

УДК 532.783

С. А. Знойко, В. Е. Майзлиш, Г. П. Шапошников, И. Г. Абрамов,
Н. В. Жарникова**, Г. А. Ананьева**, В. В. Быкова**, Н. В. Усольцева***

СИНТЕЗ И МЕЗОМОРФИЗМ ГЕТЕРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ

SYNTHESIS AND MESOMORPHYSM OF HETERYL-SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES AND THEIR METALCOMPLEXES

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

*Ярославский государственный технический университет
150023 Ярославль, Московский пр-т, д. 88. E-mail: abramovig@ystu.ru

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

Впервые осуществлен синтез ряда гетерилзамещенных фталоцианинов и их металлокомплексов, сочетающих на периферии фрагменты 1-Н-1,2,3-бензотриазола и некоторых других азотсодержащих гетероциклов. Строение полученных фталоцианинов подтверждено с привлечением данных элементного анализа, электронной, ИК- и ^1H ЯМР спектроскопии. В работе обсуждается влияние природы заместителей и строения координационного центра на спектральные и мезоморфные свойства синтезированных соединений.

Ключевые слова: синтез, производные гетерилзамещенных фталоцианинов, мезоморфные свойства.

The synthesis of heteryl-substituted phthalocyanines and their metalcomplexes combining 1-H-1,2,3-benzotriazol and some other nitrogen-containing heterocycles at the periphery was carried out for the first time. The structure of the obtained phthalocyanines is confirmed bringing in the data of elementary analysis, electronic, infrared and ^1H NMR spectroscopy. The influence of substitute nature and coordinating centre structure on spectral and mesomorphic properties of synthesized compounds is discussed.

Key words: synthesis, heteryl-substituted phthalocyanine derivatives, mesomorphic properties.

Несмотря на то, что тетрапиррольные соединения в целом, и фталоцианины (Pc) в частности, подвергаются интенсивному изучению уже не одно десятилетие, однако их замещенные, содержащие на периферии функциональные группы гетероциклической природы представлены в литературе мало. Эти буквально единичные публикации касаются главным образом пиридилзамещенных металлофталоцианинов. Информация о смешанозамещенных соединениях также крайне ограничена [1 – 4], хотя введение ге-

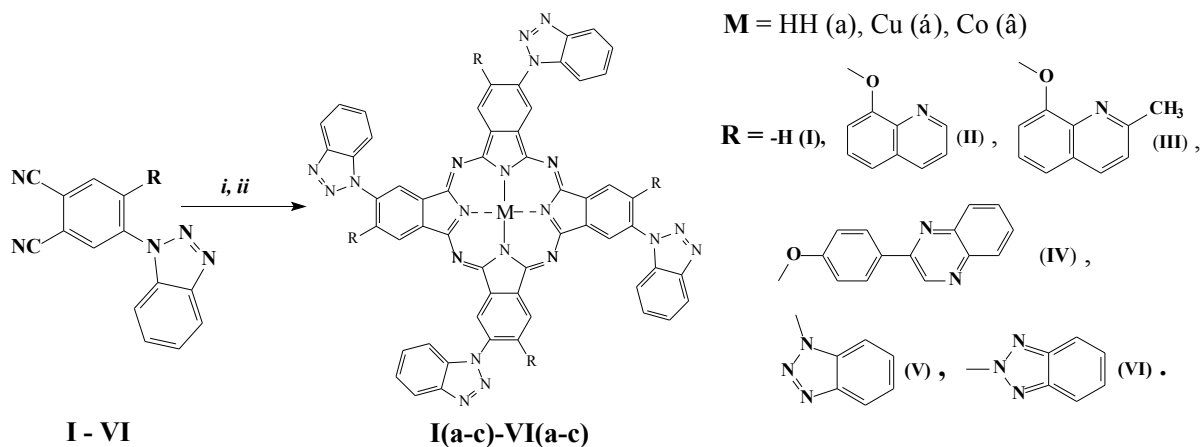
тероциклов в качестве функциональных заместителей в молекулу Рс и исследование влияния природы гетероциклических остатков на свойства полученных соединений может расширить области применения соединений фталоцианинового ряда. Исходя из этого, целью настоящей работы является синтез и исследование физико-химических свойств ряда гетерилзамещенных фталоцианинов и их металлокомплексов, содержащих бензотриазолильные фрагменты.

На первом этапе были синтезированы исходных фталонитрилы. Соединения I–V синтезированы согласно методике, приведенной в [5, 6], исходя из 4-нитро- (соединение I) и 4-(1-бензотриазолил)-5-нитрофтalonитрила (соединения II–V).

Фталоцианины–лиганды синтезировали тетрамеризацией соответствующих замещенных фталонитрилов в присутствии мочевины в мольном соотношении (фтalonитрил : мочевина) 1:3 по методике, ранее описанной нами в работе [3, 7, 8]. Соединение Ia может быть получено [7] и без добавления мочевины, однако с несколько более низким выходом (45 % вместо 67 %).

Металлокомплексы синтезировали нитрильным методом, взаимодействием соответствующих замещенных фталонитрилов с ацетатом меди / хлоридом кобальта при температуре 180 – 210 °С в течение 1 – 1,5 часов.

Следует отметить, что металлокомплексы с фталонитрилами II – IV образуются с чрезвычайно низкими выходами (не более 5–7 %), при этом вместо образования фталоцианина наблюдается осмоление реакционной массы, которая приобретает темно-коричневый цвет, а с фталонитрилами V и VI – с умеренными выходами (40–50 %), но при более длительном нагревании (3–4 часа), по сравнению с соответствующими безметалльными соединениями (схема). Вероятно, это обусловлено тем, что азотсодержащие гетероциклы, расположенные в орто- положениях друг к другу, способны вступать во взаимодействие с ионами металлов, конкурируя с атомами азота нитрильных групп.



i – мочевина, $T = 210\text{-}220\text{ }^{\circ}\text{C}$; *ii* – $\text{Cu}(\text{OAc})_2 / \text{CoCl}_2$, $T = 170\text{-}210\text{ }^{\circ}\text{C}$

Схема

Косвенным подтверждением для этого предположения может служить тот факт, что синтез соответствующих безметалльных фталоцианинов протекает в течение 1,5 –

2 часов с выходами 45 – 65 % [3], то есть образование фталоцианина всё же наблюдается, а осмоления не происходит.

Целевые фталоцианины после окончания реакции тщательно растирали, промывали 5%-ной соляной кислотой, затем водой до нейтральной среды, сушили при 80 °С, затем экстрагировали хлороформом. Окончательную очистку осуществляли с применением жидкостной колоночной хроматографии (сорбент – Al_2O_3 , элюент: для соединений **II(a-c)** – **IV(a-c)** – хлороформ, для остальных – ДМФА).

Идентифицировали синтезированные фталоцианины с привлечением данных элементного анализа, колебательной и электронной спектроскопии.

В ИК-спектрах исследуемых веществ, как и в случае ранее описанных бензотриазолилзамещенных металлофталоцианинов [1, 3], обнаружены полосы поглощения, отвечающие колебаниям связей периферийных заместителей: при 740 – 745 cm^{-1} и 1040 – 1050 cm^{-1} (C-N- и N=N бензотриазола, соответственно) [9], в области 1200 – 1210 cm^{-1} (Ag-O-Ag) для соединений **II(a-b)** – **IV(a-b)**. В спектрах соответствующих фталоцианинов – лигандов наблюдается поглощение, специфичное для безметалльных фталоцианинов при 1010 – 1014 и 3280 – 3400 cm^{-1} (колебания NH-связей внутрициклических иминогрупп) [10].

В электронных спектрах поглощения (ЭСП) исследуемых металлофталоцианинов в длинноволновой области спектра (680 – 700 нм) присутствует интенсивное поглощение, что свидетельствует об образовании целевого соединения. Кроме того, в области 610 – 630 нм наблюдается полоса-спутник, а при 330 – 350 нм – полоса средней интенсивности (полоса Сорэ).

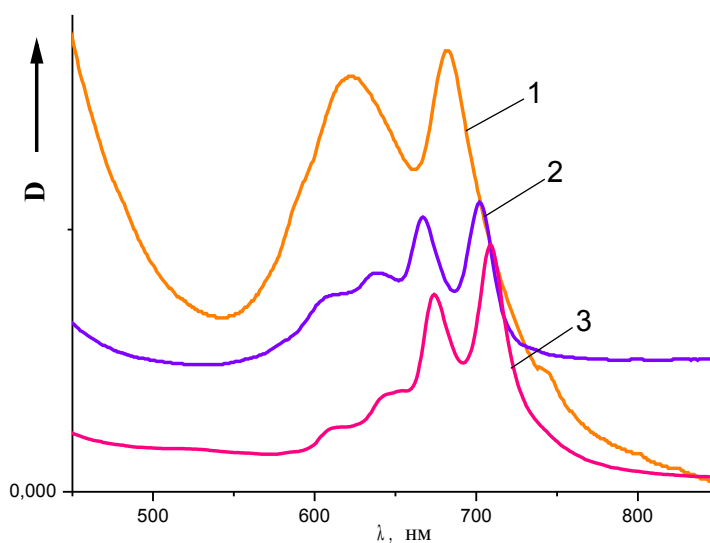


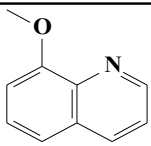
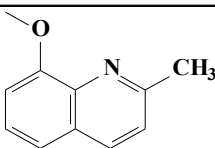
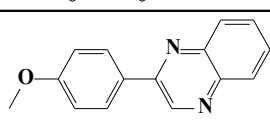
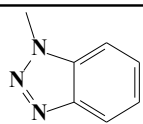
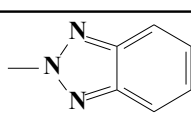
Рис. 1. Электронные спектры поглощения в хлороформе: 1 – соединение **1b**; 2 – соединение **1a**; 3 – соединение **VIa**

При анализе ЭСП фталоцианинов-лигандов в ряде органических растворителей, таких как хлороформ или бензол имеется две интенсивные полосы поглощения Q_1 и Q_2 в области (670 – 712) нм и В-полоса (полоса Сорэ) около 350 нм, что объясняется наличием симметрии молекулы D_{2h} . Это свидетельствует, согласно данным работы [11], об образовании безметалльного соединения. При переходе к основным растворителям,

например, ДМФА, фиксируется спектр, содержащий единственную длинноволновую полосу поглощения. Этот факт объясняется в литературе [12] депротонизацией внутрициклических атомов азота в среде органического основания и образованием дианионной формы фталоцианина, которая, как и металлофталоцианины, обладает симметрией D_{4h} .

Таблица 1

Положение полос поглощения в ЭСП

№	R	λ_{max} , нм (lgε)		
		ДМФА	Хлороформ	H ₂ SO ₄
Ia	-H	689 (4,82)	667 (4,88); 702 (4,90)	748; 792
Iб		679 (ассоц.)	683 (ассоц.)	743 (5,03), 768 (5,07).
Iв		676 (ассоц.)	Слабо растворим	770
IIб		687 (ассоц.)	692 (ассоц.)	756, 760
IIIa		683	688, 707	779
IIIб		683 (ассоц.)	688	756
IVa		620, 684 (ассоц.)	673, 707	776
IVб		683 (ассоц.)	688	760
Va		687 (4,82)	709 (4,90); 674 (4,90)	741; 688
Vб		683 (4,80)	688 (4,90)	726
Vв		677	слабо растворим	736
VIa		687	699, 719	740
VIб		690 (ассоц.)	695 (4,90)	704, 747

Наличие в молекуле фталоцианина фрагментов бензотриазола приводит к появлению как у тетра-4-(1-бензотриазолил)фталоцианина и его металлокомплексов, так и у соединений, содержащих восемь фрагментов 1-бензотриазола или по четыре фрагмента 1- и 2-бензотриазола в *орто*-положениях друг к другу, придает этим соединениям повышенную по сравнению с незамещенным фталоцианином и его металлокомплексами, растворимость в ДМФА и появлению ограниченной растворимости в хлороформе и бензоле. Фталоцианины II(a-б) – IV(a-б) за счет наличия у них оксиарильных фрагментов приобретают высокую растворимость в хлороформе, бензоле и ацетоне.

При анализе электронных спектров поглощения (ЭСП) полученных соединений в ДМФА отмечено, что все металлокомплексы тетра-(1-бензотриазолил)фталоцианина находятся в растворах преимущественно в ассоциированной форме (рис. 1). ЭСП этих соединения характеризуется уширением полос поглощения, и имеют в видимой области две полосы с приблизительно одинаковыми интенсивностями, соотношение интенсивностей которых изменяется в сторону увеличения длинноволновой компоненты ЭСП при разбавлении растворов. Однако, даже при значительном разбавлении (концен-

трация $c = 10^{-7}$ моль/л) превалирующей остается коротковолновая компонента. Это дает возможность предположить, что в данном случае даже при малых концентрациях соединения находятся в ассоциированной форме. Еще одним доказательством ассоциативных процессов служит неподчинение закону Ламберта-Бугера-Бера.

Введение в *орто*- положение к имеющемуся фрагменту 1-бензотриазола второго заместителя приводит к батохромному сдвигу длинноволновых полос поглощения, кроме того, судя по характеру ЭСП, октагетерилзамещенные фталоцианины в отличие от тетра-4-(1-бензотриазолил)фталоцианинов находятся в растворе в форме мономера.

В концентрированной серной кислоте в спектре тетра-4-(1-бензотриазолил)фталоцианина и его металлокомплексов основные полосы поглощения претерпевают батохромный сдвиг на 80 – 90 нм по сравнению с ЭСП в хлороформе. Кроме того, наблюдается расщепление длинноволновой полосы поглощения на две компоненты приблизительно одинаковой интенсивности. Несмотря на это соединение в растворе находится, очевидно, в форме мономера, поскольку изменение интенсивности полос при разбавлении подчиняется закону Ламберта-Бугера-Бера. Это позволило зафиксировать для медного комплекса тетра-4-(1-бензотриазолил)фталоцианина значение молярного коэффициента погашения (табл. 1).

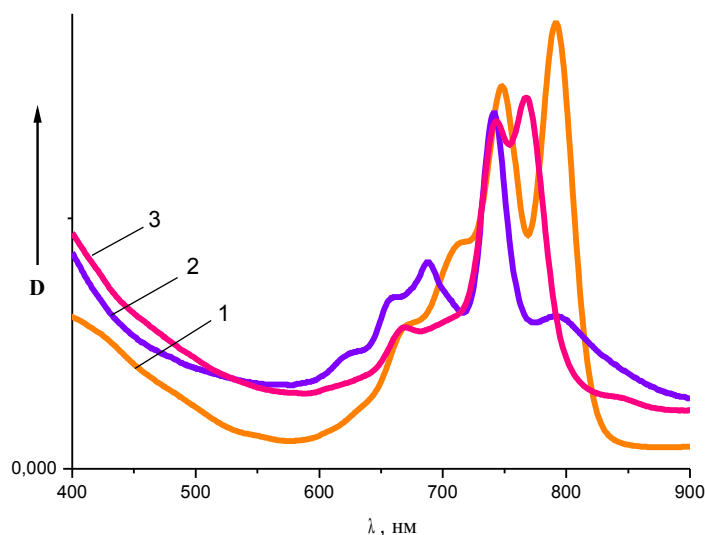
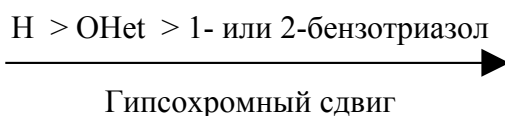


Рис. 2. Электронные спектры поглощения в H_2SO_4 :
1 – соединение **Ia**; 2 – соединение **VIa**; 3 – соединение **IIa**

Введение фрагментов 1- и 2-бензотриазолов вызывает гипсохромный сдвиг основных полос поглощения по сравнению с тетра-4-(1-бензотриазолил)фталоцианином и его металлокомплексами приблизительно на 50 нм и изменение характера ЭСП в целом (наличие единичной нерасщепленной Q-полосы) (рис. 2). Этот факт предположительно может быть связан либо с электроакцепторным характером бензотриазолильных заместителей [6], понижающих основность *мезо*-атомов азота фталоцианинового макрокольца, либо с экранированием экзоциклических атомов азота объемными заместителями основной природы.

Схожим образом действует введение объемных фрагментов азотосодержащих гетероциклов, хотя гипсохромные сдвиги в этом случае не так велики (на 10-14 нм), а форма спектральных кривых напоминает скорее спектр тетра-4-(1-бензотриазолил)фталоцианина и его медного комплекса.

Обобщая данные по влиянию заместителей на положение Q-полосы в ЭСП бензотриазолилзамещенных фталоцианина мы можем выстроить следующий ряд:



Ранее нами сообщалось [1] о синтезе и исследовании ряда как тетра-, так и смешаннозамещенных фталоцианинов меди с фрагментами различных азотсодержащих гетероциклов. Было установлено, что тетразамещенные фталоцианины меди, содержащие на периферии остатки хиноксалил-2-фенола и бензотриазолил-2-тиола способны формировать лиомезофазы с такими растворителями как ДМФА и хлороформ уже при комнатной температуре, причем было отмечено, что лиомезофаза существует вплоть до температуры кипения. Термотропный мезоморфизм проявляет лишь первое из перечисленных соединений, формируя мезофазу в области температур от 214 до 300 °С, которая при охлаждении переходит в застеклованное состояние. Таким образом, на основании этих данных был сделан вывод о том, что проявление жидкокристаллических свойств у соединений фталоцианинового ряда возможно и для соединений, не содержащих алифатические фрагменты.

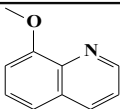
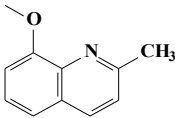
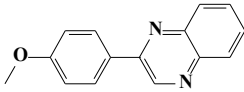
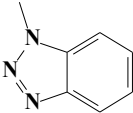
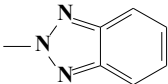
Ряд как монофункционально-, так и смешаннозамещенных гетерилсодержащих фталоцианинов [3] и их металлокомплексов [4], проявляющих как термотропный, так и лиотропный мезоморфизм, впоследствии был расширен. Так авторами [2] описан синтез тетра-(4-гетерилкарбонил)фталоцианинов меди, являющиеся производными тетракарбонной кислоты фталоцианина. Показано что, соединения с фрагментами 4-метил- и 4-бензилпиперидина являются амфотропными. Кроме того, зафиксировано проявление мезоморфных свойств у бензотриазолилзамещенных фталоцианинов, содержащих на периферии замещенные феноксигруппы.

Само по себе присутствие фрагмента 1-Н-1,2,3-бензотриазола не способно индуцировать у фталоцианиновых соединений проявление жидкокристаллических свойств (табл. 2). Последние не были обнаружены ни у фталоцианина-лиганда, ни у одного из синтезированных нами металлокомплексов. Введение же заместителя в *орто*-положение к бензотриазолильной группировке, как и в ранее описанных [2,3] случаях приводит к появлению у бензотриазолилзамещенных фталоцианинов термотропного мезоморфизма, а в единичном случае даже лиотропного мезоморфизма.

Так, в случае окта-4,5-(1-бензотриазолил)фталоцианина и его медного комплекса отмечается монотропный мезоморфизм, причем у медного комплекса температура перехода в мезофазу существенно ниже, чем у соответствующего безметального соединения, которое при охлаждении стеклует с сохранением текстуры мезофазы, чего не наблюдается в случае металлокомплекса. Для соединения с более низкой симметрией (тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(2-бензотриазолил)фталоцианина и его медного комплекса наличие второго заместителя не способствует мезоморфизму.

Таблица 2

Температуры фазовых переходов бензотриазолилзамещенных фталоцианинов

М	Заместитель	Термотропный мезоморфизм	Лиотропный мезоморфизм
Ia	-H	нет	нет
Iб		нет	нет
Iв		нет	нет
IIб		нет	нет
IIIa		Cr • 161,6 °C Mes • 187,1°C Mes + Iso Охлаждение: 151,2 °C • стеклется с сохранением текстуры Mes	нет
IIIб		Cr • 213,0 °C • 224,0 °C Iso Охлаждение: 199,2 °C образование цветочной текстуры • 161,0 °C застыло	нет
IVa		Cr • 194,1°C Mes • 299,0°C Mes + Iso Охлаждение: 189,2 °C • стеклется с сохранением текстуры Mes	+хлороформ
Va		Cr • 290,0 °C Cr Охлаждение: 215,7 °C • стеклется с сохранением текстуры Mes	нет
Vб		Cr • 203,0 °C Iso Охлаждение: 128,0 °C • Mes (сверкает при нажатии)	нет
Vв		нет	нет
VIa		нет	нет
VIб		нет	нет

Любопытно отметить, что при замещении также не инициирующего мезоморфные свойства фрагмента 8-оксихинолина метильной группой наблюдается формирование у полученного соединения термотропной мезофазы, существующей в интервале температур от 161,6 °C до 187,1 °C.



Рис. 3. Микрофотография текстуры термотропной мезофазы соединения **IVa**, $T = 183,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ (процесс нагрева), николи скрещены, $\times 250$

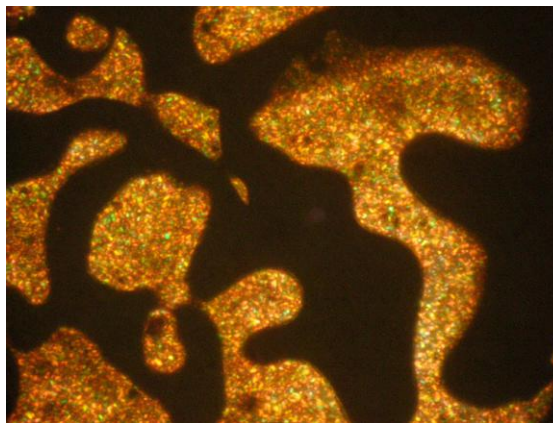


Рис. 4. Микрофотография текстуры термотропной мезофазы соединения **VIa**, $T = 215,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (процесс нагрева), николи скрещены, $\times 250$

Соединение, содержащие фрагменты хиноксалил-2-фенола (**IVa**), как и ожидалось, проявляет амфотропные свойства. Однако температурный диапазон существования термотропной мезофазы у данного соединения несколько шире, чем у тетра-4-[(хиноксалил-2)-фенокси]фталоцианина меди, а при охлаждении оно стеклуется с сохранением текстуры мезофазы, как и тетразамещенный PcCu .

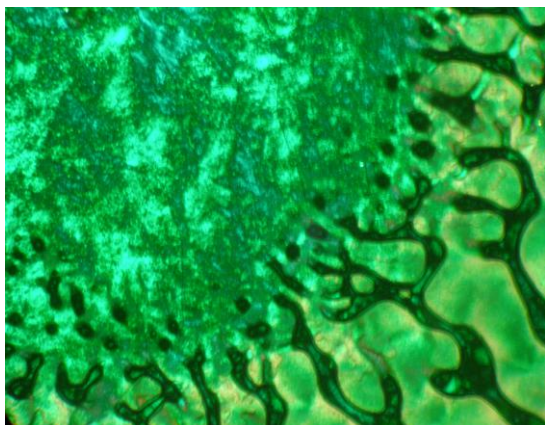


Рис. 5. Микрофотография текстуры застеклованной мезофазы соединения **IVa**, $T = 24,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ (процесс охлаждения), николи скрещены, $\times 250$

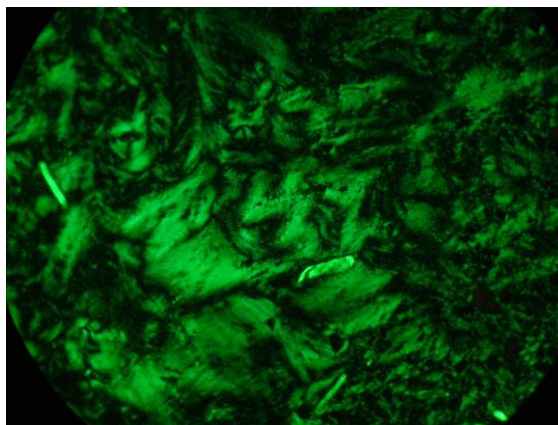


Рис. 6. Микрофотография текстуры мезофазы соединения **IVa** в контактом препарате с ДМФА, $T = 20,0\text{ }^{\circ}\text{C}$, николи скрещены, $\times 250$

На основании результатов, представленных в таблице и полученных ранее данных можно констатировать, что температуры фазовых переходов у безметалльных соединений и соответствующих металлокомплексов как правило не совпадают. Этот последний факт, по-видимому, обусловлен принципиальным различием в строении макроциклического ядра исследуемых мезогенов и в симметрии последних (D_{2h} и D_{4h} , соответственно).

Соединение **IVa** было исследовано методом дифференциальной сканирующей калориметрии и поляризационной микроскопии. Было установлено, что при комнатной температуре оно находится в застеклованном состоянии. При температуре 194,0 °С вещество переходит в мезофазу. Дальнейшее нагревание приводит к снижению вязкости и при температуре свыше 290,0 °С происходит процесс термического разложения вещества, о котором свидетельствуют также данные термогравиметрического и элементного анализа.

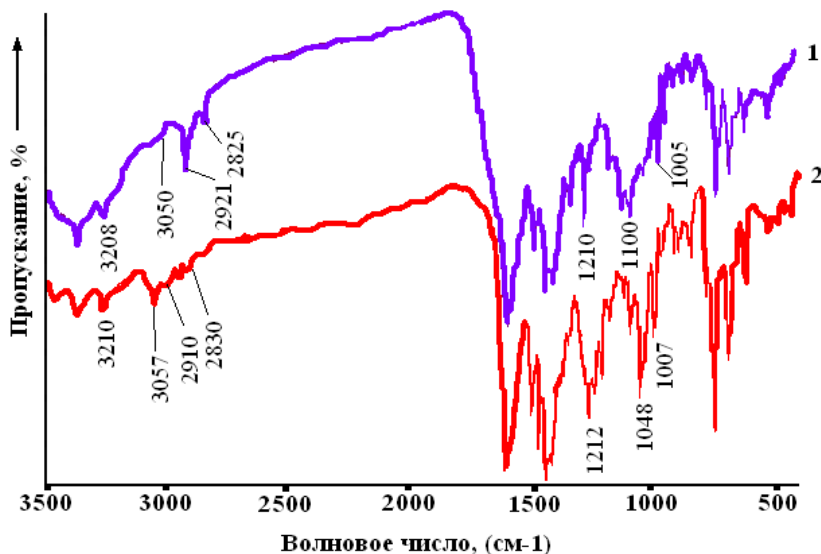


Рис. 7. ИК-спектры соединения **IVa**:
1 – после нагревания до 260,0 °С; 2 – после нагревания до 290,0 °С

Контроль по ИК и электронным спектрам показал, что образец прогретый до 260,0 °С обладает характеристиками, идентичными тем, что получены для данного фталоцианина до термогравиметрического эксперимента. При охлаждении наблюдается переход вещества в застеклованное состояние при 151,0 °С.

Вещество, прогретое до 290,0 °С, по данным элементного анализа содержит азота – 16,88 %, водорода – 5,76 %, а углерода – 77,35 %, что примерно соответствует содержанию соответствующих элементов в тетра-4-(4-хиноксалил-2-фенокси)фталоцианине (N – 16,08 %, C – 75,85 %, H – 3,47 %). Несколько большее количество азота и водорода в исследованном образце, а также сохранение спектральной картины, близкой к ЭСП исходного соединения, и ослабление, полосы валентных колебаний связи N=N бензотриазола (1040 – 1050 см⁻¹) в ИК-спектре указывают, на то, что бензотриазолильная группировка подверглась отщеплению, хотя и не полностью.

Экспериментальная часть

Данные элементного анализа для исследуемых соединений регистрировали на элементном анализаторе FlashEA™ 1112. Электронные спектры поглощения исследуемых соединений в органических растворителях зафиксированы на спектрофотометре НІТАСНІ U-2001 при комнатной температуре в диапазоне длин волн 400 – 900 нм.

ИК-спектры записывали на спектрофотометре AVATAR 360 FT-IR в области 400 – 4000 см⁻¹ в таблетках с бромидом калия. ¹H ЯМР-спектры растворов образцов бензотриазолилзамещенных фталоцианинов в CDCl₃ (Aldrich) зафиксированы на приборе «Bruker AMD-200» с внутренним стандартом ТМС. Фазовое состояние комплексов исследовали методом поляризационной микроскопии, используя оптический термополяризационный микроскоп типа «Leitz Laborlux 12 Pol», снабженный термостолком «Mettler FP 82». Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) выполнялась на приборе DSC 200 PC Phox фирмы «Netzsch». Измерения проводили в интервале температур от -30 до 85 °С/мин, со скоростью 10 °С/мин. Формирование лиотропных мезофаз изучалось в контактных препаратах с органическими растворителями (хлороформ, ДМФА, бензол).

Синтез бензотриазолилзамещенных фталоцианинов I(a) – VI(a)

Общая методика: 50 мг замещенного фталонитрила тщательно растирали и перемешивали с 10 мг мочевины. Смесь нагревали до температуры 200,0 – 230,0 °С и выдерживали при этой температуре 2 часа. Очистку полученных соединений осуществляли стандартными методами: промывкой соединений разбавленным раствором соляной кислоты до обесцвечивания фильтрата, водой до нейтральной среды. Окончательную очистку проводили с помощью жидкостной колоночной хроматографии на Al₂O₃ (элюент – хлороформ). После удаления растворителя вещества сушили при температуре 80,0 – 90,0 °С под вакуумом.

Полученные вещества представляют собой порошки ярко-зеленого цвет, нерастворимые в воде, хорошо растворимые в органических растворителях и концентрированной H₂SO₄.

Тетра-4-(1-бензотриазолил)фталоцианин (Ia): Получен по общей методике из 50 мг (0,204 ммоль) 4-(1-бензотриазолил)фталонитрила. Выход: 23 мг (67 %). Найдено: С – 58,50, N – 29,44, H – 3,08; C₅₆N₂₀H₃₀, Вычислено: С – 57,49, N – 28,50, H – 2,56. ЭСП хлороформ, нм (lgε): 702 (4,90); 667 (4,88); ДМФА, нм (lgε): 689 (4,82); H₂SO₄, нм: 792; 748. ИК- спектр, см⁻¹: 3345 (NH макрокольца); 1048 (N=N бензотриазола); 1010 (колебания H₂Рс); 745 (С-N (H₂Рс-BzTz) бензотриазола).

Тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(2-метилхинолил-8-окси)фталоцианин (IIIa): Получен по общей методике из 50 мг 4-(1-бензотриазолил)-5-(2- метилхинолил-8-окси)фталонитрила. Выход: 17 мг (34 %). Найдено: С 70,80, N 20,85; C₁₁₂N₂₈H₆₂O₄, Вычислено: С 72,17, N 21,04; ЭСП, λ_{max}, нм (lgε): в ДМФА 683, в хлороформе 707, 688, в H₂SO₄: 779. ИК-спектр, см⁻¹: 3350; (NH макрокольца); 2870, 2845 (νCH₂, CH₃); 1210 (Ar-O-Ar); 1046 (N=N бензотриазола); 1006 (колебания H₂Рс); 745 (С-N (H₂Рс-BzTz) бензотриазола).

Тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(п-(хиноксалил-2)фенокси)фталоцианин (IVa): Получен по общей методике из 50 мг 4-(1-бензотриазолил)-5-(4-(хиноксалил-2)фенокси)фталонитрила. Выход: 30,4 мг (60 %). Найдено: С 68,74, N 20,49; C₁₁₂N₂₈H₆₂O₄. Вычислено: С 69,87, N 20,38. ЭСП, λ_{max}, нм (lgε): в ДМФА – 620, 684 (ассоц), в хлороформе – 673, 707, в H₂SO₄: – 776. Спектр ЯМР ¹H, (CDCl₃), δ: 9,21 (д, 4H, H¹); 8,15 (с, 4H, H²); 8,24 (с, 4H, H³); 7,87 (с, 4H, H⁴); 7,55 (д, 4H, H⁵); 8,09 (с, 8H, H⁶); 7,47-7,26 (м, 8H, H^{7,8}); 9,31 (м, 4H, H⁹); 7,80 (д, 8H, H¹⁰); 7,27 (д, 8H, H¹¹).

Окта-4,5-(1-бензотриазолил)фталоцианин (Va): Получен по общей методике из 50 мг (0,138 ммоль) 4,5-(1-бензотриазолил)фталонитрила. Выход: 28 мг (60 %). Найдено: С – 64,17, N – 28,43, H – 2,95; C₈₀N₃₂H₄₂, Вычислено: С – 66,88, N – 30,89, H –

2, 92. ЭСП хлороформ, нм, (I_{gε}): 709 (4,90); 674 (4,90); ДМФА, нм, (I_{gε}): 687 (4,82); H₂SO₄, нм: 741; 688. ИК-спектр, см⁻¹: 3422; (NH макрокольца); 1045 (N=N бензотриазола); 1010 (колебания H₂Pc); 753 (C-N (H₂Pc-BzTz) бензотриазола). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 8,21 (с, 8H, H^{1,2}); 8,05 (с, 8H, H³); 7,87 (с, 4H, H⁴); 7,57 (с, 4H, H⁵); 8,01 (т, 4H, H⁶); 2,01 (с, 2H, NH).

Тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(2-бензотриазолил)фталоцианин (VIa): Получен по общей методике из 50 мг (0,124 ммоль) 4-(1- бензотриазолил)-5-(2- бензотриазолил)фталонитрила. Выход: 26 мг (51 %). Найдено: С – 66,67; N – 29,80; H – 3,45; C₈₀N₃₂H₄₂. Вычислено: С – 66,88; N – 30,89; H – 2, 92. ЭСП хлороформ, нм: 719; 699; ДМФА, нм: 687; H₂SO₄, нм: 740. ИК-спектр, см⁻¹: 3436; (NH макрокольца); 1045 (N=N бензотриазола); 1013 (колебания H₂Pc); 754 (C-N (H₂Pc-BzTz) бензотриазола).

Синтез металлокомплексов бензотриазолилзамещенных фталоцианинов I(б,в) – VI(б,в)

Общая методика: 0,12 ммоль соответствующего замещенного фталонитрила тщательно растирали и перемешивали с 0,33 ммоль ацетата меди или кобальта. Смесь нагревали до 170 – 200 °С и выдерживали при этой температуре 1,5 часа. Полученный плав растирали, промывали водой, сушили при температуре 80 – 90 °С. Целевые комплексы представляют собой порошки темно-зеленого и сине-зеленого цвета, нерастворимые в воде и обладающие растворимостью в концентрированной серной кислоте, хлороформе, ДМФА. Очистку полученных соединений осуществляли промывкой разбавленной соляной кислотой (концентрация 5 %) до обесцвечивания фильтрата, водой до нейтральной среды, переосаждением из концентрированной серной кислоты. Окончательную очистку проводили с привлечением метода колоночной хроматографии на Al₂O₃ (элюент – хлороформ). Продукты экстрагировали хлороформом, а после удаления растворителя сушили при температуре 80 – 90 °С.

Полученные вещества представляют собой порошки ярко-зеленого цвет, нерастворимые в воде, хорошо растворимые в органических растворителях и концентрированной H₂SO₄.

Тетра-4-(1-бензотриазолил)фталоцианин меди (Iб): Получен из 50 мг 4-(1-бензотриазолил)фталонитрила. Выход: 29 мг (58 %). Найдено: С 65,46; N 26,34; C₅₆N₂₀H₂₈Cu. Вычислено: С 64,42; N 26,28. ЭСП, λ_{max}, нм (I_{gε}): в ДМФА – 610,679 (ушир), в хлороформе – 610, 683 (ушир); в H₂SO₄: 743 (5,03), 768 (5,07).

Тетра-4-(1-бензотриазолил)фталоцианин кобальта (Iв): Получен по общей методике из 50 мг (0,204 ммоль) 4-(1-бензотриазолил)фталонитрила. Выход: 37 мг (74 %). Найдено: С – 65,10; N – 27,20; H – 2,80; C₅₆N₂₀H₂₈Co. Вычислено: С – 64,68; N – 26,94; H – 2,71. ЭСП, нм (I_{gε}): ДМФА: 676 (ушир); H₂SO₄, нм: 770.

Тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(хинолил-8-окси)фталоцианин меди (IIб): Получен по общей методике из 50 мг 4-(1-бензотриазолил)-5-(хинолил-8-окси)фталонитрила. Выход: 5 мг (10 %). Найдено: С 69,22; N 21,21; C₉₆N₂₄H₄₄O₄Cu. Вычислено: С 68,92; N 20,85. ЭСП, λ_{max}, нм (I_{gε}): в ДМФА 687 (ассоцииров.), в хлороформе 620, 692 (ассоц.), в H₂SO₄: 756, 780.

Тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(2-метилхинолил-8-окси)фталоцианин меди (IIIб): Получен по общей методике из 50 мг 4-(1- бензотриазолил)-5-(2- метилхинолил-8-окси)фталонитрила. Выход: 12 мг (21 %). Найдено: С 68,74; N 20,49; C₁₁₂N₂₈H₆₀O₄Cu. Вычислено: С 69,87; N 20,38. ЭСП, λ_{max}, нм (I_{gε}): в ДМФА 683 (ассоцииров.), в хлороформе 688, в H₂SO₄: 787.

Тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(4-(хиноксалил-2)фенокси)фталоцианин меди (IVб): Получен по общей методике из 50 мг 4-(1- бензотриазолил)-5-(n- (хиноксалил-2)фенокси)фталонитрила. Выход: 5 мг (10 %). Найдено: С 68,74; N 20,49; $C_{112}N_{28}H_{60}O_4Cu$, Вычислено: С 69,87; N 20,38. ЭСП, λ_{max} , нм (lgε): в ДМФА 683 (ассоц.), в хлороформе 688, в H_2SO_4 : 787. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ: 9,24 (д, 4H, H¹); 8,16 (с, 4H, H²); 8,28 (с, 4H, H³); 7,81 (с, 4H, H⁴); 7,55 (д, 4H, H⁵); 8,11 (с, 8H, H⁶); 7,40-7,25 (м, 8H, H^{7,8}); 9,30 (м, 4H, H⁹); 7,80 (д, 8H, H¹⁰); 7,30 (д, 8H, H¹¹).

Окта-4,5-(1-бензотриазолил)фталоцианин меди (Vб): Получен по общей методике из 50 мг 4,5-(1-бензотриазолил)фталонитрила. Выход: 20 мг (40 %). Найдено: С 62,59; N 29,59; $C_{80}N_{32}H_{40}Cu$. Вычислено: С 63,52; N 29,65. ЭСП, λ_{max} , нм (lgε): в ДМФА 683 (4,80), в хлороформе 688 (4,90), в H_2SO_4 : 690, 726.

Окта-4,5-(1-бензотриазолил)фталоцианин кобальта (Vв): Получен по общей методике из 50 мг (0,138 ммоль) 4,5-(1- бензотриазолил)фталонитрила. Выход: 23 мг (47%). Найдено: С – 64,10; N – 29,53; H – 2,90; $C_{80}N_{32}H_{42}Co$. Вычислено: С – 63,70; N – 29,72; H – 2,67. ЭСП хлороформ, нм, (lgε): 684; ДМФА, нм, (lgε): 677; H_2SO_4 , нм: 736.

Тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(2-бензотриазолил)фталоцианин меди (VIб): Получен по общей методике из 50 мг 4-(1-бензотриазолил)-5-(2-бензотриазолил)фталонитрила. Выход: 17,5 мг (35 %). Найдено: С 63,80; N 30,09; $C_{80}N_{32}H_{40}Cu$. Вычислено: С 63,52, N 29,65. ЭСП, λ_{max} , нм (lgε): в ДМФА 620, 690 (ассоц.), в хлороформе 625, 695 (4,90), в H_2SO_4 : 704, 747.

Список литературы

1. Знойко С. А., Майзлиш В. Е., Шапошников Г. П. и др. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2005. Вып. 3/4. С. 7.
2. Федотова А. И., Майзлиш В. Е., Шапошников Г. П. и др. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2009. Вып. 2 (28). С. 31.
3. Знойко С. А., Майзлиш В. Е., Шапошников Г. П. и др. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2009. Вып. 1. С. 24.
4. Знойко С. А., Майзлиш В. Е., Шапошников Г. П. и др. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2007. Вып. 3/4 (13/14). С. 30.
5. Абрамов И. Г., Смирнов А. В., Плахтинский В. В. // В кн. Панорама современной химии России. Успехи в нефтехимическом синтезе полифункциональных ароматических соединений. М.: Химия, 2005. С. 85.
6. Abramov I. G., Smirnov A. V., Plakhtinskii V. V., Krasovskaya G.G. // Mendeleev Commun. 2002. № 2. P. 72.
7. Znoyko S. A., Maizlish V. E., Shaposhnikov G. P. et al // J. Porphyrins and Phthalocyanines. 2008. Vol. 12. № 3/6. P. 798.
8. Знойко С. А., Камболова А. С., Майзлиш В. Е. и др. // ЖОХ. 2009. Вып. 79 (в печати).
9. Дайер Д. Р. Приложения абсорбционной спектроскопии органических соединений. М.: Химия, 1970. 163 с.
10. Вульфсон С. В., Лебедев О. Л., Лукьянец Е. А. // Жур. прикл. спектр. 1972. Т. 17. № 5. С. 903.
11. Березин Б. Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианинов. М.: Наука, 1978.
12. Wöhrle D., Meyer G., Wahl B. // J. Macromol. Chem. 1980. Vol. 181. P. 2127.

Поступила в редакцию 8.09.2009 г.