2016. Иваново, 2016. Ч. 1. С. 7–8. [Znoiko S.A., Savinova A.I., Bumbina N.V. Synthesis and properties of nickel phthalocyanine alkylsulfamoyl derivative 4-(1-methyl-1-phenylethyl) phenoxy and nitro groups. Young science at classical university : *Abstracts Student Festival, graduate students and young scientists.* Ivanovo, 25 – 29 April 2016. Ivanovo, 2016, Ch. 1, 7–8 (in Russ.)].

Поступила в редакцию 20.11.2016 г.  
Received 20 November 2016