ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ, 2023, том 93, № 6, с. 951–958

УДК 547.979:541.49

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 4-{4-[ТРИС(4-ОКТИЛОКСИФЕНИЛ)МЕТИЛ]ФЕНОКСИ}-ФТАЛОНИТРИЛА И ФТАЛОЦИАНИНАТОВ МЕДИ, НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА НА ЕГО ОСНОВЕ

© 2023 г. В. А. Ивакин[1,*], Т. А. Румянцева[1], Н. Е. Галанин[1]

[1] *Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский 7, Иваново, 153000 Россия*
**e-mail: vlad.ivakin.00@mail.ru*

Поступило в редакцию 2 марта 2023 г.
После доработки 11 апреля 2023 г.
Принято к печати 12 апреля 2023 г.

Предложен метод синтеза 4-{4-[трис(4-октилоксифенил)метил]фенокси}фталонитрил, включающий О-алкилирование фенола 1-бромоктаном, алкилирование октилоксибензола тетрахлорметаном, алкилирование фенола трис(4-октилоксифенил)метанолом и нуклеофильное замещение нитрогруппы в 4- нитрофталонитриле остатком трис-(4-октилоксифенил)-4-гидроксифенилметаном. Взаимодействием его с ацетатами меди(II), никеля(II) и кобальта(II) в присутствиимочевины получены соответствующие металлофталоцианины. Исследованы спектральные свойства полученных соединений. Полученные фталоцианины не ассоциированы в хлороформе при концентрациях до ~ 4×10^{-5} моль/л. Они не проявляют мезоморфных свойств, но при охлаждении после нагревания комплексы меди и никеля переходят в застеклованное состояние.

Ключевые слова: О-алкилирование, нуклеофильное замещение, тритилфенол,фталоцианин, ассоциация

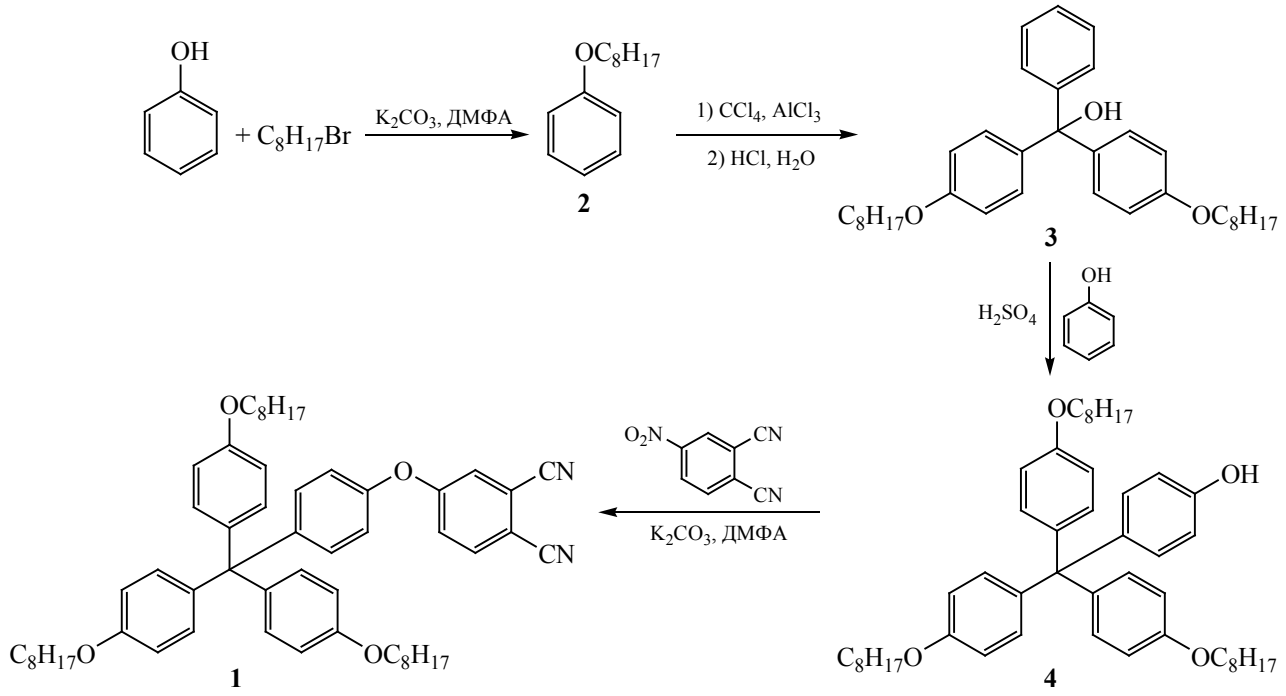
DOI: 10.31857/S0044460X23060148, **EDN:** FMTRQO

Фталоцианинаты металлов играют важную роль в современной технике. Органорастворимые фталоцианины исследовались как красители и пигменты [1], светоизлучающие диоды [2], материалы для оптических ограничителей [3], жидкокристаллические материалы [4], сенсоры [5, 6], в медицине в качестве препаратов для фотодинамической терапии [7] и ингибиторов холинэстеразы [8] и в других областях.

Значительную группу органорастворимых фталоцианинов составляют соединения, содержащие тритильные заместители. Наличие объемных тритильных групп во фталоцианине и его комплексах определяет их перспективы использования в тонкопленочной электронике [9] и обусловливает проявление ими жидкокристаллических свойств [10–12]. Известно также, что мезоморфные свойства проявляют фталоцианины и порфирины, содержащие в своем составе протяженные алкоксильные заместители [13–15]. Мы предположили, что объединение свойств заместителей, т. е. введение в состав тритильных фрагментов тяжелых алкоксильных групп, также будет способствовать появлению у алкокситритилзамещенных фталоцианинов жидкокристаллических свойств, но информация о таких соединениях нами не обнаружена. В этой связи, целью данной работы является синтез 4-{4-[трис(4-октилоксифенил)метил]фенокси}-фталонитрила **1**, фталоцианинатов меди, никеля и кобальта на его основе и исследование свойств полученных соединений.

В качестве исходного соединения для синтеза 4-{4-[трис(4-(октилоксифенил)метил]фенокси}-фталонитрил **1** был использован фенол. Его взаи-

Схема 1.

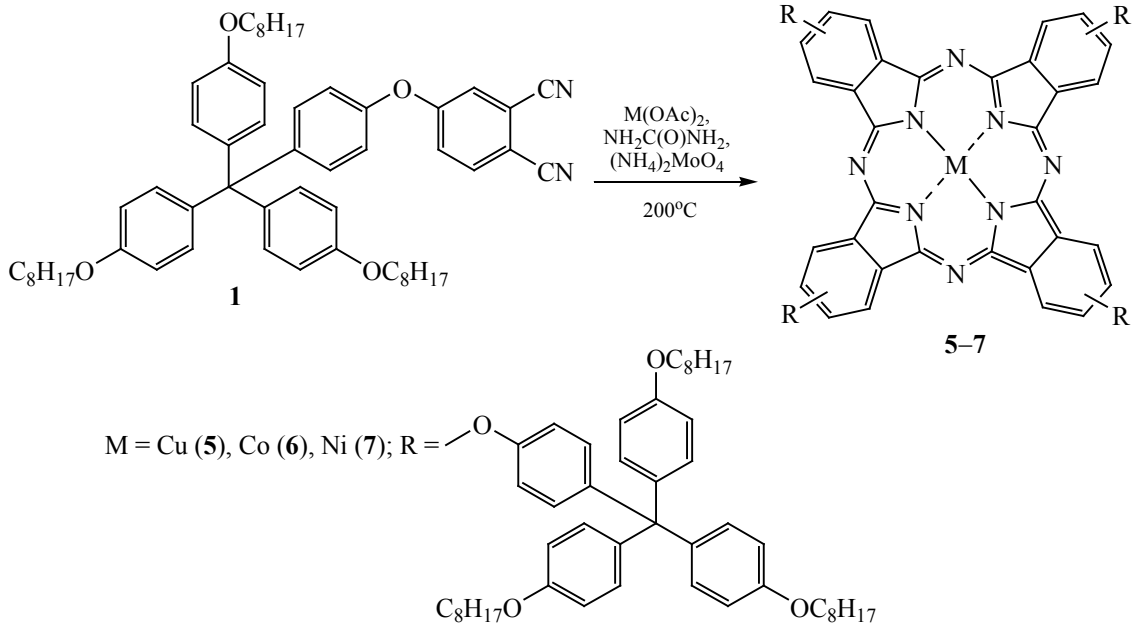


модействие с 1-бромоктаном приводит к образованию октилоксибензола **2**, который подвергался алкилированию тетрахлорметаном в условиях реакции Фриделя–Крафтса. Полученный трис(4-октилоксифенил)метанол **3** служил алкилирующим агентом в реакции с фенолом в условиях кислотного катализа, а образующийся при этом 4-[трис-(4-октилоксифенил)метил]фенол **4** вступал в реакцию нулеофильного замещения нитрогруппы в 4-нитрофталонитриле с образованием целевого нитрила **1** в соответствии со схемой 1.

Октилоксибензол **2** получали алкилированием избытка фенола 1-бромоктаном. Продукт **2** очищали перегонкой. Выход его составил ~70%, он представляет собой светло-желтую прозрачную жидкость, растворимую в различных органических растворителях. В ИК спектре соединения **2** присутствуют полосы при 2926 и 2856 см$^{-1}$, характеризующие колебания связей С–Н метильных и метиленовых групп октильного заместителя, а также полосы при 1244 и 1172 см$^{-1}$, соответствующие колебаниям связей С–О эфирной группы (Ar–O–Alk). В спектре ЯМР ^{1}Н эфира **2** в области слабого поля присутствуют дублет при 7.33 м. д. и триплет при 6.95 м. д. с соотношением интегральных интенсивностей 2:3, характеризующие резонанс протонов бензольного кольца. В более сильном поле отмечены два триплета при 3.99 и 3.44 м. д., соответствующие резонансу метиленовых групп в α- и β-положениях алкильного заместителя. Мультиплет в области 1.35 м. д. соответствует резонансу пяти остальных метиленовых групп, и, наконец, триплет при 0.95 м. д. характеризует резонанс метильной группы.

Соединение **3** получали алкилированием октилоксибензола **2** тетрахлорметаном. Выход составил около 60%, он является вязким веществом, растворимым в неполярных органических растворителях. В масс-спектре соединения **3**, измеренном в режиме регистрации отрицательных ионов, присутствует сигнал при 627.23 Да, соответствующий иону [M – OH]$^-$. Здесь и далее, для исследования соединений **1**, **3**, **4**, использовали метод масс-спектрометрии MALDI-TOF. Было установлено, что фрагментация соединений **1**, **3**, **4** в режиме регистрации отрицательных ионов значительно

Схема 2.



меньше, чем при регистрации катионов, поэтому этот режим использовать предпочтительнее.

В спектре ЯМР ^{1}H спирта **3** в слабом поле присутствуют два дублета при области 7.05 и 6.69 м. д., соответствующих резонансу 12 протонов бензольных колец. Сигналы протонов α- и β-метиленовых групп смещены в сильное поле и находятся в виде триплетов соответственно при 3.02 и 2.33 м. д., что связано, вероятно, с их экранированием соседними заместителями. Сигналы остальных метиленовых и метильных групп находятся в тех же областях, что и в спектре эфира **2**. Широкий сигнал в области 4.70 м. д. характеризует резонанс гидроксильной группы.

Синтез 4-[трис(4-октилоксифенил)метил]фенола **4** проводили взаимодействием соединения **3** с эквимольным количеством фенола в среде уксусной кислоты при катализе серной кислотой. Выход соединения **4** составил около 70%, оно также является вязким веществом, растворимым в неполярных органических растворителях. В его масс-спектре присутствует сигнал при 738.53 Да, соответствующий гидратированному молекулярному иону $[M + H_2O]^-$, а также сигнал при 626.23 Да, характеризующий фрагмент $[M - PhOH]^-$. ИК спектр фенола **4** схож по характеру со спектрами соединений **2** и **3**, и содержит те же характеристичные полосы при 2926 (CH_3), 2856 (CH_2), 1374 (O–H), 1240 и 1155 см$^{-1}$ (Ar–O–Alk). В спектре ЯМР ^{1}H соединения **4** сигналы протонов бензольных колец находятся в области 7.04–6.73 м. д., резонанс протона гидроксигруппы зарегистрирован при 3.90 м.д., сигналы протонов метиленовых и метильных групп находятся в тех же областях, что и в спектре соединения **3**.

На четвертой, заключительной стадии фенол **4** реагирует с эквимольным количеством 4-нитрофталонитрила с образованием целевого 4-{4-[трис(4-(октилоксифенил)метил]фенокси}-фталонитрила **1**. Выход соединения **1** также близок к 70%, оно является вязким веществом, хорошо растворимым в неполярных растворителях. В масс-спектре фталонитрила **1** сигнал молекулярного иона $[M - H]^-$ при 845.06 Да имеет малую интенсивность, а основными являются сигналы при 820.06 и 715.21 Да, соответствующие фрагментам $[M - CN]^-$ и $[M - OC_8H_{17}]^-$. ИК спектр соединения **1** отличается от предыдущих, в основном, наличием полосы при 2233 см$^{-1}$, соответствующей колебаниям цианогрупп. В спектре ЯМР ^{1}H сое-

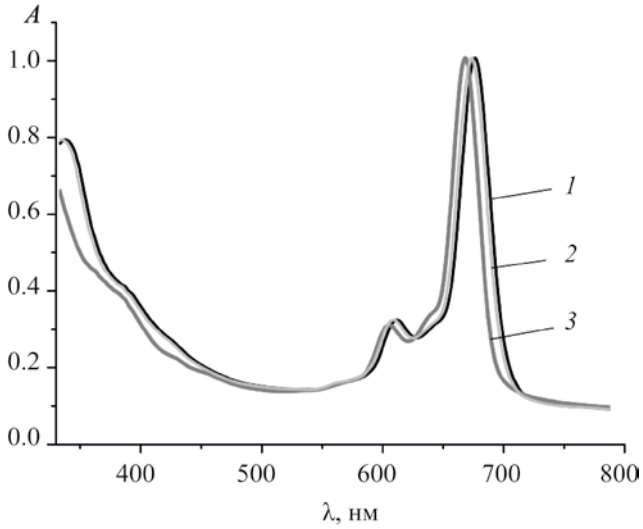


Рис. 1. Электронные спектры поглощения комплексов **5**–**7** (*1*–*3*) в хлороформе.

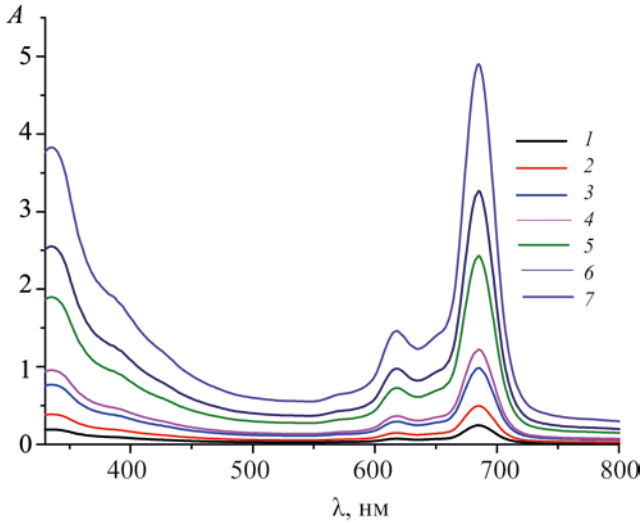


Рис. 2. Электронные спектры поглощения комплекса **5** в хлороформе при различных концентрациях (моль/л): 2.01e-6 (*1*), 4.02e-6 (*2*), 8.04e-6 (*3*), 1.01e-5 (*4*), 2.02e-5 (*5*), 3.02e-5 (*6*), 4.04e-5 (*7*).

динения **1** появляется мультиплет в области 7.74–7.71 м. д., соответствующий резонансу трех протонов бензольного кольца фрагмента фталонитрила, а также исчезает сигнал протона гидроксигруппы.

На втором этапе работы был осуществлен синтез комплексов меди(II) **5**, кобальта(II) **6** и никеля(II) **7** с фталоцианином, содержащими октилокситритильные заместители. Комплексы **5**–**7** получены путем нагревания фталонитрила **1** с ацетатами металлов в присутствии мочевины и молибдата аммония в качестве катализатора при температуре 200°C в соответствии со схемой 2.

Образующиеся фталоцианинаты металлов были выделены и очищены методом колоночной хроматографии. Выходы комплексов находились в пределах 40–50%. Умеренные выходы продуктов обусловлены, на наш взгляд, стерическими затруднениями их образования. Повышение температуры синтеза или увеличение времени реакции не приводит к увеличению выходов продуктов, вероятно, из-за термической деструкции комплексов. Соединения **5**–**7** представляют собой вещества сине-зеленого цвета, хорошо растворимые в неполярных органических растворителях. Их строение подтверждали элементным анализом, данными масс-спектрометрии и колебательной спектроскопии.

Масс-спектры соединений **5**–**7** измеряли в режиме регистрации положительных ионов с использованием в качестве матриц 2,5-дигидроксибензойной кислоты, α-циано-4-гидроксикоричной кислоты, а также без использования матрицы. Однаков каждом случае нам не удалось зарегистрировать в масс-спектрах металлокомплексов сигналов молекулярных ионов, что связано, на наш взгляд, со сложностью перевода полученных фталоцианинов в газовую фазу.

Фталоцианины **5**–**7** обладают близким строением и молекулярными массами, поэтому пути их фрагментации схожи. Сигналы в масс-спектрах всех соединений соответствуют продуктам отщепления нескольких заместителей и октилоксигрупп. Например, сигналы в области 1953 Да могут соответствовать фрагментам $[M - 2PhC(PhOC_8H_{17})_3 - OC_8H_{17} + 3H + Na]^+$, при 1839–1844 Да – $[M - 2PhC(PhOC_8H_{17})_3 - PhOC_8H_{17}]^+$, при 1725–1733 Да – $[M - 2PhC(PhOC_8H_{17})_3 - PhOC_8H_{17} - OC_8H_{17} + Na]^+$. Подобная фрагментация наблюдалась и ранее при масс-спектрометрическом исследовании металлокомплексов фталоцианинов, содержащих протяженные алкоксильные заместители [16].

Электронные спектры поглощения комплексов **5**–**7** являются характерными для фталоцианинов и

содержат полосы при 685, 682 и 676 нм. Эти полосы соответствуют электронным π–π*–переходам с ВЗМО на НВМО (a_{1u}→e_g) [17] и имеют общепринятое название полос Q. Они сопровождаются колебательными спутниками при 618, 615 и 612 нм соответственно (рис. 1).

Гипсохромное смещение полос при переходе от комплекса меди к кобальту и никелю обусловлено увеличением степени ковалентности связей металл–макроцикл, т. е. ослаблением d_π–p_π- и увеличением σ-взаимодействия. Наличие объемных тритильных групп, содержащих оксиоктильные заместители в составе молекул фталоцианинов, должно препятствовать их ассоциации в растворах. На рис. 2 представлены спектры поглощения комплекса **5** при различных концентрациях, измеренные в хлороформе.

Зависимость оптической плотности раствора соединения **5** от концентрации имеет линейный характер вплоть до концентрации 4.04×10^{-5} моль/л. Те же зависимости для комплексов **6** и **7** также имеют линейный характер до концентраций (3.9–4.1)×10^{-5} моль/л. Это свидетельствует о том, что все исследованные соединения не ассоциированы в хлороформе в указанных пределах концентраций.

Исследования комплексов **5**–**7** методом поляризационной микроскопии на предмет проявления ими мезоморфных свойств показали отрицательный результат. Соединения не обладают ни термотропным, ни лиотропным (хлороформ, толуол) мезоморфизмом. Однако было установлено, что комплексы меди **5** и никеля **7** при охлаждении после нагревания переходят в застеклованное состояние. Комплекс **6** подобных свойств не проявил, что связано, вероятно, с более высокой координирующей способностью кобальта и его склонностью к присоединению экстралигандов [18], что затрудняет межмолекулярные взаимодействия. При охлаждении комплекс **6** переходит в кристаллическое состояние. Такие свойства комплексов могут представлять интерес для использования их в тонкопленочных технологиях и требуют дальнейших исследований.

Таким образом, в результате работы получен новый замещенный фталонитрил, содержащий октилокситритильные группы, и фталоцианинаты меди, кобальта и никеля на его основе. Фталоцианины не склонны к ассоциации в растворах хлороформа до концентраций ~4×10^{-5} моль/л и не обладают термотропным и лиотропным мезоморфизмом, но комплексы меди и кобальта способны к переходу в застеклованное состояние.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ выполнен на приборе FlashEA 1112 CHNS–O Analyzer (Thermo Fisher Scientific, США). Масс-спектры (MALDI-TOF, LDI-TOF) зарегистрированы на приборе Shimadzu Biotech AXIMA Confidence (Shimadzu Corporation, Япония). ИК спектры сняты на спектрофотометре Avatar 360 FT-IR (Thermo Fisher Scientific, США) в области 400–4000 $см^{-1}$ в тонких пленках на стекле KRS-5. Спектры ЯМР ^{1}H (500 МГц) записаны на приборе Bruker Avance-500 (Bruker Daltonics GmbH, Германия) в $CDCl_3$. Электронные спектры поглощения измерены на спектрофотометре Helios Zeta (Thermo Fisher Scientific, США) в кварцевых прямоугольных кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 и 2 мм при 25°C. Для спектральных измерений использовали хлороформ квалификации ХЧ (Экос-1, Россия).

Октилоксибензол (2). В 100 мл безводного ДМФА вносили 20.0 г (0.22 моль) фенола, 20.5 г (0.11 моль) безводного 1-бромоктана и 15.0 г (0.12 моль) карбоната калия. Смесь перемешивали при кипении 3 ч, затем охлаждали и выливали в 500 мл воды. Органический слой отделяли, многократно промывали 2%-ным раствором NaOH для удаления избыточного фенола (проба с $FeCl_3$), сушили безводным $CaCl_2$ и перегоняли. Выход 16.0 г (73%), светло-желтая жидкость, растворимая в хлороформе, бензоле, ДМСО, n_D^{20} 1.4725. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 2926 (CH_3), 2856 (CH_2), 1244, 1172 (Ar–O–Alk). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м. д.($CDCl_3$): 7.33 д (2H, $^3J_{HH}$ 9.0 Гц), 6.95 т (3H, $^3J_{HH}$ 8.0 Гц), 3.99 т (2H, $^3J_{HH}$ 6.0 Гц), 3.44 т (2H, $^3J_{HH}$ 6.0 Гц), 1.36–1.32 м (10H), 0.95 т (3H, $^3J_{HH}$ 7.0 Гц).

Трис(4-октилоксифенил)метанол (3). К смеси 16.0 г (0.08 моль) безводного октилоксибензола **2** и 4.1 г (0.03 моль) безводного тетрахлорметана при комнатной температуре порциями по 1.0 г в течение 1 ч добавляли 5.0 г (0.04 моль) безводного хлористого алюминия. Смесь нагревали до кипе-

ния и выдерживали 6 ч, после чего добавляли 100 мл 10%-ной соляной кислоты и перемешивали при кипении 1 ч. Органический слой промывали 200 мл воды, растворитель отгоняли. Выход 10.0 г (60%), коричневое вязкое вещество, растворимое в хлороформе, бензоле, ДМСО. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 2926 (CH_3), 2856 (CH_2), 1225, 1161 (Ar–O–Alk). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м. д. ($CDCl_3$): 7.05 д (6H, $^3J_{HH}$ 9.0 Гц), 6.69 д (6H, $^3J_{HH}$ 8.0 Гц), 4.70 уш. с (1H), 3.02 т (6H, $^3J_{HH}$ 7.0 Гц), 2.33 т (6H, $^3J_{HH}$ 6.0 Гц), 1.35–1.30 м (30H), 0.92 т (9H, $^3J_{HH}$ 7.0 Гц). Масс-спектр, *m/z*, ($I_{отн}$, %): 627.23 (100) [*M* – OH]$^-$. *M* 644.48.

Трис(4-октилоксифенил)-4-гидроксифенилметан (4). Смесь 5.0 г (0.01 моль) соединения **3** и 1.0 г (0.01 моль) фенола растворяли в 50 мл уксусной кислоты, добавляли 1 мл концентрированной серной кислоты и кипятили 10 ч. Реакционную массу разбавляли 100 мл воды, осадок отфильтровывали и промывали последовательно 100 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия и 200 мл воды. Выход 3.7 г (66%), коричневое вязкое вещество, растворимое в хлороформе, бензоле, ДМСО. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 2926 (CH_3), 2856 (CH_2), 1374 (OH), 1240, 1155 (Ar–O–Alk). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м. д. ($CDCl_3$): 7.04–6.73 м (16H), 3.90 уш. с (1H), 2.99 т (6H, $^3J_{HH}$ 9.0 Гц), 2.35–2.32 м (6H), 1.31–1.29 м (30H), 0.86 т (9H, $^3J_{HH}$ 8.0 Гц). Масс-спектр (режим регистрации отрицательных ионов), *m/z*, ($I_{отн}$, %): 738.53 (100) [*M* + H_2O]$^-$, 626.23 (78) [*M* – PhOH]$^-$. *M* 720.51.

4-{4-[Трис[4-(октилоксифенил)метил]фенокси}фталонитрил (1). Смесь 1.73 г (0.01 моль) 4-нитрофталонитрила, 7.20 г (0.01 моль) соединения **4**, 6.0 г (0.04 моль) K_2CO_3 и 50 мл ДМФА перемешивали 10 ч при 110°C, затем охлаждали и выливали в 300 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали 200 мл воды, 100 мл 5%-ной соляной кислоты и 200 мл воды. Выход 6.0 г (71%), коричневое вязкое вещество, растворимое в хлороформе, бензоле, ДМСО. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 2926 (CH_3), 2856 (CH_2), 2233 (C≡N), 1244, 1158 (Ar–O–Alk). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м. д. ($CDCl_3$): 7.74–7.71 м (3H), 7.25–6.72 м (16H), 2.95–2.86 м (6H), 2.15–2.10 м (6H), 1.29–1.25 м (30H), 0.90 м (9H). Масс-спектр (режим регистрации отрицательных ионов), *m/z*, ($I_{отн}$, %): 845.06 (24) [*M* – H]$^-$, 820.06 (82) [*M* – CN]$^-$, 715.21 (100) [*M* – OC_8H_{17}]$^-$. *M* 846.53.

Синтез фталоцианинатов меди (5), кобальта (6), никеля (7). Смесь 0.6 г (0.7 ммоль) нитрила **1**, 0.1 г безводного ацетата меди(II), ацетата кобальта(II) или ацетата никеля(II) и 0.2 г (3.33 ммоль) мочевины нагревали до 200°C, затем добавляли каталитическое количество молибдата аммония и выдерживали 1 ч. Реакционную массу охлаждали, измельчали, растворяли в хлороформе, отфильтровывали и хроматографировали на колонке, заполненной силикагелем 60 (Merck), (элюент –хлороформ), собирая основную сине-зеленую зону. Растворитель удаляли, вещества сушили на воздухе в течение 6 ч при 80°C.

Комплекс 5. Выход 0.25 г (40%), темно-зеленое вещество, растворимое в $CHCl_3$, бензоле, ТГФ. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 2926 (CH_3), 2856 (CH_2), 1609, 1462, 1239, 1118 (Ar–O–Alk). ЭСП ($CHCl_3$), λ_{max}, нм (lgε): 685 (5.02), 618 (4.54). Найдено, %: C 78.44; H 8.24; N 3.10. $C_{228}H_{280}CuN_8O_{16}$. Вычислено, %: C 79.32; H 8.18; N 3.25. *M* 3449.06.

Комплекс 6. Выход 0.30 г (52%), темно-зеленое вещество, растворимое в $CHCl_3$, бензоле, ТГФ. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 2924 (CH_3), 2854 (CH_2), 1604, 1463, 1261, 1128 (Ar–O–Alk). ЭСП ($CHCl_3$), λ_{max}, нм (lgε): 682 (5.03), 615 (4.60). Найдено, %: C 80.25; H 8.06; N 3.07. $C_{228}H_{280}CoN_8O_{16}$. Вычислено, %: C 79.43; H 8.19; N 3.25. *M* 3445.07.

Комплекс 7. Выход 0.22 г (38%), темно-зеленое вещество, растворимое в $CHCl_3$, бензоле, ТГФ. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 2924 (CH_3), 2854 (CH_2), 1463, 1261, 1122 (Ar–O–Alk). ЭСП ($CHCl_3$), λ_{max}, нм (lgε): 676 (5.01), 612 (4.57). Найдено, %: C 80.11; H 8.42; N 3.12. $C_{228}H_{280}N_8NiO_{16}$. Вычислено, %: C 79.43; H 8.19; N 3.25. *M* 3444.07.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Галанин Николай Евгеньевич ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6117-167X

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Н.В. Усольцевой и А.И. Смирновой (Ивановский государственный университет, Научно-исследовательский институт наноматериалов) за исследования мезоморфных свойств синтезированных соединений.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания (тема № FZZW-2020-0010) с использованием оборудования Центра коллективного пользования Ивановского государственного химико-технологического университета при поддержке Министерства образования и науки РФ (соглашение № 075-15-2021-671).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X23060148 для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Znoiko S.A., Elizarova A.P., Kustova T.V., Nakonechnaya A.N.* // Chem. Chem. Tech. 2021. Vol. 64. N 4. P. 42. doi 10.6060/ivkkt.20216404.6380
2. *de la Torre G., Claessens C.G., Torres T.* // Chem. Commun. 2007. N 20. P. 2000.doi 10.1039/B614234F
3. *Perry J.W., Mansour K., Lee I.Y.S., Wu X.L., Bedworth P.V., Chen C.T., Ng D., Marder S.R, Miles P., Wada T., Tian M., Sasabe H.* // Science. 1996. Vol. 273. N 5281. P. 1533. doi 10.1126/science.273.5281.153
4. *Durmus M., Yesilot S., Ahsen V.* // New J. Chem. 2006. Vol. 30. N 5. P. 675. doi10.1039/B600196C
5. *Baygu Y., Capan R, Erdogan M., Ozkaya C., Acikbas Y., Kabay N., Gök Y.* // Synth.Met. 2021. Vol. 280. 116870. doi 10.1016/j.synthmet.2021.116870
6. *Sahin Z., Meunier-Prest R., Dumoulin F., Kumar A., Isci Ü., Bouvet M.* // Sens.Actuators (B). 2021. Vol. 332. 129505. doi 10.1016/j.snb.2021.129505
7. *Lo P.-C., Rodriguez-Morgade M.S., Pandey R.K., Ng D.K.P., Torres T., Dumoulin F.* // Chem. Soc. Rev. 2020. Vol. 49. N 4. P. 1041. doi 10.1039/C9CS00129H
8. *Cakir V., Arslan T.* // Inorg. Chim. Acta. 2022. Vol. 530. 120678. doi10.1016/j.ica.2021.120678
9. *Solgun D.G., Horoz S., Agirtas M.S.* // Inorg. Nano-Met. Chem. 2018. Vol. 48. N 10. P. 508. doi 10.1080/24701556.2019.1572624
10. *Usol'tseva N., Bykova V., Ananjeva G., Zharnikova N., Kudrik E.* // Mol. Cryst. Liq.Cryst. 2004. Vol. 411. N 1. P. 329. doi 10.1080/15421400490435350
11. *Zharnikova N., Usol'tseva N., Kudrik E., Thelakkat M.* // J. Mater. Chem. 2009. Vol. 19. N 20. P. 3161. doi 10.1039/b821306b
12. *Nakamura H., Sugiyama K., Ohta K., Yasutake M.* // J. Mater. Chem. (C). 2017. Vol. 5. N29. P. 7297. doi 10.1039/c7tc01197k
13. *Usol'tseva N.V., Kazak AV., Luk'yanov I.Yu., Sotsky V.V., Smirnova A.I., Yudin S.G., Shaposhnikov G.P.* // Phase Trans. 2014. Vol. 87. N. 8. P. 801. doi 10.1080/01411594.2014.893343
14. *Usol'tseva N.V., Smirnova A.I., Kazak A.V., Gircheva N.I., Galanin N.E., Shaposhnikov G.P., Bodnarchuk V.V., Yablonskii S.V.* // Opto-Electronics Rev. 2017. Vol. 25. N 2. P. 127. doi 10.1016/j.opelre.2017.03.003
15. *Брагина Н.А., Федулова И.Н., Новиков Н.В., Крутикова Е.С., Миронов А.Ф., Быкова В.В., Ананьева Г.А., Усольцева Н.В.* // Макрогетероциклы. 2009. Т. 2. № 3–4. С. 228.
16. *Галанин Н.Е., Шапошников Г. П.* // ЖОрХ. 2015. Т. 51. Вып. 5. С. 743; *Galanin N.E., Shaposhnikov G.P.* // Russ. J. Org. Chem. 2015. Vol. 51. N 5. P. 727. doi 10.1134/S1070428015050243
17. *Mohan K.T.M., Achar B.N.* // J. Phys. Chem. Solids. 2006. Vol. 67. N 11. P. 2282. doi 10.1016/j.jpcs.2006.05.005
18. *Тихомирова Т.В., Пеледина А.А., Майзлиш В.Е., Вашурин А.С., Шапошников Г.П.* // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 4. С. 662; *Tikhomirova T.V., Peledina A.A., Maizlish V.E., Vashurin A.S., Shaposhnikov G.P.* // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 4. P. 742. doi 10.1134/S1070363218040199

Synthesis and Some Properties of 4-{4-[Tris(4- octyloxyphenyl)methyl]phenoxy}phthalonitrile and Copper, Nickel, and Cobalt Phthalocyaninates on Its Basis

V. A. Ivakin[a,*], T. A. Rumyantseva[a], and N. E. Galanin[a]

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153000Russia
**e-mail: vlad.ivakin.00@mail.ru*

Received March 2, 2023; revised April 11, 2023; accepted April 12, 2023

In four stages, by *o*-alkylation of phenol with 1-bromooctane, alkylation of octyloxybenzene with carbon tetrachloride, alkylation of phenol with tris(4-octyloxyphenyl)methanol, and nucleophilic substitution of the nitro group in 4-nitrophthalonitrile with tris(4-octyloxyphenyl)-4-hydroxyphenylmethane, 4-{4-[tris(4-octyloxyphenyl)methyl]phenoxy}phthalonitrile was synthesized. Its reactions with copper(II), nickel(II), and cobalt(II) acetates in the presence of urea gave the corresponding metal phthalocyanines. The spectral properties of the obtained compounds were studied. All the phthalocyanines are not associated in chloroform at concentrations up to ~4×10^{-5} mol/L. They do not exhibit mesomorphic properties, but upon cooling after heating, the copper and nickel complexes pass into a glass state.

Keywords: *O*-alkylation, nucleophilic substitution, tritylphenol, phthalocyanine, association