

# НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В 4-БРОМ-5- НИТРОФТАЛОДИНИТРИЛЕ: XVIII. # СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ОКТАЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ ЦИНКА С ОСТАТКАМИ ЦИКЛОГЕКСИЛФЕНОЛА

© 2023 г. С. А. Знойко<sup>1,\*</sup>, М. С. Кузьмина<sup>1</sup>, В. Е. Майзлиш<sup>1</sup>, Г. Н. Кошель<sup>2</sup>, Н. В. Лебедева<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Научно-исследовательский институт химии макрогетероциклов,

Ивановской государственной химико-технологической университет, пр. Шереметевский 7, Иваново, 153000 Россия

<sup>2</sup> Ярославский государственный технический университет, Ярославль, 150023 Россия

\*e-mail: znoykosa@yandex.ru

Поступило в редакцию 12 апреля 2023 г.

После доработки 21 июня 2023 г.

Принято к печати 23 июня 2023 г.

С использованием 4-бром-5-нитро- и 4,5-дихлорфталонитрилов синтезированы замещенные фталонитрилы, содержащие фрагмент 2-циклогексилфенола и нитро- или 1-бензотриазолильные группы, а также фтплонитрил, содержащий две 2-циклогексилфеноксигруппы. Тетрамеризацией указанных прекурсоров с гексагидратом ацетата цинка получены соответствующие октазамещенные фталоцианины цинка. Изучены их спектральные свойства.

**Ключевые слова:** фталонитрил, нуклеофильное ароматическое замещение, фталоцианин, электронные спектры поглощения

**DOI:** 10.31857/S0044460X23070144, **EDN:** HHVXHT

Макроциклические соединения (порфирины, фталоцианины и их структурные аналоги) имеют довольно широкий спектр применения [2–6]. Фталоцианины обладают высокой термо- и фотохимической стабильностью, наличие в электронных спектрах поглощения узкой интенсивной Q-полосы, способностью к люминесценции, а также полупроводниковыми и магнитными свойствами [7].

Незамещенные фталоцианины не растворимы в воде и большинстве растворителей; при этом проявляют высокую склонность вступать в  $\pi$ -стекинговые взаимодействия, что приводит к таким отрицательным явлениям, как тушение люминес-

ценции или снижению каталитической активности, что ограничивает их применение [5]. Наличие объемных заместителей в молекуле фталоцианина в некоторой степени снижает их склонность к агрегации. Циклогексилзамещенные фталоцианины представляют определенный интерес для изучения, так как проявляют каталитические [8], сенсорные [9], флуоресцентные [10, 11] свойства, а также фотодинамическую активность [12]. Однако в литературе отсутствует информация о соединениях фталоцианинового ряда, содержащих фрагменты 2-циклогексилфенола.

Целью данной работы является синтез и исследование спектральных свойств новых 4,5-замещенных фталоцианинов цинка, содержащих фрагменты 2-циклогексилфенола. Для синтеза таких

# Сообщение XVII см. [1].

Схема 1.

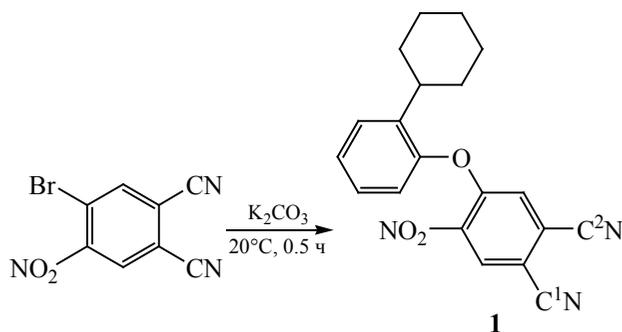
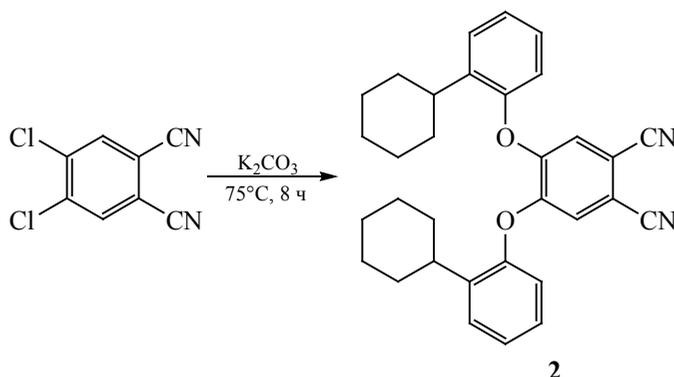


Схема 2.



комплексов необходимо получить соответствующие фталонитрилы **1–3**. Так фталонитрил **1**, сочетающий на периферии 2-циклогексилфенокси- и нитрогруппу, получали путем замещения атома брома в 4-бром-5-нитрофталонитриле на остатки 2-циклогексилфенола в водном ДМФА (схема 1).

Исходным соединением для синтеза фталонитрила **2**, содержащего в положениях 4 и 5 два фрагмента 2-циклогексилфенола, был выбран 4,5-дихлорфталонитрил. Синтез в этом случае вели в безводном ДМФА при 75°C. Продолжительность синтеза составила 8 ч (схема 2).

Фталонитрил **3**, сочетающий фрагменты 2-циклогексилфенола и 1-бензотриазола, получали, исходя из 4-(1-бензотриазолил)-5-нитрофталонитрила, синтезированного из 4-бром-5-нитрофталонитрила [13] в водном ДМФА в присутствии  $K_2CO_3$  при 25°C (схема 3).

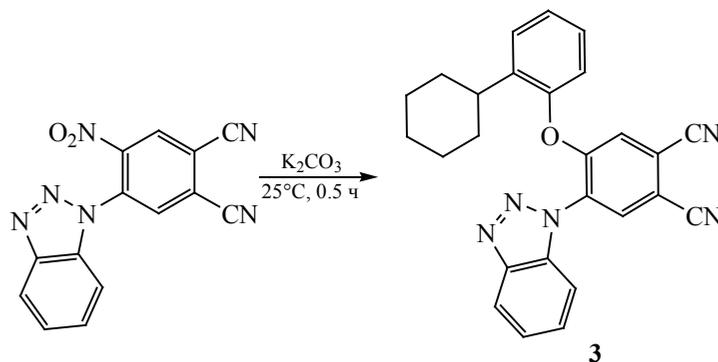
Идентификация полученных соединений проведена с привлечением данных элементного ана-

лиза, масс-спектрометрии (MALDI-TOF), ИК,  $^1H$  и  $^{13}C$  ЯМР спектроскопии.

Среди полученных прекурсоров нитрил **2**, содержащий 2 объемных 2-циклогексилфеноксильных заместителя, имеет минимальную температуру плавления. При этом соединение **1** обладает максимальной температурой плавления (табл. 1), что, по-видимому, является следствием усиления межмолекулярных взаимодействий за счет наличия нитрогруппы. При этом значения этих характеристик для синтезированных в данной работе 2-циклогексилфеноксизамещенных фталонитрилов оказались выше, чем у соответствующих 4-циклогексилфеноксизамещенных аналогов, полученных ранее [11, 16] (табл. 1).

В масс-спектрах (MALDI-TOF) прекурсоров **1–3** обнаружены сигналы молекулярных ионов, соответствующих молекулярным массам целевых соединений. ИК спектры всех полученных соединений содержат полосу, соответствующую

Схема 3.



щую колебаниям связи Ag–O–Ag в области 1211–1260  $\text{cm}^{-1}$  [14]. При этом положение указанной полосы зависит от природы заместителя, находящегося в *орто*-положении к фрагменту 2-циклогексилфенола и смещается в сторону больших частот в случае соединения **1**, содержащего нитрогруппу (табл. 2) по сравнению с фталонитрилами **2** и **3**. Также наблюдается полоса валентных колебаний цианогрупп в области 2230–2234  $\text{cm}^{-1}$ . Кроме того, присутствуют две интенсивные полосы валентных колебаний метиленовых групп при 2920–2930 и 2850–2852  $\text{cm}^{-1}$  [14, 15].

Для фталонитрилов **1–3** записаны  $^1\text{H}$  ЯМР спектры, при этом высокая растворимость и отсутствие процесса ассоциации позволили зафиксировать для соединения **1** спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Обнаружено, что введение в молекулы фталонитрилов **1** и **3** электроноакцепторных заместителей (нитрогруппы и фрагмента 1-бензотриазола соответственно) вызывает значительное смещение сигналов протонов бензольного кольца фталонитрила, расположенного в *орто*-положении к этим заместителям в область слабого поля (8.84 м. д. для соединения **1** и 8.67 м. д. для соединения **3**) в сравнении со спектром соединения **2** (7.74 м. д.). При этом положения сигналов протонов феноксигрупп и циклогексильных фрагментов практически не меняют своего местоположения в спектрах всех трех синтезированных фталонитрилов. В спектре 4-(1-бензотриазолил)-5-(2-циклогексилфеноксифталонитрила **3** наблюдаются сигналы, относящиеся к протонам бензольного кольца фрагмента 1-бензотриазола при 8.24, 8.03, 7.88 и 7.55 м. д.

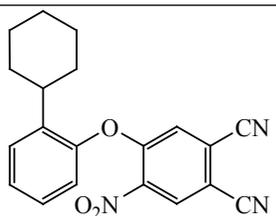
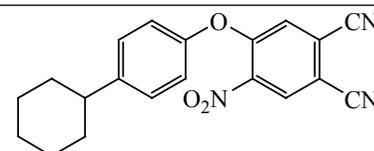
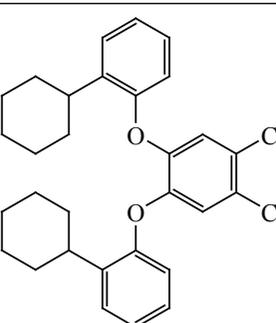
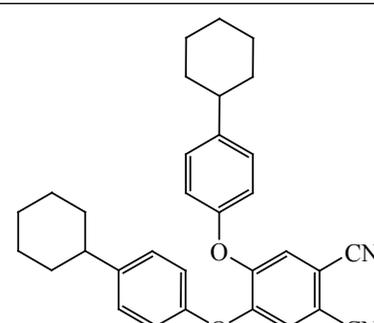
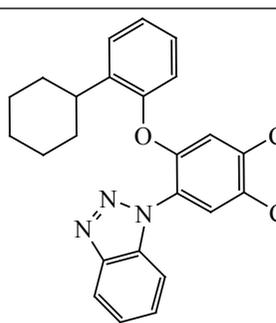
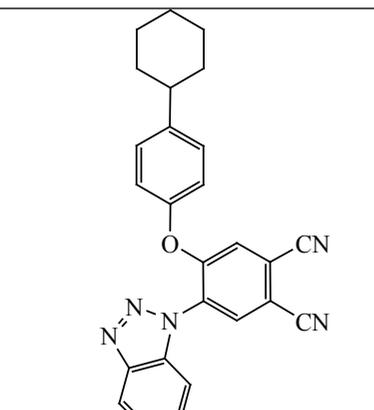
В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  фталонитрила **1** обнаружено 12 сигналов атомов углерода ароматических фрагментов в области 115–155 м. д. и 4 сигнала атомов углерода циклогексильного заместителя при 27.30, 27.90, 34.0 и 39.55 м. д. Сигнал атома углерода  $\text{C}^1\text{N}$  цианогруппы, расположенной в *мета*-положении к нитрогруппе, находится при 125.3 м. д., при этом сигнал атома углерода цианогруппы  $\text{C}^2\text{N}$ , расположенной в *мета*-положении к 2-циклогексилфеноксигруппе – при 115.4 м. д. В наиболее слабом поле наблюдаются сигналы атомов углерода  $\text{C}^4$  (151.72 м. д.) и  $\text{C}^5$  (152.79 м. д.) бензольного кольца молекулы фталонитрила и атома углерода  $\text{C}^1$  феноксифрагмента (155.01 м. д.).

Тетрамеризацией фталонитрилов с гексагидратом ацетата цинка при 160–210°C синтезированы соответствующие октазамещенные фталоцианины ZnPc **4–6** (схема 4).

Для сравнения физико-химических свойств также были синтезированы ранее неизвестные аналогичные комплексы, содержащие фрагменты 4-циклогексилфенола ZnPc **7–9** (схема 4). Температуру проведения синтеза выбирали на основании данных о температуре плавления соответствующего фталонитрила (табл. 1).

Известно, что соединения фталоцианинового ряда с несимметричным расположением заместителей образуются в виде смеси рандомеров, т. е. изомеров положения заместителей в бензольных кольцах фталоцианиновой молекулы [5]. Возможные варианты взаимного расположения заместителей представлены на схеме 5.

**Таблица 1.** Температуры плавления 2-циклогексилфенокси- и 4-циклогексилфеноксизамещенных фталонитрилов

№	Соединение	Т. пл., °С	Соединение	Т. пл., °С
1		201–203		155–157 [15]
2		169–171		132–135 [15]
3		181–183		141–143 [16]

**Таблица 2.** Положение полос в ИК спектрах синтезированных соединений

№	$\nu, \text{cm}^{-1}$					
	$\text{CH}_2$	$\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{NO}_2$	$\text{Ar-O-Ar}$	$\text{N=N}$	$\text{C-N}$
1	2923, 2853	2232	1532, 1352	1259	–	741
2	2928, 2851	2230	–	1203	–	–
3	2932, 2889	2234	–	1211	1040	744
4	2923, 2850	–	1540, 1360	1260	–	741
5	2930, 2851	–	–	1205	–	–
6	2921, 2848	–	–	1212	1042	745
7	2920, 2850	–	1530, 1358	1253	–	740
8	2923, 2850	–	–	1208	–	–
9	2922, 2858	–	–	1212	1045	745

Схема 4.

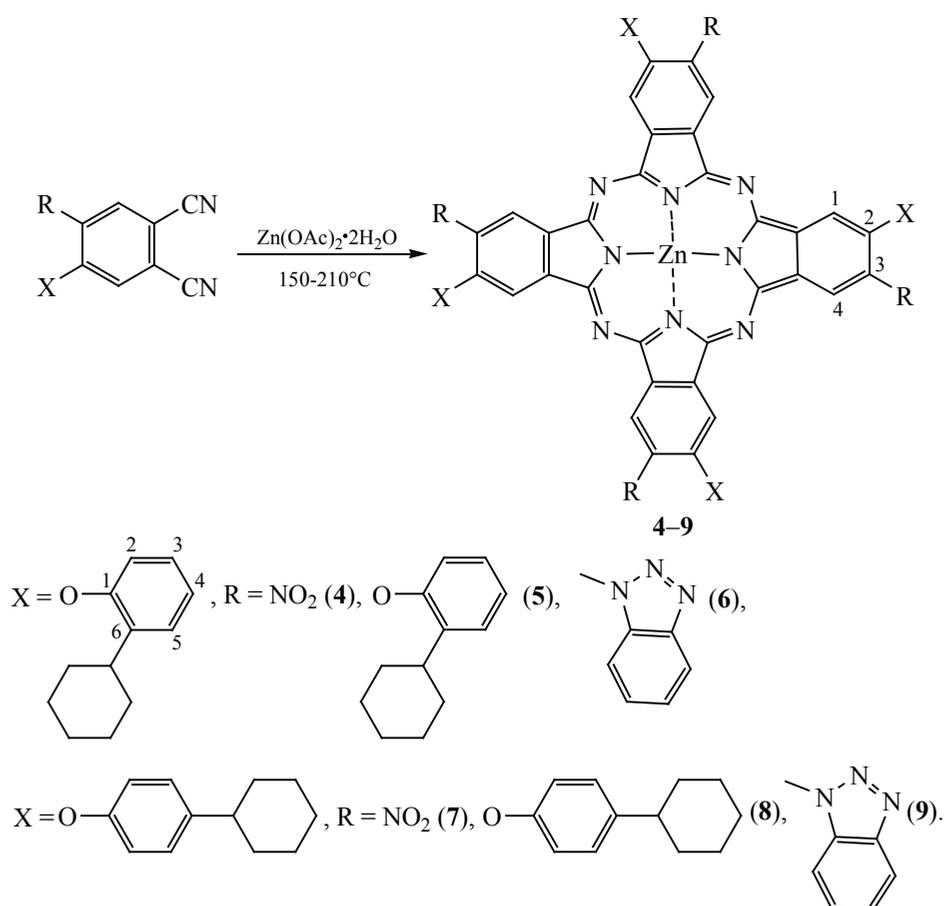
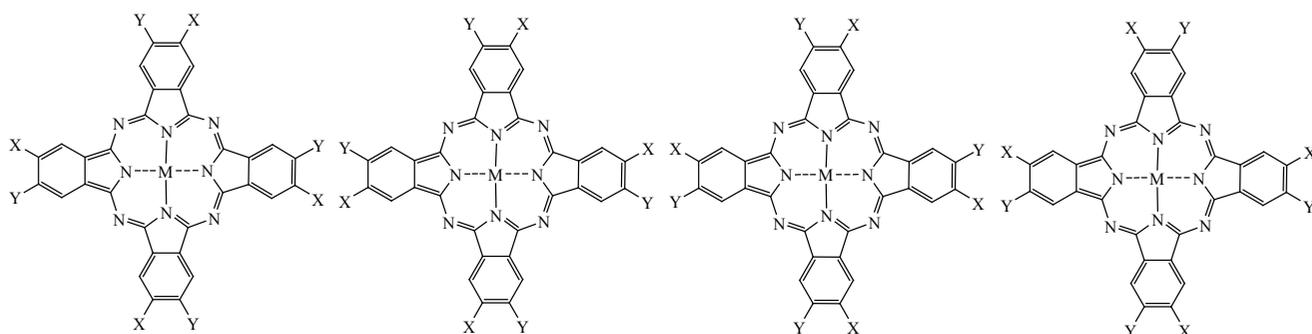


Схема 5.



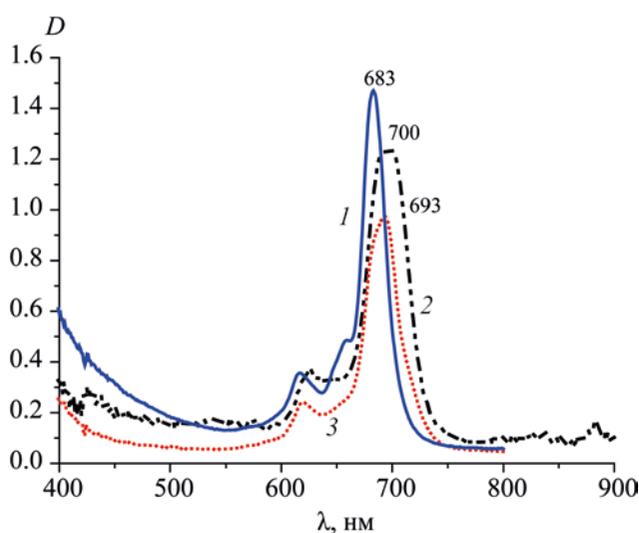
Поскольку из-за близости физико-химических свойств разделение смеси рандомеров является чрезвычайно трудоемкой задачей, то в подавляющем большинстве работ, посвященных тетразамещенным или смешанно-замещенным фталоциани-

нам, данные представлены для смеси рандомеров без их разделения. В данной работе образцы смешанно-замещенных соединений **4**, **6**, **7**, **9** также представляют собой смеси рандомеров.

**Таблица 3.** Спектральные свойства синтезированных фталоцианинов 4–9 (CHCl<sub>3</sub>)

Соединение	$\lambda_{\text{max}}$ , нм (lgε)	Соединение	$\lambda_{\text{max}}$ , нм (lgε)
4	700 (4.78)	7	700 (4.73)
5	683 (4.93)	8	682 (4.87)
6	693 (4.80)	9	691 (4.77)

К сожалению, низкая растворимость синтезированных фталоцианинов 4–9 (около 4 г/л [17] в хлороформе и ДМФА) не позволяет зафиксировать для них спектры ЯМР <sup>13</sup>C, а ассоциация вызывает появление в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H соединений 4, 6, 7, 9 уширенных сигналов, которые не поддаются интерпретации. Поэтому данные соединения охарактеризованы лишь данными масс-спектрометрии, элементного анализа, ИК и электронной спектроскопии. Однако для соединений 5 и 8 зафиксированы спектры ЯМР <sup>1</sup>H. При сравнении спектров ЯМР <sup>1</sup>H фталонитрила 2 и синтезированного на его основе ZnPc 5 обнаружен сдвиг сигналов протонов соединения 5 в область сильного поля, а также уширение и дополнительное расщепление сигналов, связанное, по-видимому, с протеканием процесса ассоциации. Особенно заметен этот сдвиг для протонов бензольного кольца молекулы фталоцианина (от 7.74 м. д. фталонитрила 2 до 7.35 м. д. для ZnPc 5).



**Рис. 1.** Электронные спектры поглощения соединений 5 (1), 4 (2), 6 (3).

При сравнении спектров ЯМР <sup>1</sup>H ZnPc 5 и ZnPc 8, содержащих 2-циклогексилфеноксигруппы, отмечен сдвиг протонов бензольных колец соединения 8 в область слабого поля. В спектре соединения 8 наблюдается лишь 3 сигнала протонов ароматических фрагментов, в отличие от спектра соединения 5, где 5 сигналов.

В масс-спектрах (MALDI-TOF) фталоцианинов цинка 4–6 обнаружены сигналы молекулярных ионов, соответствующих молекулярным массам целевых соединений. ИК спектры фталоцианинов 4–9 характеризуются наличием полос, характерных для скелетных колебаний фталоцианиновой молекулы, в области 700–1600 см<sup>-1</sup> [18, 19]. Наряду с этим, сохраняются полосы валентных колебаний СН-связей в области 2848–2932 см<sup>-1</sup> и отсутствует полоса валентных колебаний цианогрупп в области 2230–2234 см<sup>-1</sup>, отмеченная в спектрах соответствующих исходных фталонитрилов (табл. 2).

При исследовании электронных спектров поглощения синтезированных фталоцианинов обнаружено влияние природы заместителя на положение Q-полосы, проявляющееся в ее батохромном сдвиге при переходе от высокосимметричного фталоцианина 5 к смешанно-замещенным соединениям (рис. 1). Аналогичное влияние природы второго заместителя наблюдалось и для 4-циклогексилфеноксизамещенных фталоцианинов 7–9 (табл. 3).

При сравнении фталоцианинов 4–6 с соответствующими изомерами 7–9 установлено, что положение циклогексильного кольца не оказывает влияния на положение длинноволновых полос поглощения (табл. 3). Кроме того, обнаружено, что значение коэффициента экстинкции нитрозамещенного фталоцианина 4 заметно ниже, чем коэффициент экстинкции фталоцианинов 5, 6 (табл. 3). Аналогичное явление наблюдалось в случае бифенилоксизамещенных фталоцианинов с нитро- и 1-бензотриазолильными фрагментами [20].

Таким образом, синтезированы три новых 4,5-замещенных фталонитрилов с 2-циклогексилфеноксигруппами. Обнаружено, что температура плавления 2-циклогексилфеноксизамещенных фталонитрилов зависит от природы заместителя в орто-положении к арилоксифрагменту и увеличивается в ряду: 2 < 3 < 1. При этом следует отме-

туть, что температуры плавления 2-циклогексилфеноксамещенных фталонитрилов выше, чем у аналогичных 4-(4'-циклогексилфенокси)фталонитрилов. На основе данных фталонитрилов получены три новых металлокомплекса фталоцианинов цинка с 2-циклогексилфеноксигруппами, а также ранее не представленные в литературе ZnPc с 4-циклогексилфеноксигруппами. При анализе электронных спектров поглощения синтезированных комплексов отмечено, что природа заместителя, введенного в *орто*-положение к 2-циклогексилфеноксигруппе, оказывает влияние на положение Q-полосы, которое проявляется в ее батохромном сдвиге в ряду:  $5 < 6 < 4$ . Аналогичное влияние прослеживается в ряду 4-циклогексилзамещенных фталоцианинов цинка:  $8 < 9 < 7$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Температуру плавления определяли с помощью малогабаритного нагревательного стола типа Voetinus с наблюдательным устройством РНМК 05. Масс-спектры (MALDI-TOF) получены на масс-спектрометре Shimadzu Biotech Axima Confidence в режиме регистрации положительных ионов. В качестве матрицы использована 2,5-дигидроксибензойная кислота. Образцы готовили растворением соединений в хлороформе или водном растворе этилового спирта ( $c 10^{-4}$ – $10^{-5}$  моль/л), затем смешивали в соотношении 1:1 (по объему) с раствором матрицы (30 мг/мл) в тетрагидрофуране. ИК спектры регистрировали на приборе Avatar 360 FT-IR ESP в области 400–4000  $\text{см}^{-1}$  в тонких пленках (хлороформ или этиловый спирт) и в таблетках с бромидом калия. Элементный анализ выполнен на приборе FlashEA 1112 CHNS-O Analyzer (Ивановский государственный химико-технологический университет). Определение азота, углерода и водорода основано на анализе образца после его полного сжигания при 1800°C. После этого смесь газов ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) проходила через хроматографическую колонку, в которой имеет место их разделение. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  5%-ных растворов фталонитрилов **1–3** и фталоцианинов цинка **4–9** записаны на приборе Bruker DRX-500 в  $\text{DMSO}-d_6$  (**1–3**) или  $\text{CDCl}_3$  (**4–9**) с внутренним стандартом TMS. Электронные спектры поглощения записаны в хлороформе на спектрофотометре HITACHI U-2001 при комнатной температуре в диапазоне длин волн 325–900 нм.

4-Бром-5-нитрофталонитрил синтезировали по известной методике [21]. 4-(1-Бензотриазол-ил)-5-нитрофталонитрил синтезировали по известной методике [13]. 4,5-Дихлорфталонитрил – коммерческий реагент (abcс GmbH, CAS 139152-08-2).

**4-(2-Циклогексилфенокси)-5-нитрофталонитрил (1).** К смеси 0.5 г (0.02 моль) 4-бром-5-нитрофталонитрила, 0.35 г (0.02 моль) 2-циклогексилфенола и 30 мл ДМФА прибавляли 0.28 г (0.02 моль)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в 1 мл воды. Смесь выдерживали при перемешивании при 25°C в течение 0.5 ч, затем к реакционной массе медленно приливали 20 мл воды. Осадок отфильтровывали, промывали 2-пропанолом, затем водой и сушили при 80–85°C. Выход 0.43 г (63%). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 8.84 с (1H, H<sup>6</sup>, фталонитрил), 7.80 с (1H, H<sup>3</sup>, фталонитрил), 7.18 д (1H, H<sup>3</sup>, фенокси,  $J$  7.90 Гц), 7.10 т (1H, H<sup>4</sup>, фенокси,  $J$  7.0 Гц), 7.06 т (1H, H<sup>5</sup>, фенокси,  $J$  7.0 Гц), 6.90 д (1H, H<sup>6</sup>, фенокси,  $J$  7.91 Гц), 3.10–3.15 м (2H, H<sup>1</sup>, циклогексил), 1.59–1.51 м (10H, H<sup>2</sup>–H<sup>6</sup>, циклогексил). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 27.12, 31.16, 33.17, 37.20, 115.40, 115.88, 118.13, 119.21, 125.30, 125.70, 126.69, 127.82, 128.27, 133.86, 137.99, 151.72, 152.79, 155.01. Масс-спектр (MALDI-TOF),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 370 (100)  $[M + \text{Na}]^+$ . Найдено, %: C 68.91; H 5.21; N 11.85.  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$ . Вычислено, %: C 69.15; H 4.93; N 12.01.

**4,5-(2-Циклогексилфенокси)фталонитрил (2).** К смеси 0.4 г (0.02 моль) 4,5-дихлорфталонитрила, 0.70 г (0.04 моль) 2-циклогексилфенола в 30 мл ДМФА прибавляли 0.55 г (0.04 моль) карбоната калия в 1.5 мл воды. Смесь нагревали на водяной бане до 85°C при перемешивании и выдерживали при этой температуре в течение 24 ч, затем реакционную массу полностью упаривали, сухой остаток растворяли в ацетоне и медленно приливали воду. Осадок отфильтровывали и сушили. Выход 0.41 г (42%), Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 7.74 с (2H, H<sup>3,6</sup>, фталонитрил), 7.18 д (2H, H<sup>6</sup>,  $J$  7.9 Гц), 7.10 д (2H, H<sup>3</sup>, фенокси,  $J$  7.9 Гц), 7.04 т (2H, H<sup>5</sup>, фенокси,  $J$  7.7 Гц), 6.90 т (2H, H<sup>4</sup>, фенокси,  $J$  7.7 Гц), 3.10–3.15 м (4H, H<sup>7</sup>, циклогексил), 1.59–1.51 м (20H, H<sup>2–6</sup>, циклогексил). Масс-спектр (MALDI-TOF),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 499 (80)  $[M + \text{Na}]^+$ . Найдено, %: C 80.51; H 7.01; N 5.77.  $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 80.64; H 6.77; N 5.88.

**4-(1-Бензотриазолил)-5-(2-циклогексилфенокси)фталонитрил (3).** К смеси 0.6 г (0.02 моль) 4-(1-бензотриазолил)-5-нитрофталонитрила, 0.35 г (0.02 моль) 2-циклогексилфенола в 30 мл ДМФА прибавляли 0.28 г (0.02 моль)  $K_2CO_3$  в 1 мл воды. Смесь выдерживали при перемешивании при 25°C в течение 1 ч, затем медленно приливали 20 мл воды. Осадок отфильтровывали и сушили. Выход 0.59 г (68%). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д.: 8.67 с (1H, H<sup>1</sup>, фталонитрил), 8.24 д (1H, H<sup>7</sup>, 1-бензотриазол,  $J$  8.0 Гц), 8.18 с (1H, H<sup>3</sup>, фталонитрил), 8.03 д (1H, H<sup>4</sup>, 1-бензотриазол,  $J$  8.0 Гц), 7.88 т (1H, H<sup>5</sup>, 1-бензотриазол,  $J$  7.0 Гц), 7.55 т (1H, H<sup>6</sup>, 1-бензотриазол,  $J$  7.1 Гц), 7.15 д (1H, H<sup>6</sup>,  $J$  7.8 Гц, фенокси), 7.05 т (1H, H<sup>5</sup>, фенокси  $J$  7.2 Гц), 6.90 т (1H, H<sup>4</sup>, фенокси,  $J$  7.0 Гц), 6.74 д (1H, H<sup>3</sup>, фенокси,  $J$  7.7 Гц), 3.11–3.15 м (2H, H<sup>1</sup>, циклогексил), 1.59–1.51 м (10H, H<sup>2-6</sup>, циклогексил). Масс-спектр (MALDI-TOF),  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 419 (100)  $[M]^+$ . Найдено, %: C 74.30; H 5.58; N 16.66.  $C_{26}H_{21}N_5O$ . Вычислено, %: C 74.44; H 5.05; N 16.70.

**Общая методика синтеза фталоцианинов цинка с 2- и 4-циклогексилфеноксизаместителями.** Смесь 1 ммоль соответствующего 2- или 4-циклогексилфеноксизамещенного фталонитрила и 0.14 г (0.5 ммоль) ацетата цинка тщательно растирали и нагревали до 160–210°C, выдерживали при этой температуре до затвердения реакционной массы. Далее плав остужали, растворяли в хлороформе и подвергали жидкостной колоночной хроматографии на  $Al_2O_3$ , элюируя хлороформом.

**Металлокомплекс тетра-4-(2-циклогексилфенокси)-5-нитрофталоцианина с цинком (4)** синтезировали из 0.35 г 4-(2-циклогексилфенокси)-5-нитрофталонитрила при температуре 195–200°C. Выход 0.27 г (78%). Масс-спектр (MALDI-TOF),  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 1465 (89)  $[M + Li]^+$ . Найдено, %: C 65.92; H 5.36; N 11.40.  $C_{80}H_{68}ZnN_{12}O_{12}$ . Вычислено, %: C 66.05; H 4.71; N 11.55.

**Металлокомплекс тетра-4,5-(2-циклогексилфенокси)фталоцианина с цинком (5)** синтезировали из 0.48 г 4,5-(2-циклогексилфенокси)фталонитрила при температуре 160–170°C. Выход 0.24 г (49%). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д.: 7.35 с (8H, бензольные кольца Pc), 7.21 д. д (8H, H<sup>3</sup>, фенокси,  $J$  7.5, 1.9 Гц), 7.05 м (8H, H<sup>4</sup>, фенокси), 6.99 м (8H, H<sup>5</sup>, фенокси), 6.79 м (8H, H<sup>6</sup>, фенокси), 2.82 м (4H, H<sup>1</sup>, циклогексил), 1.80–1.66 м (80H, H<sup>2-6</sup>, ци-

клогексил). Масс-спектр (MALDI-TOF),  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 1972 (100)  $[M]^+$ . Найдено, %: C 77.79; H 6.68; N 5.54.  $C_{128}H_{128}ZnN_8O_8$ . Вычислено, %: C 77.97; H 6.54; N 5.68.

**Металлокомплекс тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(2-циклогексилфенокси)фталоцианина с цинком (6)** синтезировали из 0.42 г 4-(1-бензотриазолил)-5-(2-циклогексилфенокси)фталонитрила при температуре 200–210°C. Выход 0.21 г (49%). Масс-спектр (MALDI-TOF),  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 1648 (100)  $[M + H]^+$ . Найдено, %: C 61.09; H 2.88; N 16.94.  $C_{104}H_{84}ZnN_{20}O_4$ . Вычислено, %: C 71.65; H 4.86; N 16.07.

**Металлокомплекс тетра-4-(4-циклогексилфенокси)-5-нитрофталоцианина с цинком (7)** синтезировали из 0.35 г 4-(4-циклогексилфенокси)-5-нитрофталонитрила при температуре 180–185°C. Выход 0.24 г (68%). Масс-спектр (MALDI-TOF),  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 1454 (100)  $[M]^+$ . Найдено, %: C 66.00; H 4.90; N 11.55.  $C_{80}H_{68}ZnN_{12}O_{12}$ . Вычислено, %: C 65.91; H 5.01; N 11.50.

**Металлокомплекс тетра-4,5-(4-циклогексилфенокси)фталоцианина с цинком (8)** синтезировали из 0.48 г 4,5-(4-циклогексилфенокси)фталонитрила при температуре 155–160°C. Выход 0.30 г (82%). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д.: 7.68–7.61 м (8H, бензольные кольца Pc), 7.57–7.53 м (8H, H<sup>2,6</sup>, фенокси), 7.31 с (8H, H<sup>3,5</sup>, фенокси), 4.17–4.05 м (8H, H<sup>4</sup>, циклогексил), 1.36–1.17 м (80H, циклогексил). Масс-спектр (MALDI-TOF),  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 1972 (100)  $[M]^+$ . Найдено, %: C 77.79; H 6.68; N 5.54.  $C_{128}H_{128}ZnN_8O_8$ . Вычислено, %: C 77.67; H 6.56; N 5.48.

**Металлокомплекс тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(4-циклогексилфенокси)фталоцианина с цинком (9)** синтезировали из 0.42 г 4-(1-бензотриазолил)-5-(4-циклогексилфенокси)фталонитрила при температуре 200–210°C. Выход 0.37 г (89%). Масс-спектр (MALDI-TOF),  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 1648 (100)  $[M + H]^+$ . Найдено, %: C 61.09; H 2.88; N 16.94.  $C_{104}H_{84}ZnN_{20}O_4$ . Вычислено, %: C 71.65; H 4.86; N 16.07.

#### ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания (тема № FZZW-

2023-0009) с использованием ресурсов Центра коллективного пользования Ивановского государственного химико-технологического университета (соглашение № 075-15-2021-671).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлова А.И., Знойко С.А., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Абрамов И.Г., Абрамова М.Б. // ЖОХ. 2018. Т. 88. № 7. С. 1133; Mikhailova A.I., Znoiko S.A., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P., Abramov I.G., Abramova M.B. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 7. P. 1425. doi 10.1134/S1070363218070125
2. Koifman O.I., Ageeva T.A., Beletskaya I.P., Averin A.D., Yakushev A.A., Tomilova L.G., Dubinina T.V., Tsivadze A.Yu., Gorbunova Y.G., Martynov A.G., Konarev D.V., Khasanov S.S., Lyubovskaya R.N., Lomova T.N., Korolev V.V., Zenkevich E.I., Blaudeck T., von Borczyskowski C., Zahn D.R.T., Mironov A.F., Bragina N.A., Ezhov A.V., Zhdanova K.A., Stuzhin P.A., Pakhotov G.L., Rusakova N.V., Semenishyn N.N., Smola S.S., Parfenyuk V.I., Vashurin A.S., Makarov S.V., Dereven'kov I.A., Mamardashvili N.Zh., Kurtikyan T.S., Martirosyan G.G., Burmistrov V.A., Aleksandriiskii V.V., Novikov I.V., Pritmov D.A., Grin M.A., Suvorov N.V., Tsygankov A.A., Fedorov A.Yu., Kuzmina N.S., Nyuchev A.V., Otvagin V.F., Kustov A.V., Belykh D.V., Berezin D.B., Solovieva A.B., Timashev P.S., Milaeva E.R., Gracheva Y.A., Dodokhova M.A., Safronenko A.V., Shpakovsky D.B., Syrbu S.A., Gubarev Y.A., Kiselev A.N., Koifman M.O., Lebedeva N.Sh., Yurina E.S. // *Macroheterocycles*. 2020. Vol. 13. N 4. P. 311. doi 10.6060/mhc200814k.
3. Kobayashi N. // *ChemChemTech*. 2019. Vol. 62. N 4. P. 4. doi 10.6060/ivkkt.20196206.5913\_1
4. Kustov A.V., Kustova T.V., Belykh D.V., Khudyaeva I.S., Berezin D.B. // *Dyes and Pigments*. 2020. Vol. 173. P. 107948. doi 10.1016/j.dyepig.2019.107948
5. Шапошников Г.П., Майзлиш В.Е., Кулинич В.П. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги. М.: КРАСАНД, 2012. 480 с.
6. Wöhrle D., Schnurpfeil G., Makarov S.G., Kazarin A., Suvorova O.N. // *Macroheterocycles*. 2012. Vol. 5. N 3. P. 191. doi 10.6060/mhc2012.120990w
7. Kobayashi N. // *ChemChemTech*. 2019. Vol. 62. N 8. P. 4. doi 10.6060/ivkkt.20196208.5913\_2
8. Enow C.A., Marais C., Bezuidenhoudt B.C.B. // *J. Porph. Phthal.* 2015. Vol. 19. N 4. P. 582. doi 10.1142/S108842461450103X
9. Kaki E., Özkaya A., Altındal A., Salih B., Bekaroğlu Ö. // *Sensors and Actuators (B)*. 2013. Vol. 188. P. 1033. doi 10.1016/j.snb.2013.07.103
10. Romero M.P., Gobo N.R.S., Oliveira K.T., Iatamoto Y., Serra O.A., Louro S. // *J. Photochem. Photobiol. (A)*. 2013. Vol. 253. P. 22. doi 10.1016/j.jphotochem.2012.12.009
11. Знойко С.А., Тихомирова Т.В., Петлина А.И., Новиков И.В., Ващурин 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
12. Zheng B., Jiang X.-J., Lin T., Ke M.-R., Huang J.-D. // *Dyes & Pigm.* 2015. Vol. 112. P. 311. doi 10.1016/j.dyepig.2014.07.029
13. Abramov I.G., Smirnov A.V., Plakhtinskii V.V., Krasovskaya G.G. // *Mendeleev Commun.* 2002. Vol. 2. P. 72. doi 10.1070/MC2002v012n02ABEH001538
14. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффельтер К. Определение строения органических соединений. М.: Мир, 2006. 439 с.
15. Сильверстейн Р., Вебетер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2011. 520 с.
16. Знойко С.А., Толстых Н.А., Михайлова А.И., Новиков И.В., Ващурин А.С., Майзлиш В.Е. // ЖОХ. 2020. Т. 90. № 12. С. 1885; Znoiko S.A., Tolstykh N.A., Mikhailova A.I., Novikov I.V., Vashurin A.S., Maizlish V.E. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. Vol. 90. P. 2289. doi 10.1134/S1070363220120117
17. Березина Г.Р., Знойко С.А., Майзлиш В.Е. // *Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол.* 2012. Т. 55. Вып. 5. С. 27.
18. Сидоров А.Н., Котляр И.П. // *Опт. и спектр.* 1961. Т. 11. № 2. С. 175.
19. Wöhrle D., Meyer G., Wahl B. // *Macromol. Chem.* 1980. Bd 181. S. 2127. doi 10.1002/macp.1980.021811010
20. Знойко С.А., Ерзунов Д.А., Тихомирова Т.В., Майзлиш В.Е., Ващурин А.С. // ЖОХ. 2019. Т. 89. № 10. С. 1566. doi 10.1134/S0044460X19100111; Znoiko S.A., Erzunov D.A., Tikhomirova T.V., Maizlish V.E., Vashurin A.S. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2019. Vol. 89. N 10. P. 2057. doi 10.1134/S1070363219100116
21. Шишкина О.В., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Любимцев А.В., Смирнов Р.П., Бараньски А. // ЖОХ. 1997. Т. 67. № 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. 842.

# Nucleophilic Substitution in 4-Bromo-5-nitrophthalodinitrile: XVIII. Synthesis and Spectral Properties of Octasubstituted Zinc Phthalocyanines with Cyclohexylphenol Moieties

S. A. Znoiko<sup>a,\*</sup>, M. S. Kuzmina<sup>a</sup>, V. E. Maizlish<sup>a</sup>, G. N. Koshel<sup>b</sup>, and N. V. Lebedeva<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Research Institute for the Chemistry of Macroheterocycles, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153000 Russia*

<sup>b</sup> *Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, 150023 Russia*

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

Received April 12, 2023; revised June 21, 2023; accepted June 23, 2023

Using 4-bromo-5-nitro- and 4,5-dichlorophthalonitriles, substituted phthalonitriles containing a fragment of 2-cyclohexylphenol and nitro- or 1-benzotriazolyl groups, as well as phthalonitrile containing two 2-cyclohexylphenoxy groups, were synthesized. Tetramerization of these precursors with zinc acetate hexahydrate gave the corresponding octa-substituted zinc phthalocyanines. Their spectral properties were studied.

**Keywords:** phthalonitrile, nucleophilic aromatic substitution, phthalocyanine, electronic absorption spectra