

УДК 532.783

С. А. Знойко, А. В. Кривова, Г. П. Шапошников,
Г. А. Ананьева*, Н. В. Жарникова*, Н. В. Усольцева*

СИНТЕЗ И МЕЗОМОРФИЗМ АЛКИЛСУЛЬФАМОИЛПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРА-4-(1-БЕНЗОТРИАЗОЛИЛ)ТЕТРА-5-[1(2)-НАФТОКСИ]ФТАЛОЦИАНИНОВ

SYNTHESIS AND MESOMORPHISM OF ALKYL-SULFAMOYL DERIVATIVES OF TETRAKIS-4-(1-BENZOTRIAZOLYL)TETRAKIS-5-[1(2)-NAPHTHOXY]-PHTHALOCYANINES

Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ МГЦ
153000 Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 7. E-mail: ttoc@isuct.ru

*Ивановский государственный университет, НИИ наноматериалов
153025 Иваново, ул. Ермака, д. 39. E-mail: nv_usoltseva@mail.ru

Данная статья продолжает серию работ, посвященных синтезу и изучению смешанно-замещенных фталоцианинов, сочетающих на периферии бензотриазолил- и арилокси-группы. Синтезированы 8 новых алкилсульфамойлпроизводных тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-[1(2)-нафтокси]фталоцианинов меди и никеля. Методом поляризационной микроскопии обнаружено, что фталоцианины меди, содержащие в 2-нафтокси-группах 8 октадецил- или диэтилсульфамойльных фрагментов обладают термотропным мезоморфизмом. Кроме того, тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(1,6-ди(октадецилсульфамойл)-2-нафтокси)фталоцианин меди формирует лиомезофазы как в полярных, так и в малополярных растворителях. Введение октадецилсульфамойльных фрагментов в молекулу тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(1-нафтокси)фталоцианина меди также придает полученному соединению мезоморфные свойства, отсутствующие у исходного соединения. Комплексы с никелем утрачивают жидкокристаллические свойства.

Ключевые слова: синтез, мезоморфизм, замещенные фталоцианины.

This paper continues a series of works devoted to synthesis and investigation of mixed-substituted phthalocyanines which combined on their periphery benzotriazolyl and aryloxy groups. Eight new alkylsulfamoyl derivatives of tetrakis-4-(1-benzotriazolyl)tetrakis-5-[1(2)-naphthoxy]-phthalocyanines of copper and nickel were synthesized. Method of polarization microscopy revealed that copper phthalocyanines containing eight octadecyl or diethylsulfamoyl fragments in 2-naphthoxy groups possess thermotropic mesomorphism. Besides, tetrakis-4-(1-benzotriazolyl)tetrakis-5-(1,6-di(octadecylsulfamoyl)-2-naphthoxy)phthalocyanine of copper forms lyomesophases both in polar and apolar organic solvents. Mesomorphic properties were also induced by introducing of four octadecylsulfamoyl groups in the non-mesogenic molecule of tetrakis-4-(1-benzotriazolyl)tetrakis-5-(1-naphthoxy)phthalocyanine of copper. Liquid crystalline properties were not observed in case of nickel phthalocyanines.

Key words: synthesis, mesomorphism, substituted phthalocyanines.

Введение

Установление влияния строения молекулы фталоцианина-мезогена на его мезоморфные свойства является достаточно актуальной задачей. Известно, что наличие, разветвление или удлинение парафиновых цепей в молекуле дискотиков [1—5] способно

существенно изменять температуры их фазовых переходов и, следовательно, может расширить границы областей их потенциального применения, а введение гетероциклических фрагментов воздействует на молекулярную подвижность, ориентационный порядок и интервал существования мезофазы [6]. К настоящему моменту опубликованы данные о проявлении жидкокристаллических свойств у производных фталоцианина, алкилсульфоамидные заместители которых связаны с фталоцианиновой молекулой посредством нафтосигрупп [3]. Данные о смешаннозамещенных фталоцианинах подобного строения полностью отсутствуют. Поэтому представляет интерес проследить влияние совместного присутствия в молекуле фталоцианина гетероциклических фрагментов и алкилсульфоамидных заместителей, поскольку это приведет к изменению формирования мезофаз у полученных фталоцианинов.

В этой связи целью данной работы являются синтез и изучение физико-химических, в частности, оптических и мезоморфных свойств алкилсульфоамидпроизводных тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-[1(2)-нафтокси]фталоцианинов меди и никеля.

Обсуждение результатов

На первом этапе по методике, представленной в [7], синтезировали исходные бензотриазолилзамещенные фталоцианины меди (**Ia**, **Ia**) и никеля (**Iб**, **Iб**). Затем эти соединения подвергали взаимодействию со смесью тионилхлорида и хлорсульфоновой кислоты при комнатной температуре в течение двух часов (схема 1).

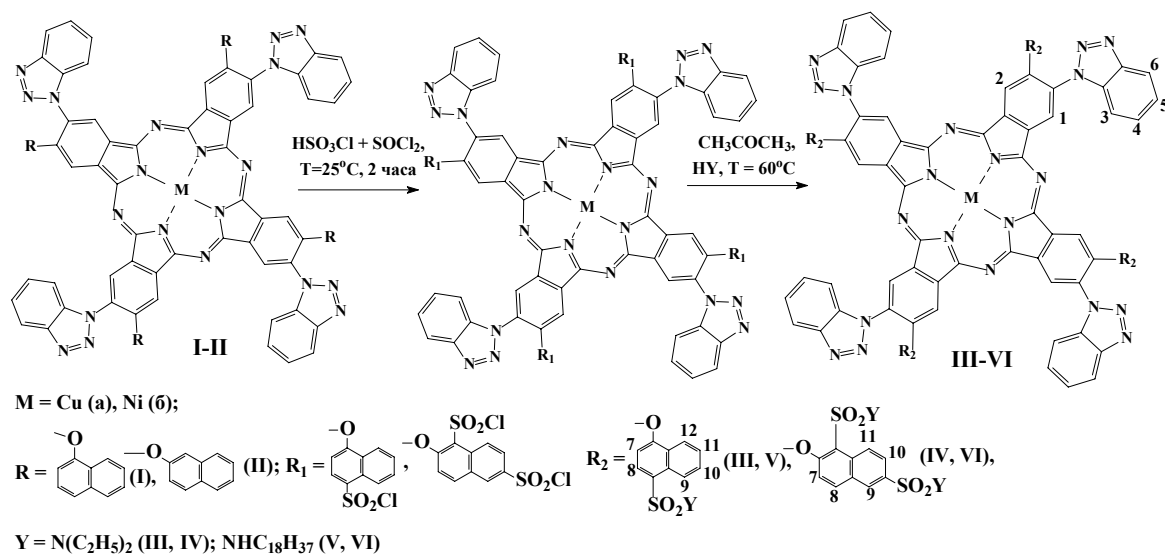


Схема 1

Полученные сульфохлориды выделяли выливанием реакционной массы на лед, обработанный NaCl. Образовавшийся осадок собирали на фильтре Шотта и тщательно высушивали в эксикаторе в течение трех суток при комнатной температуре. Экспериментально было установлено, что при недостаточном высушивании сульфохлоридов выход алкилсульфоамидпроизводных **IIIa,б—VIa,б** снижался до 5—10 %. Это, вероятно, обусловлено протеканием гидролиза сульфохлорида до сульфокислоты в слабоосновной среде при взаимодействии с амином. Затем сульфохлориды экстрагировали ацетоном и кипятили с избытком октадецил- или диэтиламина. Об окончании реакции судили по полноте растворения пробы реакционной массы в хлороформе.

Идентификация синтезированных соединений осуществлялась с привлечением данных методов элементного анализа, ^1H ЯМР, ИК и электронной спектроскопии.

В ^1H ЯМР спектрах алкилсульфамойлзамещенных фталоцианинов (III—VI) в области сильного поля наблюдаются сигналы CH_2 , CH_3 – протонов алкильных фрагментов при 1,50—3,50 и 0,9 м.д., а также синглетный сигнал протона NH-группы [8] в области 5,9—6,1 м.д. для соединений, содержащих в нафтокси группах октадецилсульфамойльные заместители. При этом введение заместителей в нафтокси группы не оказывает влияния на положение сигналов протонов бензольного кольца бензотриазольного заместителя и протонов бензольных колец самого фталоцианина, расположенных в *орто*-положении к фрагментам 1-бензотриазола, тогда как сигнал протонов, находящихся в *орто*-положениях к нафтокси группам, оказывается смещен в более слабое поле (8,29—8,40 м.д.).

В ИК-спектрах синтезированных сульфохлоридов отмечены полосы валентных колебаний связей S=O сульфохлоридных групп в области 1360—1370 см^{-1} [9]. Остальные полосы являются сильно уширенными (рис. 1, кривая 1).

В ИК-спектрах алкилсульфамойлзамещенных фталоцианинов обнаружены полосы валентных колебаний связей C-H алкильных фрагментов (2800—2900 см^{-1}) и NH-групп (3070—3190 см^{-1}) (рис. 1, кривая 2), кроме того, полоса валентных колебаний связей S-O при 1169—1170 см^{-1} [9], что подтверждает наличие новых заместителей. Кроме того, присутствуют полосы валентных колебаний связей N=N и C-N (1050—1060 см^{-1} и 740—745 см^{-1}) и Ag-O-Ag (1220—1230 см^{-1}), ранее отмеченные в спектрах исходных соединений **Ia,б**, **IIa,б** [7].

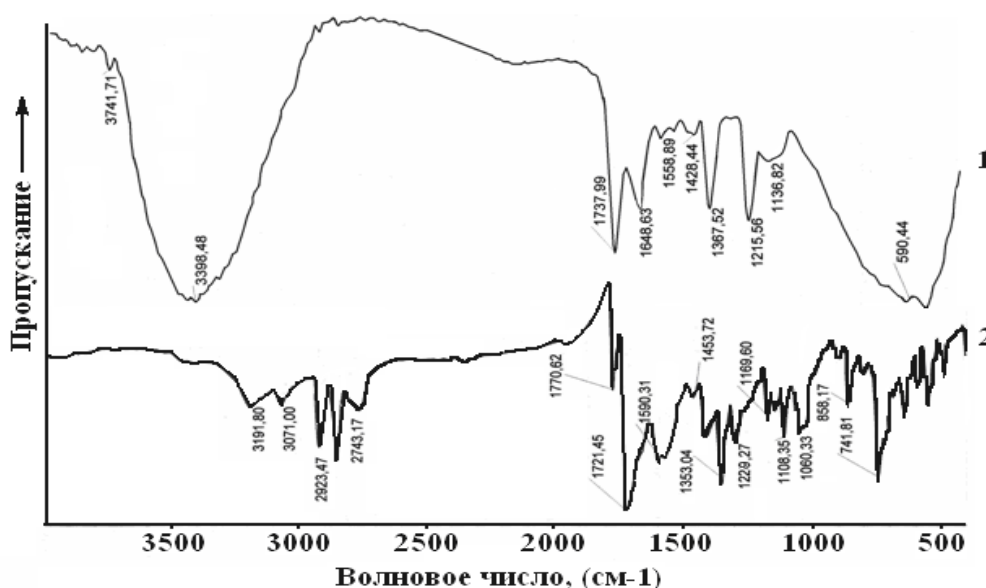


Рис. 1. ИК-спектры: 1 – сульфохлорид соединения **Ia**, 2 – соединение **VIa**

Наличие у исследуемых соединений растворимости в органических растворителях позволило зафиксировать для них электронные спектры поглощения (ЭСП) (рис. 2, 3, табл. 1).

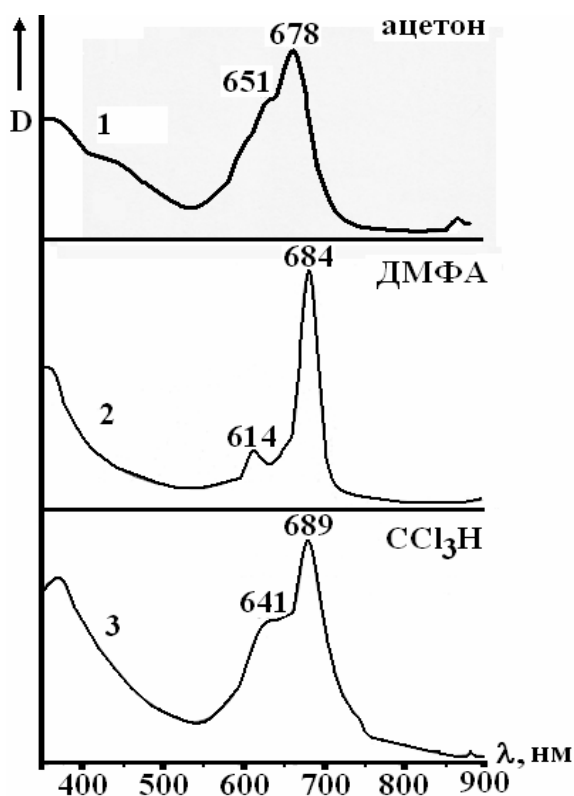


Рис. 2. ЭСП в ацетоне сульфохлорида соединения **Ia**; ЭСП в ДМФА и хлороформе соединения **IIIa**

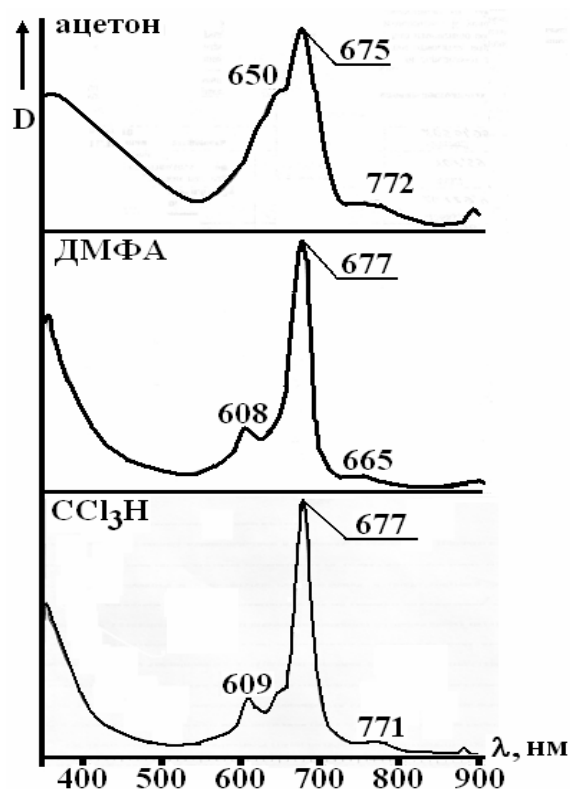


Рис. 3. ЭСП в ацетоне сульфохлорида соединения **Ib**; ЭСП в ДМФА и хлороформе соединения **IIIb**

На рисунках 2 и 3 (верхн.) представлены типичные спектры сульфохлоридов бензотриазолилзамещенных фталоцианинов меди (**Ia**) и никеля (**Ib**) в ацетоне. Видно, что эти соединения находятся в растворе в ассоциированной форме (соотношение интенсивностей колебательный спутник: Q-полоса – 0,78:1 и 0,82:1), кроме того, наблюдается небольшой гипсохромный сдвиг Q-полосы по сравнению с ЭСП исходных фталоцианинов **Ia, б**.

В длинноволновой части спектра сульфохлорида фталоцианина никеля **Ib** фиксируется уширенная дополнительная длинноволновая полоса поглощения, отсутствующая в спектре комплексов с медью, но ранее отмеченная нами в ЭСП соответствующих бензотриазолилзамещенных фталоцианинов никеля **Ib, IIb** [7].

Обнаружено, что замена сульфохлоридных групп на алкилсульфоамидные не приводит к изменению положения Q-полосы в ЭСП **IIIa,б—VIa,б** в сравнении с ЭСП соответствующих сульфохлоридов.

При переходе к хлороформу и ДМФА фиксируется батохромный сдвиг длинноволновых полос поглощения. В целом введение алкилсульфоамидных групп в нафтокси-заместители не оказывает влияния на положение полос поглощения в ЭСП (табл. 1).


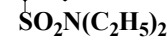
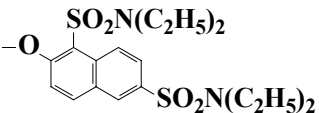
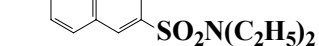


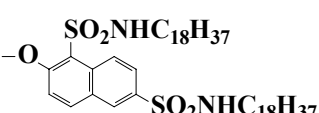
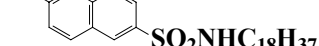
Судя по характеру ЭСП, все соединения, за исключением **IIIa**, содержащего 4 диэтилсульфоамидных заместителя, в растворах в хлороформе и ДМФА находятся в мономерной форме (рис. 2, табл. 1).

Кроме того, зафиксировано влияние природы металла, введенного в координационную полость полученных фталоцианинов, на положение и число полос в ЭСП, проявляющееся в гипсохромном сдвиге при переходе от Cu к Ni и исчезновении дополнительной полосы поглощения в длинноволновой части спектра (рис. 2, 3).

Значения коэффициентов экстинкции у соединений **IIIa,б**—**VIa,б** заметно понижены в сравнении с исходными соединениями **Ia,б**, **IIa,б** (табл. 1, [10, 11]).

Таблица 1

Положение полос поглощения в ЭСП алкилсульфамоилпроизводных **IIIa,б**—**VIa,б**

№	M	R ₂	ЭСП (ε), λ, нм	
			ДМФА	CHCl ₃
IIIa	Cu		614 (4,22), 684 (4,74)	641, 689 (0,67:1,00)
IIIб	Ni		608, 677, 765 (0,22:1,00:0,16)	609, 677, 771 (0,21:1,00:0,13)
IVa	Cu		615 (4,18), 683 (4,79)	614 (4,25), 687 (4,80)
IVб	Ni		607, 676, 765 (0,18:1,00:0,14)	609 (4,26), 678 (4,75), 770 (4,37)
Va	Cu		614, 685 (0,17:1,00)	618, 690 (0,18:1,00)
Vб	Ni		608, 676, 765 (0,22:1,00:0,14)	608, 677, 770 (0,23:1,00:0,14)
VIa	Cu		614 (4,21), 684 (4,79)	618 (4,28), 689 (4,81)
VIб	Ni		607, 677, 765 (0,17:1,00:0,12)	609 (4,33), 678 (4,79), 772 (4,24)

На следующем этапе синтезированные соединения были исследованы методом оптической термополяризационной микроскопии (скорость нагрева 5 °С в минуту). Результаты представлены в табл. 2 и на рис. 4—15.

Обнаружено, что три соединения – **IVa**, **Va**, **VIa** способны энантиотропно формировать термотропные мезофазы (табл. 2).

Октадецилсульфамоилпроизводное тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(1-нафтоксифталоцианина меди (**Va**) благодаря наличию четырех длинных алкильных цепей на периферии молекулы в отличие от своего синтетического предшественника **Ia** обладает мезоморфизмом (табл. 2).

Таблица 2

Мезоморфизм алкилсульфамойлпроизводных фталоцианинов IIIa,б—VIa,б

№	R ₂	Термотропно	Лиотропно
IIIa		Cr • 85,6 °C Iso; Охлаждение: Iso • 56,4 °C Cr	нет
IIIб		Cr • 83,4 °C • Iso; Охлаждение: Iso • 78,1 °C Cr	нет
IVa		Cr • 99,6 °C Mes • 135,3 °C Iso; Охлаждение: Iso • 96,1 °C Mes • 82,0 °C Cr	нет
IVб		Cr • 84,8 °C Iso; Охлаждение: Iso • 96,9 °C Cr	нет
Va		Cr • 53,8 °C Mes • 194,0 °C Iso; Охлаждение: Iso • 184,7 °C Mes • 31,5 °C G	нет
Vб		Cr • 109,6 °C Iso; Охлаждение: Iso • 104,7 °C Cr	нет
VIa		Cr • 52,4 °C Mes • 218,6 °C Iso; Охлаждение: Iso • 194,6 °C Mes • 38,8 °C G	ДМФА, толуол, CHCl ₃
VIб		Cr • 72,7 °C Iso; Охлаждение: Iso • 87,1 °C Cr	нет

При повторном нагреве при 53,8 °C оно переходит из застеклованного состояния (рис. 4) в мезофазу, обладающую веерной текстурой с поперечной исчерченностью, наряду с мелкозернистой текстурой (рис. 5). Такая картина наблюдается до 98,7 °C.

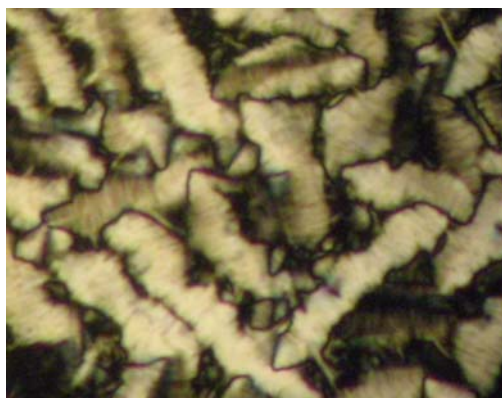


Рис. 4. Микрофотография застеклованной веерной текстуры соединения Va при охлаждении, николи скрещены, T = 25,0 °C

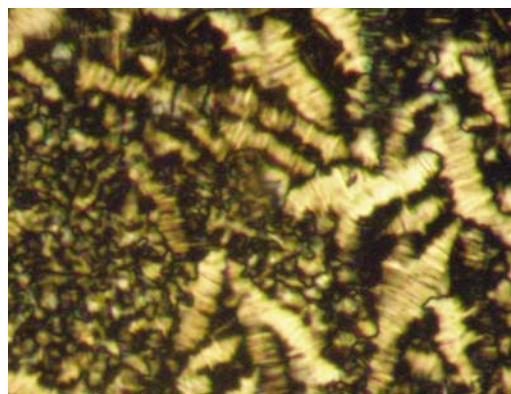


Рис. 5. Микрофотография текстуры соединения Va при нагреве, николи скрещены, T = 53,8 °C

Через двухфазную область «мезофаза – изотропная жидкость» при 194,0 °C образец переходит в изотропное состояние. При повторном охлаждении, начиная с 184,7 °C, в изотропном расплаве происходит рост зародышей мезофазы – «батончиков» (рис. 6), дальнейшее снижение температуры до 170,2 °C приводит к увеличению «батончиков» в размерах (рис. 6). Обращает на себя внимание необычная закрученная форма этих «батончиков».

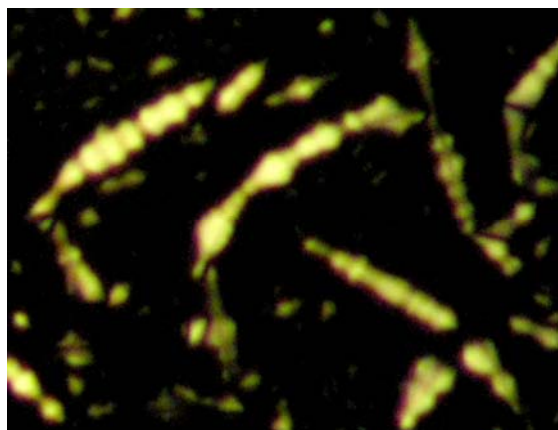


Рис. 6. Микрофотография текстуры зародышей мезофазы соединения **Va** при охлаждении, николи скрещены, $T = 170,2\text{ }^{\circ}\text{C}$

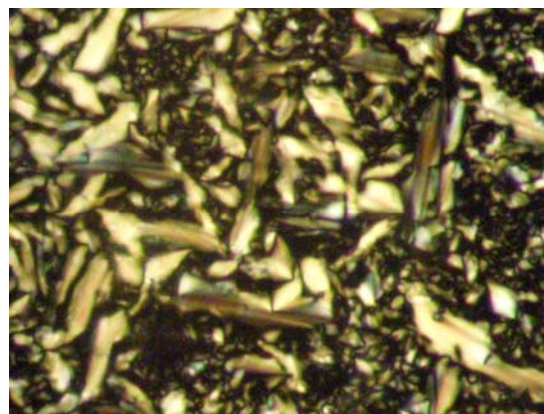


Рис. 7. Микрофотография веерной текстуры с продольной исчерченностью соединения **Va** при охлаждении, николи скрещены, $T = 89,9\text{ }^{\circ}\text{C}$

При $150,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ на изотропном фоне происходит появление наряду с «батончиками» веерной текстуры. Дальнейшее охлаждение до $120,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ полностью переводит образец в мезоморфное состояние с веерной текстурой, обладающей продольной исчерченностью (рис. 7). При $82,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ возникает веерная текстура с поперечной исчерченностью в веерах, затем при $31,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ соединение стеклется с сохранением веерной текстуры мезофазы.

Исследование термотропного мезоморфизма октадецилсульфамойлопроизводного тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(2-нафтокси)фталоцианина меди **VIa**, содержащего на периферии уже не 4, а 8 октадецилсульфамойльных группировок, показало, что переход данного соединения в мезофазу в первом цикле нагрева осуществляется при $76,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ с формированием веерной текстуры. Температура перехода в изотропное состояние составляет $218,1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Охлаждение образца до $203,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ вызывает появление «батончиков», до $192,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ – приводит к увеличению числа и размеров «батончиков» с дальнейшим переходом в мезофазу, формирующую веерную текстуру. При температуре $25,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ вещество окончательно стеклется, сохраняя веерную текстуру (табл. 2).

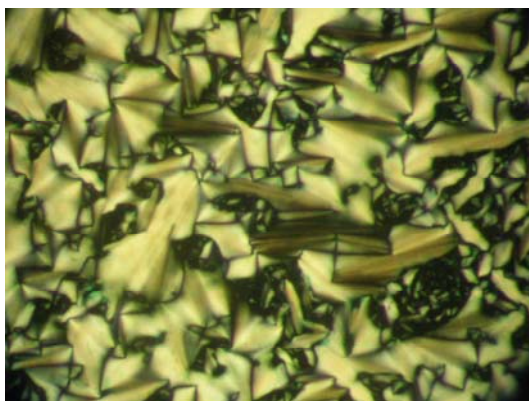


Рис. 8. Микрофотография веерной текстуры соединения **VIa**, повторный нагрев, $T = 89,3\text{ }^{\circ}\text{C}$, николи скрещены

При повторном нагреве из стеклообразного состояния до 52,4 °С образец вновь становится подвижным, затем при 87,5 °С в веерной текстуре появляются продольные линии, а при 89,3 °С продольная исчерченность наблюдается во всех веерах (рис. 8). Переход мезофазы в изотропное состояние происходит при 203,6 °С

В процессе охлаждения при 194,7 °С происходит появление зародышей мезофазы в виде «батончиков». По своей внешней характеристике они существенно отличаются от «батончиков» соединения **Va**: это длинные веретенообразные объекты без признаков закрученности (рис. 9). Дальнейшее охлаждение приводит к появлению элементов веерной текстуры (рис. 10—12).

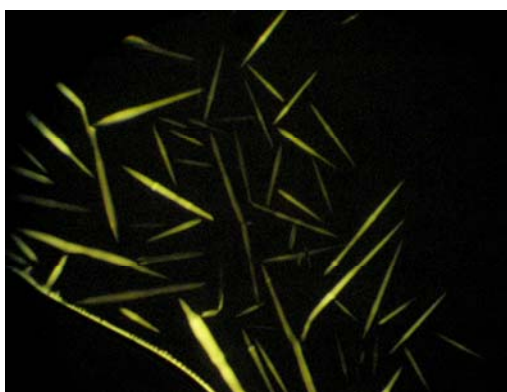


Рис. 9. Микрофотография зародышей мезофазы соединения **VIa** в виде «батончиков» при охлаждении, $T = 192,0$ °С, николи скрещены

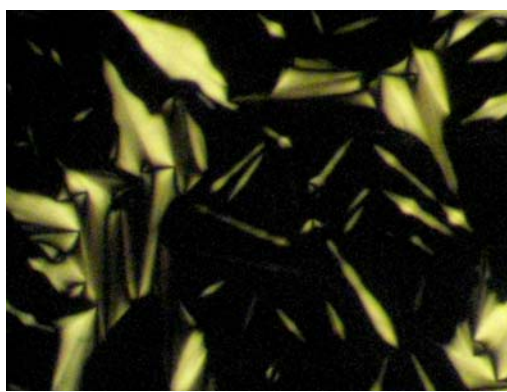


Рис. 10. Микрофотография двухфазного района соединения **VIa** при охлаждении, $T = 182,6$ °С, николи скрещены

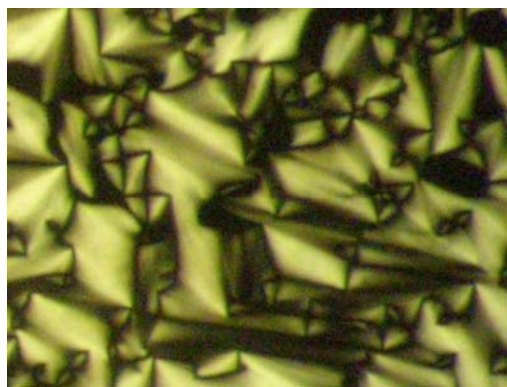


Рис. 11. Микрофотография веерной текстуры соединения **VIa** с продольными линиями в веерах, повторное охлаждение, $T = 168,9$ °С, николи скрещены

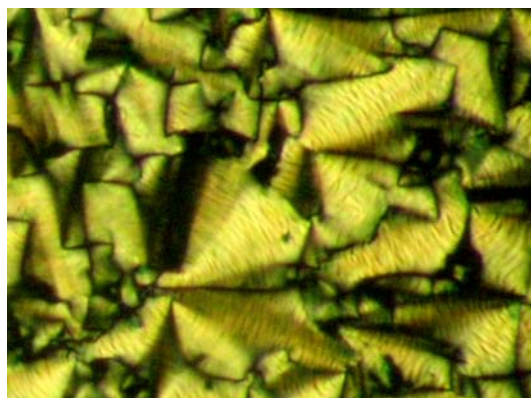


Рис. 12. Микрофотография веерной текстуры соединения **VIa** с поперечными линиями в веерах, повторное охлаждение, $T = 74,9$ °С, николи скрещены

Начиная со 177,6 °С фиксируется веерная текстура мезофазы с продольной исчерченностью в веерах (рис. 11), которая затем ($T = 80,1$ °С) переходит в веерную текстуру с поперечной исчерченностью (рис. 12). При 38,8 °С образец стеклуется с сохранением веерной текстуры предшествующей мезофазы (рис. 13).

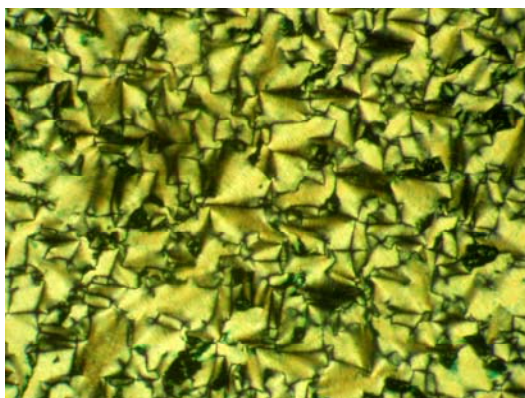


Рис. 13. Микрофотография текстуры застеклованного состояния соединения **VIa**, $T = 33,4\text{ }^{\circ}\text{C}$, николи скрещены

Кроме того, октадецилсульфамойлпроизводное тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(2-нафтокси)фталоцианина меди **VIa** способно формировать при нагревании лиотропную мезофазу в контактных препаратах как с полярными, так и малополярными органическими растворителями, такими как ДМФА, толуол и хлороформ.

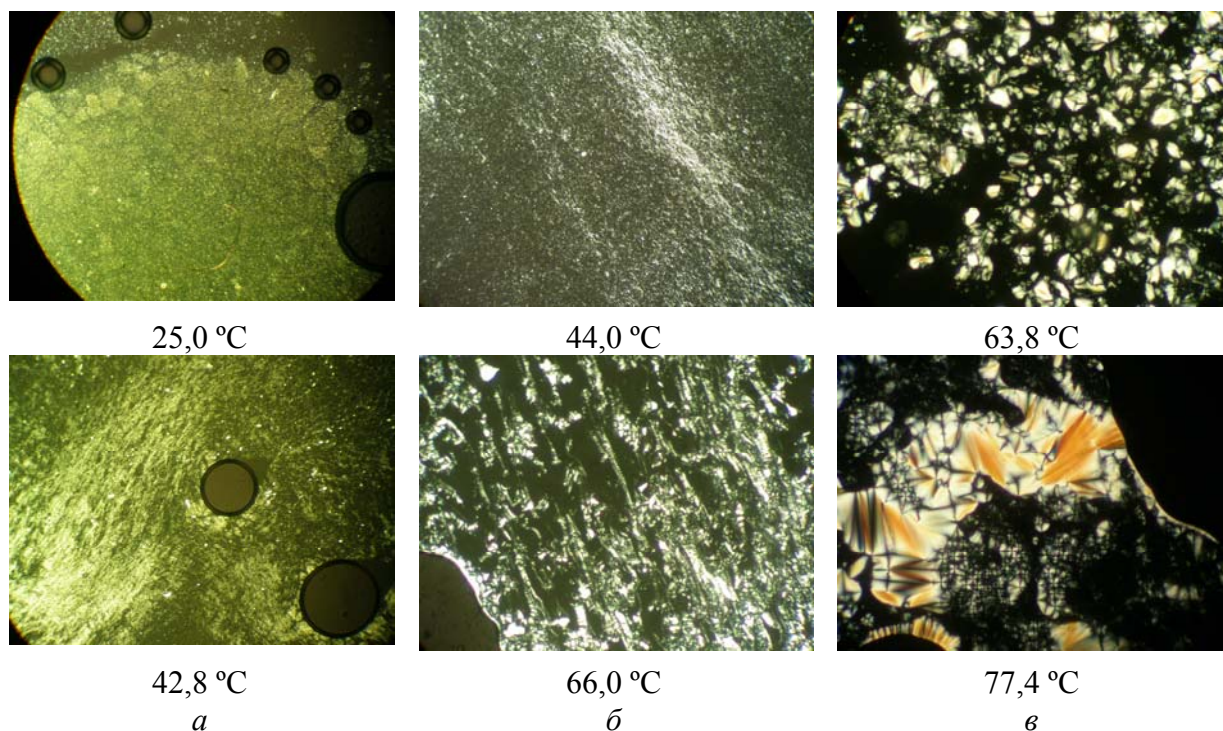


Рис. 14. Текстуры лиотропных мезофаз соединения **VIa** в контактных препаратах: *a* – с хлороформом, *б* – с толуолом, *в* – с ДМФА. Николи скрещены, $\times 100$

Так, в контактном препарате с хлороформом (рис. 14) формирование мезофазы наблюдается при $42,8\text{ }^{\circ}\text{C}$. В системе с толуолом ($T = 44,0\text{ }^{\circ}\text{C}$) происходит образование мезофазы с мелкозернистой негеометрической текстурой (рис. 14, верхн.) при нагревании до

66,0 °С, переходящей в мезофазу с другой текстурой типа миелиновых фигур, (рис. 14, нижн.), которая сохраняется даже после испарения толуола (т. е. при температурах выше 113,0 °С).

В контактном препарате с ДМФА переход в Mes фиксируется при 63,8 °С (рис. 14, верхн.). После 77,4 °С она переходит в мезофазу с ломано-веерной текстурой (рис. 14, нижн.). При кипении бинарной системы тип мезофазы изменяется и она сохраняется только в тонком слое по краю образца. В этом случае окончательный переход в изотропную жидкость наблюдать не удалось. Охлаждение до 134,9 °С приводит к росту ломано-веерной текстуры.

Тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-[1',6'-ди(диэтилсульфамоил)-2'-нафтоксифталоцианин меди **IVa** проявляет энантиотропную термотропную фазу при нагревании в температурном диапазоне 99,6 °С—135,3 °С, и при охлаждении от 96,1 °С до 82,0 °С. Как и в случае тетра-4-(6',8'-ди(диэтилсульфамоил)-2'-нафтоксифталоцианина [3], проявление двулучепреломления наблюдается только при сдвиговой деформации. В отличие от тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(1,6-ди(октадецилсульфамоил)-2'-нафтоксифталоцианина меди **VIa** соединение **IVa** в процессе охлаждения не подвергается стеклованию.

Таким образом, введение в молекулу тетра-4-(1-бензотриазолил)-тетра-5-(2-нафтоксифталоцианина меди восьми октадецилсульфамоильных групп (соединение **VIa**) не приводит к исчезновению мезоморфных свойств, проявляемых его синтетическими предшественниками. Происходит формирование, вероятно, ламеллярно-колончатой термотропной мезофазы. Для уточнения её типа требуются дополнительные исследования. Следует отметить, что в то время как наличие на периферии молекулы сульфо-групп повышает температуру фазового перехода Cr → Mes и сужает диапазон существования мезофазы в сравнении с исходным соединением **IIa** [10—12], введение октадецилсульфамоильных заместителей приводит к значительному снижению температуры фазового перехода Cr → Mes и расширению диапазона существования мезофазы более чем на 100 °С (табл. 2) [11], что мы связываем с улучшением процессов микросегрегации в надмолекулярных образованиях – структурных единицах мезофаз.

Кроме того, данное соединение формирует лиотропную, вероятно, ламеллярную мезофазу. После удаления существенной доли растворителя происходит сохранение текстуры мезофазы, что делает его интересным с точки зрения использования в системах записи и хранения информации.

Переход к соединению, содержащему в 2-нафтоксигруппах вместо октадецилсульфамоил-диэтилсульфамоильные фрагменты (**IVa**), сопровождается повышением температуры фазового перехода Cr → Mes. При этом температура указанного фазового перехода для тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(1',6'-ди(диэтил)сульфамоил)-2'-нафтоксифталоцианина меди (**IVa**) всё равно ниже, чем у исходного тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(2-нафтоксифталоцианина меди (**IIa**). Кроме того, наблюдается сужение диапазона существования мезофазы как в сравнении с соединением **VIa**, так и соединением **IIa** [11].

Введение в молекулу тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(1'-нафтоксифталоцианина меди четырех октадецилсульфамоильных заместителей (**Va**) придает полученному соединению мезоморфные свойства, близкие по температурному диапазону к соединению **VIa**, не наблюдавшиеся ранее у его синтетических предшественников. Замена октадецил- на диэтилсульфамоильные фрагменты в данном случае (соединение **IIIb**, табл. 2) не способствует мезоморфизму.

Обнаружено влияние природы металла-комплексообразователя на мезоморфизм синтезированных соединений. Так, комплексы с никелем теряют способность формировать жидкокристаллические фазы.

Экспериментальная часть

Элементный анализ выполняли на элементном анализаторе FlashEA™ 1112.

Электронные спектры поглощения в органических растворителях фиксировали на спектрофотометре HITACHI U-2001 при комнатной температуре, ИК-спектры – на спектрофотометре AVATAR 360 FT-IR в области 400—4000 см⁻¹ в таблетках с бромидом калия, спектры ¹H ЯМР растворов образцов **IIIб—VIб** в ДМСО-*d*₆ (Aldrich) – на приборе «Bruker DRX-500» с внутренним стандартом TMS.

Фазовое состояние исследовали методом поляризационной микроскопии, используя оптический термополяризационный микроскоп типа «Leitz Laborlux 12 Pol», снабженный термостолком «Mettler FP 82».

Формирование лиотропных мезофаз изучалось в бинарных системах с органическими растворителями (ДМФА, хлороформ, толуол).

Синтез алкилсульфамойлпроизводных тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-[1(2)-нафтокси]фталоцианинов меди (IIIа—VIа) и никеля (IIIб—VIб)

Общая методика. В двугорлую колбу объемом 50 мл, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружали 0,1 ммоль замещенного бензотриазолилфталоцианина меди или никеля (**Iа,б**, **IIа,б**) и добавляли 2 мл (30 ммоль) хлорсульфоновой кислоты. Затем при перемешивании приливали 2 мл (30 ммоль) тионилхлорида. Полученную смесь перемешивали в течение двух часов, затем выливали на лед, содержащий хлористый натрий. Выпавший осадок отфильтровывали на фильтре Шотта, промывали ледяным насыщенным раствором хлористого натрия до исчезновения кислой реакции на конго. Продукт сушили при комнатной температуре в эксикаторе. Затем полученный сульфохлорид растворяли в ацетоне и добавляли октадецил- или диэтиламин. Взаимодействие проводили при кипячении реакционной массы в течение двух часов. Окончание реакции определяли по полному растворению пробы реакционной массы в хлороформе. Раствор фильтровали через бумажный фильтр, растворитель удаляли из фильтрата. Окончательную очистку проводили методом колоночной хроматографии (силикагель М 60, элюент – ацетон). Полученные продукты – порошкообразные вещества зеленого цвета, обладающие растворимостью в бензоле, хлороформе, ДМФА.

Тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(4'-диэтилсульфамойл-1'-нафтокси)-фталоцианин меди (IIIа) : Получали из 160,6 мг соединения **Iа**. Выход : 108,9 мг (51 %). Найдено, % : С 60,50; Н 4,03; N 9,10; S 5,41; C₁₁₂H₉₂CuN₂₄O₁₂S₄. Вычислено, % : С 62,48; Н 4,31; N 9,20; S 5,96.

Тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(4'-диэтилсульфамойл-1'-нафтокси)-фталоцианин никеля (IIIб) : Получали из 159,9 мг соединения **Iб**. Выход : 99,3 мг (47 %). ¹H ЯМР, м.д., CDCl₃, (нумерация протонов приведена на схеме): 8,92 (д, Н12, 4Н); 8,65 (с, Н1, 4Н); 8,51 (м, Н9, 4Н); 8,25 (с, Н3, 4Н); 8,21 (с, Н2,10 8Н); 8,01 – 7,96 (м, Н6, 4Н); 7,88 (м, Н4,11, 8Н); 7,61 (м, Н5,8, 8Н); 7,17 (д, Н8, 4Н); 2,91, (CH₂), 0,92 (CH₃).

Тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(1',6'-ди(диэтилсульфамойл)-2'-нафтокси)фталоцианин меди (IVа) : Получали из 160,0 мг соединения **IIа**. Выход : 106,0 мг

(39 %). Найдено, % : С 57,88; Н 4,22; N 14,09; S 9,21; C₁₂₈H₁₂₄CuN₂₈O₂₀S₈. Вычислено, % : С 57,06; Н 4,46; N 14,55; S 9,52.

Тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(1',6'-ди(диэтилсульфамоил)-2'-нафтоксифталоцианин никеля (IVб) : Получали из 159,8 мг соединения **IIб**. Выход : 109,1 мг (40 %). ¹H ЯМР, м.д., CDCl₃, (нумерация протонов приведена на схеме) : 8,90 (м, Н8,11, 8Н); 8,60 (д, Н1, 4Н); 8,32 (д, Н2, Н9, Н10, 12Н); 8,25 (м, Н3, 4Н); 8,00 (м, Н6, 4Н); 7,95 (м, Н7, 4Н); 7,71 (д, Н4, 4Н); 7,52 (м, Н5, 4Н); 3,12 – 3,20 (м, СН₂, 8Н); 1,08 – 1,12 (д, СН₃, 8Н).

Тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(4'-октадецилсульфамоил-1'-нафтоксифталоцианин меди (Va) : Получали из 160,0 мг соединения **Ia**. Выход : 132,0 мг (44 %). Найдено, % : С 67,85; Н 7,02; N 10,59; S 4,90; C₁₆₈H₂₀₀CuN₂₄O₁₂S₄. Вычислено, % : С 68,65; Н 6,68; N 11,40; S 4,36.

Тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(4'-октадецилсульфамоил-1'-нафтоксифталоцианин никеля (Vб) : Получали из 160,4 мг соединения **Iб**. Выход : 126,3 мг (42 %). ¹H ЯМР, м.д., CDCl₃, (нумерация протонов приведена на схеме) : 8,92 (д, Н12, 4Н); 8,65 (с, Н1, 4Н); 8,51 (м, Н9, 4Н); 8,25 (с, Н3, 4Н); 8,21 (с, Н2,10 8Н); 8,01 – 7,96 (м, Н6, 4Н); 7,88 (м, Н4,11, 8Н); 7,61 (м, Н5,8, 8Н); 7,17 (д, Н8, 4Н); 5,78 (NH); 2,91; 2,19; 1,27 (CH₂); 0,89 (CH₃).

Тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(1',6'-ди(октадецилсульфамоил)-2'-нафтоксифталоцианин меди (VIa) : Получали из 160,6 мг соединения **IIa**. Выход : 178,3 мг (42 %). Найдено, % : С 67,71; Н 10,17; N 9,33; S 3,08; C₂₄₀H₃₄₈CuN₂₈O₂₀S₈. Вычислено, % : С 69,70; Н 8,48; N 9,48; S 3,10.

Тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(1',6'-ди(октадецилсульфамоил)-2'-нафтоксифталоцианин никеля (VIб) : Получали из 162,5 мг соединения **IIб**. Выход : 171,6 мг (40 %). Найдено, % : С 67,58; Н 8,02; N 9,19; S 5,91; C₂₄₀H₃₄₈NiN₂₈O₂₀S₈. Вычислено, % : С 67,66; Н 8,23; N 9,20; S 6,02. ¹H ЯМР, м.д., CDCl₃, (нумерация протонов приведена на схеме) : 8,99 (д, Н8, Н11, 8Н); 8,60 (д, Н1, 4Н); 8,45 (м, Н9, Н10, 8Н); 8,29 (д, Н2, Н3, 8Н); 8,00 (м, Н6, 4Н); 7,85 – 7,90 (м, Н4, Н7, 8Н); 7,52 (д, Н5, 4Н); 5,80 (NH); 2,98; 2,21; 1,22 (CH₂); 0,91 (CH₃).

Список использованной литературы

1. Усольцева Н. В., Аكوпова О. Б., Быкова В. В., Смирнова А. И. Жидкие кристаллы: дискотические мезогены / под ред. Н. В. Усольцевой. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2004. 546 с.
2. Успехи в изучении жидкокристаллических материалов / под ред. Н. В. Усольцевой. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2007. 100 с.
3. Румянцева Т. А., Ефремова М. В., Сизова М. В., Шапошников Г. П., Ананьева Г. А., Усольцева Н. В. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2012. Вып. 2 (40). С. 29—35.
4. Брагина Н. А., Федулова И. Н., Новиков Н. В., Крутикова Е. С., Миронов А. Ф., Быкова В. В., Ананьева Г. А., Усольцева Н. В. // Макрогетероциклы. 2009. Вып. 2 (3—4). С. 228—236.
5. Формировский К. А., Жданова К. А., Брагина Н. А., Миронов А. Ф., Быкова В. В., Ананьева Г. А., Усольцева Н. В. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2012. Вып. 2 (40). С. 44—50.
6. Просочкина Т. Р., Шестакова Е. А., Кантор К. Г., Кичатов К. Г. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2012. Вып. 2 (40). С. 60—67.
7. Знойко С. А., Камболова А. С., Майзлий В. Е., Шапошников Г. П., Абрамов И. Г., Филимонов С. Н. // ЖОХ. 2009. Т. 79, вып. 8. С. 1376—1381.
8. Гордон А., Форд Р. Спутник химика : пер. с англ. Е. Л. Розенберг, С. И. Коппель. М. : Мир, 1976. 544 с.

-
9. *Dyer J. R.* Applications of absorption Spectroscopy of organic Compounds. Prentice-Hall, Inc. NY. : Enlewood Cliffs, 1970. 163 p.
 10. *Знойко С. А., Майзлиш В. Е., Шапошников Г. П., Абрамов И. Г.* // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2012. Т. 55, № 12. С. 13—25.
 11. *Знойко С. А., Майзлиш В. Е., Шапошников Г. П., Быкова В. В., Усольцева Н. В.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2011. Вып. 4 (38). С. 69—79.
 12. *Знойко С. А., Кривова А. В., Шапошников Г. П., Ананьева Г. А., Усольцева Н. В.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2012. Вып. 4 (42). С. 62—70.

Поступила в редакцию 4.12.2012 г.