

УДК 532.783

С. А. Знойко, В. Е. Майзлиш, Г. П. Шапошников, В. В. Быкова\*, Н. В. Усольцева\*

**МЕЗОМОРФИЗМ ОКТАЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ,  
СОЧЕТАЮЩИХ НА ПЕРИФЕРИИ БЕНЗОТРИАЗОЛИЛ-  
И АРИЛОКСИЛЬНЫЕ ФРАГМЕНТЫ**

**MESOMORPHISM OF OCTASUBSTITUTED PHTHALOCYANINES,  
COMBINED BENZOTRYAZOLYL AND ARYLOXY-GROUPS ON PERIPHERY**

Ивановский государственный химико-технологический университет  
1530460 Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 7. E-mail: [ttoc@isuct.ru](mailto:ttoc@isuct.ru)

\*Ивановский государственный университет, НИИ Наноматериалов  
153025 Иваново, ул. Ермака, д. 39. E-mail: [nv\\_usoltseva@mail.ru](mailto:nv_usoltseva@mail.ru)

*Обобщены результаты исследования влияния природы функциональных заместителей, находящихся в орто-положении к бензотриазольному фрагменту в октазамещенных фталоцианинах, на их физико-химические свойства, в частности – спектральные и мезоморфные.*

**Ключевые слова:** синтез, фталоцианины, мезоморфизм

*The research results of the nature influence of the functional substituents in ortho-position to benzotriazolyl fragment in octasubstituted phthalocyanines, on their physical and chemical properties, in particular – spectral and mesomorphic, are generalized.*

**Key words:** synthesis, phthalocyanines, mesomorphism

Со времени открытия и идентификации в начале прошлого века, фталоцианины, благодаря своей интенсивной сине-зеленой окраске, высокой красящей силе, фотостабильности и химической инертности, интенсивно используются в науке и технике [1 – 5].

Настоящая работа является продолжением систематических исследований, посвященных изучению влияния периферийного окружения на свойства соединений фталоцианинового ряда и направлена на обобщение результатов изучения влияния природы функциональных заместителей, находящихся в орто-положении к бензотриазольному фрагменту в октазамещенных фталоцианинах, на их спектральные и мезоморфные свойства. В качестве объектов исследования выбраны как ранее синтезированные (Ia,б, IIa, IIIa,б, IVб, Vб, VIa,б, VIIa, VIIIa, XIa, XIIIa-в), так и новые (Iв, IIв, IIIв, IVa, VIIIб,в, Xб, XIб, XIIa-в, XIVa,б, XVa,б, XVIa,б) соединения, полученные по разработанным методикам (схема 1) [6 – 10].

Идентификацию полученных соединений проводили с привлечением данных элементного анализа на элементном анализаторе FlashEA<sup>TM</sup> 1112, ЯМР <sup>1</sup>H (положения протонов представлены на схеме 1), колебательной и электронной спектроскопии. В спектре ЯМР <sup>1</sup>H окта-4,5-(1-бензотриазолил)фталоцианина (XVIa) синглетный сигнал протонов 1, 2 бензольных колец изоиндольных фрагментов зафиксирован при 8,21 м.д. на приборе «Bruker DRX-500» с внутренним стандартом TMS. Для смешаннозамещенных фталоцианинов, сочетающих на периферии фрагменты бензотриазола и арилокси-

группы, и их комплексов с никелем сигнал протонов в положение 1 бензольных колец изоиндольных фрагментов фталоцианинов наблюдаются в интервале 8,60 – 8,75 м.д.

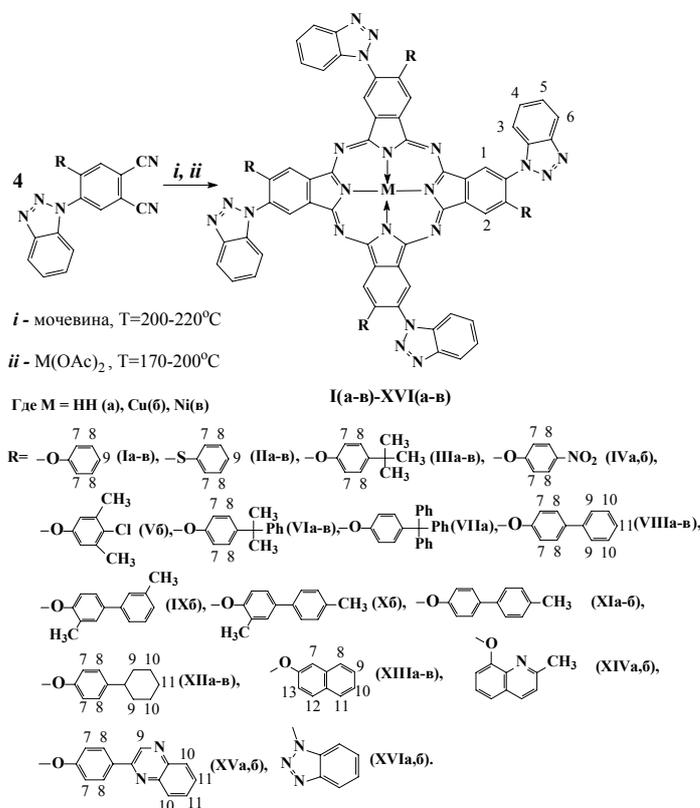


Схема 1

Исключение составляет спектр тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-[4'-(1"-метил-1"-фенилэтил)фенокси]-фталоцианина никеля **IIв**, в котором этот сигнал в виде триплета зафиксирован при 7,90 м.д. Это, по-видимому, связано с наличием в 5-ом положении бензольного кольца изоиндольного фрагмента объемной 4'-(1"-метил-1"-фенил-этил)феноксигруппы, приводящей к повышению электронной плотности на соседнем атоме углерода, и, соответственно, сильнополюному сдвигу сигнала связанного с ним протона [11]. Сигналы протонов феноксигрупп исследуемых соединений фиксируются в области 7,0 – 7,7 м.д. В случае соединений **VIIIв-XIв** происходит некоторое усложнение спектральной картины за счет включения в нее мультиплета в области 7,53 – 7,32 м.д., принадлежащего протонам фенильных фрагментов, введенных в 4 положение феноксигрупп. Для тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(4-нитрофенокси)фталоцианина **IVa**, сигналы протонов 8 оказываются смещенными в область слабого поля (8,12 м.д.), поскольку находятся вблизи электроноакцепторной нитрогруппы [11]. Значительный слабополюный сдвиг претерпевают и сигналы протонов в положение 8 (8,12 м.д.). В спектре тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(4-(хиноксалил-2)фенокси)фталоцианина (**XVa**) в слабом поле фиксируется сигнал протона 9 при 9,12 м.д.

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(2-нафтокси)фталоцианина никеля (**IXв**) присутствуют сигналы 7,28 м. д. (положение 7), 7,04 м. д. (положение 8), 7,45 м. д. (положение 9), 8,43 м.д. (положение 10) и дублета при 7,55 м. д. (положения 11, 12) фрагмента 2-нафтола. Для соединений **Va**, **VIa, в**, **XIVa** в сильном поле (1,5 – 1,9 м.д.) обнаружены сигналы протонов метильных групп. В области сильного

поля фиксируются и сигналы протонов циклогексильных колец в виде дублета при 2,91 – 2,98 (положения 9, 10) и 1,27 (положения 11) (соединение VIIIв). Для безметалльных соединений зафиксированы сигналы протонов внутрициклических иминогрупп в области -1,50 – -1,75 м.д.

В ИК-спектрах исследуемых фталоцианинов, записанных на спектрофотометре AVATAR 360 FT-IR в области 400 – 4000 см<sup>-1</sup> в таблетках с бромидом калия, отмечены полосы, характерные для функциональных заместителей. Так, в области 1040 – 1050 и 745 – 747 см<sup>-1</sup> в спектрах всех изученных соединений обнаружены полосы поглощения валентных колебаний связей (C-N) и (N=N) остатков бензотриазола, кроме того, наблюдается полоса валентных колебаний связи Ag-O-Ag при 1200 – 1210 см<sup>-1</sup>. В области 2850 – 3000 см<sup>-1</sup> наблюдаются полосы валентных колебаний СН-связей метильных и метиленовых групп (Vб, VIа-в, IXб, Xб, XIVа-б) [12]. В спектрах соединений IVа, б присутствуют полосы при 1525 и 1343 см<sup>-1</sup> соответствующие асимметричным и симметричным колебаниям связей C-NO<sub>2</sub> [13]. В ИК-спектрах безметалльных фталоцианинов фиксируются полосы в области 1012 – 1014 см<sup>-1</sup> и при 3090 – 3140 см<sup>-1</sup>, специфичные для фталоцианинов – лигандов [13], отсутствующие в спектрах соответствующих металлокомплексов.

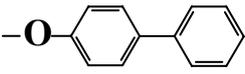
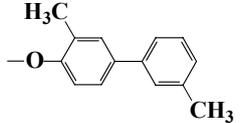
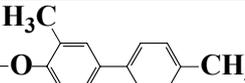
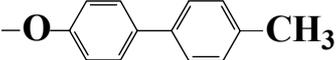
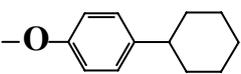
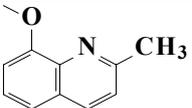
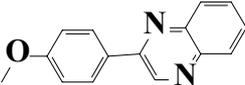
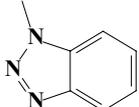
В электронных спектрах поглощения (ЭСП) безметалльных фталоцианинов, зафиксированных на спектрофотометре HITACHI U-2001 при комнатной температуре в диапазоне длин волн 400 – 900 нм в таких органических растворителях, как бензол и хлороформ наблюдается расщепление Q-полосы на две составляющие, тогда как в ДМФА фиксируется единичная длинноволновая полоса поглощения (табл. 1), что характерно для некоторых фталоцианинов – лигандов [14]. В хлороформе переход от тетра-4-(1-бензотриазолил)- к окта-4,5-(1-бензотриазолил)фталоцианину приводит к батохромному сдвигу Q<sub>1</sub> и Q<sub>2</sub> – полос на 9 нм (табл. 1). Наличие в *орто*-положении к остатку бензотриазола фенокси- (Iа), нафтокси групп (XIIIа) или оксигетерильных (XIVа) заместителей приводит к батохромному сдвигу длинноволновых полос поглощения на 5 – 6 нм, тогда как нитрогруппы – к слабому гипсохромному сдвигу (табл. 1). Природа и количество заместителей в феноксигруппах практически не влияет на положение Q-полос. Замена мостикового атома кислорода на атом серы (соединение IIа) вызывает батохромный сдвиг длинноволновых полос поглощения на 20 нм (табл. 1), связанный с более низкой электроотрицательностью атомов серы по сравнению с атомами кислорода.

В случае ДМФА наблюдается сходная картина влияния заместителей на положение длинноволновых полос в ЭСП. Такая же тенденция во влиянии заместителей на положение длинноволновой полосы поглощения прослеживается и в ЭСП металлокомплексов. ЭСП бензотриазолил-замещенных фталоцианинов меди и никеля являются типичными для соединений фталоцианинового ряда, то есть характеризуются наличием в длинноволновой части спектра интенсивного поглощения, на коротковолновом спаде которого присутствует полоса-спутник (табл. 1) [16]. В ЭСП никелевых комплексов в длинноволновой части спектра (760 – 780 нм) проявляется дополнительная полоса поглощения достаточно высокой интенсивности, ранее отмечавшаяся нами в случае других фталоцианинов никеля, содержащих фрагменты бензотриазола [7, 8].

Ранее методом поляризационной микроскопии, используя оптический термополяризационный микроскоп типа «Leitz Laborlux 12 Pol» было показано, что присутствие в качестве заместителя фрагментов 1-бензотриазола не способно индуцировать проявление мезоморфных свойств, однако введение второго заместителя в *орто*-положение к уже имеющемуся, может обеспечивать проявление жидкокристаллических свойств у полученного соединения [6, 9, 10].

Таблица 1

## Электронные спектры поглощения соединений I – XVI

№	R	M	ЭСП, $\lambda_{\max}$ ( $\epsilon$ ), (нм)	
			ДМФА	Хлороформ
1	2	3	4	5
Ia	-OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	НН	680	671; 707
Iб		Cu	683 (5,02),	686 (5,24),
Iв		Ni	679 (4,80)	679, <u>776</u> (пл)
IIa	-SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	НН	695	692; 723
IIб		Cu	692	702 (5,03)
IIв		Ni	690,780(пл)	692 (4,99), <u>789</u> (пл)
IIIa	-OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (4-t.Bu)	НН	681	673; 707
IIIб		Cu	684 (5,03)	688 (5,36)
IIIв		Ni	679, 760(пл)	675, <u>765</u> (пл)
IVa	-OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (4-NO <sub>2</sub> )	НН	680	668; 704
IVб		Cu	679 (5,03)	689 (5,02)
Vб	-OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (3,5-CH <sub>3</sub> -4-Cl)	Cu	683 (4,88)	688 (5,03),
VIIIa		НН	682	672; 708
VIIIб		Cu	685 (4,85)	689 (4,97)
VIIIв		Ni	679 (4,80), 767 (пл)	680 (4,85), <u>779</u> (пл)
IXб		Cu	685 (4,90)	691 (4,97)
Xб		Cu	685 (4,87)	689 (4,89)
XIa		НН	680	673; 708
XIб		Cu	684 (4,82)	689 (5,04)
XIIa		НН	680	673; 708
XIIб		Cu	685 (4,90)	689 (5,07)
XIIв		Ni	681 (4,80), 768 (пл)	680 (4,82), <u>779</u> (пл)
XIVa		НН	683	688, 707
XIVб		Cu	683 (ассоц.)	688
XVa		НН	684	673,707
XVб		Cu	683 (ассоц.)	688
XVIa		НН	687 (4,82)	709 (4,90); 674 (4,90)
XVIб		Cu	683 (4,80)	688 (4,90)

Так, в случае окта-4,5-(1-бензотриазолил)фталоцианина **XVIa** и его медного комплекса (**XVIб**) отмечается монотропный мезоморфизм (табл. 2, рис. 1), причем в случае 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. При этом у тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(2-бензотриазолил)фталоцианина и его медного комплекса наличие второго заместителя не способствует мезоморфизму [10].

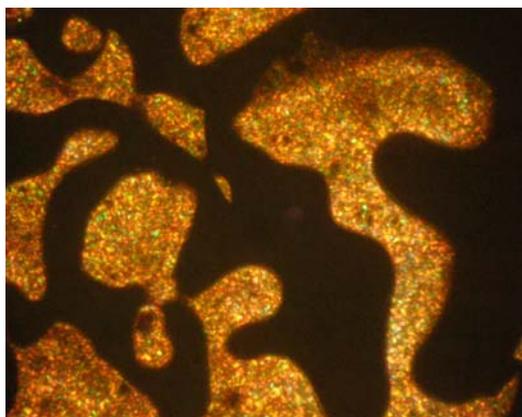


Рис. 1. Микрофотография текстуры термотропной мезофазы соединения **XVIa**,  $T = 215,0\text{ }^{\circ}\text{C}$  (процесс нагрева), николи скрещены,  $\times 250$



Рис. 2. Микрофотография текстуры термотропной мезофазы соединения **VIIIб**,  $T = 183,7\text{ }^{\circ}\text{C}$  (процесс нагрева), николи скрещены,  $\times 250$

Замена остатка 1-бензотриазола на сульфанилфенильный фрагмент у медного комплекса (**IIб**) вызывает утрату полученным соединением мезоморфных свойств, а у безметального соединения **IIa** – к проявлению монотропного мезоморфизма.

Замена мостикового атома серы на атом кислорода приводит к переходу монотропного мезоморфизма в энантиотропный. Обнаружено, что даже при отсутствии алифатических заместителей октазамещенные фталоцианина меди с 4-мя бензотриазолил- и 4-мя фенокси группами (**Iб**) на периферии молекулы проявляют термотропный мезоморфизм. Переход в мезофазу осуществляется при  $97,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , тогда как для большинства представленных в данной работе соединений температура фазового перехода превышает  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  (табл. 2). У фталоцианина–лиганда (**Ia**) и соответствующего никелевого комплекса жидкокристаллические свойства не отмечено.

Природа заместителей, введенных в фенокси группы, оказывает существенное влияние на сохранение или вариацию мезоморфных свойств. *Пара*-замещение объемной *трет*-бутильной группой (**IIIб**) не приводит к исчезновению мезоморфных свойств. При этом диапазон существования мезофазы даже несколько расширяется (от  $99\text{ }^{\circ}\text{C}$  (**Iб**) до  $109\text{ }^{\circ}\text{C}$  (**IIIб**), табл. 2) и оказывается наиболее широким, по сравнению с соединениями, содержащими в фенокси группах заместители другой природы (табл. 2). Кроме того, у соединения **IIIб** были обнаружены лиотропные свойства в бинарной системе с толуолом. *Пара*-замещение нитро группой переводит мезоморфные свойства соединения из энантиотропных в монотропные (**IVб**). Безметальное соединение **IVa** не мезоморфно. Замещение атомов водорода в *пара*-положении фенокси группы на 1-метил-1-фенилэтильные (**VIб**), трифенилметилфенильные (**VIIa**), фенильные (**VIIб**), циклогексильные (**VIIIa-в**) (рис. 2), 4-хиноксалил-2-фенокси- (**XVIa**) фрагменты, при-

водит к существенному сужению диапазона существования мезофазы и несколько повышает температуру фазового перехода  $Cr \rightarrow Mes$  в сравнение с **I6** (табл. 2).

Пара- и мета-замещение фенольного фрагмента (**V6**) атомом хлора и двумя метильными группами вызывает резкое повышение температуры перехода в мезофазу, а диапазон её существования несколько сужается (табл. 2). Кроме того, введение двух метильных групп в бифенильный заместитель (**IX6** (рис. 3), **X6**), или замена феноксигрупп на нафтоксигруппы (**XIIIa, б**) приводит к повышению температуры перехода в мезофазу приблизительно на 40 – 60 °С по сравнению с соединением **VIII6** (рис. 2, табл. 2).

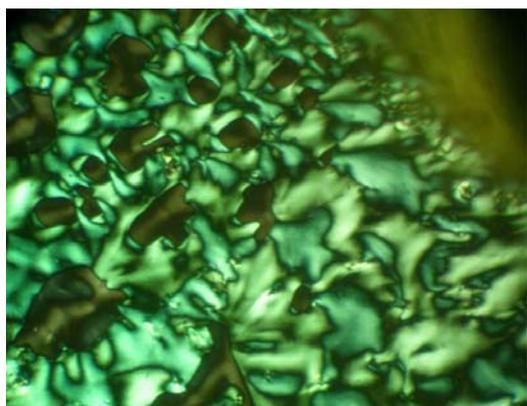


Рис. 3. Микрофотография текстуры термотропной мезофазы соединения **XI6**,  $T = 200,0$  °С (процесс нагрева), николи скрещены,  $\times 250$



Рис. 4. Микрофотография текстуры термотропной мезофазы соединения **XIVa**,  $T = 183,7$  °С (процесс нагрева), николи скрещены,  $\times 250$

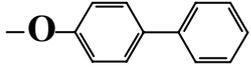
Как правило, при переходе от медного комплекса к соответствующему безметалльному соединению наблюдается небольшое снижение температуры фазового перехода в мезофазу и сужение диапазона её существования (табл. 2).

Монотропным мезоморфизмом обладают фталоцианины–лиганды **IIa**, **XVIa**, а также соединения **IV6**, **VIII6**, **XI6**, **XII6**, **XV6**, **XVI6**. Зафиксировано формирование высокотемпературных термотропных мезофаз у бензотриазолилзамещенного фталоцианина и его медного комплекса (**XIVa, б**), содержащих фрагменты 2-метил-8-оксихинолина (табл. 2, рис. 4). При этом любопытно отметить, что введении фрагментов незамещенного 8-оксихинолина не инициирует у соответствующего фталоцианина мезоморфные свойства [10]. Тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-[(хиноксалил-2)-фенокси]фталоцианин (**XVa**), проявляет амфотропные свойства (табл. 2, рис. 5). Методом поляризационной микроскопии обнаружено, что данное соединение при комнатной температуре находится в анизотропном застеклованном состоянии. Отмечено, что температурный диапазон существования термотропной мезофазы у этого соединения несколько шире, чем у тетра-4-[(хиноксалил-2)-фенокси]фталоцианина меди [10], а при охлаждении оно стеклуется с сохранением текстуры мезофазы (табл. 2, рис. 6).

Соединение **XVa** было исследовано методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе Perkin Elmer DSC 7, скорость нагрева 10 град $\times$ мин $^{-1}$ . При температуре около 143,7 °С зафиксирован переход вещества в мезофазу (рис. 7, а). Дальнейшее нагревание приводит к снижению вязкости. При нагревании до температур свыше 290,0 °С начинается процесс термического разложения вещества, о котором свидетельствуют данные ДСК и элементного анализа. При охлаждении наблюдается переход вещества в застеклованное состояние при 130,2 °С (рис. 7, б).

Таблица 2

## Мезоморфизм соединений I – XVI

№	R	Мезоморфизм	
		Термотропный	Лиотропный
1	2	3	4
Ia	-OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cr • 299,0 °C Cr	-
Iб		Cr • 97,0 °C Mes • 196,0 °C Iso Охлаждение: Iso • 156,0 °C Mes • 138,0 °C G; стеклется с сохр. текстуры Mes	+толуол
Iв		Cr • 299,0 °C Cr	
IIa	-SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cr • 188,2 °C Iso Охлаждение: Iso • 144,4 °C Mes • 72,0 °C G, стеклется с сохр. текстуры Mes	-
IIб		нет	-
IIв		нет	-
IIIa	-OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (4-t.Bu)	Cr • 219,3 °C Mes • 283,2 °C Iso Охлаждение: Iso • 154,2 °C Mes • 25,7 °C G, стеклется с сохр. текстуры Mes	-
IIIб		Cr • 92,0 °C Mes • 201,0 °C Iso Охлаждение: Iso • 112,0 °C Mes • 25,0 °C G; стеклется с сохр. текстуры Mes	+толуол
IIIв		нет	-
IVa	-OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (4-NO <sub>2</sub> )	нет	-
IVб		Cr • 173,0 °C Iso Охлаждение: Iso • 115,0 °C (Mes + Iso) • 108,0 °C Mes • 92,0 °C G; стеклется с сохр. текстуры Mes	-
Vб	-OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (3,5-CH <sub>3</sub> -4-Cl)	Cr • 213,0 °C Mes • 300,0 °C (Mes + Iso) Охлаждение: Mes + Iso • 200,0 °C Mes • 185,0 °C G; стеклется с сохр. текстуры Mes	-
VIa	-OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ph)	Cr • 132,8 °C Mes • 143,4 °C Iso Охлаждение: Iso • 161,1 °C Mes • 136,4 °C G, стеклется с сохр. текстуры Mes	+ ДМФА
VIб		Cr • 131,0 °C Mes • 174,0 °C Iso Охлаждение: I • 112,0 °C Mes 25,0 °C G; стеклется с сохр. текстуры Mes	-
VIв		Cr • 151,0 °C Mes • 184,0 °C Iso Охлаждение: I • 195,0 °C Mes 114,0 °C	-
VIIa	-OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (4-C(Ph) <sub>3</sub> )	Cr • 137,3 °C Mes • 170,0 °C Iso Охлаждение: Iso • 147,6 °C Mes • 25,7 °C G, стеклется с сохр. текстуры Mes	+ хлороформ
VIIIa		Cr • 132,9 °C Mes • 181,4 °C Iso Охлаждение: Iso • 191,1 °C Mes • 174,7 °C G, стеклется с сохр. текстуры Mes	-
VIIIб		Cr • 137,0 °C Mes • 195,0 °C Iso	+ ДМФА
VIIIв		Cr 23,7 °C • 207,2 °C Iso (моно) Охлаждение: Iso • 170,2 °C Mes • 107,4 °C Cr	-

Продолжение табл. 2

1	2	3	4
IXб		Cr • 195,6 °C Mes • 245,7 °C Iso Охлаждение: Iso • 191,1 °C 174,0 Mes • 191,1 °C G, стеклуется с сохр. текстуры Mes	-
Xб		Cr • 196,3 °C Mes • 240,0 °C Iso	-
XIа		Cr • 195,6 °C Mes • 280,2 °C Iso Охлаждение: Iso • 203,4 °C Mes • 170,7 °C Cr, G, стеклуется с сохр. текстуры Mes	-
XIб		Cr • 206,2 °C Iso Охлаждение: Iso • 170,2 °C Mes • 134,0 °C Cr	+ хлороформ
XIIа		Cr • 170,3 °C Mes • 195,0 °C Iso	-
XIIб		Cr • 206,2 °C Iso Охлаждение: 170,3 °C • Mes 134,0 °C Cr	-
XIIв		Cr • 212,6 °C Iso Охлаждение: I • 171,6 °C Mes • 87,9 °C G, стеклуется с сохр. текстуры Mes	+ хлороформ
XIIIа		Cr • 170,0 °C Mes • 210,0 °C Iso	-
XIIIб		Cr • 195,6 °C Mes • 245,7 °C Iso Охлаждение: Iso • 191,1 °C Mes • 174,0 °C G, стеклуется с сохр. текстуры Mes	-
XIIIв		нет	-
XIVа		Cr • 161,6 °C Mes • 187,1 °C Mes + Iso Охлаждение: Mes + Iso • 151,2 °C • G стеклуется с сохр. текстуры Mes	-
XIVб		Cr • 213,0 °C Mes • 224,0 °C Iso Охлаждение: Iso • 199,2 °C Mes • 161,0 °C Cr	-
XVа		Cr • 194,1 °C Mes • 290,0 °C Mes + Iso Охлаждение: Mes + Iso • 189,2 °C • G стеклуется с сохр. текстуры Mes	+ хлороформ
XVб		Cr • 290,0 °C Cr	-
XVIа		Cr • 290,0 °C Cr	-
XVIб		Cr • 203,0 °C Iso	-

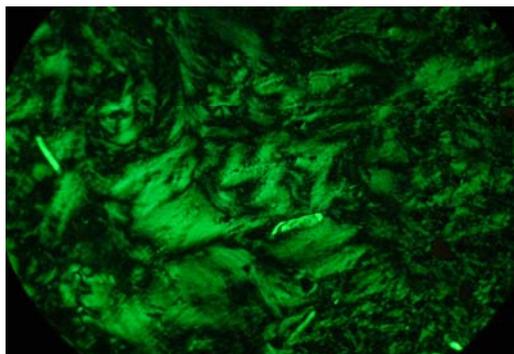


Рис. 5. Микрофотография текстуры мезофазы соединения XVa в контактом препарате с ДМФА, T = 20,0 °C, николи скрещены, x 250

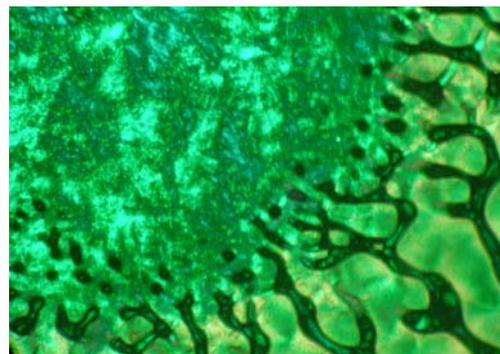
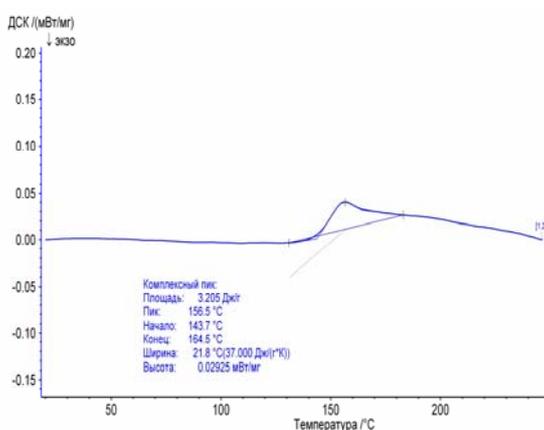
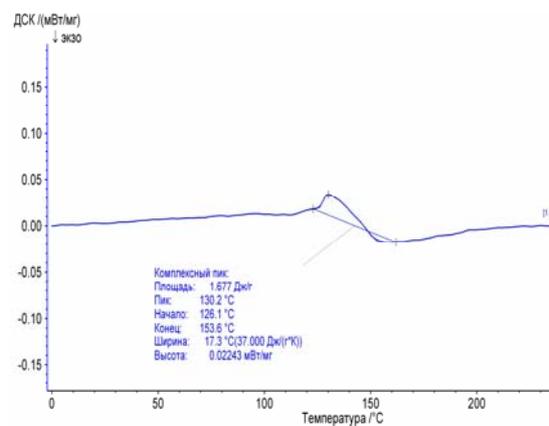


Рис. 6. Микрофотография текстуры застеклованной мезофазы соединения XVa, T = 24,6 °C (процесс охлаждения), николи скрещены, x 250



а



б

Рис. 7. Кривые ДСК соединения XVa: а – процесс нагрева; б – процесс охлаждения

Большинство изученных соединений проявляют способность к стеклованию с сохранением текстуры мезофазы (рис. 6, 8, табл. 2).

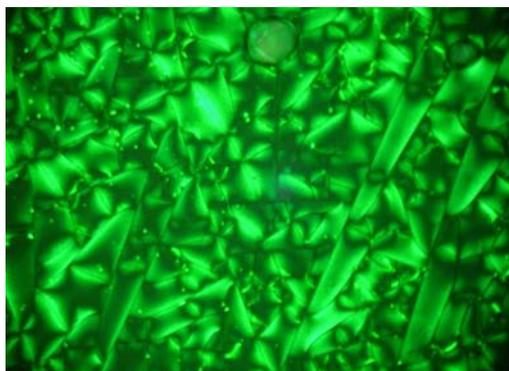


Рис. 8. Микрофотография текстуры застеклованной мезофазы соединения VIIa, T = 25,7 °C (процесс охлаждения), николи скрещены, x 250

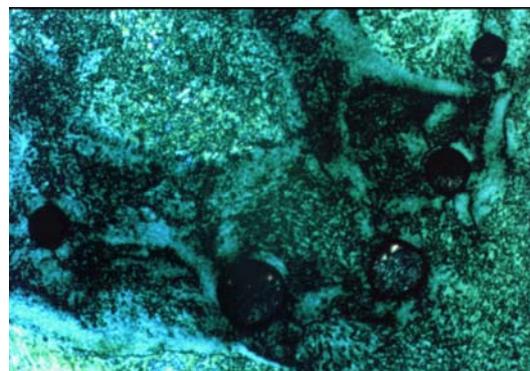


Рис. 9. Микрофотография текстуры лиотропной фазы бинарной системы соединения IIIб с толуолом, T = 25,0 °C, николи скрещены, x 250

Кроме того, в результате исследования у ряда как бензотриазолилзамещенных фталоцианинов – лигандов, так и их металлокомплексов обнаружена способность формировать, наряду с термотропными, лиотропные мезофазы (табл. 2, рис. 9, 10, 11), при этом в разбавленных растворах у данных соединений отсутствует склонность к ассоциативным процессам (табл. 1).

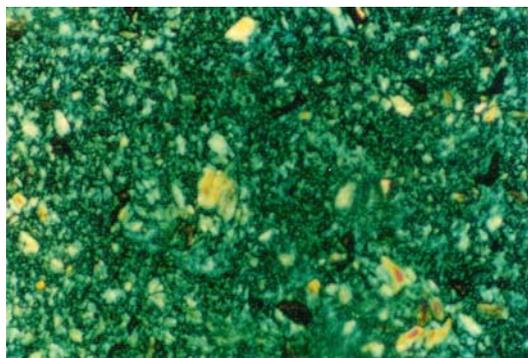


Рис. 10. Микрофотография текстуры термотропной мезофазы соединения **VIb**,  $T = 137,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (процесс нагрева) николи скрещены,  $\times 250$

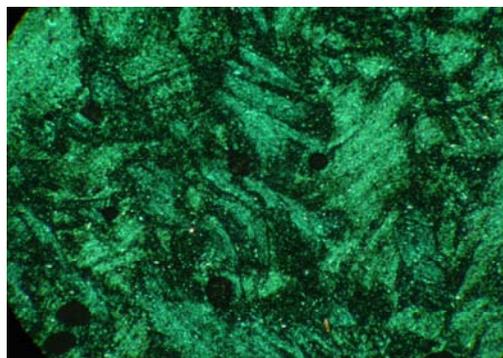


Рис. 11. Микрофотография текстуры мезофазы соединения **VIa** в контактном препарате с ДМФА,  $T = 20,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , николи скрещены,  $\times 250$

Лиотропный мезоморфизм зафиксирован в бинарных системах как с неполярными и малополярными (толуол (рис. 10, табл. 2), хлороформ), так и полярными (ДМФА) растворителями. В четырех случаях он отмечен у медных комплексов (**Ib**, **IIIb**, **XIb**, **XIIb**), в трех случаях – у безметалльных соединений (**VIa**, **VIa**, **XVa**), и в одном – у никелевого комплекса (**VIIIb**) (табл. 2).

Следует отметить, что среди рассмотренных в данной работе соединений немезоморфными оказались только безметалльные фталоцианины **Ia**, **IVa**, комплексы с никелем **Ib**, **IIb**, **IIIb** и **IXb** и с медью **IIb**, **XIIb**, **XVIb**.

Таким образом, правомерно сделать заключение, что введение в *para*-положение феноксигрупп бензотриазолилзамещенных фталоцианинов объемных заместителей с большой долей вероятности придает этим соединениям жидкокристаллические свойства, хотя и приводит к некоторому сужению температурного диапазона существования мезофазы и повышению температуры фазового перехода  $\text{Cr} \rightarrow \text{Mes}$ . В результате проведенной работы, расширен круг производных фталоцианина, проявляющих амфотропные свойства.

#### Список использованной литературы

1. Phthalocyanines. Properties and Applications / eds. C. C. Leznoff, A. B. P. Lever. VCH Publisher, NY, 1989. Vol. 1. 436 p.; 1993. Vol. 2. 436 p.; Vol. 3. 303 p.; Vol. 4. 524 p.
2. Шапошников Г. П., Майзлиш В. Е., Кулинич В. П. и др. // Изв. вузов. Хим. и хим. технол. 2005. Т. 48. Вып. 7. С. 22.
3. Майзлиш В. Е., Шапошников Г. П. // Успехи химии порфиринов / под ред. О. А. Голубчикова. СПб. : НИИ химии СПбГУ, 2004. С. 327.
4. Kimura M., Yamaguchi J., Koyama T. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 1997. Vol. 1. № 4. P. 309.

- ~~~~~
5. Жидкие кристаллы: дискотические мезогены / под ред. Н. В. Усольцевой. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2004. 546 с.
  6. Знойко С. А., Майзлиш В. Е., Шапошников Г. П. и др. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2009. Вып. 1. С. 24.
  7. Знойко С. А., Майзлиш В. Е., Шапошников Г. П. и др. // ЖОХ. 2007. Вып. 77. Т. 9. С. 1551.
  8. Знойко С. А., Камболова А. С., Майзлиш В. Е. и др. // ЖОХ. 2009. Вып. 79. Т. 8. С. 1376.
  9. Знойко С. А., Майзлиш В. Е., Шапошников Г. П. и др. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2007. Вып. 1. С. 30.
  10. Знойко С. А., Майзлиш В. Е., Шапошников Г. П. и др. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2005. Вып. 3/4. С. 7.
  11. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. М. : Мир, 1974. 1134 с.
  12. Дайер Д. Р. Приложения абсорбционной спектроскопии органических соединений. М. : Химия, 1970. 163 с.
  13. Вульфсон С. В., Лебедев О. Л., Лукьянец Е. А. // Журнал прикл. спектр. 1972. Т. 17. № 5. С. 903.
  14. Wöhrle D., Meyer G., Wahl B. // J. Macromol. Chem. 1980. Vol. 181. P. 2127.
  15. Знойко С. А. Синтез и свойства бензотриазолилзамещенных фталоцианинов и их металлокомплексов : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иваново, 2009. 16 с.
  16. Березин Б. Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М. : Наука, 1978. 280 с.

Поступила в редакцию 27.10.2011 г.