

УДК 547.979.057:661.7.091 + 532.783

К. К. Гогин<sup>1</sup>, С. А. Знойко<sup>1</sup>, А. Н. Наконечная<sup>1</sup>, Т. В. Кустова<sup>1</sup>,  
О. Б. Аكوпова<sup>2</sup>, Н. В. Бумбина<sup>2</sup>, Н. В. Усольцева<sup>2</sup>

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ТЕТРА[4,5](2,4,5-ТРИХЛОРФЕНОКСИ)ФТАЛОЦИАНИНА

<sup>1</sup>НИИ макрогетероциклических соединений,  
Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Шереметевский пр-т, 7, 153000 Иваново, Россия. E-mail: znoykosa@yandex.ru

<sup>2</sup>НИИ наноматериалов, Ивановский государственный университет,  
ул. Ермака, 39, 153025 Иваново, Россия. E-mail: n\_bumbina@mail.ru

С целью изучения влияния на спектральные и другие свойства модификации периферийного окружения центрального остова производных фталоцианина галогенами, «нитрильным» методом при нагревании 4,5-ди(2,4,5-трихлорфенокси)фталонитрила с ацетатами *d*-металлов до 180–200 °С осуществлен синтез металлокомплексов соответствующих замещенных фталоцианинов с кобальтом, никелем и медью. Строение всех полученных соединений подтверждено методами элементного анализа, MALDI-TOF-спектрометрии, ИК- и электронной спектроскопии. Исследована способность полученных металлофталоцианинов растворяться в концентрированной серной кислоте, диметилформамиде и хлороформе. Изучено влияние металла-комплексобразователя на положение *Q* полосы в электронных спектрах поглощения синтезированных соединений. Оценена возможность проявления мезоморфизма, характерного для дискотических мезогенов, у полученных металлокомплексов. Выполненный прогноз показал неспособность таких соединений переходить в мезоморфное состояние указанного типа, что находится в хорошем согласии с экспериментом (совпадение 100 %).

**Ключевые слова:** 4,5-ди(2,4,5-трихлорфенокси)фталонитрил, металлокомплексы фталоцианина, синтез, электронные спектры поглощения, масс-спектрометрия, прогноз мезоморфизма.

DOI: 10.18083/LCAppl.2020.4.35

К. К. Gogin<sup>1</sup>, S. A. Znoyko<sup>1</sup>, A. N. Nakonechnaya<sup>1</sup>, T. V. Kustova<sup>1</sup>,  
O. B. Akopova<sup>2</sup>, N. V. Bumbina<sup>2</sup>, N. V. Usol'tseva<sup>2</sup>

## SYNTHESIS AND PROPERTIES OF TETRA[4,5](2,4,5-TRICHLOROPHENOXY)PHTHALOCYANINE METAL COMPLEXES

<sup>1</sup>Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Research Institute  
of Macrocyclic compounds, 7 Sheremetievsky Ave, Ivanovo, 153000, Russia.  
E-mail: znoykosa@yandex.ru

<sup>2</sup>Ivanovo State University, Nanomaterials Research Institute,  
39 Ermak St., Ivanovo, 153025, Russia. E-mail: n\_bumbina@mail.ru

In order to study the effect of phthalocyanine periphery modification by halogens on spectral and other properties of phthalocyanine derivatives, the synthesis of cobalt, nickel and copper complexes of tetrakis[4,5](2,4,5-trichlorophenoxy)phthalocyanine was carried out by the "nitrilic" method using 4,5-di(2,4,5-trichlorophenoxy)phthalonitrile and corresponding metal acetates on heating at 180–200 °C. All compound structures were confirmed by elemental analysis, MALDI-TOF spectrometry, IR and electronic absorption spectroscopy.

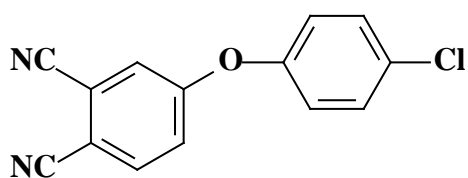
py. The ability of the synthesised metallophthalocyanines to dissolve in concentrated sulfuric acid, dimethylformamide, and chloroform was investigated. The effect of metal on the position of the Q band in elect-ronic absorption spectra of synthesized compounds is studied. The possibility of the synthesized phthalocyanine metal complexes to manifest mesomorphism characteristic of discotic mesogens was evaluated. According to the performed mesomorphism prediction, the studied compounds are unable to form mesomorphic state of the specified type. These theoretical calculations are in a good agreement with the experimental data (the coincidence is 100 %).

**Key words:** 4,5-bis(2,4,5-trichlorophenoxy)phthalonitrile, phthalocyanine metallocomplexes, synthesis, electronic absorption spectra, mass-spectrometry, modeling, mesomorphism prediction.

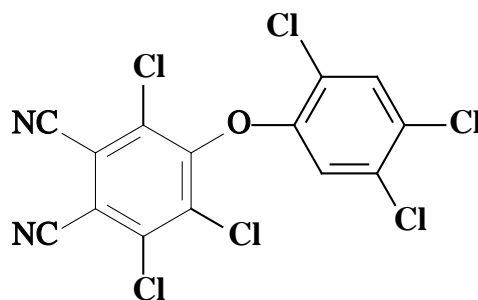
Фталоцианины представляют собой макротетрациклические соединения, состоящие из четырех молекул изоиндола, соединенных азамостиками, обладающие расширенной системой  $\pi$ -электронного сопряжения [1, 2]. Поэтому по сравнению с другими органическими соединениями они имеют ряд преимуществ: высокая термо- и фотохимическая стабильность, наличие в электронных спектрах поглощения узкой интенсивной Q-полосы, высокие значения коэффициента экстинкции ( $\lg \epsilon \geq 5$ ). В настоящее время фталоцианины используются не только как красители [3], но и в качестве катализаторов в различных химических реакциях [4], компонентов солнечных батарей [3], фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии онкологических и других заболеваний [5], в качестве фотодиодов (органических полупроводников) [6], в тонкопленочной технологии

[7], а также как жидкокристаллические материалы [1, 8] и т.д.

Известно, что галогензамещенные фталоцианины обладают повышенной устойчивостью к термическим воздействиям, действию окислителей и сильноокислых сред, что значительно расширяет области их практического применения [1]. Однако они характеризуются чрезвычайно низкой растворимостью в органических растворителях. Для устранения этого недостатка используют производные фталоцианина, содержащие атомы галогена в составе периферийных арилоксильных фрагментов. Такое изменение структуры приводит к удовлетворительной растворимости в органических растворителях за счет наличия объемных и подвижных связей Ar–O–Ar. Обычно их синтезируют, исходя из соответствующих хлорфеноксизамещенных фталонитрилов.



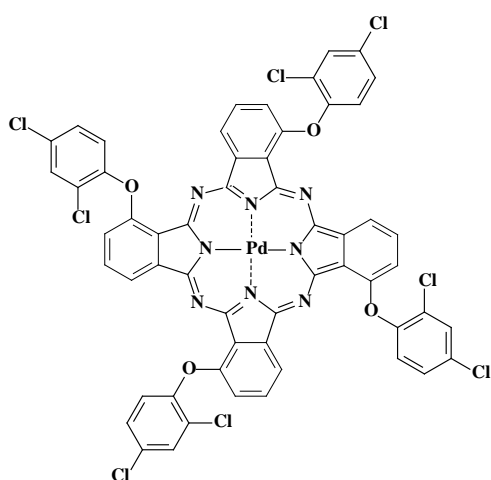
4-(4-хлорфенокси)фталонитрил [9]  
4-(4-chlorophenoxy)phthalonitrile [9]



3,5,6-трихлор-4-(2,4,5-трихлорфенокси)фталонитрил [10]  
3,5,6-trichloro-4-(2,4,5-trichlorophenoxy)phthalonitrile [10]

Так, в литературе представлены синтез и исследование тетра-3-(2,4-дихлорфенокси) фталоцианина палладия [11]. Указанное соединение обладает повышенной термостабильностью, при нагревании растворимо в спиртах и хлороформе, а также может быть химически модифицировано путем

замены атомов галогена, содержащихся в периферийных феноксифрагментах. Кроме того, авторы предлагают использование данного соединения в качестве потенциального кандидата в качестве красителя для рабочей поверхности CD-R.



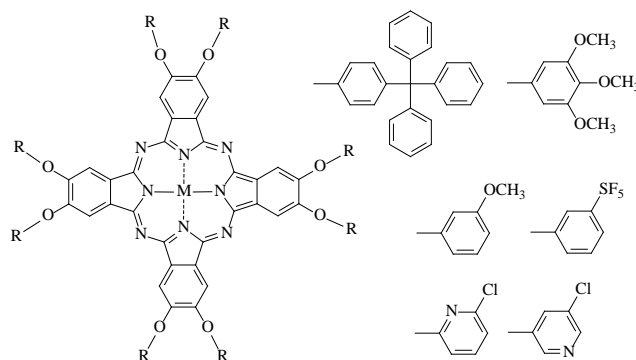
Тетра-3-(2,4-дихлорфенокси)фталоцианин палладия [11]

Palladium tetrakis-3-(2,4-dichlorophenoxy)-phthalocyaninate [11]

Ранее считалось, что для формирования мезофазы соединения должны обладать протяженными и/или разветвленными алкильными цепями, которые при нагревании располагаются между жесткими центральными фрагментами, заставляя их самоупорядочиваться. Это приводит в конечном итоге к формированию жидкокристаллического состояния [8].

Однако существует крайне небольшая группа дискотических соединений, не имеющих на периферии длинных алкильных цепей и, не смотря на это, формирующих мезофазу в очень широком интервале температур. Такие мезогены называются *flying seed-like* мезогенами (или мезогенами типа «семян-крылаток») [12–16], среди которых встречаются и октазамещенные фталоцианины, содержащие на периферии арилоксильные фрагменты: остатки тритил- [12] или кумилфенокси- группы [13], а также 3,4,5-триметоксифенокси- группы [14]. Причем накопление однотипных заместителей в фенокси-группах сопровождается снижением температуры фазового перехода  $\text{Cr} \rightarrow \text{Mes}$  [14].

Производные фталоцианина, содержащие 8 пентафторсульфанилфеноксильных групп, обладают высокой растворимостью, превосходной химической и термической стабильностью и формируют высокотемпературную мезофазу при 315 °C [15]. Производные фталоцианина, содержащие 8 *мета*-хлорпиридилокси-групп, также являются высокотемпературными мезогенами [16].

Примеры октаарилоксизамещенных *flying seed-like* фталоцианинов [14, 15, 16]Examples of *flying seed-like* phthalocyanines with 8 aryloxy groups [14, 15, 16]

Таким образом, на основе анализа вышеприведенных данных можно сделать вывод, что наличие на периферии фталоцианиновой молекулы 8 арилокси-групп, содержащих от одного до 5 атомов галогена в *мета*-положениях арилоксильных фрагментов, не препятствует проявлению мезоморфизма (хотя само присутствие атомов галогена сдвигает интервал существования мезофазы [15, 16] в высокотемпературную область до 300 °C и выше). С другой стороны, увеличение числа однотипных заместителей в *пара*- и *мета*-положениях арилокси-групп приводит к снижению температуры фазового перехода  $\text{Cr} \rightarrow \text{Mes}$ . В связи с вышеизложенным представлялось интересным исследовать мезоморфные свойства ранее не известных производных фталоцианина, содержащих восемь 2,4,5-трихлорфенокси-групп.

Узость ассортимента таких веществ не позволяет сделать вывод о влиянии особенностей их молекулярного строения на надмолекулярную самоорганизацию, в частности, на способность к проявлению мезоморфизма. Следовательно, актуальными и важными для понимания физико-химических основ формирования мезоморфного состояния дискотическими соединениями такого типа являются синтез и исследование физико-химических свойств новых высокосимметричных фталоцианинов кобальта, меди и никеля, содержащих на периферии 8 фрагментов 2,4,5-трихлорфенола.

### Обсуждение результатов

На первом этапе нашей работы был синтезирован не представленный в литературе фталонитрил (**2**), содержащий на периферии 2 фрагмента 2,4,5-трихлорфенола (схема 1). В качестве субстрата использовали 4-бром-5-нитрофталонитрил (**1**). Реакцию вели в среде водного раствора ДМФА в присутствии углекислого калия, выступающего в качестве депротонирующего агента [17–18], при

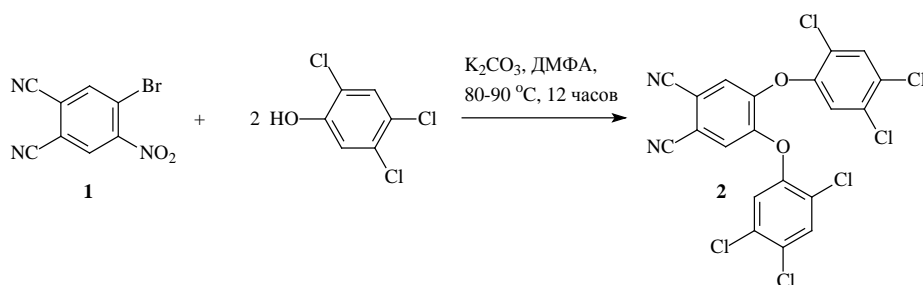


Схема 1

В ИК-спектре синтезированного соединения присутствует интенсивная полоса валентных колебаний цианогруппы при  $2231\text{ см}^{-1}$ , кроме того, обнаружены полосы, указывающие на наличие в молекуле галоген-арильных группировок при  $1221\text{ см}^{-1}$  (Ar–O–Ar) и  $760\text{ см}^{-1}$  (C–Cl). В масс-спектре наблюдается сигнал молекулярного иона, соответствующий молекулярной массе целевого соединения (более подробные данные приведены в методиках в конце статьи).

Далее на основе полученного соединения, «нитрильным» методом синтезировали металлокомплексы соответствующих высокосимметричных фталоцианинов с медью, кобальтом и никелем (схема 2). С этой целью фталонитрил **2** нагревали с

температуре  $80\text{--}90\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 12 часов. По окончании синтеза и выливания реакционной массы в дистиллированную воду наблюдается образование темно-красной смолоподобной жидкости, из которой при обработке смесью воды и изопропилового спирта (1:1 v/v) выпадает бледно-кремовый осадок.

Синтезированный фталонитрил **2** охарактеризован методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии *MALDI-TOF*.

ацетатами меди, кобальта и никеля при  $180\text{--}220\text{ }^{\circ}\text{C}$  до полного затвердевания реакционной массы.

После окончания реакции плав охлаждали до комнатной температуры, промывали 5 %-ым водным раствором HCl для удаления продуктов взаимодействия мочевины с солями металлов, затем водой до нейтральной реакции промывных вод. Далее полученные порошки сушили, растворяли в хлороформе и подвергали колоночной хроматографии на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , элюируя хлороформом.

Полученные металлофталоцианины охарактеризованы методами элементного анализа, электронной и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии *MALDI-TOF*.

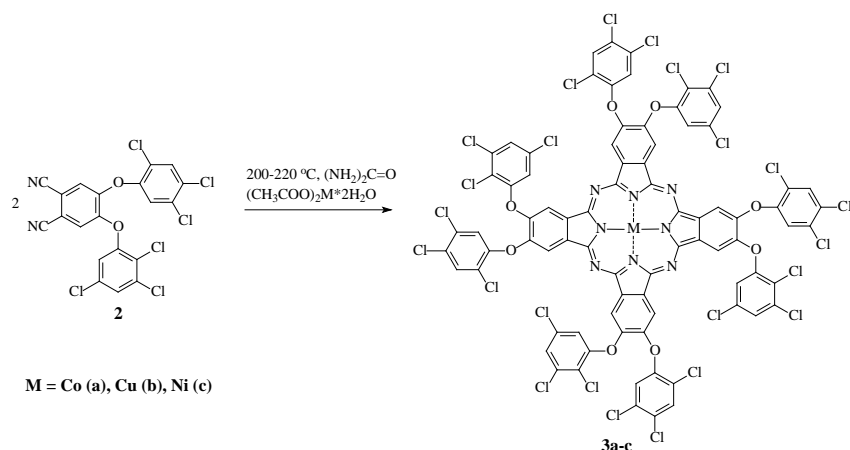


Схема 2

При сравнении ИК-спектров металлокомплексов окта-4,5-(2,4,5-трихлорфенокси) фталоцианина видно, что, как и в исходном фталонитриле, во всех синтезированных фталоцианинах присутствуют полосы валентных колебаний периферийных заместителей (C–Cl и Ar–O–Ar). При этом полоса при  $2231\text{ см}^{-1}$ , наблюдавшаяся в спектре исходного фталонитрила **2**, в спектрах фталоцианинов **3a–c** полностью отсутствует, что свидетельствует об отсутствии примеси исходного соединения в исследованных образцах **3a–c**.

В *MALDI-TOF* масс-спектрах зафиксированы сигналы, соответствующие молекулярным массам синтезированных металлокомплексов высокосимметричных фталоцианинов (более подробные данные приведены в экспериментальной части).

Отмечено, что полученные металлофталоцианины, содержащие на периферии восемь фрагментов 2,4,5-трихлорфенола, практически не растворяются в концентрированной серной кислоте, лишь очень слабо растворимы в диметилформамиде и достаточно хорошо растворяются в хлороформе.

Установлено влияние металла-комплексобразователя на положение Q полосы металлокомплексов окта-4,5-(2,4,5-трихлорфенокси) фталоцианина **3a–c**, заключающееся в ее батохромном сдвиге при переходе от комплексов с Co и Ni к соответствующему металлокомплексу с медью (рис. 1), что находится в соответствии со спектральными данными по некоторым другим рядам комплексов фталоцианина [1].

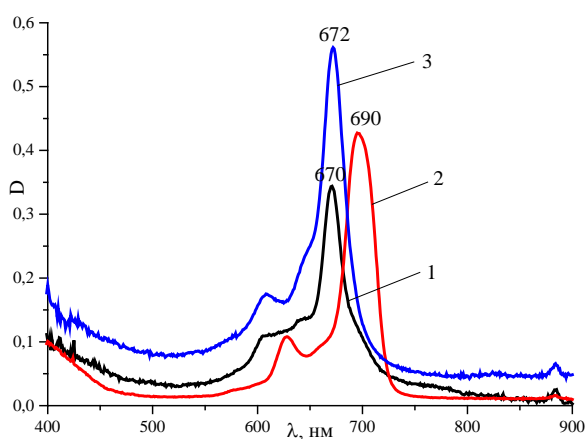


Рис. 1. Электронный спектр поглощения в хлороформе: 1 – CoPc **3a**, 2 – CuPc **3b**, 3 – NiPc **3c**

Fig. 1. Electronic absorption spectra in chloroform: 1 – CoPc **3a**, 2 – CuPc **3b**, 3 – NiPc **3c**

Итак, в ходе данной работы получен новый 4,5-ди(2,4,5-трихлорфенокси)фталонитрил, на основе которого синтезированы три ранее неизвестных металлокомплекса высокосимметричных 4,5-замещенных фталоцианинов.

Все рассмотренные металлофталоцианины охарактеризованы данными элементного анализа, электронной и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии MALDI-TOF.

Металлофталоцианины, содержащие на периферии восемь фрагментов 2,4,5-трихлорфенола практически не растворяются в концентрированной серной кислоте и диметилформамиде, но хорошо растворимы в хлороформе.

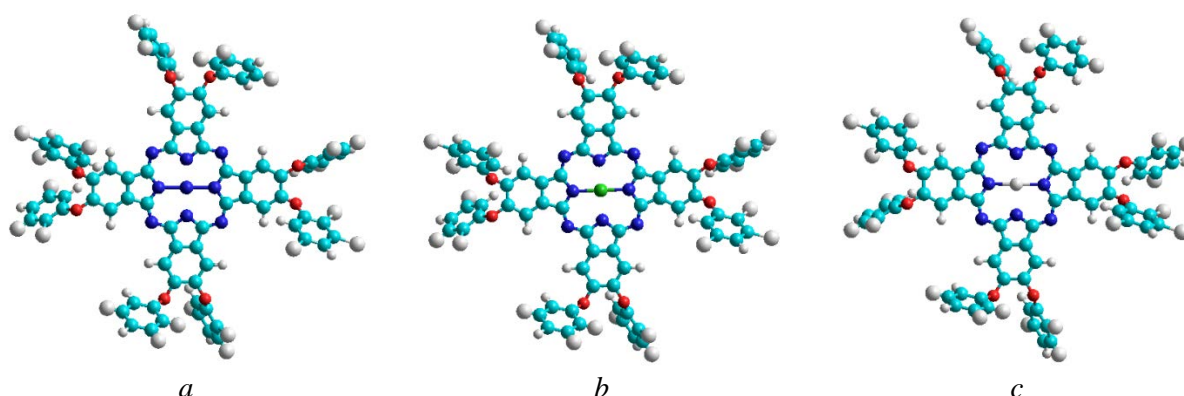
### Исследование мезоморфных свойств

Нами оценена возможность проявления производными фталоцианина **3a–c** мезоморфизма, характерного для дискотических мезогенов, по ранее разработанному методу [8, 19] и примененному, в том числе, к другим металлокомплексам фталоцианина [20]. Было проведено моделирование исследуемых соединений в программе *HyperChem* и на основе геометрических данных оптимизированных молекулярных моделей с использованием программного продукта *CMP ChemCard* [19] выполнен расчет и анализ молекулярных параметров (*MP*) – безразмерных величин, извлекаемых из строения единичных молекул, путем сравнения расчетных значений с классификационным рядом (1):

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

Параметр *K* характеризует анизотрию молекулы в целом, параметры *K<sub>c</sub>* и *K<sub>p</sub>* – центра и периферии, соответственно, *K<sub>s</sub>* показывает степень замещенности центрального фрагмента периферийными заместителями, *M<sub>m</sub>* учитывает соотношение масс центрального фрагмента и периферии молекулы, *M<sub>r</sub>* учитывает степень окружения центрального ядра молекулы периферийными заместителями, *K<sub>ar</sub>* предложен с целью учета плотности упаковки периферийных заместителей.

Построение и оптимизация моделей проводилось в пакете программ *HyperChem* методом молекулярной механики (ММ+). Оптимизированные модели **3a, b, c** представлены на рис. 2.

Рис. 2. Молекулярные модели соединений **3a** (a), **3b** (b), **3c** (c)Fig. 2. Molecular models of compounds **3a** (a), **3b** (b), **3c** (c)Таблица. Результаты прогноза колончатого мезоморфизма для соединений **3a-c**Table. Prediction results of columnar mesomorphism for compounds **3a-c**

| №         | $E_{opt}$ ,<br>ккал/моль | Молекулярные параметры |       |       |      |       |          | $P$ | $\Xi$ |
|-----------|--------------------------|------------------------|-------|-------|------|-------|----------|-----|-------|
|           |                          | $M_m$                  | $M_r$ | $K_p$ | $K$  | $K_c$ | $K_{ar}$ |     |       |
| 1         | 2                        | 3                      | 4     | 5     | 6    | 7     | 8        | 9   | 10    |
| <b>3a</b> | 48,30                    | 0,48                   | 0,24  | 1,05' | 2,68 | 1,05  | 0,32'    | –   | –     |
| <b>3b</b> | 59,34                    | 0,48                   | 0,24  | 1,05' | 2,68 | 1,05  | 0,32'    | –   | –     |
| <b>3c</b> | 65,39                    | 0,48                   | 0,24  | 1,05' | 2,69 | 1,05  | 0,32'    | –   | –     |

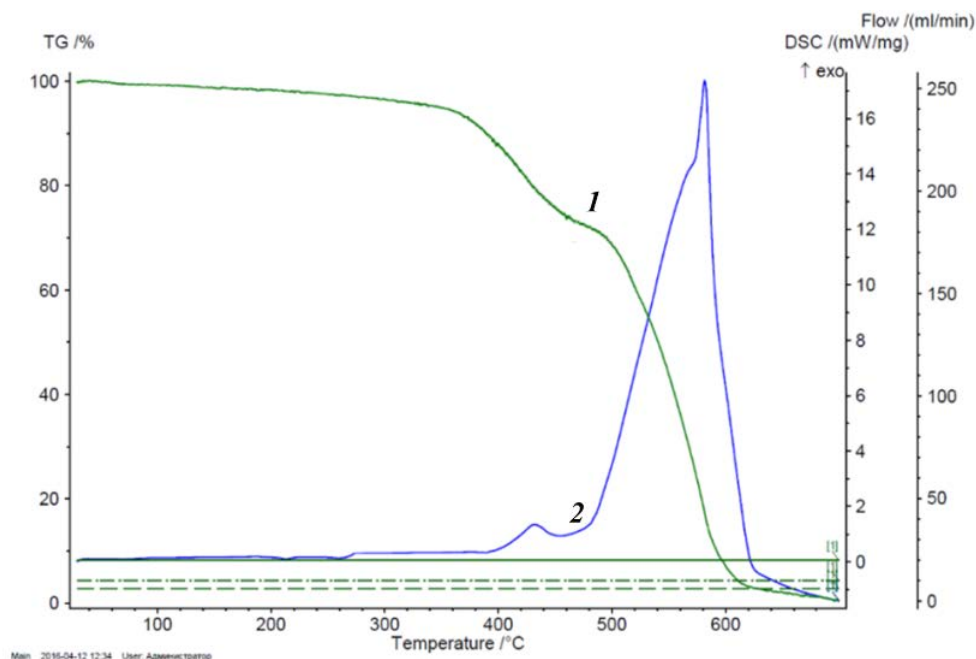
Примечание:  $K_s = 0,50$ ;  $E_{opt}$  – энергия оптимизации;  $P$  – прогноз Col-мезоморфизма;  $\Xi$  – экспериментальные данные.

' – значения МР, выходящие за границы классификационного ряда (1)

Из данных таблицы, приведенной выше, следует, что соединения такого строения не способны к проявлению мезоморфизма, присущего дискотическим мезогенам (колонка 9 табл.). Два параметра – параметр  $K_p$ , отвечающий за отношение длин центра и периферии, и параметр  $K_{ar}$ , учитывающий плотность упаковки периферийных заместителей, выходят за граничные величины их значений классификационного ряда (1) (колонки 5, 8 табл.). То есть наличие большого числа атомов галогена на периферии фталоцианиновых молекул усиливает межмолекулярные взаимодействия. Таким образом, для достижения фазового перехода «кристалл – мезофаза» системе требуется больше энергии, т. е. температура перехода в жидкокристаллическое состояние выше температуры плавления соединения. При этом недостаточно «длинные» периферийные заместители не позволяют создать вакантное межмолекулярного пространство вокруг молекул, что препятствует само-

организации молекул и образованию супрамолекулярных ансамблей, собственно, мезофазы. Прогноз мезоморфизма в таком случае дается отрицательный, исходя из правил применяемого метода [19].

При термомикроскопическом исследовании синтезированных металлокомплексов октазамещенных фталоцианинов **3a-c** не обнаружены изменения, связанные с плавлением и/или мезофазообразованием изученных образцов в области рабочих температур используемого термостоллика (до 300 °C). Дальнейшее изучение образцов термогравиметрическим методом показало, что до начала термодеструкции (410–420 °C) на термограммах и кривых DSC отсутствуют какие-либо фазовые переходы (рис. 2). То есть результаты прогноза мезоморфизма, характерного для дискотических мезогенов, в случае соединений **3a-c** (табл.) хорошо согласуются с результатами эксперимента, который свидетельствует о неспособности соединений данного строения проявлять мезоморфизм.

Рис. 2. Термограмма соединения **3b** (1 – ТГ, 2 – ДСК)Fig. 2. Thermogram of compound **3b** (1 – TG, 2 – DSC)

Таким образом, установлено, что наличие в бензольных кольцах фталоцианиновой молекулы восьми 2,4,5-трихлорфенокси-групп не способствует проявлению мезоморфизма. Это находится в согласии с ранее опубликованными данными [8, 21], где показано, что атомы галогенов, как и любые объемные заместители, находящиеся в *орто*-положении, стерически препятствуют самоорганизации, в результате ослабляются  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия, вследствие чего ухудшаются условия для формирования колончатой структуры. Наличие галогенов в *мета*-положении арилокси-групп, как правило, способствует мезофазообразованию [15, 16], тогда как в нашем случае влияние атомов галогена в *мета*-положении возможно нивелируется большим числом атомов хлора в *пара*- и *орто*-положениях (16 атомов).

### Экспериментальная часть

Все анализы осуществлены с использованием оборудования Центра коллективного пользования ИГХТУ. Элементный анализ выполнялся на элементном анализаторе *CHNS-O FlashEA, 1112 series*. Электронные спектры поглощения записывали в органических растворителях (ДМФА и хлороформе), водно-щелочных средах и концентриро-

ванной серной кислоте на спектрофотометре *HITACHI U-2001* при комнатной температуре в диапазоне длин волн 325–900 нм, ИК-спектры – на приборе «*Avatar 360 FT-IR ESP*» в области 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  в таблетках с бромидом калия. *MALDI-TOF* масс-спектры получены на масс-спектрометре *Shimadzu Biotech Axima Confidence* в режиме положительных ионов. В качестве матрицы использована 2,5-дигидроксibenзойная кислота.

Образцы готовили растворением соединений в тетрагидрофуране или водном растворе ацетонитрила ( $10^{-4}$ – $10^{-5}$  моль/л), затем смешивали в соотношении 1:1 (v/v) с раствором матрицы (30 мг/мл) в тетрагидрофуране.

Исследования термоокислительной деструкции синтезированных осуществляли на приборе синхронного термического анализа *STA 449 F3 Jupiter* фирмы *Netsch* (Германия) в атмосфере – кислород – аргон, скорость нагрева – 5 °C/мин, материал тигля – платина. Перед проведением элементного и термогравиметрического анализа образцы исследуемых соединений подвергали термообработке при 110 °C в течение двух часов.

Исследование мезоморфных свойств проводилось с помощью термополяризационной микроскопии (микроскоп МИН-8 с нагревательным столиком оригинальной конструкции).



### *Синтез 4,5-ди(2,4,5-трихлорфенокси)фталонитрила (2)*

В коническую колбу емкостью 100 мл загружали 50 мл ДМФА, 1,56 г (0,0005 ммоль) 4-бром-5-нитрофталонитрила **1** и 1,95 г (0,001 моль) 2,4,5-трихлорфенола. К полученному раствору прибавляли при перемешивании раствор 1,38 г (0,001 моль) предварительно прокаленного карбоната калия в 3 мл воды. Далее присоединяли обратный холодильник и нагревали реакционную массу при температуре 80–90 °С в течение 12 ч.

По окончании нагревания реакционную массу охлаждали и выливали в 50 мл дистиллированной воды, образовавшуюся темно-красную смолоподобную жидкость отделяли декантацией, помещали в другую колбу и заливали смесью воды и изопропилового спирта (1:1 v/v). Далее проводили отстаивание, в результате которого поначалу прозрачная водно-спиртовая смесь приобретала рубиново-красный цвет, а на дне колбы выпадал бледно-кремовый осадок, затем осадок отфильтровывали на бумажном фильтре, промывали водой до отсутствия запаха изопропилового спирта и высушивали при 70 °С.

Выход: 0,306 г (59 %). Найдено, %: С – 46,32; Н – 1,28; N – 5,24. Вычислено, %: С – 46,29; Н – 1,17; N – 5,40;  $C_{20}H_6Cl_6N_2O_2$ . Масс-спектр,  $m/z$ : 515  $[M]^+$ . Вычислено: 515. ИК-спектр,  $cm^{-1}$ : 760 (C–Cl); 1454 (бензольные кольца); 2221 (Ar–O–Ar), 2231 (C≡N).

### *Синтез окта-(2,4,5-трихлорфенокси)фталоцианина кобальта (3a)*

В термостойкую пробирку загружали 0,100 г (0,02 моль) фталонитрила и 0,0205 г ( $9,6 \times 10^{-5}$  моль) ацетата кобальта. В полученную смесь добавляли мочевины, в пробирку помещали термометр. Затем пробирку ставили в прибор для сплавления и нагревали при температуре 180–200 °С до тех пор, пока смесь не позеленеет и не станет твердой (потребовалось 1,5 ч). После этого нагрев прекращали, вещество охлаждали и экстрагировали хлороформом. Далее экстракт подвергали колоночной хроматографии.

Выход: 0,1148 г (56 %). Найдено, %: С – 44,84; Н – 1,23; N – 5,20. Вычислено, %: С – 45,01; Н – 1,13; N – 5,25;  $C_{80}H_{24}Cl_{24}CoN_8O_8$ . Масс-спектр,  $m/z$ : 2122,27  $[M+H]^+$ . Вычислено: 2122,35. ИК-спектр,  $cm^{-1}$ : 769,92 (C–Cl); 1456,18 (пиррольные и бензольные остатки); 1227,59 (Ar–O–Ar); 1520,59 (N=).

### *Синтез окта-(2,4,5-трихлорфенокси)фталоцианина меди (3b)*

В термостойкую пробирку загружали 0,100 г (0,002 моль) фталонитрила и 0,02097 г ( $9,6 \times 10^{-5}$  моль) ацетата меди. В полученную смесь добавляли мочевины, в пробирку помещали термометр. Затем пробирку ставили в прибор для сплавления и нагревали при температуре 200–220 °С в течение двух часов. После этого нагрев прекращали, вещество охлаждали и экстрагировали хлороформом. Далее экстракт подвергали колоночной хроматографии.

Выход: 0,0337 г (16,5 %). Найдено, %: С – 45,01; Н – 1,28; N – 5,24;  $C_{80}H_{24}Cl_{24}CuN_8O_8$ . Вычислено, %: С – 44,91; Н – 1,13; N – 5,24. Масс-спектр,  $m/z$ : 2128,43  $[M+2H]^+$ . Вычислено: 2126. ИК-спектр,  $cm^{-1}$ : 618,37 (C–Cl); 1453,55 (пиррольные и бензольные остатки); 1282,16 (Ar–O–Ar); 1117,12 (полносимметричные колебания изоиндольных фрагментов).

### *Синтез окта-(2,4,5-трихлорфенокси)фталоцианина никеля (3c)*

В термостойкую пробирку загружали 0,100 г (0,02 моль) фталонитрила и 0,01703 г ( $9,6 \times 10^{-5}$  моль) ацетата никеля. В полученную смесь добавляли мочевины, в пробирку помещали термометр. Затем пробирку ставили в прибор для сплавления и нагревали при температуре 180–200 °С в течение двух часов. После этого нагрев прекращали, вещество охлаждали и экстрагировали хлороформом. Далее экстракт подвергали колоночной хроматографии.

Выход: 0,0505 г (24,8 %). Найдено, %: С – 44,90; Н – 1,33; N – 5,12. Вычислено, %: С – 45,01; Н – 1,13; N – 5,25;  $C_{80}H_{24}Cl_{24}NiN_8O_8$ . Масс-спектр,  $m/z$ : 2122,67  $[M+H]^+$ . Вычислено: 2121,36. ИК-спектр,  $cm^{-1}$ : 619,52 (C–Cl); 1282,04; 1228,14 (Ar–O–Ar); 1453,84 (пиррольные и бензольные остатки).

## **Выводы**

Выполнен комплекс работ по синтезу и исследованию спектральных и мезоморфных свойств трех новых металлокомплексов галогензамещенных фталоцианинов, перспективных красителей для полимерных материалов. Обнаружен батохромный сдвиг Q полосы в электронных спектрах поглощения синтезированных соединений в ряду  $Cu \gg Ni > Co$ .

В результате исследования процессов термоокислительной деструкции синтезированных металлофталоцианинов установлено, что они



начинают разлагаться при температурах, превышающих 400 °С.

По данным прогноза зафиксирована неспособность синтезированных металлокомплексов переходить в мезоморфное состояние, что находится в соответствии с результатами экспериментальных исследований.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ № FZZW-2020-0008 (ИГХТУ, синтез замещенных фталоцианинов) и № FZZM-2020-0006 (ИвГУ, расчеты прогноза мезоморфизма и исследование ЖК-свойств синтезированных соединений).

### Список литературы / References

1. Шапошников Г. П., Кулинич В. П., Майзлиш В. Е. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги. М.: URSS, 2012. 480 с. [Shaposhnikov G.P., Kulinich V.P., Maizlish V.E. Modified phthalocyanines and their structural analogs. M.: URSS, 2012, 480 p. (in Russ.)].
2. Abdalrazaq S.M, Cabir B., Gümüş S., Ağırtaş M.S. Synthesis of metallophthalocyanines with four oxy-2,2-diphenylacetic acid substituents and their structural and electronic properties. *Heterocycl. Commun.*, 2016, **22** (5), 275–280. DOI: 10.1515/hc-2016-0120.
3. Wohrle D., Schnurpfeil G., Makarov S.G., Kazarin A., Suvorova O.N. Practical applications of phthalocyanines – from dyes and pigments to materials for optical, electronic and photo-electronic devices. *Macroheterocycles*, 2012, **5** (3), 191–202. DOI: 10.6060/mhc2012.120990w.
4. Enow C.A., Marais C., Bezuidenhout B.C.B. Non-peripherally alkyl substituted ruthenium phthalocyanines as catalysts in the epoxidation of alkenes. *JPP*, 2014, **19** (4), 582–594. DOI: 10.1142/S108842461450103X.
5. Zheng B.-Y., Jiang X.-J., Lin T., Ke M.-R., Huang J.-D. Novel silicon (IV) phthalocyanines containing piperidinyl moieties: Synthesis and in vitro antifungal photodynamic activities. *Dyes Pigm.*, 2015, **112**, 311–316. DOI: 10.1016/j.dyepig.2014.07.029.
6. Юдин С. Г., Боднарчук В. В., Лазарев В. В., Смирнова А. И., Яблонский С. В. Увеличение чувствительности и времени жизни органических фотодиодов с помощью допирования инертным полимером: новый механизм усиления фотоэлектрического тока // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2019. Т. 19, № 4. С. 50–60. [Yudin S.G., Bodnarchuk V.V., Lazarev V.V., Smirnova A.I., Yablonskii S.V. Increasing of sensitivity and lifetime of organic photodiodes by doping with an inert polymer: a new photocurrent amplification mechanism. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2019, **19** (4), 50–60 (in Russ.)].
7. Казак А. В., Дубинина Т. В., Холодков И. В. Самоорганизация несимметрично замещенного производного фталоцианина АЗВ-типа в плавающих слоях и пленках Ленгмюра – Шеффера // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2019. Т. 19, № 4. С. 88–96. [Kazak A.V., Dubinina T.V., Kholodkov I.V. Self-organization of asymmetrical phthalocyanine derivative of A<sub>3</sub>B-type in floating layers and Langmuir – Schaefer films. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2019, **19** (4), 88–96. (in Russ.)]. DOI: 10.18083/LCAppl.2019.4.50].
8. Усольцева Н. В., Аكوпова О. Б., Быкова В. В., Смирнова А. И., Пикин С. А. Жидкие кристаллы: дискотические мезогены. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2004. 546 с. [Usol'tseva N.V., Akopova O.B., Bykova V.V., Smirnova A.I., Pikin S.A. Liquid crystals: discotic mesogens / ed. by N.V. Usol'tseva. Ivanovo: Ivanovo State University, 2004, 546 p. (in Russ.)]. DOI: 10.18083/LCAppl.2019.4.88].
9. Панорама современной химии России. Успехи в нефтехимическом синтезе полифункциональных ароматических соединений: сб. обзорных статей. М.: Химия, 2005. 328 с. [Panorama of modern chemistry in Russia. Advances in the petrochemical synthesis of polyfunctional aromatic compounds: Sat. review articles. M.: Chemistry, 2005, 328 p. (in Russ.)].
10. [https://www.chemsrc.com/en/cas/56266-85-4\\_718635.html#wuHuaDiv](https://www.chemsrc.com/en/cas/56266-85-4_718635.html#wuHuaDiv)
11. Xu H.-T., Xie W.-W., Guo Y.-C., Ci Y., Chen L.-J., Peng B.-X. The synthesis of tetra- $\alpha$ -phenoxyphthalocyanines and research of their physical and chemical properties. *J. Chin. Chem. Soc.*, 2007, **54** (1), 211–217. DOI: 10.1002/jccs.200700031.
12. Yasufumi Takagi, Kazuchika Ohta, Shota Shimosugi, Tatsuya Fujii, Eiji Itoh. Flying-seed-like liquid crystals 2: unprecedented guidelines to obtain liquid crystalline compounds. *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 14418. DOI: 10.1039/c2jm32284m.
13. Знойко С. А., Аكوпова О. Б., Бумбина Н. В., Смирнова А. И., Серова М. А., Савинова А. И., Усольцева Н. В., Майзлиш В. Е., Шапошников Г. П. Влияние природы заместителей и металлокомплексобразователя на мезоморфные свойства октазамещенных фталоцианинов с 4-(1-метил-1-фенил-этил)феноксигруппами // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2016. Т. 16, № 4. С. 59–68. [Znoyko S.A., Akopova O.B., Bumbina N.V., Smirnova A.I., Serova M.A., Savinova A.I., Usoltseva N.V., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P. Influence of the nature of the substituents and the metal-complex-forming agent on the mesomorphic properties of octasubstituted phthalocyanines with 4-(1-methyl-1-phenyl-ethyl) phenoxy groups. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2016, **16** (4), 59–68 (in Russ.)]. DOI: 10.18083/LCAppl.2016.4.59].

14. Miho Yoshioka, Kazuchika Ohta, Mikio Yasutake. Flying-seed-like liquid crystals. Part 4: A novel series of bulky substituents inducing mesomorphism instead of using long alkyl chains. *RSC Adv.*, 2015, **5**, 13828–13839. DOI: 10.1039/C4RA13474E.
15. Ayumi Watarai, Kazuchika Ohta, Mikio Yasutake. Flying-seed-like mesogens. Part 6: Synthesis and mesomorphism of phthalocyanine derivatives substituted by pentafluorosulfanylphenoxy group. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2016, **20** (7), 822–832. DOI: 10.1142/S1088424616501005.
16. Kazuchika Ohta, Kaori Adachi, Mikio Yasutake. Flying-seed-like liquid crystals. Part 7: Synthesis and mesomorphism of novel octakis(m-chloropyridyloxy) phthalocyanato copper(II) complexes. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2017, **21**, 48–58. DOI: 10.1142/S1088424617500043.
17. Abramov I.G., Smirnov A.V., Plakhtinskii V.V., Kravskaya G.G. 4-(1-Benzotriazolyl)-5-nitrophthalonitrile as a highly active substrate in aromatic nucleophilic substitution reactions. *Mendeleev Commun.*, 2002, **12** (2), 72–74. DOI: 10.1070/MC2002v012n02ABEH001538.
18. Abramov I.G., Smirnov A.V., Abramova M.B., Ivanovskii S.A., Plachtinsky V.V. Synthesis of heterocyclic systems on the basis of 4-bromo-5-nitrophthalonitrile. *Chem. Heterocycl. Compd.*, 2000, **36** (9), 1062–1065. DOI: 10.1023/A:1002786015976.
19. Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ № 2012610165. СМР ChemCard / О. Б. Акопова, Д. А. Акопов; Заявка № 2011616958. Дата поступления 19 сентября 2011 г. Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 10 января 2012 г. [Certificate of State registration of computer program № 2012610165. СМР ChemCard / O.B. Akopova, D.A. Akopov; request № 2011616958. The date of receipt is September 19, 2011. It is registered in the Register of Computer Programs on January 10, 2012. (in Russ.)].
20. Павлова Е. И., Знойко С. А., Майзлиш В. Е., Бумбина Н.В., Акопова О. Б., Усольцева Н. В. Синтез и свойства тетра[4,5]динафто([1,2-b:2,1-d][1,6]бензодioxоцин)фталоцианинов кобальта и никеля // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2020. Т. 20, № 3. С. 65–71. [Pavlova E.I., Znoiko S.A., Maizlish V.E., Bumbina N.V., Akopova O.B., Usol'tseva N.V. Synthesis and properties of cobalt and nickel complexes of tetrakis[4,5]dinaphtho([1,2-b:2,1-d][1,6]benzodioxocyne)phthalocyanine. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2020, **20** (3), 65–71. (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2020.3.65.
21. Quan Li., Lanfang Li. Photoconducting discotic liquid crystals. *Thermotropic Liquid Crystal* / Ed. A. Ramamorthy. Dordrecht, Netherlands: Springer, 2007. P. 297. ISBN 978-1-4020-5354-2.

Поступила 28.10.2020 г.

Received 28.10.2020

Принята 25.11.2020 г.

Accepted 25.11.2020