

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ОКТА(4-ЦИКЛОГЕКСИЛФЕНОКСИ)ФТАЛОЦИАНИНОВ

© 2020 г. С. А. Знойко*, Н. А. Толстых, А. И. Михайлова, И. В. Новиков,
А. С. Вашурин, В. Е. Майзлиш

Научно-исследовательский институт химии макроретероциклических соединений, Ивановский государственный
химико-технологический университет, Шереметевский пр. 7, Иваново, 153000 Россия

*e-mail: znoykosa@yandex.ru

Поступило в Редакцию 16 октября 2020 г.

После доработки 22 октября 2020 г.

Принято к печати 24 октября 2020 г.

На основе 4-бром-5-нитробензол-1,2-дикарбонитрила получены фталонитрилы с *n*-циклогексилфеноксигруппами, на основе которых синтезированы октазамещенные фталоцианины кобальта и меди, охарактеризованные спектральными методами.

Ключевые слова: 4-бром-5-нитрофталоцитрил, фталоцианины, сульфокислоты, электронные спектры поглощения

DOI: 10.31857/S0044460X20120112

Производные фталоцианина, благодаря широкой вариабельности структуры за счет возможности введения атомов различных химических элементов в координационный центр или заместителей на периферию этих соединений, рассматриваются как перспективные исходные соединения для создания новых наноматериалов [1, 2]. Незамещенные фталоцианины малорастворимы в большинстве органических растворителей [1, 2]. Для придания растворимости в бензолные кольца изоиндольных фрагментов фталоцианиновой молекулы вводят объемистые или протяженные алкильные [3–5] или арильные [6, 7] заместители. Введение в бензолные кольца фталоцианина циклогексильных заместителей придает полученным соединениям растворимость в хлороформе, способность формировать мезофазы в растворе или при нагревании [8, 9], а также каталитические [10], сенсорные [11], флуоресцентные [12] свойства, фотодинамическую активность [13].

Нами получены металлокомплексы фталоцианинов с 4-циклогексилфеноксигруппами и изучены их некоторые физико-химические свойства. На первом этапе работы на основе 4-бром-5-нитробензол-1,2-дикарбонитрила **1** синтезирован фта-

лонитрил с двумя 4-циклогексилфеноксигруппами. Синтез 4,5-бис(4-циклогексилфенокси)бензол-1,2-дикарбонитрила **2** проводили путем замещения атома брома и нитрогруппы в соединении **1** на 4-циклогексилфенольные фрагменты (схема 1) в среде водного ДМФА при 80°C в присутствии K₂CO₃, выступающего в качестве депротонирующего агента [14–16], продолжительность синтеза – 8 ч. Уменьшение длительности взаимодействия не позволяло получить соединение **2** в качестве единственного продукта реакции. Введение одной 4-циклогексилфеноксигруппы в молекулу соединения **1** протекает за 0.5 ч при комнатной температуре [17]. Получить фталонитрил **2** нуклеофильным замещением нитрогруппы в соединении **3** (схема 1) не удалось, по-видимому, вследствие ее сильной дезактивации и стерических затруднений, создаваемых 4-циклогексилфеноксигруппой в молекуле соединения **3**.

Соединение **2** охарактеризовано данными элементного анализа, масс-спектрометрии (MALDI-TOF), ИК спектроскопии. В масс-спектре соединения **2** обнаружены сигналы молекулярного иона, а в ИК спектре – полосы валентных колебаний метиленовых групп, связи C≡N, а также полоса колебаний связей Ar–O–Ar [18].

Схема 1.

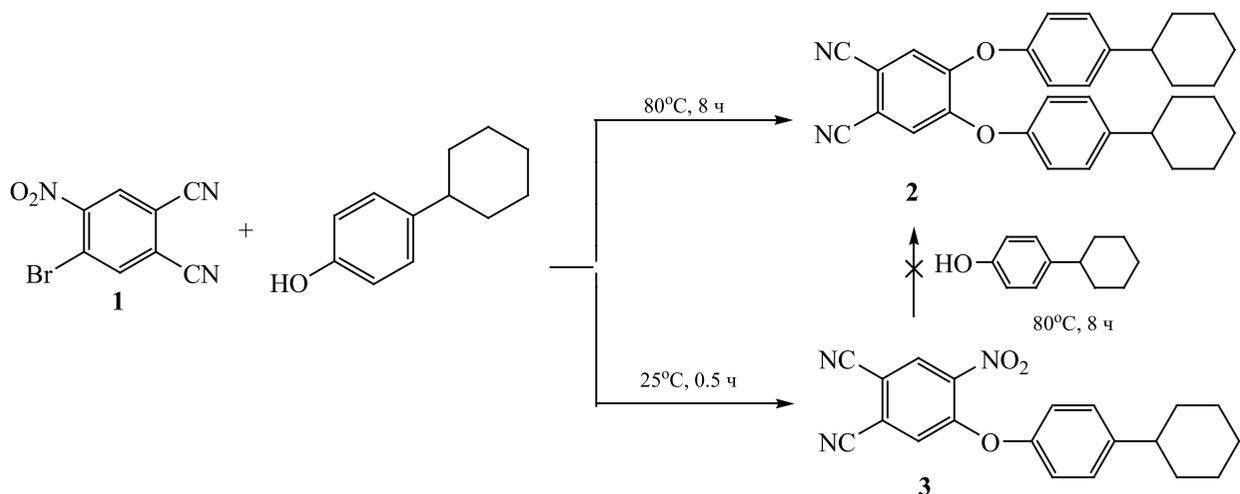
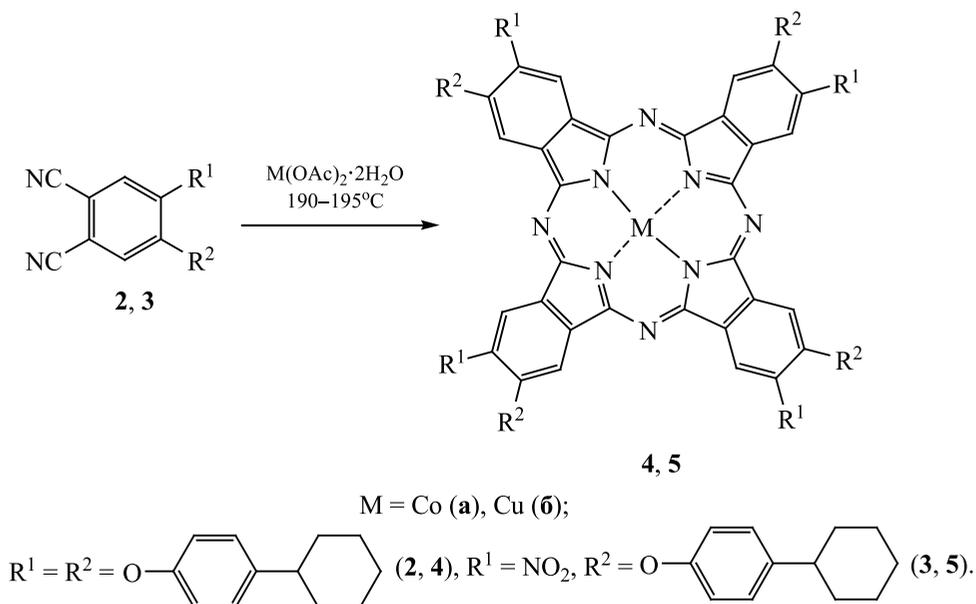


Схема 2.



Температура плавления 4,5-бис(4-циклогексилфенокси)бензол-1,2-дикарбонитрила **2** составляет 132–135°C, тогда как точка плавления соединения **3** [17] находится в области более высоких температур (155–157°C [17]), что, по-видимому, обусловлено межмолекулярными взаимодействиями с участием нитрогруппы.

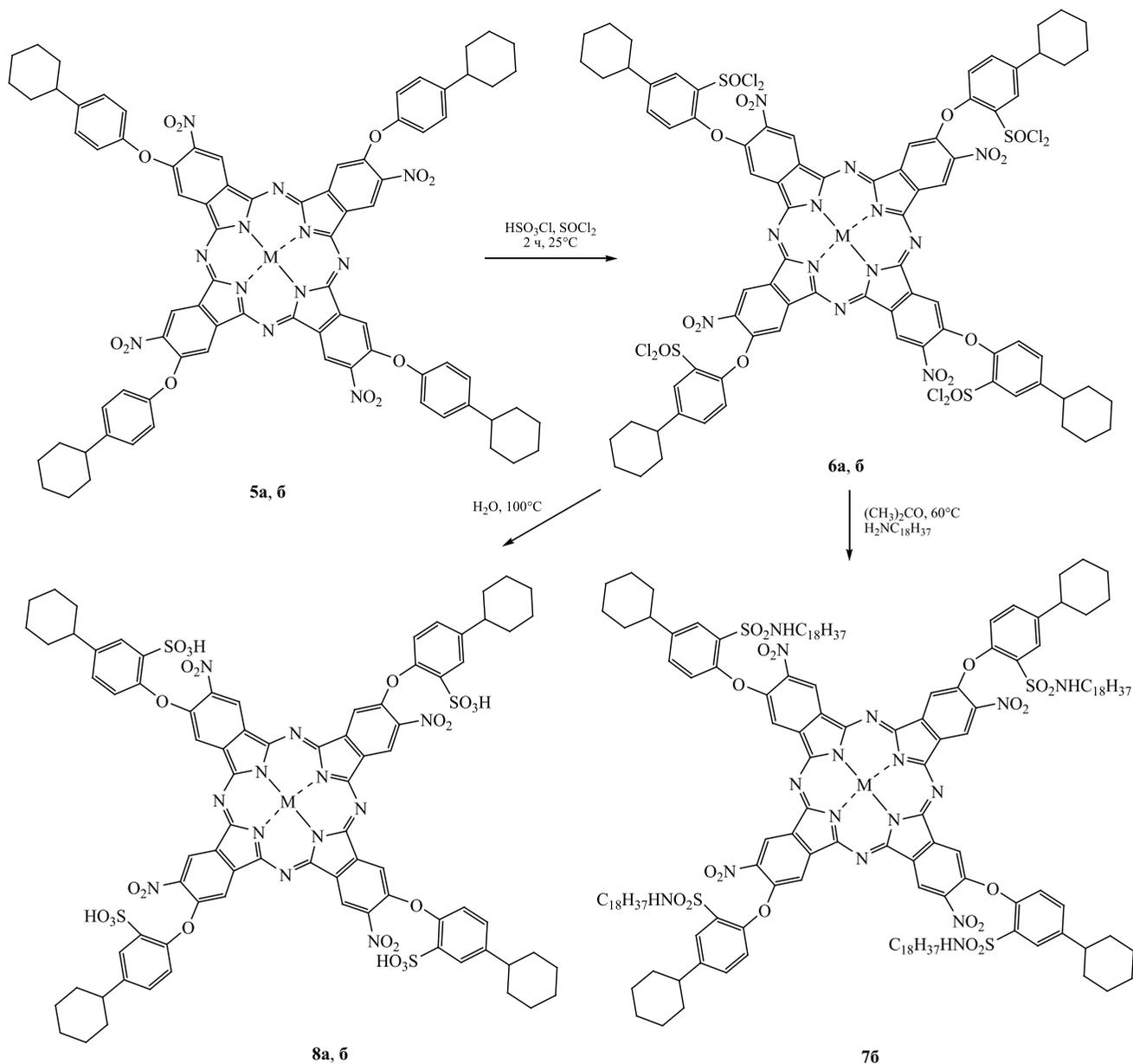
При исследовании соединения **2** методом дифференциальной сканирующей калориметрии выявлен эндопик при 133°C. Термодеструкция начинается при 221°C и протекает в два этапа, первый из которых сопровождается убылью массы на 36% вследствие отщепления одной из 4-циклогексилфеноксигрупп. На втором этапе происходит окончательное

разложение соединения **2**. На кривой ДСК присутствуют два экзопика при 254 и 592°C.

При нагревании соединений **2** и **3** с ацетатами кобальта и меди синтезированы соответствующие металлофталоцианины (схема 2).

Соединение **5б** далее вводили в реакцию со смесью тионилхлорида и хлорсульфоновой кислоты (схема 3). Взаимодействие полученного сульфохлорида **6б** с октадециламином приводило к образованию сульфонамида **7б**. Сульфокислоты **8а, б** получали гидролизом сульфохлоридов **6а, б** [17]. Получить сульфохлориды из металлокомплексов окта[4,5-(4-циклогексилфенокси)]фталоцианина с

Схема 3.



медью и кобальтом **4a, б** в тех же условиях, что из фталоцианина **5б**, не удалось из-за нерастворимости комплексов **4a, б** в смеси хлорсульфоновой кислоты и тионилхлорида.

Полученные производные фталоцианина идентифицировали с привлечением данных масс-спектрометрии, элементного анализа, ИК и электронной спектроскопии. Как можно видеть из данных таблицы, природа металла-комплексобразователя влияет на положение полос поглощения в электронных спектрах синтезированных соединений.

Отмечено небольшое батохромное смещение полосы Q при переходе от комплексов с кобальтом к фталоцианинам меди. Кроме того, наблюдается небольшой батохромный сдвиг (3 нм, хлороформ) при замене нитрогрупп в соединениях **5a, б** на 4-циклогексилфеноксигруппы (**4a, б**). Обнаружен сольватохромный эффект, проявляющийся в батохромном сдвиге полосы Q исследуемых соединений при замене ДМФА на хлороформ.

Введение в циклогексилфеноксигруппу октадецилсульфамоильных заместителей вызывает

Параметры электронных спектров поглощения фталоцианинов **4**, **5**, **7**, **8**

№	М	λ_{\max} , нм			
		ДМФА	CHCl ₃	H ₂ O	H ₂ SO ₄
4a	Co	680	684	–	–
4b	Cu	683	687	–	–
5a^a	Co	678	681	–	782
5b^a	Cu	679	683	–	795
7b	Cu	685	695	–	789
8a^a	Co	677	–	644	777
8b	Cu	683	–	651	785

^a Данные из работы [17].

батохромный сдвиг основных полос поглощения в органических растворителях и гипсохромный сдвиг – в серной кислоте (см. таблицу, рис. 1).

При сравнении полученного нами октадецилсульфамоилпроизводного тетра[4-(4-циклогексилфенокси)]тетра(5-нитро)фталоцианина меди **7b** и ранее полученного тетра[4-(бензотриазол-1-ил)]тетра[5-(4-циклогексил-2-октадецилсульфамоилфенокси)]фталоцианина меди [19] зафиксирован гипсохромный сдвиг полосы Q в хлороформе (рис. 2) и небольшой батохромный сдвиг – в ДМФА (рис. 1). Положение полосы Q в концентрированной серной кислоте не зависит от природы введенного в *орто*-положение циклогексилфенокси группы акцепторного фрагмента (см. таблицу).

В концентрированной серной кислоте наблюдается батохромный сдвиг полосы Q соединения **7b** более чем на 100 нм, обусловленный протонированием по *мезо*-атомам азота фталоцианинового макрокольца [20, 21]. При сравнении те-

тра {4-[4-циклогексил-2-(октадецилсульфамоил)фенокси]}тетра(5-нитро)фталоцианина меди **7b** с его бензотриазолилзамещенным аналогом обнаружено, что природа заместителя-электроакцептора практически не влияет на положение полосы Q в этом растворителе (см. таблицу). Комплексы окта[4,5-бис(4-циклогексилфенокси)]фталоцианина с медью и кобальтом совершенно не растворяются в концентрированной серной кислоте.

Каталитическая активность тетра[4-(4-циклогексил-2-сульфофенокси)]фталоцианина кобальта **8a** измерена по известной методике [22, 23] на примере реакции окисления *N,N*-диэтилкарбамидиоата натрия (схема 4).

Обнаружена каталитическая активность водорастворимого соединения **8a** в реакции гомогенного жидкофазного окисления диэтилкарбамидиоата натрия. Эффективная константа скорости окисления составляет $15 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$.

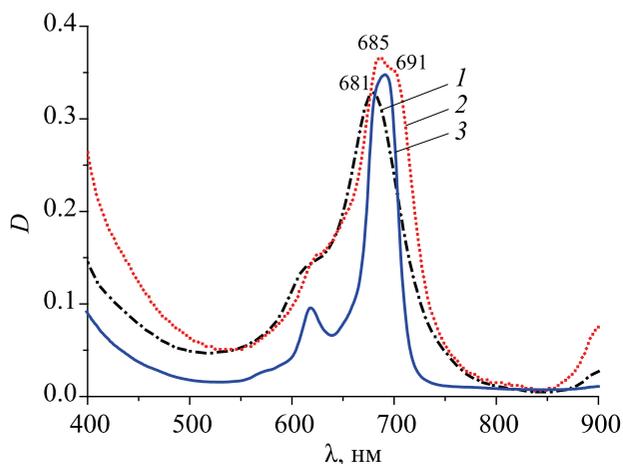


Рис. 1. Электронные спектры поглощения соединений **5b** (1), **7b** (2) и тетра[4-(1-бензотриазолил)]тетра[5-(4-циклогексил-2-октадецилсульфамоилфенокси)]фталоцианина меди (3) в ДМФА.

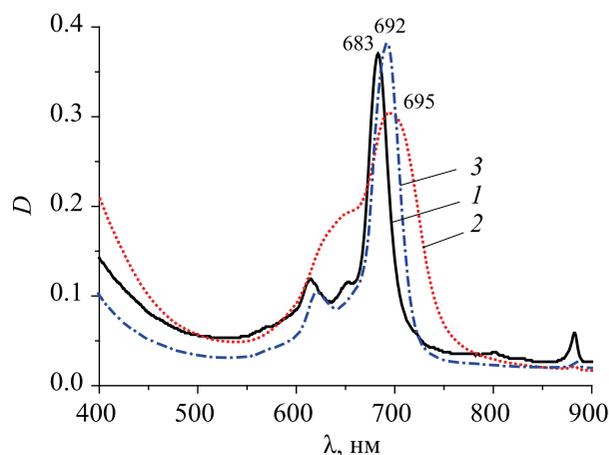
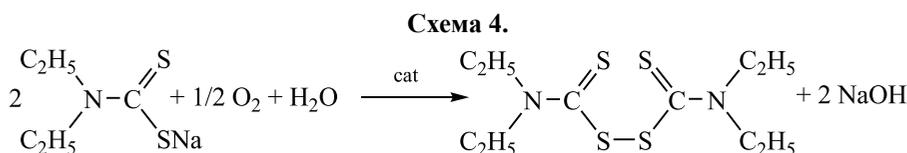


Рис. 2. Электронные спектры поглощения **5b** (1), **7b** (2) и тетра[4-(1-бензотриазолил)]тетра[5-(4-циклогексил-2-октадецилсульфамоилфенокси)]фталоцианина меди (3) в хлороформе.



Таким образом, нами синтезирован новый 4,5-бис(4-циклогексилфенокси)бензол-1,2-дикарбонитрил, на основе которого получены соответствующие фталоцианины меди и кобальта, а также октадецилсульфамоил производное тетра-[4-(4-цикло-гексилфенокси)]тетра(5-нитро)фталоцианина меди. Фталоцианины с восемью 4-циклогексилфеноксигруппами нерастворимы в концентрированной серной кислоте. При замене нитро-групп на 4-циклогексилфеноксигруппы наблюдается небольшой батохромный сдвиг в хлороформе при переходе от соответствующих комплексов с кобальтом к фталоцианинам меди, а также при введении октадецилсульфамоильных групп в 4-циклогексилфеноксигруппу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения записывали в ДМФА и хлороформе, в водно-щелочных средах и в концентрированной серной кислоте на спектрофотометре HITACHI U-2001 при комнатной температуре в диапазоне длин волн 325–900 нм. ИК спектры регистрировали на приборе Avatar 360 FT-IR ESP в области 4000–400 см⁻¹ в тонких пленках (хлороформ) и в таблетках с бромидом калия. Элементный анализ выполняли на элементном анализаторе CHNS-O FlashEA 1112 series. Спектры ЯМР ¹H 5%-ных растворов соединений в CDCl₃ регистрировали на приборе Bruker DRX-500, внутренний стандарт – тетраметилсилан. Масс-спектры (MALDI-TOF) получены на масс-спектрометре Shimadzu Biotech Axima Confidence в режиме регистрации положительных ионов. В качестве матрицы использовали 2,5-дигидроксibenзойную кислоту. Образцы готовили растворением соединений в хлороформе (*c* = 10⁻⁴–10⁻⁵ моль/л), затем смешивали в соотношении 1:1 (по объему) с раствором матрицы (30 мг/мл) в тетрагидрофуране.

Температуры фазовых переходов измеряли методом термомикроскопии на термостойке, поддерживая температуру с допуском +/-0.1°, со скоростью нагрева 0.3–0.5 град/мин. Исследование термоокислительной деструкции полученных фталонитрилов проводили на приборе синхронно-

го термического анализа STA 449 F3 Jupiter Netzsch (Германия) в атмосфере кислород–аргон, скорость нагрева – 5 град/мин, материал тигля – платина. Перед проведением элементного и термогравиметрического анализа образцы исследуемых соединений подвергали термообработке при 110°C в течение 2 ч.

4-Бром-5-нитробензол-1,2-дикарбонитрил (1) получали по методике [24]. Выход 37.6%, т. пл. 140–142°C. Масс-спектр, *m/z*: 252 [M]⁺. Найдено, %: C 38.10; H 0.68; N 16.50. C₈H₂BrN₃O₂. Вычислено, %: C 38.16; H 0.80; N 16.67.

4,5-Бис(циклогексилфенокси)бензол-1,2-дикарбонитрил (2). Смесь 0.25 г (1 ммоль) дикарбонитрила **1** и 0.36 г (2 ммоль) 4-циклогексилфенола растворяли в 50 мл ДМФА, к полученной смеси прибавляли раствор 0.28 г (2 ммоль) K₂CO₃ в 5 мл воды. Реакционную смесь перемешивали 8 ч при 70–80°C, затем выливали в воду. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали пропан-2-олом, затем – водой и сушили на воздухе при 80–90°C. Выход 3.33 г (70%), т. пл. 122–125°C. ИК спектр, *v*, см⁻¹: 2887, 2929 (CH₂), 2227 (C≡N), 1222 (Ar–O–Ar). Масс-спектр (MALDI-TOF), *m/z*: 476 [M]⁺. Найдено, %: C 80.50; H 6.48; N 5.80. C₃₂H₃₂N₂O₂. Вычислено, %: C 80.64; H 6.77; N 5.88.

4-(4-Циклогексилфенокси)-5-нитробензол-1,2-дикарбонитрил (3) получали по методике [17]. Выход 63%, т. пл. 155–157°C. ИК спектр, *v*, см⁻¹: 3082, 3007 (CH₂), 2233 (C≡N), 1529 [*v*_{as}(NO₂)], 1380 [*v*_s(NO₂)], 1218 (Ar–O–Ar). Спектр ЯМР ¹H, *δ*, м. д.: 8.35 с (1H, H¹), 7.73 с (1H, H²), 7.13–7.15 м (4H, H^{3,4}), 3.36 с (1H, H⁵), 2.88 м (10H, H^{6,7}). Масс-спектр, *m/z*: 346 [M – H]⁺. Найдено, %: C 69.00; H 5.05; N 12.46. C₂₀H₁₇N₃O₃. Вычислено, %: C 69.15; H 4.93; N 12.82.

Замещенные фталоцианины с 4-циклогексилфеноксигруппами (общая методика). Тщательно растертую смесь 0.24 г (0.5 ммоль) соединения **2**, 0.05 г (0.8 ммоль) мочевины и 1 ммоль ацетатов меди моногидрата или кобальта тетрагидрата нагревали 2 ч при 195–200°C. Реакционную массу промывали разбавленной соляной кислотой

для удаления продуктов разложения мочевины, затем водой до исчезновения реакции на хлорид-анионы с нитратом серебра и сушили на воздухе при 70–80°C. Полученное вещество растворяли в хлороформе и хроматографировали на колонке с оксидом алюминия, элюент – хлороформ. Получили твердое темно-зеленое вещество, не растворимое в воде, хорошо растворимое в хлороформе и ДМФА.

Окта[4,5-(4-циклогексилфенокси)]фталоцианин кобальта (4а) получали из соединения **2** и 0.21 г ацетата кобальта тетрагидрата при 195°C. Выход 0.21 г (91%). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2847, 2919 (CH_2), 1200 (Ar-O-Ar). Масс-спектр, m/z : 1966.51 [$M + H$]⁺. Найдено, %: С 76.81; Н 6.89; N 5.55. $\text{C}_{128}\text{H}_{128}\text{CoN}_8\text{O}_8$. Вычислено: С 78.22; Н 6.56; N 5.70.

Окта[4,5-(4-циклогексилфенокси)]фталоцианин меди (4б) получали из соединения **2** и 0.22 г ацетата меди моногидрата при 200°C. Выход 0.20 г (89%). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2924, 2849 (CH_2), 1201 (Ar-O-Ar). Масс-спектр, m/z : 1970.12 [M]⁻. Найдено, %: С 77.91; Н 7.01; N 5.58. $\text{C}_{128}\text{H}_{128}\text{CuN}_8\text{O}_8$. Вычислено, %: С 78.04; Н 6.55; N 5.69.

Тетра[4-(4-циклогексилфенокси)]тетра(5-нитро)фталоцианин кобальта (5а) получали по методике [17]. Выход 0.32 г (89 %). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2998 (CH_2), 1532 [$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$], 1380 [$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$], 1216 (Ar-O-Ar). Масс-спектр, m/z : 1449.50 [$M + H$]⁺. Найдено, %: С 66.01; Н 4.89; N 11.44. $\text{C}_{80}\text{H}_{68}\text{CoN}_{12}\text{O}_{12}$. Вычислено: С 66.34; Н 4.73; N 11.60.

Тетра[4-(4-циклогексилфенокси)]тетра(5-нитро)фталоцианин меди (5б) получали по методике [17]. Выход 0.30 г (82 %). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3000 (CH_2), 1530 [$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$], 1381 [$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$], 1217 (Ar-O-Ar). Масс-спектр, m/z : 1453.13 [M]⁻. Найдено, %: С 65.91; Н 5.01; N 11.58. $\text{C}_{80}\text{H}_{68}\text{CuN}_{12}\text{O}_{12}$. Вычислено: С 66.13; Н 4.72; N 11.57.

Тетра{4-[4-циклогексил-2-(октадецилсульфамонил)фенокси]}тетра(5-нитро)фталоцианин меди (7б). Смесь 0.14 г (0.1 ммоль) соединения **4б**, 2 мл (18 ммоль) хлорсульфоновой кислоты и 2 мл (18 ммоль) тионилхлорида перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч. По окончании реакции смесь выливали на лед с хлористым натрием. Осадок отфильтровывали и сушили 3 сут в эксикаторе над серной кислотой. Сульфохлорид

экстрагировали ацетоном. К экстракту прибавляли 8-кратный мольный избыток (0.22 г) октадециламина и кипятили 1.5 ч при 60°C. Ход реакции контролировали по полноте растворения пробы реакционной массы в хлороформе. По окончании реакции ацетон отгоняли, продукты реакции экстрагировали из реакционной массы хлороформом и хроматографировали на колонке с силикагелем М 60, элюент – хлороформ. Получали твердое темно-зеленое вещество, ограничено растворимое в ДМФА, хорошо растворимое в бензоле, ацетоне, хлороформе. Выход 197 мг (71%). ИК спектр (KBr), ν , см^{-1} : 3063 (N–H), 2920, 2861 (CH_2 , CH_3), 1631 [$\delta(\text{NH})$], 1550 [$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$], 1364 [$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$], 1312 [$\delta(\text{NH})$], 1238 (Ar-O-Ar), 1141 [$\nu_{\text{s}}(\text{S=O})$], 1108 (C–S). Найдено, %: С 67.20; Н 8.03; N 7.42; S 4.33. $\text{C}_{152}\text{H}_{216}\text{CuN}_{16}\text{O}_{20}\text{S}_4$. Вычислено, %: С 65.69; Н 7.83; N 8.06; S 4.61.

Тетра[4-(4-циклогексил-2-сульфофенокси)]-тетра(5-нитро)фталоцианин кобальта (8а) получали по методике [17]. Выход 87%. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2924, 2857 (CH_2 , CH_3), 1551 [$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$], 1370 [$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$], 1238 (Ar-O-Ar), 1135 [$\nu_{\text{s}}(\text{S=O})$], 1108 (C–S). Найдено, %: С 53.91; Н 4.11; N 21.32; S 7.10. $\text{C}_{80}\text{H}_{68}\text{CoN}_{12}\text{O}_{24}\text{S}_4$. Вычислено, %: С 54.33; Н 3.88; N 21.71; S 7.25.

Тетра[4-(4-циклогексил-2-сульфофенокси)]-тетра(5-нитро)фталоцианин меди (8б) получали по методике [17]. Выход 91%. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2918, 2860 (CH_2 , CH_3), 1550 [$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$], 1366 [$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$], 1241 (Ar-O-Ar), 1140 [$\nu_{\text{s}}(\text{S=O})$], 1107 (C–S). Найдено, %: С 53.91; Н 4.02; N 21.28; S 7.18. $\text{C}_{80}\text{H}_{68}\text{CuN}_{12}\text{O}_{24}\text{S}_4$. Вычислено, %: С 54.19; Н 3.87; N 21.65; S 7.23.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (тема № FZZW-2020-0008) и также Президента РФ (МК-204.2019.3) с использованием оборудования Центра коллективного пользования Ивановского государственного химико-технологического университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wohrle D., Schnurpfeil G., Makarov S.G., Kazarin A., Suvorova O.N.* // *Macrocyclics*. 2012. Vol. 5. N 3. P. 191. doi 10.6060/mhc2012.120990w
2. *The Porphyrin Handbook / Eds K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard.* San Diego: Academic Press, 2003. Vol. 16. 285 p.
3. *Cammidge A.N., Tseng Chiung-Hui, Chambrier I., Hughes D.L., Cook M.J.* // *Tetrahedron Lett.* 2009. Vol. 50. P. 5254. doi 10.1016/j.tetlet.2009.07.016
4. *İşci Ü., Dumoulin F., Ahsen V., Sorokin A.B.* // *J. Porph. Phthal.* 2010. Vol. 14. P. 324. doi 10.1142/S1088424610002069
5. *Zorlu Y., İşci Ü., Un I., Kumru U., Dumoulin F., Ahsen V.* // *Struct. Chem.* 2013. Vol. 24. P. 1027. doi 10.1007/s11224-012-0126-8
6. *Basova T., Hassan A., Durmus M., Gürek A.G., Ahsen V.* // *Coord. Chem. Rev.* 2016. Vol. 310. P. 131. doi 10.1016/j.ccr.2015.11.005
7. *Tekdas D.A., Gürek A.G., Ahsen V.* // *J. Porph. Phthal.* 2014. Vol. 18. P. 899. doi 10.1142/S1088424614500709
8. *Li Q., Li L.* In: *Thermotropic Liquid Crystal / Ed. A. Ramamorthy.* Dordrecht: Springer, 2007. P. 297.
9. *Усольцева Н.В., Акопова О.Б., Быкова В.В., Смирнова А.И., Пикин С.А.* Жидкие кристаллы: дискотические мезогены. Иваново: Иван. гос. унив. 2004. 546 с.
10. *Enow C.A., Marais C., Bezuidenhoudt B.C.B.* // *J. Porph. Phthal.* 2014. Vol. 18. P. 582. doi 10.1142/S108842461450103X
11. *Kaki E., Özkaya A.R., Altundal A., Salihc B., Bekaroğlu Ö.* // *Sensors and Actuators (B)*. 2013. Vol. 188. P. 1033. doi 10.1016/j.snb.2013.07.103
12. *Romero M.P., Gobo N.R.S., de Oliveira K.T., Yamamoto Y., Serra O.A., Louro S.R.W.* // *J. Photochem. Photobiol. (A)*. 2013. Vol. 253. P. 22. doi 10.1016/j.jphotochem.2012.12.009
13. *Zheng B.-Y., Jiang X.-J., Lin T., Ke M.-R., Huang J.-D.* // *Dyes and Pigments*. 2015. Vol. 112. P. 311. doi 10.1016/j.dyepig.2014.07.029
14. *Abramov I.G., Smirnov A.V., Plakhtinskii V.V., Krasovskaya G.G.* // *Mendeleev Commun.* 2002. Vol. 2. P. 72. doi 10.1070/MC2002v012n02ABEH001538
15. *Абрамов И.Г., Смирнов А.В., Ивановский С.А., Абрамова М.Б., Плахтинский В.В.* // *ХГС*. 2000. Т. 36. № 9. С. 1219; *Abramov I.G., Smirnov A.V., Ivanovskii S.A., Abramova M.B., Plachtinsky V.V.* // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2000. Vol. 36. N 9. P. 1062. doi 10.1023/A:1002786015976
16. *Знойко С.А., Савинова А.И., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Абрамов И.Г.* // *ЖОХ*. 2016. Т. 86. Вып. 6. С. 1016; *Znoyko S.A., Savinova A.I., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P., Abramov I.G.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. Vol. 86. N 6. P. 1345. doi 10.1134/S1070363216060207
17. *Знойко С.А., Тихомирова Т.В., Петлина А.И., Новиков И.В., Вашурин А.С., Коифман О.И.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2019. № 6. С. 1271; *Znoiko S.A., Tikhomirova T.V., Petlina A.I., Novikov I.V., Vashurin A.S., Koifman O.I.* // *Russ. Chem. Bull.* 2019. Vol. 68. N 6. P. 1271. doi 10.1007/s11172-019-2552-x
18. *Смит А.* Прикладная ИК-спектроскопия. Основы, техника, аналитическое применение. М.: Мир, 1982. 328 с.
19. *Знойко С.А., Бумбина Н.В., Акопова О.Б., Березина Г.Р., Смирнова А.И., Усольцева Н.В., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П.* // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2017. Т. 17. № 1. С. 56. doi 10.18083/Appl.2017.1.56
20. *Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Майзлиш В.Е.* Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги. М.: КРАСАНД. 2012. 480 с.
21. *Березин Б.Д., Березин Д.Б.* Хромофорные системы макроциклов и линейных молекул. М.: URSS, 2013. 240 с.
22. *Vashurin A.S., Kuzmin I.A., Mayzlish V., Razumov M., Golubchikov O., Koifman O.* // *J. Serb. Chem. Soc.* 2016. Vol. 81. N 9. P. 1025. doi 10.2298/JSC160105048V
23. *Туарочкин Е.М., Козлиак Е.И.* // *J. Mol. Catal. (A)*. 2005. Vol. 242. N 1–2. P. 1. doi 10.1016/j.molcata.2005.07.008
24. *Шишкина О.В., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Любимцев А.В., Смирнов Р.П., Бараньски А.* // *ЖОХ*. 1997. Т. 67. Вып. 5. С. 842; *Shishkina O.V., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P., Lubimtsev A.V., Smirnov R.P., Baran'sky A.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 1997. Vol. 67. N 5. P. 793.

Synthesis and Some Properties of Metal Complexes with Octa(4-cyclohexylphenoxy)phthalocyanines

© 2020 S. A. Znoiko*, N. A. Tolstykh, A. I. Mikhailova, I. V. Novikov, A. S. Vashurin, and V. E. Maizlish

Research Institute of Chemistry of Macrocyclic Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153000 Russia

**e-mail: znoykosa@yandex.ru*

Received October 16, 2020; revised October 22, 2020; accepted October 24, 2020

Phthalonitriles bearing *p*-cyclohexylphenoxy groups were obtained on the basis of 4-bromo-5-nitrobenzene-1,2-dicarbonitrile. Synthesis of octasubstituted cobalt and copper phthalocyanines was proposed. The obtained compounds were characterized by spectral methods.

Keywords: 4-bromo-5-nitrophthalonitrile, phthalocyanines, sulfonic acids, electronic absorption spectra