

УДК 532.783

С. А. Знойко, Н. В. Бумбина<sup>1</sup>, О. Б. Акопова<sup>1</sup>, Н. В. Усольцева<sup>1</sup>, О. Н. Зубкова,  
Г. П. Шапошников

**ПРОГНОЗ МЕЗОМОРФИЗМА, СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
ТЕТРА-4-(1-БЕНЗОТРИАЗОЛИЛ)ТЕТРА-5-(4-  
ТРИФЕНИЛМЕТИЛФЕНОКСИ)ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ**

НИИ макрогетероциклических соединений, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр-т, 7, 153000 Иваново, Россия

<sup>1</sup> НИИ Наноматериалов, Ивановский государственный университет  
ул. Ермака, 39, 153025 Иваново, Россия. E-mail: n\_bumbina@mail.ru

*Проведено конструирование и выполнен прогноз колончатого мезоморфизма тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(4-трифенилметилфенокси)фталоцианина и его комплекса с медью. В результате установлено, что безметальное производное фталоцианина способно формировать мезофазу с колончатым упорядочением, а у его металлокомплекса эта способность снижается. С целью проверки результатов прогноза был получен тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(4-трифенилметилфенокси)фталоцианин меди. Синтез осуществляли кипячением соответствующего безметального фталоцианина с ацетатом меди в ДМФА. Методом оптической термополяризационной микроскопии исследован мезоморфизм смешанно-замещенных фталоцианинов. Установлено хорошее согласие данных прогноза с экспериментом.*

**Ключевые слова:** прогноз мезоморфизма, дискотические мезогены, синтез, смешанно-замещенные фталоцианины, спектральные свойства, жидкокристаллические свойства.

S. A. Znoiko, N. V. Bumbina<sup>1</sup>, O. B. Akopova<sup>1</sup>, N. V. Usol'tseva<sup>1</sup>, O. N. Zubkova,  
G. P. Shaposhnikov

**PROGNOSIS OF MESOMORPHISM, SYNTHESIS AND PROPERTIES  
OF TETRAKIS-4-(1-BENZOTRIAZOLYL)TETRAKIS-5-(4-  
TRIPHENYLMETHYLPHENOXY) PHTHALOCYANINE OF COPPER**

Research Institute of Macroheterocyclic Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievsky pr., 7, 153000 Ivanovo, Russia

Nanomaterials Research Institute, Ivanovo State University  
Ermaк st., 39, 153025 Ivanovo, Russia. E-mail: n\_bumbina@mail.ru

*Modeling of molecules and prognosis of columnar mesomorphism for tetrakis-4-(1-benzotriazolyl)tetrakis-5-(4-triphenylmethylphenoxy)phthalocyanine and its copper complex was conducted. It was established that metal-free phthalocyanine is capable of forming mesophase. Ability of a copper complex to form mesophase decreases. With the purpose of checking the results of the prognosis tetrakis-4-(1-benzotriazolyl)tetrakis-5-(4-triphenylmethylphenoxy)phthalocyanine of copper was synthesized. The synthesis was carried out by boiling initial metal-free phthalocyanine with copper acetate in DMF. Mesomorphism of heterosubstituted phthalocyanines was investigated by thermopolarization microscopy. The results of the prognosis were verified by experimental data.*

**Key words:** prognosis of mesomorphism, discotic mesogens, synthesis, heterosubstituted phthalocyanines, spectral properties, liquid-crystalline properties.



Затем, используя их геометрические характеристики, а также ряд других показателей, произведен расчет и анализ МР – безразмерных величин, извлекаемых из строения единичных молекул, путем сравнения их расчетных значений с классификационным рядом (1):

$$K = 2-8,5; K_c = 1-2,6; K_p = 0,2-0,7; K_s = 0,25-1,00; \\ M_m = 0,2-0,8; M_r = 0,15-0,80; K_{ar} = 0,08-0,30 \quad (1)$$

Подробное описание параметров, а также их применение для прогнозирования мезоморфизма у различных соединений приведены в работах [9–13]. Отклонение хотя бы одного из расчетных значений МР от предельных значений классификационного ряда (1) свидетельствует о неспособности сконструированного соединения проявлять мезоморфизм, характерный для ДМ.

### Расчетные значения МР и прогноз мезоморфизма смешанно-замещенных производных фталоцианина (2) и (3)

№ соединения	E <sub>опт</sub> , ккал/моль	Молекулярный параметр						P	Э
		M <sub>m</sub>	M <sub>r</sub>	K <sub>p</sub>	K	K <sub>c</sub>	K <sub>ar</sub>		
2	184,67	0,32	0,16	0,65	2,18	1,44	0,30	+	+
3	176,26	0,36	0,18	0,59	2,01	1,32	0,35*	+/-	-

Примечание: E<sub>опт</sub> – энергия оптимизации, P – прогноз мезоморфизма, характерного для ДМ; Э – эксперимент. Звездочкой отмечено значение МР, близкое к граничным значениям классификационного ряда (1).

Данные расчета и анализа МР для безметалльного фталоцианина (2) показывают (табл.), что оно по прогнозу способно проявлять мезоморфизм колончатого типа, что согласуется с экспериментальными данными. При этом указанное соединение (2) проявляет термотропный мезоморфизм, формируя мезофазу при нагреве в интервале 137–158 °С, а при охлаждении – в интервале температур 147–128 °С, стеклуется с сохранением текстуры мезофазы [14, 15], т. е. результат прогноза находится в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Было установлено, что по прогнозу фталоцианин меди (3) с равной вероятностью может или обнаруживать мезоморфизм, характерный для ДМ,

или показывать его отсутствие (табл. 1) [13]. Для проверки этих результатов был осуществлен синтез производного (3).

Исходным соединением для получения тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(4-трифенилметилфенокси)фталоцианина и его медного комплекса является 4-(1-бензотриазолил)-5-(4-трифенилметилфенокси)фталоцианин (1), синтезированный по известной методике [16] последовательным нуклеофильным замещением атома брома на остаток орто-фенилендиамин, циклизацией этого фрагмента до 1-бензотриазольного заместителя в среде уксусной кислоты в присутствии нитрита натрия, а затем нитрогруппы – на остаток трифенилметилфенола (схема 1).

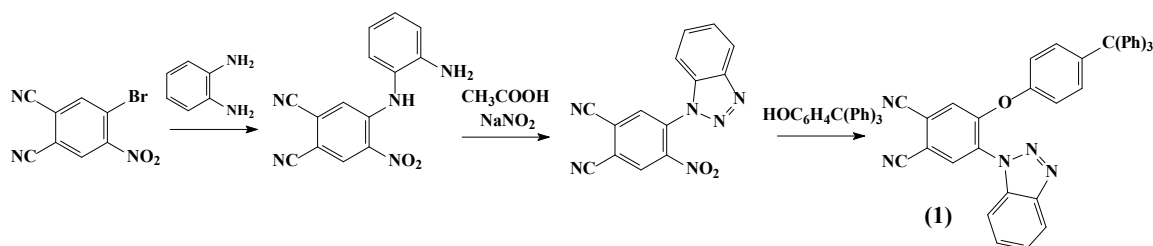


Схема 1

Ранее было обнаружено [16], что получить металлофталоцианин на основе 4-(1-бензотриазолил)-5-(4-трифенилметилфенокси)фталонитрила (1) при взаимодействии с солями *d*- и *f*-металлов невозможно вследствие проявления процессов осмоления. Синтез соответствующего безметалльного фталоцианина протекает с 60 % выходом при нагревании данного фталонитрила с мочевиной при 195 °С.

Для получения целевого фталоцианина меди (3) использовали двухступенчатый синтез, включающий стадии тетрамеризации фталонитрила (1) до фталоцианина (2) в присутствии NaOH [17] и мочевины, с последующей обработкой полученного плава соляной кислотой, а затем металлизацией фталоцианина (2) с образованием целевого медьфталоцианина (3) с выходом 88 % (схема 2). Затем конечный продукт экстрагировали из реакционной массы хлороформом и подвергали очистке жидко-

стой колоночной хроматографией (элюент – хлороформ, сорбент – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Идентификацию фталоцианинов (2) и (3) осуществляли с привлечением данных элементного анализа, ИК- и электронной спектроскопии (ЭСП).

Известно, что для фталоцианинов – лигандов в хлороформе характерно присутствие в ЭСП двух интенсивных длинноволновых полос поглощения, тогда как для металлокомплексов вследствие повышения симметрии их молекулы от *D*<sub>2h</sub> до *D*<sub>4h</sub> в этом растворителе фиксируется наличие единичной Q-полосы [18]. Поэтому получение медьфталоцианина (3) из (2) контролировали спектрофотометрически. Из рис. 2 следует, что после кипячения фталоцианина (2) с избытком ацетата меди и последующего удаления растворителя в длинноволновой области спектра вместо двух наблюдается единичная Q-полоса, расположенная примерно посередине между полосами Q<sub>1</sub> и Q<sub>2</sub> исходного соединения.

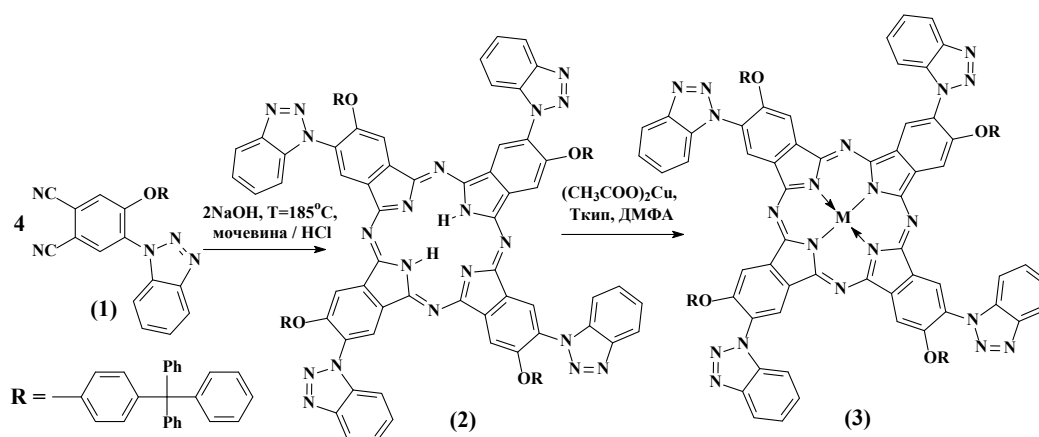


Схема 2

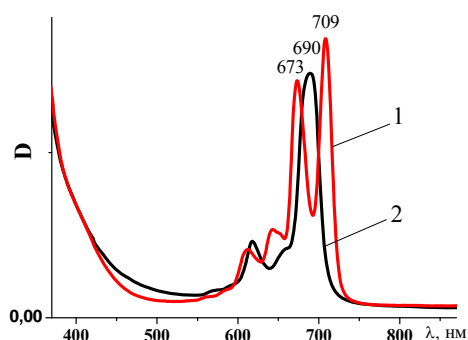


Рис. 2. ЭСП в хлороформе:

1 – соединение (2), 2 – после кипячения в ДМФА с избытком дигидрата ацетата меди

Кроме того, можно наблюдать изменения, связанные с протеканием процесса металлизации методом ИК спектроскопии. На рис. 3 приведены ИК-спектры исходного фталонитрила (1) (а), синтезированного на его основе безметалльного производного фталоцианина (2) (б) и полученного его металлизацией производного фталоцианина меди (3) (в).

В ИК-спектре тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(4-трифенилметилфенокси)фталонитрила (1) (рис. 3, а) при 2227 см<sup>-1</sup> находится полоса валентных колебаний связи C≡N нитрильных групп [19], при 1234 см<sup>-1</sup> фиксируется полоса валентных колебаний связи Ag–O–Ag, при 1042 и 744 см<sup>-1</sup> – связей N=N и C–N бензотриазольного заместителя.

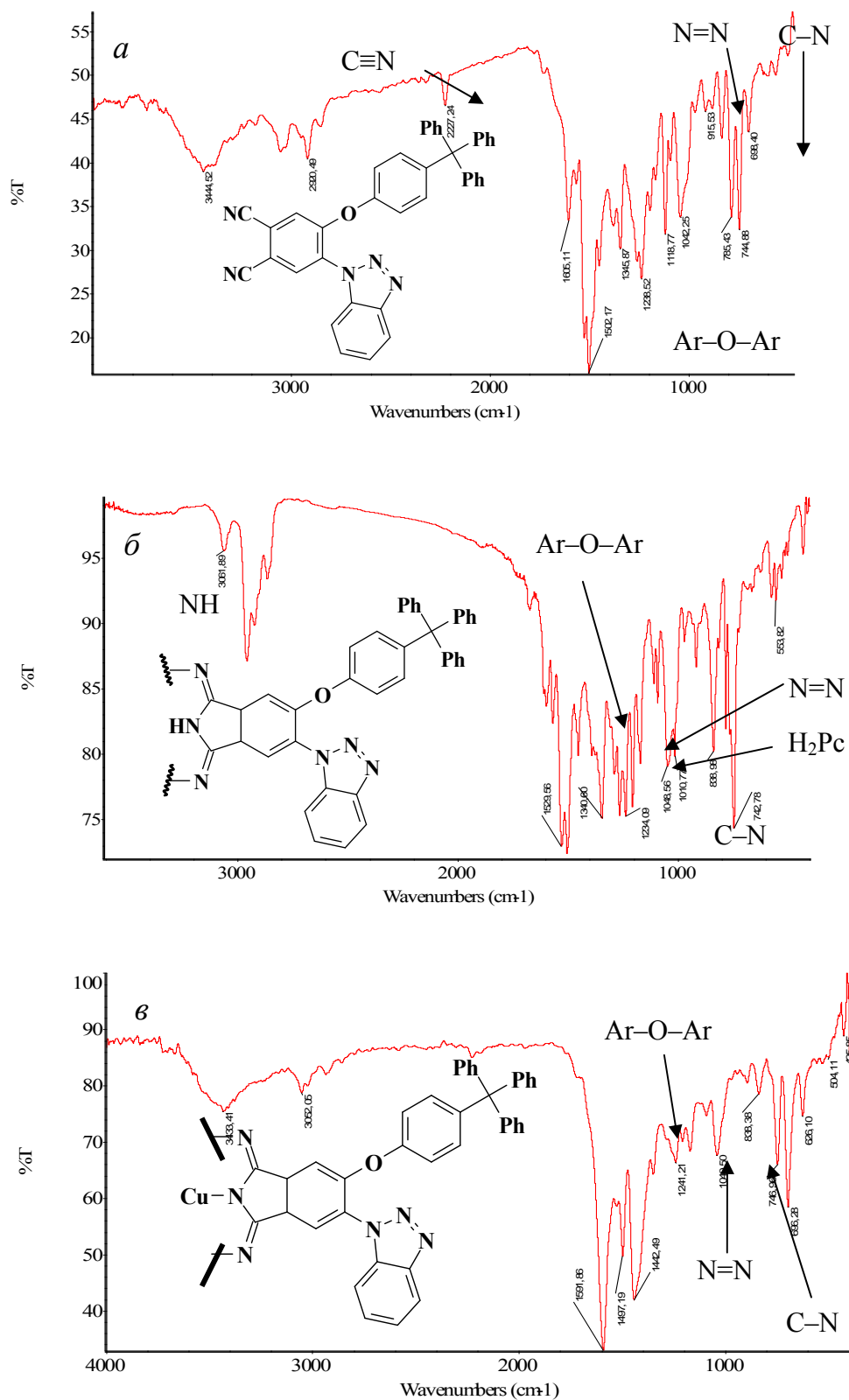


Рис. 3. ИК-спектры соединений 1 (а), 2 (б) и 3 (в)

Переход к безметалльному производному фталоцианина (2) (рис. 3, б) сопровождается исчезновением полосы в области 2230–2240  $\text{см}^{-1}$ , что подтверждает образование производного фталоцианина из замещенного фталонитрила. Также происходит появление полосы валентных колебаний связи N–N внутрициклических иминогрупп при 3062  $\text{см}^{-1}$  и при 1011  $\text{см}^{-1}$  [20].

В спектре производного фталоцианина меди (3) (рис. 3, в) полосы поглощения, специфичные для безметалльного производного фталоцианина исчезают, что, как и данные ЭСП, подтверждает образование металлокомплекса.

Изучение металлокомплекса производного фталоцианина (3) методом термополяризационной микроскопии показало, что образец при нагревании до температуры 150 °С переходит в изотропную жидкость, а при охлаждении значительно переохлаждается до 50 °С с наблюдаемым процессом стеклования без формирования кристаллической фазы.

Таким образом, установлено, что введение меди как металла-комплексообразователя в производное фталоцианина (2) ухудшает условия формирования колончатой фазы смешанно-замещенным фталоцианином с бензотриазольными фрагментами (3). Возможно, мезоморфизм синтезированного производного фталоцианина меди (3) можно в дальнейшем будет выявить как процесс скрытого мезофазаобразования, исследуя поведение его в смесях с мезогенными аналогами. Полученные экспериментальные данные достаточно хорошо согласуются с результатами прогноза.

### Экспериментальная часть

Электронные спектры поглощения в органических растворителях (ДМФА и хлороформе) записывали на спектрофотометре HITACHI U-2001 ( $T_{\text{комн}}$ ,  $\lambda = 325 - 900 \text{ нм}$ ). ИК-спектры фиксировали на приборе «Avatar 360 FT-IR ESP» (400–4000  $\text{см}^{-1}$ ) в тонких пленках (хлороформ). Данные элементного анализа регистрировали на элементном анализаторе Flash EA<sup>TM</sup> 1112.

Мезоморфные свойства исследовали методом оптической поляризационной микроскопии, используя оптический поляризационный микроскоп МИН-8, с термостолком оригинальной конструкции.

**Тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(4-трифенилметилфенокси)фталоцианин (2)** синтезировали двумя методами:

**1 метод:** соединение (2) получали нагреванием 200 мг (0,160 ммоль) 4-(1-бензотриазолил)-5-(4-трифенилметилфенокси) фталонитрила и 10 мг (0,166 ммоль) мочевины в течение двух часов при 200 °С. По окончании реакции целевой продукт экстрагировали хлороформом и подвергали очистке методом жидкостной колоночной хроматографии (сорбент – оксид алюминия, элюент – хлороформ). Растворитель удаляли, соединение (2) сушили на воздухе при 70–80 °С. Выход: 122,9 мг (60 %). Найдено: С 79,09; N 12,10; H 4,14  $\text{C}_{156}\text{N}_{20}\text{H}_{102}\text{O}_4$ , Вычислено: С 80,73; N 12,08; H 4,43. ИК-спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 3465; 3413 (NH макрокольца); 1208 (Ar–O–Ar); 1040 (N=N бензотриазола); 1016; 746 (C–N).

**2 метод:** соединение (2) получали нагреванием 200 мг (0,160 ммоль) 4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(4-трифенилметилфенокси) фталонитрила в присутствии 10 мг (0,166 ммоль) мочевины и 19 мг (0,32 ммоль) гидроксида натрия в течение двух часов при 185 °С. По окончании реакции целевой продукт экстрагировали хлороформом и подвергали очистке методом жидкостной колоночной хроматографии (сорбент – оксид алюминия, элюент – хлороформ). Растворитель удаляли, соединение (2) сушили на воздухе при 70–80 °С. Выход: 125 мг (62 %). Найдено, %: С 78,16; N 12,40; H 4,23;  $\text{C}_{156}\text{N}_{20}\text{H}_{102}\text{O}_4$ , Вычислено: С 80,73; N 12,80; H 4,43. ИК-спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 3167; 3013 (–NH); 1208 (Ar–O–Ar); 1040 (N=N); 1016 ( $\text{H}_2\text{Pc}$ ); 744 (C–N).

**Тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(4-трифенилметилфенокси)фталоцианин меди (3)** синтезировали исходя из 150 мг тетра-4-(1-бензотриазолил)-тетра-5-(4-трифенилфенокси) фталоцианина (2) кипячением с избытком ацетата меди дигидрата в ДМФА до полного удаления растворителя. Целевой продукт экстрагировали хлороформом и подвергали очистке методом жидкостной колоночной хроматографии (сорбент – оксид алюминия, элюент – хлороформ). Выход: 113 мг (88 %). Найдено: С 79,76; N 12,64; H 4,35;  $\text{C}_{156}\text{N}_{20}\text{H}_{100}\text{CuO}_4$ , Вычислено: С 80,73; N 12,80; H 4,43.

Работа поддержана программой Минобрнауки РФ в рамках государственного задания Ивановскому государственному университету для выполнения научно-исследовательских работ на 2014–2016 гг. и в базовой части государственного задания НИР № 795 (ИГХТУ).

#### Список литературы / References

1. Усольцева Н. В., Быкова В. В., Аكوпова О. Б. и др. Жидкие кристаллы: дискотические мезогены / под ред. Н. В. Усольцевой. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2004. 546 с.
2. Wöhrle D., Schnurpfeil G., Макаров С., Казарин А., Суворова О. // Макрогетероциклы. 2012. Т. 5, вып. 3. С. 191–202.
3. Шапошников Г. П., Кулинич В. П., Майзлиш В. Е. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги / под ред. О. И. Койфмана. М.: КРАСАНД, 2012. 480 с.
4. Berardi R., Cecchini M., Zannoni C. A. // J. Chem. Phys. 2003. Vol. 119, № 18. P. 9933–9946.
5. Miglioli I., Muccioli L., Orlandi S., Ricci M., Berardi R., Zannoni C. // Theor. Chem. Acc. 2007. Vol. 118, № 1. P. 203–210.
6. Peterca M., Perccec V., Imat M. R., Leowanawat P., Morimitsu K., Heiney P.A. // J. Am. Chem. Soc. 2008. Vol. 130, № 44. P. 14840–14852.
7. Лукьянов И. Ю., Соцкий В. В., Быкова В. В., Усольцева Н. В. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2011. Вып. 3. С. 84–89.
8. Шестакова Р. Г., Просочкина Т. Р., Токунова Э. Ф. и др. // ЖОХ. 2006. Т. 76, вып. 4. С. 648–653.
9. Аكوпова О. Б. Закономерности молекулярного строения дискотических соединений с проявлением термотропного мезоморфизма: дис.... д-ра хим. наук. Иваново, 2008. Т. 1. 502 с.
10. Аكوпова О. Б., Курбатова Е. В., Груздев М. С. // ЖОХ. 2010. Т. 80, вып. 2. С. 243–249.
11. Аكوпова О. Б., Булавкова М. Г., Груздев М. С., Фролова Т. В. // ЖОХ. 2011. Т. 81, вып. 4. С. 622–629.
12. Аكوпова О. Б., Зданович С. А., Аковов А. А., Котович Л. Н., Усольцева Н. В. // Изв. АН СССР. Сер. физическая. 1997. Т. 61, № 3. С. 624–630.
13. Бумбина Н. В., Аكوпова О. Б., Усольцева Н. В., Знойко С. А., Майзлиш В. Е., Шапошников Г. П. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2013. Вып. 3. С. 63–72.
14. Знойко С. А., Майзлиш В. Е., Шапошников Г. П., Быкова В. В., Усольцева Н. В. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2011. Вып. 4. С. 69–79.
15. Знойко С. А., Майзлиш В. Е., Шапошников Г. П., Абрамов И. Г., Ананьева Г. А., Быкова В. В., Усольцева Н. В. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2009. Вып. 1. С. 24–32.
16. Знойко С. А., Майзлиш В. Е., Шапошников Г. П., Абрамов И. Г. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2012. Т. 55, вып. 12. С. 13–25.
17. Корженевский А. Б., Ефимова С. В., Койфман О. И. // Макрогетероциклы. 2009. С. 103–113.
18. Березин Б. Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина М.: Наука, 1978. 280 с.
19. Дайер Дж. Р. Приложение абсорбционной спектроскопии органических соединений / пер. с англ. В. Т. Иванова. М.: Химия, 1970. 164 с.
20. Сидоров А. Н., Котляр И. П. // Оптика и спектроскопия. 1961. Т. XI, вып. 2. С. 175–180.

Поступила в редакцию 03.03.2014 г.