# IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENII V 67 (1) KHIMIYA KHIMICHESKAYA TEKHNOLOGIYA RUSSIAN JOURNAL OF CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY

2024

УДК: 547.979.733

DOI: 10.6060/ivkkt.20246701.6859

# БИФУНКЦИОНАЛЬНО-ЗАМЕЩЕННЫЕ ФТАЛОЦИАНИНЫ

## С.А. Знойко, В.Е. Майзлиш, О.И. Койфман

Серафима Андреевна Знойко (ORCID 0000-0001-7023-7407)\*, Владимир Ефимович Майзлиш (ORCID 0000-0001-6672-1183), Оскар Иосифович Койфман (ORCID 0000-0002-1764-0819)

НИИ МГЦ, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: znoykosa@yandex.ru\*

Настоящее сообщение является продолжением систематических исследований авторов в области синтеза и изучения свойств фталоцианинов и родственных соединений и посвящено получению замещенных фталоцианинов, сочетающих на периферии заместители различной природы, а также их производных, и исследованию их спектральных, каталитических, жидкокристаллических свойств, термической устойчивости и растворимости в органических растворителях. Основной целью настоящего обзора является установление влияния природы периферийных заместителей, а также наличия и природы металла в координационной полости на физико-химические свойства синтезированных соединений. Наличие арильных заместителей способно придавать фталоцианинам и их металлокомплексам растворимость в широком спектре низкокипящих органических растворителей, жидкокристаллические и люминесцентные свойства, а также позволяют получать сульфокислоты и их производные в относительно мягких условиях. Сульфокислоты занимают особое место среди водорастворимых фталоцианинов и уже нашли практическое применение в качестве красителей и катализаторов, а также рекомендованы к применению в других областях науки и техники. Однако сведения о соединениях этого класса, сочетающих в бензольных кольцах различные по природе функциональные группы, такие как нитрогруппы, азотсодержащие гетероциклические (особенно насыщенные гетероциклы) и оксиарильные фрагменты, ограничены. В обзоре проанализированы и обобщены данные по синтезу бифункционально-замещенных фталоцианинов и возможным областям их практического применения. Особое внимание уделено рассмотрению способов получения исходных фталонитрилов.

Ключевые слова: фталонитрил, нуклеофильное замещение, фталоцианин, синтез

# BIFUNCTIONAL-SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES

S.A. Znoyko, V.E. Maizlish, O.I. Koifman

Serafima A. Znoyko (ORCID 0000-0001-7023-7407)\*, Vladimir E. Maizlish (ORCID 0000-0001-6672-1183), Oskar I. Koifman (ORCID 0000-0002-1764-0819)

Research Institute of Macroheterocycles, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: znoykosa@yandex.ru\*

This report is a continuation of the authors' systematic research in the field of synthesis and study of the properties of phthalocyanines and related compounds. It is devoted to the production of substituted phthalocyanines combining substituents of various nature on the periphery, as well as their derivatives. The work describes spectral, catalytic, liquid crystal properties, thermal stability and solubility in organic solvents, in order to establish the influence of the nature of peripheral substituents, as well as the presence and nature of the metal in the coordination cavity on the physicochemical properties of the synthesized compounds. The presence of aryl substituents can impart liquid crystal, catalytic and luminescent properties of phthalocyanines and their metal complexes, and make it possible to obtain sulfonic acids and their derivatives under relatively mild conditions. Sulfonic acids occupy a special place among water-soluble phthalocyanines and have already found practical application as dyes and catalysts, and are also recommended for use in other fields of science and technology. However, information about compounds of this class combining functional groups of different nature in benzene rings, such as nitro groups, nitrogen-containing heterocyclic (especially saturated heterocycles) and oxyaryl fragments, is limited. The review analyzes and summarizes data on the synthesis of bi-functionally substituted phthalocyanines and possible areas of their practical application. Special attention is paid to the consideration of methods for obtaining initial phthalonitriles.

**Key words:** phthalonitrile, nucleophilic substitution, phthalocyanine, synthesis

### Для цитирования:

Знойко С.А., Майзлиш В.Е., Койфман О.И. Бифункционально-замещенные фталоцианины. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 1. С. 6–35. DOI: 10.6060/ivkkt.20246701.6859.

#### For citation:

Znoyko S.A., Maizlish V.E., Koifman O.I. Bifunctional-substituted phthalocyanines. *ChemChemTech* [*Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.*]. 2024. V. 67. N 1. P. 6–35. DOI: 10.6060/ivkkt.20246701.6859.

### ВВЕДЕНИЕ

Развитие тонкого органического синтеза остается одним из важнейших направлений приоритетных исследований в области химии и химической технологии. Так, разработка новых и усовершенствование уже известных способов получения сложных органических соединений является важной и актуальной задачей органической химии.

Хотя систематические исследования фталоцианина (Рс) начались еще в 30-х годах прошлого столетия [1], интерес к этому классу соединений не ослабевает до настоящего времени [2-11]. Это обусловлено не только их уникальными свойствами [12-16], но и структурной близостью с хлорофиллом, гемоглобином и цитохромом С, играющими важнейшую роль в процессах жизнедеятельности живых организмов.

Фталоцианины широко используются в качестве высококлассных красителей и пигментов синих, сине-зеленых и зеленых оттенков [17-19], катализаторов [17, 18, 20], молекулярных полупроводников в различных устройствах микроэлектроники [21], фотосенсибилизаторов [20, 22, 23], жидкокристаллических материалов [17, 18, 23], элементов солнечных ячеек [20, 24], газовых сенсоров [18, 20, 25] и в других областях науки и техники [20, 26, 27].

Фталоцианин представляет собой тетрабензотетраазапроизводное порфирина и состоит из четырех изоиндольных фрагментов, соединенных азамостиками, макроциклический хромофор которого представляет собой замкнутую 16-л-электронную систему [17, 18]. Известно, что незамещенные фталоцианины обладают лишь очень слабой растворимостью в большинстве органических растворителей [18, 28, 29]. Большие возможности химической модификации данных соединений приводят к получению новых представителей этого класса и позволяют расширять области их практического применения. Одним из таких направлений является введение в бензольные кольца молекулы фталоцианина заместителей различной природы: объемистых или протяженных заместителей алкильной [30-32] или арильной природы [33-35], а также их водорастворимых производных [36-40].

Наличие арильных фрагментов, помимо растворимости в различных растворителях [41-43], придает соединениям: способность молекул Рс к самоорганизации с образованием мезофазы в растворе или при нагревании [44], каталитические [45], сенсорные [46], флуоресцентные [47] свойства, фотодинамическую активность [48].

Особое место в ряду замещенных фталоцианинов занимают соединения, сочетающие в бензольных ядрах заместители различной природы

[18]. Интерес к ним вызван ожиданием как сохранения свойств, придаваемых непосредственно введенными заместителями, так и проявлением новых полезных свойств.

В данном обзоре рассмотрены методы получения и возможные области применения бифункционально-замещенных фталоцианинов. Синтез таких соединений можно осуществить двумя способами — функционализацией заместителей в молекуле Рс и наиболее часто — получением целевых продуктов из соответствующих прекурсоров — смешанно-замещенных фталонитрилов [17, 18]. Поэтому особое внимание уделено их получению.

Более эффективным и распространенным способом является нуклеофильное замещение имеющихся в молекуле фталонитрила функциональных групп (как правило, речь идет об атомах галогенов и/или нитрогруппах [17, 18]) путем взаимодействия с различными О, S и N нуклеофилами [49-54].

В качестве исходных субстратов могут быть использованы ди- и тетразамещенные фталонитрилы, содержащие как одноименные, так и различные по природе заместители. Модификацией последних получен широкий круг прекурсоров для синтеза бифункционально-замещенных фталоцианинов [55-66].

СИНТЕЗ БИФУНКЦИОНАЛЬНО-ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 4,5-ДИ-И 3,4,5,6-ТЕТРАГАЛОГЕНФТАЛОНИТРИЛОВ

Известен синтез мезогенных тетра-4-{бис[(метоксиметоксиметоксиметил)]-сульфанил}тетра-5-хлорфталоцианина и его комплекса (3) с никелем на основе 4-{бис[(метоксиметоксиметоксиметил)]сульфанил}-5-хлорфталонитрила (2), полученного в свою очередь из 4,5-дихлорфталонитрила (1) [55] (схема 1).

Взаимодействием 4,5-дихлорфталонитрила (1) с этилмалонатом был получен 1-хлор-3,4-дициано-6-(1,1-дикарбэтоксиметил)бензол (4), циклотетрамеризацией которого с солями кобальта, меди, палладия и цинка синтезированы соответствующие металлокомплексы [56, 57]. При проведении реакции в гексаноле в присутствии 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена (ДБУ) выделен безметальный фталоцианин [56]. Взаимодействие соединения 4, обработанного этоксидом натрия при комнатной температуре, с солью палладия, привело к получению частично карбоксилированного тетра-4-карбоксиметилтетра-5-хлорфталоцианина палладия(II) [56].

Реакцией нитрила **4** с *н*-гексантиолом в атмосфере азота в присутствии основания (поташ) в осушенном ДМФА при 45 °C в течение 2 сут. получен 1-гексилтио-3,4-дициано-6-(1,1-дикарбэтоксиметил)фталонитрил (**5**), на основе которого выделены соответствующие металлокомплексы **6-8**. При проведении процесса в высококипящих спиртах, например гексаноле, с DBU происходила переэтерификация малонильной группы с получением металлокомплексов тетра-4-дигексиоксималонилтетра-5-гексилтиофталоцианина **9-12** (схема 2) [58].

$$\begin{array}{c} \text{COOC}_{2}H_{5} \\ \text{NC} \\ \text{CI} \\ \text{NC} \\ \text{CI} \\ \text{NC} \\ \text{CI} \\ \text{NC} \\ \text{COOC}_{2}H_{5} \\ \text{NC} \\ \text{CI} \\ \text{NC} \\ \text{COOC}_{2}H_{5} \\ \text{NC} \\ \text{COOC}_{2}H_{5} \\ \text{NC} \\ \text{COOC}_{2}H_{5} \\ \text{NC} \\ \text{NC} \\ \text{NC} \\ \text{COOC}_{2}H_{5} \\ \text{NC} \\ \text{NC}$$

Высокая способность атома хлора 1-хлор-3,4-дициано-6-(1,1-дикарбэтоксиэтил)бензола (5) к функционализации может быть использована для настройки оптических свойств и электронной плотности фталоцианинов так же эффективно, как и в случае несимметричных фталоцианинов [58].

Применяя в качестве синтона 3,5-динитрофталонитрил, нитрогруппы могут быть последовательно замещены двумя различными нуклеофилами, однако региоселективность первого замещения невысока [59].

Нуклеофильным замещением галогена в 3,4,5,6-тетрагалоген(хлор, фтор или йод)фталонит-

риле (схема 3) можно получить соединения, содержащие два и более различных по природе заместителя, но чаще всего наблюдается смесь продуктов,

которая, в большинстве случаев, требует дальнейшего разделения [60-67] (схема 3).

Реакцией тетрагалогенфталонитрилов с различными нуклеофилами (алкил- и арилтиолы [63]; фенолят-, нафтолят- и пиридилат-анионы [62, 66, 67] и диэтиламин [60] и др.) удалось выделить 4,5-ди-R-3,6-дихлорфталонитрилы [65], на основе которых также можно получить другие исходные соединения (схемы 3 и 4). Так, например, оставшиеся два атома хлора в бис(фенилсульфанил)замещенном фталонитриле 13 замещают на пиридилоксигруппы (14) [61] (схема 4):

Используя некоторые вышеприведенные прекурсоры, получен ряд соответствующих металлокомплексов: 4,5-окта(фенилтио)-3,6-октахлорфталоцианины хлоралюминия, меди и цинка; 4,5-окта(бутилтио)-3,6-октахлорфталоцианины меди и цинка [65] 4,5-окта(децилтио)-3,6-октахлорфталоцианины марганца, меди и цинка [65, 68, 69]; 4,5-окта(фенокси)- и 4,5-окта(пиридилокси)-3,6-октахлорфталоцианины кобальта и цинка [65], а также: 4,5-окта(фенилтио)-3,6-октахлорфталоцианин меди [63] и комплексы эрбия и иттербия с арилоксихлорзамещенными фталоцианинами с различными экстралигандами [66] и др.

Они обладают растворимостью в различных органических растворителях, в том числе неполярных и легкокипящих [70, 71], проявляют свойства цветовых фильтров в LCD [72], красителей для полимерных материалов [65, 66], а синтезированный на основе 3,4,5,6-тетрафторфталонитрила тетра(3,6-дифтор-4,5-бис {2-[(1,3,5-триазин-2илсульфанил)этил]сульфанил})фталоцианин инка, хорошо растворяется в водных средах, проявляет отличную фотостабильность и способность генерировать синглетный кислород и проявляет выраженную противоопухолевую активностью как іп vitro, так и in vivo в отношении рака мочевого пузыря (клеточные линии UM-UC-3 и HT-1376) [20]. 4,5-Октакис(алкилсульфанил)- [65, 68, 69], 4,5-октакис-(децилтио)-3,6-октахлорфталоцианины цинка [68-69, 73-75] являются эффективными фотосенсибилизаторами для фотодинамической терапии онкологических заболеваний.

# СИНТЕЗ БИФУНКЦИОНАЛЬНО -ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ НА ОСНОВЕ 4-БРОМ-5-НИТРОФТАЛОНИТРИЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

4-Бром-5-нитрофталонитрил является перспективным прекурсором для получения бифункционально-замещенных фталоцианинов. Во-первых, на его основе синтезированы соответствующий фталоцианин и его металлокомплексы [76, 77]. Во-вторых, он содержит различные по своей способности к нуклеофильному замещению заместители, что позволяет получить значительное количество необходимых исходных соединений [18].

Кроме того, нитрогруппу можно восстановить и проводить модифицикацию молекулы субстрата по аминогруппе (реакции алкилирования и ацилирования).

Синтез 4-бром-5-нитрофталонитрила (20) осуществляют последовательным бромированием фталевого ангидрида (15), переводом получив-

шейся 4-бромфталевой кислоты (16) в 4-бромфталимид (17), нитрованием последнего, после чего образовавшийся в результате 4-бром-5-нитрофталимид (18) обработкой концентрированным водным аммиаком превращают в соответствующий диамид (19), который подвергают дегидратации [50, 77] (схема 5).

Нуклеофильным замещением атома брома в прекурсоре **20** при взаимодействии с фенолом, 1-нафтолом или 4-гидроксиазобензолом в ДМСО в присутствии гидроксида лития получены соответствующие 4-арилокси-5-нитрофталонитрилы (**21-23**) [78] (схема 6), в ДМФА в присутствии триэтиламина — 4-нитро-, 4-карбокси- и 4-*трет*-бутилфеноксизамещенные фталонитрилы (**24-26**) [79], а реакцией с нитритом натрия в среде ДМФА в присутствии поташа выделен 4-гидрокси-5-нитрофталонитрил (**27**) [80] (схема 6). Используя хлорангид-

риды уксусной, бензойной и *п*-ундецилоксибензойной кислот в качестве ацилирующих агентов, из соединения **27** получены прекурсоры (**28 a-c**) (схема 6) [81, 82].

Нуклеофильным замещением атома брома в 4-бром-5-нитрофталонитриле на аминогруппу, пропуская через раствор соединения газообразный аммиак, синтезирован 4-амино-5-нитрофталонитрил **29**, а ацилированием аминогруппы в **29** — соответствующие ациламинозамещенные соединения [83] (схема 7).

Br CN 
$$\frac{NH_3}{\mu \Phi A}$$
  $\frac{H_2N}{\mu \Phi A}$  CN  $\frac{RCOX}{O_2N}$   $\frac$ 

 $\begin{array}{c} R=CH_{3}\left(a\right),\,C_{7}H_{15}\left(b\right),\,C_{11}H_{23}\left(c\right),\,C_{17}H_{35}\left(d\right),\,C_{6}H_{5}\left(e\right),\,C_{6}H_{4}OC_{11}H_{23}\left(f\right);\,X=OAc\left(a\right),\,Cl\left(b\text{-}f\right).\\ Cxema~7\\ Scheme~7 \end{array}$ 

Лукьянец с сотрудниками получил это же соединение взаимодействием 4-амино-5-нитродибромбензола с цианистой медью(I) реакцией Розенмунда-Брауна [84].

Подвергая атом брома в **20** атакам различных О, N и S нуклеофилов, был выделен широкий круг бифункционально-замещенных фталонитрилов [18, 49, 53, 54, 82, 85-88] (схемы 8, 9).

Scheme 10

Нитрозамещенные соединения могут быть модифицированы путем нуклеофильного замещения нитрогруппы [18, 82, 85-88] (схемы 8 и 10). Примером может служить взаимодействие 4-N-морфолинил-5-нитрофталонитрила **110** в ДМФА в присутствии  $K_2CO_3$  с 2-меркаптобензотиазолом, бензотриазолом и т.д. с образованием соответствующих

производных 112-118 (схема 10) [53, 82, 85-88].

Наличие нитрогруппы также позволяет получить аминозамещенные фталонитрилы, используя в качестве восстановителя хлорид олова(II) в среде соляной кислоты (схема 11), с дальнейшим N-ацилированием синтезированных прекурсоров [18, 89-91] (схемы 11, 12).

X = O(21, 124, 126, 128, 130, 132), X = S(123, 125, 127, 129, 131, 133)

$$\label{eq:R} \begin{split} \mathbf{R} = \mathbf{C}\mathbf{H}_3 \text{ (126, 127), } \mathbf{C}_6\mathbf{H}_5 \text{ (128, 129), } \mathbf{C}_6\mathbf{H}_4\mathbf{O}\mathbf{C}_{11}\mathbf{H}_{23} \text{ (130, 131), } \mathbf{C}_7\mathbf{H}_{15} \text{ (132, 133)} \\ \mathbf{C}\mathbf{x}\mathbf{e}\mathbf{m}\mathbf{a} \text{ 11} \\ \mathbf{S}\mathbf{c}\mathbf{h}\mathbf{e}\mathbf{m} \text{ 11} \end{split}$$

$$R =$$
 (135), —  $C_7H_{15}$  (136), —  $C_{11}H_{23}$  (137), —  $C_{17}H_{35}$  (138).

Cxeмa 12 Scheme 12

$$NC$$
 $NC$ 
 $NO_2$ 
 $NO_2$ 

Cxeмa 13 Scheme 13

Фталонитрил **140** получали в две стадии (схема 13). Сначала нуклеофильным замещением атома брома в **20** при его взаимодействии с *о*-фенилендиамином синтезировали 4-(2-аминофениламино)-5-нитрофталонитрил **139**, который, вступая в реакцию с нитритом натрия в присутствии уксусной кислоты, образует 4-(1-бензотриазолил)-5-нитрофталонитрил (**140**) [92, 93].

Необходимость формировать триазольный фрагмент вызвана тем, что при прямом взаимодействии 1-бензотриазола и 4-бром-5-нитрофталонитрила **20** происходит образование 4-(1-бензотриазолил)-5-(2-бензотриазолил)фталонитрила **142** (схема 14), загрязняющего целевой продукт [92, 94] (схема 14).

Cxeмa 14 Scheme 14

Используя соединение 140, можно получить различные бензотриазолилсодержащие прекурсоры (45-91) [18] (схема 8). Известен и другой подход к синтезу таких соединений путем взаимодействия 4-(R)-5-нитрофталонитрилов (21, 24, 26, **31-44**) с 1-H-бензотриазолом [94-96]. Подобная схема позволяет сократить продолжительность и число синтетических операций. Выходы целевого продукта в этом случае, как правило, оказываются несколько выше. Исключение составляют фталонитрилы с циклогексилфенокси-, бифенилоксиили тритилфеноксигруппой (51, 55, 59), что, по-видимому, объясняется стерическими препятствиями, которые создают объемные заместители, расположенные в орто-положении к замещаемой нитрогруппе.

Данный метод является менее эффективным и в случае получения карбоксизамещенных фталонитрилов 52-54, причем ситуацию не улучшает даже введение более сильного основного агента – триэтиламина. Обнаружено влияние природы бензойной кислоты на выход соответствующего прекурсора [49, 97-99]. Наименьший выход наблюдается в случае соединения (54), который образуется в следовых количествах [98, 99], что, повидимому, связано с большими потерями при выделении водорастворимых продуктов на обеих стадиях синтеза. Таким образом, подход, хорошо зарекомендовавший себя в случае органорастворимых соединений, в данном случае не оправдал ожиданий. Поэтому синтез фталонитрилов 52-54 осуществляли на основе 4-(1-бензотриазолил)-5нитрофталонитрила (140), что позволило повысить выход соединений **52-54** в 2-5 раз [94-96].

Бифункционально-замещенные фталоцианины получены «нитрильным» методом (схема 15). Замещенный фталонитрил тщательно растирали с солью металла и полученную смесь выдерживали при 200-210 °C (в случае Pc, не содержащих

остатки гетероциклических соединений) [92, 93, 100-103], 170-180 °C (для бензотриазолилзамещенных Рс [18, 49, 94-99, 104-118],) и 160-195 °C (для Рс, содержащих насыщенные гетероциклы [18, 119]).

M= HH (a), Cu (б); Ni (в), Co (г), ClIn (д), OH(Cl)Al (e), OHCr (ж), ClEr (3).

 $R_1=C1, R_2=NO_2$  (1436,  $\Gamma$ -e);

 $\mathbf{R}_1$ =Br,  $\mathbf{R}_2$ =NO<sub>2</sub> (144 a, б, г-3), NHCOCH<sub>3</sub> (145 a, б, д), NHCOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (146 б, г), NHCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub> (147 б, г), NH<sub>2</sub> (148 б);

 $\mathbf{R}_2 = NO_2$ ,  $\mathbf{R}_1 = OH$  (149 б,  $\mathbf{r}$ -ж),  $OC_6H_5$  (150 а, б,  $\mathbf{r}$ -е),  $\alpha$ - $OC_{10}H_7$  (151 б,  $\mathbf{r}$ -е),  $\beta$ - $OC_{10}H_7$  (152 б,  $\mathbf{r}$ -е),  $OC_6H_4N_2C_6H_5$  (153 а, б,  $\mathbf{r}$ , д),  $OC_6H_4$ -t-Bu (154 а, б,  $\mathbf{r}$ ),  $OC_6H_4NO_2$  (155 б,  $\mathbf{r}$ ),  $OC_6H_4COOH$  (156 б,  $\mathbf{r}$ ),  $SC_6H_4COOH$  (157 б,  $\mathbf{r}$ ),  $NHC_6H_4COOH$  (158 б,  $\mathbf{r}$ ),  $NH_2$  (166  $\mathbf{r}$ ),  $NHCOCH_3$  (167  $\mathbf{r}$ ),  $NHCOC_7H_{15}$  (168  $\mathbf{r}$ ),  $NHCOC_{11}H_{23}$  (169  $\mathbf{r}$ ),  $NHCOC_{17}H_{35}$  (170  $\mathbf{r}$ ),  $NHCOC_6H_5$  (171  $\mathbf{r}$ ),  $NHCOC_6H_4OC_{11}H_{23}$  (172 б,  $\mathbf{r}$ ),  $OCOC_6H_4OC_{11}H_{23}$  (173 б);

**R**<sub>1</sub>=SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, **R**<sub>2</sub>=NO<sub>2</sub> (**174 6**, **r**), OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**175 6**, **r**), OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH (**176 6**, **r**), OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-t-Bu (**177 6**, **r**), NHCOCH<sub>3</sub> (**178 6**), NHCOC<sub>7</sub>H<sub>15</sub> (**179 6**);

**R**<sub>1</sub>=OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, **R**<sub>2</sub>=NHCOCH<sub>3</sub> (**180 6**), NHCOC<sub>7</sub>H<sub>15</sub> (**181 6**, **r**), NHCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>11</sub>H<sub>23</sub> (**182 r**);

 $\mathbf{R}_1$ =OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>,  $\mathbf{R}_2$ =OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(**183 6**); α-OC<sub>10</sub>H<sub>7</sub> (**184 6**, **r**-**e**), β-OC<sub>10</sub>H<sub>7</sub> (**185 6**, **r**-**e**).

Cxeмa 15 Scheme 15

Известно, что взаимодействие 4-аминофталонитрила с солями металлов не приводит к получению соответствующих металлофталоцианинов [102]. При использовании аминофталонитрилов, таких как 5-амино-4-бром-, 4-амино-5- нитро-, 5-амино-4-феноксифталонитрилов и других положительный результат также не был достигнут. Тетра-4-бром-тетра-5-аминофталоцианин меди (148 б) синтезирован щелочным гидролизом соответствующего ацетильного производного в результате его нагревания с 10 %-ным водным раствором гидроксида натрия при 80 °C. Аналогично из тетра-4-ацетиламинотетра-5-нитрофталоцианина кобальта потетра-4-аминотетра-5-нитрофталоцианин лучен кобальта. В то же время в присутствии мочевины удалось выделить тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-аминофталоцианин меди (219 б) из соответствующего фталонитрила [104].

Синтез тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5нитро-, тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(2-бензотриазолил)фталоцианинов меди осуществляли в присутствии мочевины [104, 105] для снижения температуры проведения процесса (поскольку температуры плавления соответствующих фталонитрилов превышали 250 °C).

В случае использования ациламинозамещенных прекурсоров (30 a-f) удалось получить лишь комплексы с кобальтом (144 г-147 г). Причем температура синтеза была ниже, чем в других случаях, так как её повышение приводит к значительному снижению выхода целевого продукта. Подобное явление наблюдалось и с другими ациламинофталонитрилами [18, 119].

Металлокомплексы из прекурсоров **88-91** образуются лишь в присутствии мочевины и молибдата аммония с чрезвычайно низкими выходами (не более 5-7%) и при 12-14 ч нагревании [104].

Cxeмa 16 Scheme 16

Попытки выделить комплексы с d- и f-металлами на основе 4-(1-бензотриазолил)-5-(4-трифенилметилфенокси)фталонитрила (51) оказались неудачными [107-110]. В то же время при взаимодействии соединения 51 с мочевиной и эквимолярным количеством поташа или гидроксида натрия получались соответствующие дикалий или динатрийфталоцианины [110]. Поэтому, тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(4-трифенилметилфенокси)фталоцианин меди (2066) синтезировали, используя двухступенчатый способ, включающий стадии тетрамеризации фталонитрила 51 до фталоцианина 247 в присутствии NaOH и мочевины и металлообмена (схема 16) [95].

Идентификацию полученных смешанно-замещенных фталоцианинов проводили с привлечением данных элементного анализа, <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР, ИК и электронной спектроскопии, масс-спектрометрии MALDI-TOF.

Основным способом синтеза безметальных фталоцианинов ( $H_2$ Pc) является получение соответствующих лабильных металлокомплексов со щелочными или щелочноземельными металлами и последующее их деметаллирование концентрированными или разбавленными кислотами, а в ряде случаев — водой [17, 18], Возможно получение  $H_2$ Pc с выходами 15 — 40 % при кипячении эквимолярной смеси ДБУ и арилоксизамещенных фталонитрилов в n-пентаноле в течение 2 сут. [120, 121], при кипячении нитрила в диметиламиноэтаноле в атмосфере  $N_2$  [122] или нагревании фталонитрилов и доступных оксимов при 100 °C в течение 8 ч в среде метанола [123]. При этом известно, что незамещен-

ный фталонитрил при нагревании не тетрамеризуется до фталоцианина [17, 18].

В отличие от незамещенного фталонитрила, при использовании прекурсоров, содержащих насыщенные гетероциклы, возможно получить безметальные фталоцианины, но с невысокими выходами. Введение в реакционную массу мочевины несколько увеличивает выход этих продуктов (табл. 1), но оптимальным способом в этом случае является деметаллизация соответствующих комплексов магния [111].

Также оказалась возможной тетрамеризация бензотриазолилзамещенных фталонитрилов в отсутствие источника ионов металла [18, 104, 105]. Прекурсоры **51, 81, 82**, температуры плавления которых не превышают 200 °C, при нагревании обраторых праводения обраторых не превышают 200 °C, при нагревании обрато

зуют безметальные бензотриазолилзамещенные фталоцианины с выходами 35-45 %. Однако в синтезе с участием фталонитрилов, температуры плавления которых превышают 200 °C, происходит образование лишь следовых количеств безметальных фталоцианинов. Установлено, что в присутствии мочевины выходы большинства бензотриазолилзмещенных  $\rm H_2Pc$  увеличиваются до 45-90% [18].

Однако в дальнейшем безметальные бензотриазолилзамещенные фталоцианины 205 а, 206 а, 210 a-214 a, 239 a, 240 а синтезировали по известной методике [104, 108] нагреванием соответствующих фталонитрилов с NaOH в присутствии мочевины согласно схеме 17, поскольку данный метод синтеза позволяет повысить выход целевых соединений на 5-20% [108].

Cxeмa 17 Scheme 17

Схема 18 Scheme 18

Как уже указывалось выше, бифункционально-замещенные фталоцианины можно получать функционализацией заместителей в молекуле Рс. Например, комплекс 248 синтезирован взаимодействием смеси пиридиновых растворов гидрида натрия и н-октантиола с соединением 247 в атмосфере азота при 70 °C в течение 24 ч [77] (схема 18).

Известно, что сульфокислоты могут быть получены как сульфированием фталоцианина и его производных олеумом или концентрированной серной кислотой, так и гидролизом предварительно полученных сульфохлоридов [18]. Обнаружено, что сульфирование бифункционально-замещенных фталоцианинов протекает уже при комнатной температуре, но приводит к образованию смеси продуктов сульфирования с различным числом вступивших сульфогрупп, которую не удалось разделить на индивидуальные соединения [113].

Сульфокислоты 249-267 синтезировали сульфохлорированием фталоцианинов смесью тионилхлорида и хлорсульфоновой кислоты с последующим гидролизом образовавшихся сульфохлоридов водой (схема 19). Это позволило получить однородные по составу соединения. Выходы целевых продуктов 249-267 после колоночной хроматографии находятся в пределах от 60 до 80% [94, 116-118].

Scheme 19

Получение алкилсульфамоилпроизводных осуществляли, исходя из предварительно полученных сульфохлоридов [113, 117, 118] (схема 20).

Сульфо- и алкилсульфамоилпроизводные смешанно-замещенных фталоцианинов идентифицировали с привлечением данных элементного анализа, <sup>1</sup>Н ЯМР, ИК и электронной спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии.

Бифункционально-замещенные фталоцианины на основе 4-бром-5-нитрофталонитрила и его производных могут проявлять мезоморфные свойства [18, 104, 105, 107-109, 114, 116-118, 124, 125].

Например, ведение электроноакцепторного 1-бензотриазольного фрагмента в мезогенный 2,9,16,23тетра[4-(1-метил-1-фенилэтил)фенокси]фталоцианин меди(II) [126, 127] приводит к заметному повышению температуры фазового перехода Ст → Мез и значительному сужению температурного интервала существования мезофазы [118]. Замена бензотриазольных фрагментов на нитрогруппы приводит к формированию немезоморфных соединений.

При этом обнаружено, что само по себе присутствие фрагмента 1-H-1,2,3-бензотриазола не

способно индуцировать у фталоцианиновых соединений проявление жидкокристаллических свойств [104, 105]. Сочетание же на периферии фталоцианиновой молекулы фрагмента 1-бензотриазола и некоторых заместителей-электронодоноров в некоторых случаях приводит к появлению термотропного и/или лиотропного мезоморфизма. Как правило, в качестве второй функциональной группы выступает нафтокси-, феноксигруппа или ее производные, содержащие объемные заместители как электронодонорной (*трет*-бутил, фенил-, циклогексил-, 4-(1-метил-1-фенилэтил)- или тритилфеноксигруппы), так и электроноакцепторной (нитроили сульфогруппы) природы [103, 104, 106-108,

113, 115-117, 124]. Другие варианты замещения не способствуют мезоморфизму.

Дальнейшая модификация электронодонорных 2-нафтокси- или 4-(1-метил-1-фенилэтил)феноксигрупп бензотриазолилзамещенных фталоцианинов и их металлокомплексов с медью путем введения сульфогрупп приводит к дальнейшему повышению температуры  $Cr \rightarrow Mes$  и еще большему сужению температурного интервала ее существования [120]. Наличие же октадецилсульфамоильных заместителей, напротив, вызывает сильное снижение температуры фазового перехода  $Cr \rightarrow Mes$  и расширение температурного диапазона (табл. 1).

Таблица 1

Мезоморфные свойства смешанно-замещенных Рс

| M  | Соединение   | perties of bifunctional-substituted Рс<br>Мезоморфизм  | Δ  |
|----|--|--|----|
| 1  | 2  | 3  | 4  |
| Cu | M-N N N N  | Heating:Cr •170 °C• Mes • 210 °C Iso<br>Cooling: Iso •150 °C G                                       | 40 |
| Cu | ₹-N<br>O-(=)   | Heating:Cr •160 °C Iso<br>Cooling: Iso •150 °C G   |    |
| Ni | M-N NO <sub>2</sub>  | Heating: Cr •168 °C Iso Cooling: Iso •161 G  |    |
| Cu | <sup>₹</sup> N   | Heating: Cr •131 °C Mes • 174 °C Iso Cooling: Iso •112 °C Mes • 75 °C G                              | 43 |
| Ni | M-N N N N N N N N N N N N N N N N N N N  | <i>Heating:</i> Cr •151 °C <b>Mes</b> • 184 °C Iso <i>Cooling:</i> Iso •175 °C <b>Mes</b> • 114 °C G | 33 |
| Cu | M-N<br>O   | Heating: G • 118 °C • Mes • 205 °C Iso Cooling: Iso •124 °C • G                                      | 87 |
| Cu | SO <sub>3</sub> H<br>SO <sub>3</sub> H<br>SO <sub>3</sub> H<br>N-N<br>N-N<br>N-N | Heating: Cr • 228 °C Mes • 251 °C Iso  | 24 |
| Cu | §-N O-√->-SO <sub>3</sub> H  | Heating: Cr • 158 °C Iso<br>Cooling: Iso • 155 °C Cr   |    |
| Ni | M-N NO <sub>2</sub>  | Heating: Cr •165 °C Iso Cooling: Iso •157 G  |    |

| 1  | 2  | 3  | 4   |
|----|--|--|-----|
| Cu | SO <sub>3</sub> I  | Heating: Cr •183 °C Mes • 227 °C Iso<br>Cooling: Iso •209 °C Mes • 164 °C Cr       | 44  |
| Cu | SO <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>   | Heating: Cr •115 °C Iso Cooling: Iso •98 °C <b>Mes</b> • 45 °C G                   | 53  |
| Ni | NO <sub>2</sub>  | Heating: Cr •120 °C • Iso<br>Cooling: Iso •112 Amorfn                              | -   |
| Cu | SO <sub>2</sub> NHC <sub>18</sub> H <sub>37</sub>  | Heating: Cr •65 °C <b>Mes</b> 182 °C• Iso Cooling: Iso •170°C <b>Mes</b> • 80 °C G | 117 |
| Ni | NO <sub>2</sub>  | Heating: Cr •110 °C Mes 167 °C• I<br>Cooling: Iso •145°C Mes • 82 °C G             | 57  |
| Cu | SO <sub>2</sub> NHC <sub>18</sub> H <sub>2</sub>   |  | 89  |
| Cu | C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> HNO <sub>2</sub> S SO <sub>2</sub> NHC <sub>18</sub> H <sub>37</sub> M-N N N N | Heating: Cr •52 °C Mes • 218 °C Iso Cooling: Iso •195 °C Mes • 39 °C G             | 164 |
| Cu | SO <sub>2</sub> NHC <sub>18</sub> H <sub>37</sub>  | Heating: Cr •54 °C Mes • 194 °C Iso<br>Cooling: Iso •185 °C Mes • 32 °C G          | 140 |

Все мезогены и немезогены при охлаждении стекловались. Причем при охлаждении мезофаза, стеклуясь, сохраняет ту же текстуру, что создает предпосылки для использования данных соединений в оптоэлектронике [103, 104].

Температуры фазовых переходов у безметальных соединений и соответствующих металлокомплексов, как правило, не совпадают. Этот факт, по-видимому, обусловлен принципиальным различием в строении макроциклического ядра исследуемых мезогенов и различной симметрией последних ( $D_{2h}$  и  $D_{4h}$ , соответственно). Кроме того, область существования мезофазы у лигандов во всех случаях несколько уже, чем для соответствующих медных комплексов [103, 104].

4-(1-Метил-1-фенилэтил)фенокси- и бифенилоксизамещенные фталоцианины, содержащие в качестве второго заместителя нитрогруппу или фрагмент 1-бензотриазола, и их комплексы с магнием,

цинком и алюминием проявляют люминесцентные свойства [128, 129], а также при облучении светом на воздухе способны генерировать синглетный кислород [128], как и тетра-[4-(морфолин-4-ил)-5-(2-нафтокси)]фталоцианин [129].

Тетра-[5-(4-ундецилокси)бензоиламино-4-бром]- и тетра-[5-(4-ундецилокси)бензоиламино-4-фенокси]фталоцианины кобальта обладают фоточувствительностью и представляют интерес для применения в светорегистрирующих устройствах [130].

Установлено, что ряд вышеприведенных комплексов являются эффективными катализаторами окисления сернистых соединений [97, 98, 102, 115, 131] (табл. 2), а также окислительно-восстановительных процессов с участием молекулярного кислорода [18, 19, 22], что делает возможным их использовании в качестве катализаторов химических источников тока.

# Таблица 2 Каталитические свойства смешанно-замещенных РсСо

Table 2. Catalytic properties of mixed-substituted PcCo

| Table 2. Catalytic properties of mixed-substituted PcCo |   |   |  |  |  |  |
|---|---|---|--|--|--|--|
| №<br>п/п  | катализатор   | k <sub>w</sub> ·10 <sup>2</sup> ,<br>л/(моль·с) |  |  |  |  |
|   | SO <sub>3</sub> H   | 11,0  |  |  |  |  |
| 250г  | $\begin{array}{c} & & & \\ & &$ | 4,8 [114]                                       |  |  |  |  |
|   | $\begin{array}{c c} & & & & \\ & &$  | 13,0 [114]                                      |  |  |  |  |
| 267г  | SO <sub>3</sub> H<br>C <sub>0</sub> -N<br>N-N<br>N-N  | 37,7 [112]                                      |  |  |  |  |
| 266г  | Co-N N-N N  | 37,5 [112]                                      |  |  |  |  |
| 200г  | S—N SO <sub>3</sub> H   | 23,1 [97]                                       |  |  |  |  |
|   | SO <sub>3</sub> H  SO <sub>3</sub> H  SO <sub>3</sub> H   | 12,5 [97]                                       |  |  |  |  |
|   | Co-N<br>S-N-COOH  | 4,6 [98]  |  |  |  |  |
| 208г  | Co-N S-N COOH   | 1,58 [97]                                       |  |  |  |  |

| 157г | S—COOH NO <sub>2</sub>              | 26,91 [98] |
|------|-------------------------------------|------------|
| 158г | Ко-N Н N-СООН NO <sub>2</sub>       | 9,57 [98]  |
|      | Co-N H COOH                         | 17,65 [98] |
|      | Со-N<br>Со-N<br>§-N<br>О-СООН       | 3,82 [98]  |
| 156г | Е N<br>Со-N<br>NO <sub>2</sub> Соон | 7,01 [98]  |
| 207г | Co-N<br>N-N<br>N-N<br>N             | 5,82 [97]  |

# СИНТЕЗ БИФУНКЦИОНАЛЬНО-ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ С *ТРЕТ*-БУТИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Особую группу бифункционально-замещенных фталоцианинов представляют соединения, сочетающие на периферии *тет*-бутильные и другие по природе заместители, например, нитрогруппы. Известно, что наличие *тет*-бутильной группы придает фталоцианинам химическую стойкость и высокую растворимость, а также ряд ценных прикладных свойств [131-133].

При нитровании 4-*трет*-бутил-*о*-ксилола **280**, образуется 3-нитро-5-*трет*-бутил-*о*-ксилол **281**, который путем последовательных операций переводят в 3-нитро-5-*трет*-бутилфталонитрил **285** (схема 21) [135].

Нитрил **285** также может быть получен с использованием 3-нитро-4,5-дибром-*трет*-бутилбензола по реакции Розенмунда-Брауна [136].

Используя соединение **285**, синтезированы соответствующие металлокомплексы [132-133, 137] (схемы 22-24).

Cxeмa 21 Scheme 21

$$t.Bu$$

$$NO_{2}$$

$$CN \xrightarrow{(CH_{3}COO)_{2}Cu}, NO_{2}$$

$$N \xrightarrow{N} N$$

$$N \xrightarrow{N} N \xrightarrow{N} N$$

$$N \xrightarrow{N} NO_{2}$$

$$t.Bu$$

$$NO_{2}$$

$$N \xrightarrow{N} NO_{2}$$

Cxeмa 22 Scheme 22

$$\begin{cases} N & KI \\ E & R = I (289) \end{cases} \begin{cases} N & KI \\ Cu_2Cl_2*HCl \\ R = Cl (290) \end{cases} \begin{cases} N & Cu_2Rr_2*HBr \\ R = Br (291) \end{cases} \begin{cases} N & R = OH (292) \end{cases} \begin{cases} N & R = OH (292) \end{cases}$$

Cxeмa 23 Scheme 23

Тетра-3-нитротетра-5-*трет*-бутилфталоцианин железа получали ступенчатым нагреванием (0,5 ч при 160-170 °C, 1 ч при 180-190 °C и 1 ч при 190-200 °C) тщательно перемешанной смеси 3нитро-5-(*трет*-бутил)фталамида, сухой мочевины, сульфата натрия, безводного дибромида железа и каталитического количества молибдата аммония [137].

Тетра-3-нитротетра-5-*трет*-бутилфталоцианин можно синтезировать различными способами: из ангидрида или динитрила 3-нитро-5трет-бутилфталевой кислоты [135]; при переосаждении из серной кислоты предварительно полученного комплекса с магнием [135]; подкислением раствора соответствующего комплекса со свинцом с последующей хроматографией на оксиде алюминия III степени активности по Брокману [138].

Аминозамещенные фталоцианины выделяли восстановлением нитропроизводного **286** хлоридом олова(II) [52] (схема 22) или гидразингидратом в присутствии палладиевого катализатора [139]. Восстановителем при получении тетра-

3-аминотетра-5-*трет*-бутилфталоцианина ванадила служил гидросульфит натрия [140, 141].

Получение галоген- или гидроксипроизводных проводили путем обработки фталоцианина **287** изоамилнитритом в среде хлороформ: уксусная кислота. Полученную соль диазония подвергали либо взаимодействию с солями галогенов, либо нагревали с целью гидролиза до оксипроизводного (схема 23) [52].

Тетра-3-бромтетра-5-*трет*-бутилфталоцианин **291** и его комплекс с цинком [141] можно получить и из фталонитрила, который синтезировали из 3-бром-5-*трет*-бутил-о-ксилола окислением пер-

манганатом калия, с последующим переводом ангидрида в имид, диамид и фталонитрил [140, 141].

Прекурсор для тетра-3-диметиламинотетра-5-трет-бутилфталоцианина [140, 141] и его комплекса с марганцем [142] получен из соответствующего замещенного дибромбензола по реакции Розенмунда-Брауна [140].

Фенилсульфанильный фрагмент вводили нуклеофильным замещением нитрогруппы фталонитрила **285** на остаток тиофенола [143] (схема 24). На основе этого исходного соединения **(293)** осуществлен синтез комплексов с хлормарганцем [143-145], гидроксиалюминием, а также безметального фталоцианина [146].

Cxeмa 24 Scheme 24

Cxeмa 25 Scheme 25

Cxeмa 26 Scheme 26 Разработана методика получения 4-трет-бутил-5-нитрофталонитрила **299** [51] (схема 25) для получения фталоцианинов, содержащих *трет*-бутильную группу в o-положении к заместителю другой природы.

Используя это соединение получены металлокомплексы тетра-4-*тетра*-бутилтетра-5-нитрофталоцианина **300-304** [51, 147] (схема 26).

В отличие от комплексов с двухвалентными металлами, фталоцианины *f*-металлов обеспечивают возможности получения на их основе сэндвичевых структур [148, 149], при этом количество конкретного производного в реакционной смеси зависит от соотношения исходной соли металла и фталонитрила, а также от других условий реакции [150, 151].

Взаимодействием 4-*тем*-бутил-5-нитрофталонитрила с хлоридами лантанидов удалось синтезировать лишь комплексы с Lu, Yb, Er, обладающими наименьшими ионными радиусами среди лантанидов, а также с Gd и La (табл. 2) [152]. Комплексы с Pr, Sm, Eu, Dy, Nd в этих же условиях получить не удалось, поскольку с высоким выходом (около 85-90%) образовывался безметальный тетра-4-*тем*-бутилтетра-5-нитро)фталоцианин **305**, который далее подвергали комплексообразованию с солями лантанидов (схема 27) [152].

Bu.t 
$$NC_{2}$$
  $NC_{2}$   $NC_{2$ 

В процессе колоночной хроматографии комплексов с Yb, Eu, Gd, Pr и Dy выделены фталоцианины «сэндвичевого» строения, выходы которых не превышали 1-2% [152].

В последнее время интерес ученых и практиков привлекают сульфанилалкил- и сульфаниларилзамещенные фталоцианины, которые могут найти применение в качестве жидкокристаллических материалов [153], материалов для ИК-абсорберов [154], сенсибилизаторов в фотодинамической инактивации микроорганизмов [155, 156], контрастирующих агентов при магнитно-резонансной диагностике опухолей [156], фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии рака [157], катализаторов в процессах окисления сернистых соединений [131, 158] и в других областях науки и техники [159, 160].

Реакцией нуклеофильного замещения нитрогруппы в 4-*трет*-бутил-5-нитрофталонитриле (**299**) на фенилсульфанильную и *п*- карбоксифенилсульфанильную группы получали соответствующие 4-*трет*-бутил-5-фенилсульфанил- (**307**)

и 4-*тем*-бутил-5-(4'-карбоксифенилсульфанил) фталонитрилы (**308**) (схема 28) [161, 162].

Синтез соответствующих октазамещенных фталоцианинов (307-311) осуществляли взаимодействием полученных фталонитрилов с ацетатами магния, меди, никеля и кобальта при температуре 180-185 °C (схема 29).

Комплекс **312** при обработке полученного плава соляной кислотой подвергался деметаллизации [161].

Комплексы тетра(4-*mpem*-бутил-5-фенилсульфанил)фталоцианина с магнием и цинком сульфохлорировали, а затем подвергали гидролизу для получения сульфокислот [163] (схема 30).

Схема 29 Scheme 29

Схема 30 Scheme 30

Scheme 31

Так как сульфирование комплексов эрбия невозможно вследствие их деметаллизации в кислой среде, то сульфокислоту фталоцианина **315** получали комплексообразованием предварительно полученного безметального фталоцианина **317** (схема 31) [163].

Идентификацию бифункционально-замещенных фталоцианинов, содержащих *тильные* группы, проводили с привлечением данных элементного анализа, <sup>1</sup>H ЯМР, ИК и электронной спектроскопии, масс-спектрометрии MALDI-TOF.

Полученные смешанно-замещенные фталоцианины с *трет*-бутильными заместителями также представляют интерес для ученых и практиков.

Тетра-4-*трет*-бутилтетра-5-нитрофталоцианин проявляет каталитическую активность в окислении сернистых соединений (диэтилдитиокарбамата натрия) [147], тетра-3-нитротетра-5*трет*-бутилфталоцианин железа — в окислении лейкосоединений триарилметановых красителей [137], а комплексы тетра-3-фенилтиотетра-5*трет*-бутилфталоцианина с цинком или алюминием можно использовать в качестве гетерогенных сенсибилизаторов очистки сточных вод от ароматических аминов и фенолов [164].

Отмечено, что, если тетра-4-*тетра*-бутилтетра-5-нитрофталоцианин меди не формирует ни лиотропную, ни термотропную мезофазы, то тетра-3-нитротетра-5-*тетре*-бутили и тетра-4-*тетра*-бутилфталоцианины меди обладают лиотропным мезоморфизмом [147].

В работе [165] исследовали перспективность использования бифункционально-замещенных фталоцианинов меди и никеля в качестве компонентов функциональных материалов — поливинилхлоридных пленок и сорбентов для газовой хроматографии. Установлено, что добавка тетра-3-нитротетра-5-трет-бутилфталоцианина меди способствует повышению термической устойчивости и сохранению оптических и прочностных свойств поливинилхлоридных пленок после светового старения [165]. Показано, что сорбент на основе тетра-4-трет-бутилтетра-5-нитрофталоцианина никеля обладает высокой структурной селективностью по отношению к 3,5- и 3,4- диметилпиридинам.

Исследуя управляемую самоорганизацию азопорфиринов в 2D и 3D наноструктуры в ленгмюровских слоях и пленках Ленгмюра-Блоджетт, показано, что тетра-3-нитро- и тетра-3-аминотетра-5-трет-бутилфталоцианины меди и кобальта, формирующие разреженные монослои с открытой, вплоть до face-оп, структурой М-агрегатов, могут использоваться для получения тонкопленочных сенсорных и фотовольтаических (с контактом компонентов на молекулярном уровне) систем [134].

Обнаружено, что бифункционально-замещенные фталоцианины проявляют люминесцентные свойства [163, 166-168] (табл. 3). Квантовый выход люминесценции у сульфопроизводных заметно снижается по сравнению с тетра- исходными соединениями [163, 166, 167] (табл. 3).

Таблица 3

Спектрально-люминесцентные свойства смешанно-замещенных Pc *Table 3.* Spectral-luminescent properties of mixed-substituted Pc

| Соединение                                      | M  | Раствори-<br>тель | λ <sub>max</sub><br>Q, нм<br>(lgε) | I <sub>lum</sub> , HM | Стоксов<br>сдвиг, нм | φ <sub>lum</sub> , % |
|---|----|-------------------|------------------------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| 1   | 2  | 3                 | 4                                  | 5                     | 6                    | 7                    |
| \{\bar{\chi}\}\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\ | Al | CHCl <sub>3</sub> | 701<br>(4.91)                      | 709                   | 8                    | 19                   |
| M-N N N   |    | Ру                | 698<br>(4.80)                      | 714                   | 16                   | 55                   |
| <b>\</b>  |    | CHCl <sub>3</sub> | 705<br>(4.85)                      | 718                   | 9                    | 20                   |
| M-N<br>N-N<br>N-N<br>N-N                        | Al | Ру                | 696<br>(4.81)                      | 705                   | 9                    | 45                   |

| 1   | 2  | 3                  | 4             | 5   | 6  | 7   |
|---|----|--------------------|---------------|-----|----|---|
| ₹ N 0 √ - > - > - >   | Al | CHCl <sub>3</sub>  | 701<br>(4.87) | 708 | 7  | 27  |
| M-N<br>N-N<br>N-N   |    | Ру                 | 693<br>(4.84) | 702 | 10 | 47  |
| \{\bar{\chi}\}\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\                               |    | CHCl <sub>3</sub>  | 705<br>(4.68) | 721 | 16 | 13  |
| M-N<br>NO <sub>2</sub>  | Al | Ру                 | 705<br>(4.74) | 718 | 13 | 19  |
| <b>₹</b> N /=\   /=\  | Al | CHCl <sub>3</sub>  | 702           | 702 | 4  | 43  |
| , , o \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \                                       | Zn | CHCl <sub>3</sub>  | 695           | 695 | 15 | 29  |
| M-N N N N   | Mg | CHCl <sub>3</sub>  | 690           | 694 | 4  | 49  |
| <b>₹</b> N /=\   /=\  | Mg | CHCl <sub>3</sub>  | 704           | 715 | 11 | 7   |
|   | Zn | CHCl <sub>3</sub>  | 698           | 711 | 13 | 24  |
| M-N<br>NO <sub>2</sub>  | Al | CHCl <sub>3</sub>  | 705           | 715 | 10 | 22  |
|   | Mg | CHCl <sub>3</sub>  | 684           | 689 | 5  | 60  |
| M-N   | Zn | CHCl <sub>3</sub>  | 681           | 687 | 6  | 39  |
| ξ-N O-  | Al | CHCl <sub>3</sub>  | 696           | 699 | 3  | 46  |
| \ \&\ \N \/=\   | Mg | CHCl <sub>3</sub>  | 675, 710      | 722 | 11 | 7   |
| M-N S-S-S-S-S-S-S-S-S-S-S-S-S-S-S-S-S-S-S                                     | Al | CHCl <sub>3</sub>  | 725           | 734 | 9  | 33  |
| \{\bar{\}_{\mathbb{N}}\\  |    | CHCl <sub>3</sub>  | 702           | 716 | 14 |   |
| $s \rightarrow s$   |    | Py                 | 702           | 717 | 15 | 35  |
| M-N   | Mg | EtOH               | 696           | 709 | 13 | 37  |
| SO <sub>3</sub> H   | шп | Ру                 | 691, 720      | 728 | 8  | 21  |
| M-N E-N   | НН | EtOH               | 681           | 720 | 39 | 27 47 13 19 43 29 49 7 24 22 60 39 46 7 33 34 35 37 |
| <b>₹</b> - <b>N</b>   | HH | EtOH aq            | 648, 715      | 724 | 9  | 19  |
| $S \longrightarrow SO_3H$ $S \longrightarrow SO_3H$ $S \longrightarrow SO_3H$ | Al | EtOH <sub>aq</sub> | 716           | 727 | 11 | 22  |

Ряд бифукционально-замещенных фталоцианинов, содержащих *трет*-бутильные группы, рекомендованы для лечения и диагностики онкологических заболеваний. Так, например, безметальный тетра-3-фенилтиотетра-5-*трет*-бутилфталоцианин и его комплекс с цинком являются эффективными фотосенсибилизаторами для фотодинамической терапии онкологических заболеваний [148, 167], а хлорид тетра-3-фенилтиотетра-5*трет*-бутилфталоцианина марганца предложен как контрастирующий агент для магнитно-резонансной диагностики опухолей [144, 145].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящее время на основе модифицированных ди- и тетрагалогензамещенных фталонитрилов получены различные бифункционально-замещенные фталонитрилы — исходные соединения для соответсвующих фталоцианинов. Как следует из обзора, наиболее подходящими для этих целей являются 4-бром-5-нитро-, 3-нитро-5-трет-бутил- и 4-трет-бутил-5-нитрофталонитрилы, дальнейшей модификацией которых можно получить широкий круг бифункциональнозамещенных прекурсоров, что позволяет значительно расширить ассортимент бифункциональнозамещенных фталоцианинов и обеспечивает их доступность для исследования и использования в различных областях науки и техники.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ И БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (тема № FZZW-2023-0009) с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The work was carried out with the support of the state assignment of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (topic No. FZZW-2023-0009) and using the resources of the Center for Shared Use of Scientific Equipment of the ISUCT (with the support of the Ministry of Science and Higher Education of Russia, grant No. 075-15-2021-671).

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

# ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

- Linstead R.P. // J. Chem. Soc. 1934. P. 1016. DOI: 10.1039/JR9340001016.
- Антипин И.С., Алфимов М.В., Арсланов В.В., Бурилов В.А., Вацадзе С.З., Волошин Я.З., Волчко К.П., Горбачук В.В., Горбунова Ю.Г., Громов С.П., Дудкин С.В., Зайцев С.Ю., Захарова Л.Я., Зиганшин М.А., Золотухина А.В., Калинина М.А., Караханов Э.А., Ка-шапов Р.Р., Койфман О.И., Коновалов А.И., Коренев В.С., Максимов А.Л., Мамардашвили Н.Ж., Мамардашвили Г.М., Мартынов А.Г., Мустафина А.Р., Нугманов Р.И., Овсянников А.С., Падня П.Л., Потапов А.С., Селектор С.Л., Соколов М.Н., Соловьева С.Е., Стойков И.И., Стужин П.А., Суслов Е.В., Ушаков Е.Н., Федин В.П., Федоренко С.В., Федорова О.А., Федоров Ю.В., Чвалун С.Н., Цивадзе А.Ю., Штыков С.Н., Шурпик Д.Н., Щербина М.А., Якимова Л.С. // Усп. химии. 2021. T. 90. № 8. C. 895-1107. Antipin I.S., Alfimov M.V., Arslanov V.V., Burilov V.A., Vatsadze S.Z., Voloshin Ya.Z., Volcho K.P., Gorbatchuk V.V., Gorbunova Yu.G., Gromov S.P., Dudkin S.V., Zaitsev S.Yu., Zakharova L.Ya., Ziganshin M.A., Zolotukhina A.V., Kalinina M.A., Karakhanov E.A., Kashapov R.R., Koifman O.I., Konovalov A.I., Korenev V.S., Maksimov A.L, Mamardashvili N.Zh., Mamardashvili G.M., Martynov A.G., Mustafina A.R., Nugmanov R.I, Ovsyannikov A.S., Padnya P.L., Potapov A.S., Selektor S.L., Sokolov M.N., Solovieva S.E., Stoikov I.I., Stuzhin P.A, Suslov E.V., Ushakov E.N., Fedin V.P., Fedorenko S.V., Fedorova O.A., Fedorov Yu.V., Chvalun S.N., Tsivadze A.Yu., Shtykov S.N., Shurpik D.N., Shcherbina M.A., Yakimova L.S. // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. N 8. P. 895-1107 (in Russian). DOI: 10.1070/RCR5011.
- Valkova L.A., Zyablov S.V., Koifman O.I., Erokhin V.V. // J. Porph. Phthal. 2010. V. 14. N 6. P. 513-522. DOI: 10.1142/S1088424610002380.
- Valkova L.A., Glibin A.S., Koifman O.I., Erokhin V.V. // J. Porph. Phthal. 2011. V. 15. N 9-10. P. 1044-1051. DOI: 10.1142/S1088424611004026.
- Valkova L., Borovkov N., Koifman O.I., Kutepov A., Berzina T., Fontana M., Rella R., Valli L. // Biosens. Bioelectron. 2004. V. 20. N 6. P. 1177-1184. DOI: 10.1016/j.bios.2004.06.047.
- Valkova L.A., Glibin A.S., Koifman O.I. // Macroheyerocycles. 2011. V. 4. N 3. P. 222-226.
- Stuzhine P.A., Mikhailov M.S., Yurina E.S., Bazanov M.I., Koifman O.I., Pakhomov G.L., Travkin V.V., Sinelshchikova A.A. // Chem. Commun. 2012. V. 48. N 81. P. 10135-10137. DOI: 10.1039/C2CC35580A.
- Tarakanov P.A., Donzello M.P., Koifman O.I., Stuzhin P.A. // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 3. P. 177-183. DOI: 10.6060/mhc2011.3.06.
- Stuzhin P.A., Skvortsov I.A., Zhabanov Y.A., Razgonyaev O.V., Nikitin I.A., Koifman O.I., Somov N.V. // Dyes Pigments. 2019. V. 162. P. 888-897. DOI: 10.1016/j.dyepig. 2018.11.006.
- Stuzhin P.A., Goryachev M.Y., Ivanova S.S., Nazarova A., Pimkov I., Koifman O.I. // J. Porph. Phthal. 2013. V. 17. N 8-9. P. 905-912. DOI: 10.1142/S1088424613500892.
- Stuzhin P., Tarakanov P., Shiryaeva S., Zimenkova A., Koifman O.I., Viola E., Donzello M.P., Ercolani C. // J. Porph. Phthal. 2012. V. 16. N 7-8. P. 968-972. DOI: 10.1142/S1088424612501052.

- 12. Знойко С.А., Елизарова А.П., Кустова Т.В., Наконечная А.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2021. Т. 64. Вып. 4. С. 42-51. Znoiko S.A., Elizarova A.P., Kustova T.V., Nakonechnaya A.N. // ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. J. 2021. V. 64. N 4. P. 42-51. DOI: 10.6060/ivkkt.20216404.6380.
- 13. **Кустова Т.В., Апенкина М.А., Знойко С.А., Степанова** Д.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2022. Т. 65. Вып. 8. С. 62-69. DOI: 10.6060/ivkkt.20226508.6695. **Kustova T.V., Apenkina M.A., Znoyko S.A., Stepanova D.S.** // ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2022. V. 65. N 8. P. 62-69 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226508.6695.
- Кобаяши Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019.
   Т. 62. Вып. 4. С. 4-46. Kobayashi N. // ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2019. V. 62.
   N 4. P. 4-46. DOI: 10.6060/ivkkt.20196206.5913 1.
- Кобаяши Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019.
   Т. 62. Вып. 8. С. 4-25. Kobayashi N. // ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2019. V. 62. N 8.
   Р. 4-25. DOI: 10.6060/ivkkt.20196208.5913\_2.
- Кобаяши Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019.
   Т. 62. Вып. 11. С. 4-37. Kobayashi N. // ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. J. 2019. V. 62. N 11. P. 4-37. DOI: 10.6060/ivkkt.20196211.5913.3.
- The Porphyrin Handbook. Ed. by K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. San Diego, California: Academic Press, Elsevier Science. 2003. V. 16. 285 p.
- Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Майзлиш В.Е. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги. М.: URSS. 2012. 480 p. Shaposhnikov G.P., Kulinich V.P., Mayzlish V.E. Modified Phthalocyanines and their structural analogues. M.: URSS. 2012. 480 p. (in Russian).
- 19. Функциональные материалы на основе тетрапиррольных макрогетероциклических соединений. Под ред. О.И. Койфмана. М.: Ленанд. 2019. 302 c. Functional material on the basis of macroheterocyclic compounds. Ed. by O.I. Koifman. M.: Lenand. 2019. 302 p. (in Russian).
- 20. 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 Yu.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 Ch., Zahn D.R.T., Mironov A.F., Bragina N.A., Ezhov A.V., Zhdanova K.A., Stuzhin P.A., Pakhomov 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., Tsigankov 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 Yu.A., Dodokhova M.A., Safronenko A.V., Shpakovsky D.B., Syrbu S.A., Gubarev Yu.A., Kiselev A.N., Koifman M.O., Lebedeva N.Sh., Yurina E.S. // Macroheterocycles. 2020. V. 13. N 4. P. 311-467. DOI: 10.6060/mhc200814k.
- 21. Koifman O.I., Ageeva T.A., Kuzmina N.S., Otvagin V.F., Nyuchev A.V., Fedorov A.Yu., Belykh D.V., Lebedeva N.Sh., Yurina E.S., Syrbu S.A., Koifman M.O., Gubarev Y.A., Bunin D.A., Gorbunova Y.G., Martynov A.G., Tsivadze A.Yu., Dudkin S.V., Lyubimtsev A.V., Maiorova L.A., Kishalova M.B., Petrova M.V., Sheinin V.B., Tyurin V.S., Zamilatskov I.A., Zenkevich E.I., Morshnev P.K., Berezin D.B., Drondel E.A., Kustov A.V., Pogorilyy V.A.,

- Noev A.N., Eshtukova-Shcheglova E. A., Plotnikova E.A., Plyutinskaya A.D., Morozova N.B., Pankratov A. A., Grin M.A., Abramova O.B., Kozlovtseva E. A., Drozhzhina V.V., Filonenko E.V., Kaprin A.D., Ryabova A.V., Pominova D.V., Romanishkin I. D., Makarov V.I., Loschenov V.B., Zhdanova K.A., Ivantsova A.V., Bortnevskaya Y.S., Bragina N.A., Solovieva A.B., Kuryanova A.S., Timashev P.S. // Macroheterocycles. 2022. V. 15. N 4. P. 207-302. DOI: 10.6060/mhc224870k.
- Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Майзлиш В.Е. В кн.: Успехи химии порфиринов. Под ред. О.А. Голубчикова. СПб.: НИИ химии СПбГУ. 1999. Т. 2. С. 190. Shaposhnikov G.P., Kulinich V.P., Maizlish V.E. In: Advances in porphyrin chemistry. Ed. by O.A. Golubchikov. SPb.: NII Khimii SPbGU. 1999. V. 2. P. 190 (in Russian).
- Lo P.C., Rodríguez-Morgade M.S., Pandey R.K., Ng D., Torres T., Dumoulin F. // Chem. Soc. Rev. 2020. V. 49. P. 1041-1056. DOI: 10.1039/C9CS00129H.
- 24. Усольцева Н.В., Акопова О.Б., Быкова В.В. Жидкие кристаллы: дискотические мезогены. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2004. 546 с. Usol'tseva N.V., Akopova O.B., Bykova V.V. Liquid Cristals: Discotic Mesogens. Ivavnovo: IvGU. 2004. 546 p. (in Russian).
- Qin H., Xu L., Zhong D. // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. N 9. P. 5167-5173. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b10664.
- Wang L., Wang L., Yang G., Xie Q., Zhong S., Su X., Hou Y., Zhang B. // Langmuir. 2020. V. 36. N 16. P. 4532-4539. DOI: 10.1021/acs.langmuir.9b03636.
- Elizarova G.L., Matvienko L.G., Lozhkina N.V., Maizlish V.E., Parmon V.N. // React. Kinet. Catal. Lett. 1981. V. 16. N 2-3. P. 285-288. DOI: 10.1007/BF02065474.
- 28. Пашковская А.А., Перевощикова И.В., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Котова Е.А., Антоненко Ю.Н. // Биохимия. 2009. Т. 34. № 9. С. 1252-1259. Pashkovskaya A.A., Perevoschikova I.V., Mayzlish V.E., Kotova E.A., Antonenko Yu.N. // Biokhim. 2009. V. 34. № 9. Р. 1252-1259 (in Russian).
- 29. **Березин Б.Д., Березин Д.Б.** Хромофорные системы макроциклов и линейных молекул. Под ред. О.И. Койфмана. M.: URSS. 2013. 240 c. **Berezin B.D., Berezin D.B.** Chromophoric systems of macrocycles and linear moleculs. Ed. by O.I. Koifman. M.: URSS. 2013. 240 p. (in Russian).
- Cammidge A.N., Tseng Chiung-Hui, Chambrier I., Hughes D.L., Cook M.J. // Tetrahedron Lett. 2009. V. 50. P. 5254-5256. DOI: 10.1016/j.tetlet.2009.07.016.
- İşci Ü., Dumoulin F., Ahsen V., Sorokin A.B. // J. Porph. Phthal. 2010. V. 14. P. 324-334. DOI: 10.1142/S108842461 0002069.
- Zorlu Y., İşci Ü., Un I., Kumru U., Dumoulin F., Ahsen V. // Struct. Chem. 2013. V. 24. N 4. P. 1027-1038. DOI: 10.1007/s11224-012-0126-8.33.
- Basova T., Hassan A., Durmus M., Gürek A.G., Ahsen V.
   // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 310. P. 131-153. DOI: 10.1016/j.ccr.2015.11.005.
- Tekdas D.A., Gürek A.G., Ahsen V. // J. Porph. Phthal. 2014. V. 18. N 10-11. P. 899-908. DOI: 10.1142/ S1088424614500709.
- 35. Atilla D., Gürek A.G., Basova T.V., Kiselev V.G., Hassan A., Sheludyakova L.A., Ahsen V. // Dyes Pigm. 2011. V. 88. N 3. P. 280-289. DOI: 10.1016/j.dyepig.2010.07.007.
- Zhenhua Cheng, Zhaoyang Song, Zunbin Duan, Shengjuan Jiang, Lijun Zhu, Daohong Xia. // Petrol. Sci. Technol. 2016. V. 34. P. 130-138. DOI: 10.1080/10916466. 2015.1122624.

- Mantareva V., Angelov I., Wöhrle D., Borisova E., Kussovski V. // J. Porph. Phthal. 2013. V. 17. N 6-7. P. 399-416. DOI: 10.1142/S1088424613300024.
- Remichkova M., Mukova L., Nikolaeva-Glomb L., Nikolova N., Doumanova L., Mantareva V., Angelov I., Kussovski V., Galabov A.S. // Zeitschrift für Naturforschung C. A J. Biosci. 2017. V. 72. N 3-4. P. 123-128. DOI: 10.1515/znc-2016-0119.
- Sanusi S.O., Antunes E., Nyokong T. // J. Porph. Phthal.
   V. 17. N 10. P. 920-927. DOI: 10.1142/ S1088424613500715.
- Sato H., Sakagami Y., Itoh E., Ohta K. // J. Porph. Phthal.
   V. 16. N 11. P. 1209-1216. DOI: 10.1142/ S1088424612501222.
- 41. **Maree S., Phillips D., Nyokong T.** // *J. Porph. Phthal.* 2002. V. 6. N 1. P. 17-25. DOI: 10.1142/S108842460200004X.
- 42. **Wang J.** // *J. Porph. Phthal.* 2004. V. 8. N 11. P. 1293-1299. DOI: 10.1142/S1088424604000660.
- Lu G., Bai M., Li R., Zhang X., Ma Ch., Lo P.-Ch., Ng D. K. P., Jiang J. // Eur. J. Inorg. Chem. 2006. V. 18. P. 3703-3709. DOI: 10.1002/ejic.200600295.
- Quan Li, Lanfang Li. Photoconducting discotic liquid crystals. In: Thermotropic Liquid Crystal. Ed. by Ayyalusamy Ramamorthy. Dordrecht, The Netherlands: Springer. 2007. 297 p.
- Enow C.A., Marais C. // J. Porph. Phthal. 2014. V. 18. N 4. P. 582-594. DOI: 10.1142/S108842461450103X.
- Kakı E., Özkaya A.R., Altındal A., Salihc B., Bekaroğlu Ö.
   // Sensors Actuators B: Chem. 2013. V. 188. P. 1033-1042.
   DOI: 10.1016/j.snb.2013.07.103.
- 47. Romero M.P., Gobo N.R.S., de Oliveira K.T., Iamamoto Y., Serra O.A., Louro S.R.W. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2013. V. 253. P. 22-29. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2012.12.009.
- Zheng B.-Y., Jiang X.-J., Lin T., Ke M.-R., Huang J.-D. // *Dyes Pigm.* 2015. V. 112. P. 311-316. DOI: 10.1016/ j.dyepig.2014.07.029.
- Morozova A.P., Znoiko S.A., Vashurin A.S., Zav'yalov A.V., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. P. 3063-3070. DOI: 10.1134/ S1070363217120544.
- 50. Шишкина О.В., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Любимцев А.В., Смирнов Р.П., Бараньски А. // Журн. общ. хим. 1997. Т. 67. № 5. С. 842-845. Shishkina O.V., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P., Lubimtsev A.V., Smirnov R.P., Baran'sky A. // Zhurn. Obsch. Khim. 1997. V. 67. N 5. P. 842-845 (in Russian).
- 51. Майзлиш В.Е., Абрамов И.Г., Шалина А.В., Родионов А.В., Борисов А.В., Кузмина Е.Л., Александрийский В.В., Петров О.А., Шапошников Г.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 2. С. 11-17. Maizlish V.E., Abramov I.G., Shalina A.V., Rodionov A.V., Borisov A.V., Kuz'mina E.L., Aleksandriyskii V.V., Petrov O.A., Shaposhnikov G.P. // ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2013. V. 56. N 2. P. 11-17 (in Russian).
- 52. Халезов О.И., Семейкин А.С., Сырбу С.А., Березин Б.Д. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42. Вып. 3. С. 23-27. Khalezov O.I., Semeykin S.A., Syrbu S.A. // ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 1999. V. 42. N 3. P.23-27 (in Russian).
- Abramov I.G., Dorogov M.V., Ivanovskii S.A., Smirnov A.V., Abramova M.B. // Mendeleev Commun. 2000. V. 10. N 2. P. 78-80. DOI: 10.1070/MC2000v010n02ABEH001147.

- Abramov I.G., Smirnov A.V., Ivanovskii S.A., Abramova M.B., Plakhtinskii V.V., Belysheva M.S. // Mendeleev. Commun. 2001. V. 11. P. 80-82. DOI: 10.1070/MC2001v011 n02ABEH001400.
- Gürek A. G., Durmuş M., Ahsen V. // New J. Chem. 2004.
   P. 693-699. DOI: 10.1039/B314995A.
- Dinçer H.A., Gül A., Koçak M.B. // J. Porph. Phthal. 2004.
   V. 8. N 10. P. 1204-12-08. DOI: 10.1142/S108842460 4000544.
- Uğur A. L., Dinçer H. A., Erdoğmuş A. // Polyhedron. 2012.
   V. 31. N 1. P. 431-437. DOI: 10.1016/j.poly.2011.09.042.
- Dinçer H.A., Gül A., Koçak M.B. // Dyes Pigm. 2007. V. 74.
   P. 545-550. DOI: 10.1016/j.dyepig.2006.03.013.
- 59. Негримовский В.М., Деркачева В.М., Лукьянец Е.А. // Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. № 7. С. 1688-1690. Negrimovskii V.M., Derkacheva V.M., Luk'yanets E.A. // Zhurn. Obsch. Khim. 1989. V. 59. N 7. P. 1688-1690 (in Russian).
- 60. Волков К.А., Негримовский В.М., Лукьянец Е.А., Авраменко Г.В. // Журн. общ. хим. 2008. V. 78. N 9. P. 1557-1564. Volkov K.A., Negrimovskii V.M., Luk'yanets E.A., Avramenko G.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2008. V. 78. N 9. P. 1787-1793. DOI: 10.1134/S1070363208090235.
- 61. Волков К.А., Негримовский В.М., Лукьянец Е.А., Авраменко Г.В. // Журн. общ. хим. 2008. Т. 78. № 9. С. 1564-1572. Volkov K.A., Negrimovskii V.M., Luk'yanets E.A., Avramenko G.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2008. V. 78. № 9. Р. 1794-1801. DOI: 10.1134/S1070363208090247.
- 62. Волков К.А., Авраменко Г.В., Негримовский В.М., Лукьянец Е.А. // Журн. общ. хим. 2007. Т. 77. № 6. С. 1022-1030. Volkov K.A., Avramenko G.V., Negrimovskii V.M., Luk'yanets E.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2007. V. 77. № 6. P. 1108-1116. DOI: 10.1134/S107036320706028X.
- 63. Волков К.А., Авраменко Г.В., Негримовский В.М., Лукьянец Е.А. // Журн. общ. хим. 2007. Т. 77. № 6. С. 1040-1047. Volkov K.A., Avramenko G.V., Negrimovskii V.M., Luk'yanets E.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2007. V. 77. № 6. P. 1126. DOI: 10.1134/S1070363207060308.
- Wang J.H., Khanamiryan A.K., Leznoff C.C. // J. Porph. Phthal. 2012. V. 8. N 11. P. 1293-1299. DOI: 10.1142/ S1088424604000660.
- 55. Негримовский В.М., Макарова Е.А., Михаленко С.А., Соловьёва Л.И., Южакова О.А., Донягина В.Ф., Волков К.А., Комиссаров А.Н., Шевченко Е.Н., Дудкин С.В., Березина А.П., Ластовой А.П., Лукьянец Е.А. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2013. Т. LVII. № 2. С. 31-54. Negrimovsky V.M., Makarova E.A., Mikhailenko S.A., Solov'eyva L.I., Yuzhakova O.A., Donyagina V.F., Volkov K.A., Komissarov A.N., Shevchenko E.N., Dudkin S.V., Berezina A.P., Lastovoy A.P., Lukyanets E.A. // Ross. Khim. Zhurn. 2013. V. LVII. N 2. P. 31-54 (in Russian).
- 66. Кулинич В.П., Лебедева Т.А., Борисов А.В., Горелов В.Н., Шапошников Г.П. // Журн. общ. хим. 2009. Т. 79. № 8. С. 1728. V.P., Lebedeva T.A., Borisov A.V., Gorelov V.N., Shaposhnikov G.P. // Russ. J. Gen. Chem. 2009. V. 79. N 8. P. 1728-1734. DOI: 10.1134/S1070363209080258.
- 67. Патент РФ № 2313544 (2007). Patent RF N 2313544 (2007). (in Russian)
- 68. Меерович И.Г., Волков К.А., Меерович Г.А., Лукьянец Е.А., Негримовский В.М., Лощенов В.Б., Оборотова Н.А., Барышников Ю.А. // Росс. биотерапевт. журн. 2013. Т. 13. № 1. С. 41-44. Meerovich I.G., Volkov К.А., Meerovich G.A., Luk'yanets E.A., Negrimovsky V.M., Loschenov V.B., Oborotova N.A., Barishnikov Yu.A. // Ros. Bioterapevt. Zhurn. 2013. V. 13. N 1. P. 41-44 (in Russian).

- 69. Хламов В.В., Оборотова Н.А., Меерович Г.А., Ланцова А.В., Кокорева В.И. Лаврухин Н.И., Лу-кьянец Е.А., Негримовский В.М., Николаева Л.Л., Орлова О.Л., Полозкова А.П., Санарова Е.В., Смирнова З.С., Борисова Л.М., Киселева М.П. // Фотодин. терапия и фотодиагн. 2014. Т. 3. № 1. С. 19. Khlamov V.V., Oborotova N.A., Meerovich G.A., Lantsova A.V., Kokoreva V.I., Lavrukhin N.I., Lukyanets E.A., Negrimovskiy V.M., Nikolaeva L.L., Orlova O.L., Polozkova A.P., Sanarova E.V., Smirnova Z.S., Borisova L.M., Kiseleva M.P. // Fotodin. Terap. Fotodiagn. 2014. V. 3. N 1. P. 19 (in Russian).
- Kumru U., Dumoulin F., Jeanneau E., Yuksel F., Cabezas Y., Zorlu Y., Ahsen V. // Struct. Chem. 2012. V. 23. N 1. P. 175-183. DOI 10.1007/s11224-011-9850-8.
- Jaemyeng Jeong, Rangaraju Satish Kumar, Ick Jin Kim, Young-A Son. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2017. V. 644. N 1. P. 249-256. DOI: 10.1080/15421406.2016.1277498.
- Ick Jin Kim, Muthukumar Palanisamy, Jaemyeng Jeong, Young-A Son. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 2017. V. 644. N 1. P. 88-97. DOI: 10.1080/15421406.2016.1277459.
- 73. Иванова-Радкевич В.И., Негримовский В.М., Барканова С.В., Макарова Е.А., Донягина В.Ф., Плетенева Т.В. // Хим.-фармацев. ж. 2009. Т. 43. № 5. С. 7-11. Ivanova-Radkevich V.I., Negrimovskiy V.M., Barkanova S.V., Makarova E.A., Donyagina V.F., Pletneva T.V. // Khim.-Farmats. Zhurn. 2009. V.43. N 5. P. 7-11 (in Russian).
- 74. Меерович И.Г., Санарова Е.В., Меерович Г.А., Деркачёва В.М., Волков К.А., Негримовский В.М., Барканова С.В., Лукьянец Е.А., Оборотова Н.А., Смирнова З.С., Борисова Л.М., Ланцова А.В., Полозкова А.П., Орлова О.Л., Лощёнов В.Б., Умнова Л.В., Барышников А.Ю., Ворожцов Г.Н. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2013. Т. LVII. № 2. С. 60-68. Меегоvich І.G., Sanarova E.V., Meerovich G.A., Derkacheva V.M., Volkov K.A., Negrimovsky V.M., Barkanova S.V., Lukyanets E.A., Oborotova N.A., Smirnova Z.S., Borisova L.M., Lantsova A.V., Polozkova A.P., Orlova O.L., Loschenov V.B., Umnova L.V., Barishnikov A.Yu., Vorozhtsov G.N. // Ross. Khim. Zhurn. 2013. V. LVII. № 2. P. 60-68 (in Russian).
- 75. Патент РФ № 2340615 (2008). Patent RF N 2340615 (2008). (in Russian).
- 76. Шишкина О.В., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Смирнов Р.П. // Журн. общ. хим. 1998. Т. 68. № 5. С. 860-864. Shishkina O.V., Mayzlish V.E., Shaposhnikov G.P., Smirnov R.P. // Zhurn. Obsch. Khim. 1998. V. 68. № 5. Р. 860-864 (in Russian).
- Lin M.-J., Wang J.-D., Chen N.-Sh., Jin-Ling Huang. // J. Coord. Chem. 2006. V. 59. P. 607-611. DOI: 10.1080/ 00958970500361205.
- 78. Шишкина О.В., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Кудрик Е.В. Смирнов Р.П. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70. № 5. С. 815-817. Shishkina O.V., Mayzlish V.E., Shaposhnikov G.P., Kudrik E.V., Smirnov R.P. // Zhurn. Obsch. Khim. 2000. V. 70. N 5. P. 815-817 (in Russian).
- 79. Балакирев А.Е., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П. // Журн. общ. хим. 2002. Т. 72. № 10. С. 332. Balakirev A.E., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P. // Russ. J. Gen. Chem. 2002. V. 72. N 10. P. 1633-1635 (in Russian). DOI: 10.1023/A:1023300103961.
- 80. Шишкина О.В., Майзлиш В.Е., Кудрик Е.В., Шапошников Г.П., Смирнов Р.П. // Журн. общ. хим. 1999. Т. 69. № 10. С. 1712–1714. Shishkina O.V., Mayzlish V.E., Kudrik E.V., Shaposhnikov G.P., Smirnov R.P. // Zhurn. Obsch. Khim. 1999. V. 69. N 10. P. 1712-1714 (in Russian).

- 81. Балакирев А.Е., Майзлиш В.Е., Балакирева О.В., Шапошников Г.П., Быкова В.В., Усольцева Н.В. // Журн. общ. хим. 2004. Т. 74. № 2. С. 329–333. Balakirev Е.А., Mayzlish V.E., Balakireva O.V., Shaposhnikov G.P., Bykova V.V., Usol'tseva N.V. // Zhurn. Obsch. Khim. 2004. V. 74. N 2. P. 329–333 (in Russian).
- 82. Абрамов И.Г., Смирнов А.В., Абрамова М.Б., Бегунов Р.С., Каландадзе Л.С., Смирнова О.В., Плахтинский В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2001. Т. 44. Вып. 6. С. 134-139.
  - Abramov I.G., Smirnov A.V., Abramova M.B., Begunov R.S., Kalanadzee L.S., Smirnova O.V., Plakhtinskiy V.V. // ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2001. V. 44. N 6. P. 134-139 (in Russian).
- 83. Жарникова М.А., Балакирев А.Е., Майзлиш В.Е., Кудрик Е.В., Шапошников Г.П. // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 11. С. 1870–1871. Zharnikova N.V., Balakirev A.V., Mayzlish V.E., Kudrik E.V., Shaposhnikov G.P. // Zhurn. Obsch. Khim. 1999. V. 69. N 11. P. 1870–1871 (in Russian).
- 84. Михаленко С.А., Деркачева В.М., Лукянец Е.А. // Журн. общ. хим. 1981. Т. 51. С. 1650-1653. Mikhailenko S.A., Derkacheva V.M., Luk'yanets E.A. // Zhurn. Obsch. Khim. 1981. V. 51. P. 1650-1653 (in Russian).
- 85. **Абрамов И.Г., Плахтинский В.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45. Вып. 1. С. 3-12. **Abramov I.G., Plakhtinskiy V.V.** // ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2002. V. 45. N 1. P. 3-12 (in Russian).
- 86. Ивановский С.А., Дорогов М.В., Русаков А.И., Абрамов И.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45. Вып. 2. С. 19-23. Ivanovskiy S.A., Dorogov M.V., Rusakov A.I., Abramov I.G. // ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2002. V. 45. N 2. P. 19-23 (in Russian).
- 87. Дорогов М.В., Ивановский С.А., Абрамов И.Г., Красовская Г.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42. Вып. 6. С. 69-71. Dorogova M.V., Ivanovskiy S.A., Abramov I.G., Krasovskaya G.G. // ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 1999. V. 42. N 6. P. 69-71 (in Russian).
- Абрамов И.Г., Плахтинский В.В., Абрамова М.Б., Смирнов А.В., Красовская Г.Г. // ХГС. 1999. Т. 11. С. 1537.
   Abramov I.G., Plakhtinskiy V.V., Abramova M.B., Smirnov A.V., Krasovskaya G.G. // Khim. Geterotsikl. Soed. 1999. V. 11. P. 1537-1539 (in Russian).
- 89. Балакирев А.Е., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Смирнов Р.П. // Журн. общ. хим. 2000. Т. 70. № 4. С. 669–672. Mayzlish V.E., Balakirev E.A., Shaposhnikov G.P., Smirnov R.P. // Zhurn. Obsch. Khim. 2000. V. 70. N 4. P. 669–672 (in Russian).
- 90. Майзлиш В.Е., Балакирев А.Е., Шишкина О.В., Шапошников Г.П. // Журн. общ. хим. 2001. Т. 71. № 2. С. 174-177. Maizlish V.E., Balakirev A.E., Shishkina O.V., Shaposhnikov G.P. // Russ. J. Gen. Chem. 2001. V. 71. N 2. P. 246-249. DOI: 10.1023/A:1012303522618.
- 91. **Кудрик Е.В., Шапошников Г.П., Балакирев А.Е.** // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 8. С. 1372-1376. **Kudrik E.V., Shaposhnikov G.P., Balakirev A.E.** // Zhurn. Obsch. Khim. 1999. V. 69. N 8. P. 1372-1376 (in Russian).
- Abramov I.G., Smirnov A.V., Plakhtinskii V.V., Krasovskaya G.G. // Mendeleev Comm. 2002. V. 2. P. 72-74.
   DOI: 10.1070/MC2002v012n02ABEH001538.
- 93. **Абрамов И.Г., Смирнов А.В., Плахтинский В.В.** В кн.: Панорама современной химии России. Успехи в нефтехимическом синтезе полифункциональных ароматических

- соединений. М.: Химия. 2005. 85 с. **Abramov I.G., Smirnov A.V., Plakhtinskiy V.V.** In: Panorama of modern chemistry in Russia. Advances in the petrochemical synthesis of polyfunctional aromatic compounds. M.: Khimiya. 2005. 85 p. (in Russian).
- 94. Знойко С.А., Савинова А.И., Майзлиш В.Е., Березина Г.Р., Шапошников Г.П., Абрамов И.Г. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2017. Т. LXI. № 4. С. 97-108. Znoyko S.A., Savinova A.I., Mayzlish V.E., Berezina G.R. // Ros. Khim. Zhurn. 2017. V. LXI. N 4. P. 97-108 (in Russian).
- 95. Знойко С.А., Савинова А.И., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П. // Журн. общ. хим. 2015. Т. 85. № 4. С. 630-634. Znoiko S.A., Savinova A.I., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. V. 85. N 4. P. 871-875. DOI: 10.1134/S1070363215040180.
- Znoyko S.A., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P., Zubkova O.N., Savinova A.I. // Macroheterocycles. 2014. V. 7. N 4. P. 425-428. DOI: 10.6060/mhc140480z.
- 97. Знойко С.А., Кузьмин И.А., Тихомирова Т.В., Смирнов Н.Н., Майзлиш В.Е., Вашурин А.С., Шапошников Г.П. // Журн. общ. хим. 2018. Т. 88. № 4. С. 672-678. Znoiko S.A., Kuz'min I.A., Tikhomirova T.V., Smirnov N.N., Maizlish V.E., Vashurin A.S., Shaposhnikov G.P. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. N 4. P. 751-757. DOI: 10.1134/S1070363218040205.
- Vashurin A., Maizlish V., Kuzmin I., Znoyko S., Morozova A., Razumov M., Koifman O. // J. Porph. Phthal. 2017. V. 21.
   N 1. P. 37-47. DOI: 10.1142/S108842461750002X.
- 99. Морозова А.П., Знойко С.А., Вашурин А.С., Завьялов А.В., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2015. Т. LIX. № 5-6. С. 8-16. Morozova A.P., Znoyko S.A., Vashurin A.S., Zav'yalov A.V., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P. // Ross. Khim. Zhurn. 2015. V. LIX. N 5-6. P. 8-16 (in Russian).
- 100. Балакирев А.В., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П. // Журн. общ. хим. 2002. Т. 72. № 2. С. 332–335. Balakirev A.V., Mayzlish V.E., Shaposhnikov G.P. // Zhurn. Obsch. Khim. 2002. V. 72. N 2. P. 332–335 (in Russian).
- 101. Балакирев А.Е., Майзлиш В.Е., Балакирева О.В., Шапошников Г.П., Быкова В.В., Усольцева Н.В. // Журн. общ. хим. 2004. Т. 74. № 2. С. 329-333 (in Russian). Balakirev A.E., Maizlish V.E., Balakireva O.V., Shaposhnikov G.P., Bykova V.V., Usol'tseva N.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2004. V. 74. N 2. P. 295-299. DOI: 10.1023/B:RUGC.0000025520.29732.9e.
- 102. Михаленко С.А., Соловьева Л.П, Иванова Т.М., Лукьянец Е.А. // Журн. общ. хим. 1985. Т. 55. № 5. С. 1099-1106. Mikhalenko S.A., Solov'eva L.P., Ivanova T.M., Luk'yanets E.A. // Zhurn. Obsch. Khim. 1985. V. 55. N 5. P. 1099-1106 (in Russian).
- 103. Знойко С.А., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Абрамов И.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 12. С. 13-25. Znoyko S.A., Mayzlish V.E., Shaposhnikov G.P., Abramov I.G. // ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2012. V. 55. N 12. P. 13-25 (in Russian).
- 104. Знойко С.А., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Абрамов И.Г., Жарникова Н.В., Ананьева Г.А., Быкова В.В., Усольцева Н.В. // Жидк. крист. и их практ. исп. 2009. Т. 29. № 3. С. 36-47. Znoyko S.A., Mayzlish V.E., Shaposhnikov G.P., Abramov I.G., Zharnikova N.V., Anan'eva G.A., Bykova V.V., Usol'tseva N.V. // Liquid Crist.

- Appl. [Zhidk. Krist. i ikh prakt. Ispol'z.]. V. 29. N 3. P. 36-47 (in Russian).
- 105. Михайлова А.И., Знойко С.А., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Абрамов И.Г., Абрамова М.Б. // Журн. общ. хим. 2018. Т. 88. № 7. С. 1133-1137. Mikhailova A.I., Znoiko S.A., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P., Abramov I.G., Abramova M.B. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. № 7. Р. 1425-1429. DOI: 10.1134/S1070363218070125.
- 106. Znoiko S.A., Bumbina N.V., Akopova O.B., Berezina G.R., Smirnova A.I., Usoltseva N.V., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P. // Liq. Crys. Appl. 2017. V. 17. N 1. P. 56-68. DOI: 10.18083/Appl.2017.1.56.
- 107. Знойко С.А., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Акопова О.Б., Бумбина Н.В., Усольцева Н.В. Абрамов И.Г. // Журн. общ. хим. 2014. Т. 84. № 4. С. 629-637. Znoiko S.A., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P., Akopova O.B., Bumbina N.V., Usoltseva N.V., Abramov I.G. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. V. 84. N 4. P. 708-714. DOI: 10.1134/S1070363214040185.
- 108. Знойко С.А., Бумбина Н.В., Акопова О.Б., Усольцева Н.В., Зубкова О.Н., Шапошников Г.П. // Жидк. Крист. и их практ. исп. 2014. Т. 14. № 1. С. 45-51. Znoyko S.A., Bumbina N.V., Akopova O.B., Usol'tseva N.V., Zubkova O.N., Shaposhnikov G.P. // Liquid Crist. Appl. [Zhidk. Krist. i ikh praktich. Ispol'zov.]. 2014. V. 14. N 1. P. 45-51 (in Russian).
- 109. Знойко С.А., Савинова А.И., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Абрамов И.Г. // Журн. общ. хим. 2016. Т. 86. № 6. С. 1016-1023. Znoyko S.A., Savinova A.I., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P., Abramov I.G. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. № 6. Р. 1345-1352. DOI: 10.1134/S1070363216060207.
- 110. Знойко С.А., Зубкова О.Н., Борисов А.В., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П. // Журн. общ. хим. 2015. Т. 85. № 11. С. 1903-1910. Znoiko S.A., Zubkova O.N., Borisov A.V., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. 85. N 11. P. 2642-2646 (in Russian). DOI: 10.1134/S107036321 5110225.
- 111. Знойко С.А., Камболова А.С., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Абрамов И.Г., Филимонов С.И. // Журн. общ. хим. 2009. Т. 79. № 8. С. 1376. Znoiko S.A., Kambolova A.S., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P., Abramov I.G., Filimonov S.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2009. V. 79. N 8. P. 1735-1740. DOI: 10.1134/ S107036320908026X.
- 112. Vashurin A., Znoyko S., Marfin Y., Tarasyuk I., Kuzmin I., Rumyantsev E., Goncharenko A.// Appl. Organometallic Chem. 2018. V. 32. N 9. P. e4482. DOI: 10.1002/aoc.4482.
- 113. Znoyko S.A., Mikhailova A.I., Akopova O.B., Bumbina N.V., Usoltseva N.V., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P. // Macroheterocycles. 2018. V. 11. N 1. P. 41-51. DOI: 10.6060/mhc180169z.
- 114. Filippova A., Vashurin A., Znoyko S., Kuzmin I., Razumov M., Chernova A., Shaposhnikov G., Koifman O. // J. Mol. Struct. 2017. V. 1149. P. 17-26. DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.07.086.
- 115. Знойко С.А., Кривова А.В., Шапошников Г.П., Ананьева Г.А., Усольцева Н.В. // Жидк. Крист. и их практ. исп. 2012. Т. 42. № 4. С. 62-70. Znoyko S.A., Krivova A.V., Shaposhnikov G.P., Anan'eva G.A., Usol'tseva N.V. // Liquid Crist. Appl. [Zhidk. Krist. i ikh praktich. Ispol'z.]. 2012. V. 42. N 4. P. 62-70 (in Russian).
- 116. Знойко С.А., Кривова А.В., Шапошников Г.П., Ананьева Г.А., Жарникова Н.В., Усольцева Н.В. // Жидк. Крист. и их практ. исп. 2013. Т. 43. № 1. С. 7-19. Znoyko S.A., Krivova A.V., Shaposhnikov G.P., Anan'eva G.A., Zharnikova N.V., Usol'tseva N.V. // Liquid Crist. Appl.

- [Zhidk. Krist. i ikh praktich. Ispol'z.]. 2013. V. 43. N 1. P. 7-19 (in Russian).
- 117. Znoiko S.A., Akopova O.B., Bumbina N.V., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P., Usol'tseva N.V. // Macroheterocycles. 2014. V. 7. N 3. P. 287-295. DOI: 10.6060/mhc140930z.
- 118. Федотова А.И., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Филимонов С.Н., Абрамов И.Г. // Журн. общ. хим. 2009. V. 79. N.5. P. 846–851. Fedotova A.I., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P., Filimonov C.N., Abramov I.G. // Russ. J. Gen. Chem. 2009. V. 79. N. 5. P. 1018-1023. DOI: 10.1134/S1070363 209050260.
- 119. Тихомирова Т.В., Майзлиш В.Е., Борисов А.В., Шапошников Г.П. // Журн. общ. хим. 2016. Т. 86. № 6. С. 1010-1015. Tikhomirova T.V., Maizlish V.E., Borisov A.V., Shaposhnikov G.P. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. № 6. Р. 1339-1344. DOI: 10.1134/S1070363216060190.
- 120. Li Ying-Feng, Li Shao-Lu, Jiang Ke Jian Li. // Chem. Lett. 2004. V. 33. P. 1450-1451. DOI: 10.1246/cl.2004.1450.
- 121. Kernag C.A., McGrath D.V. // Chem. Comm. 2003. V. 9. P. 1048-1049. DOI: 10.1039/B301157G.
- 122. Gursoy S., Cihan A., Kosok B. // Monatsh. Chem. 2001. V. 132. N 7. P. 813-819. DOI: 10.1007/s007060170068.
- 123. Kopylovich M., Kukushkin V., Haukka M. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 15040-15041. DOI: 10.1021/ja046759i.
- 124. Ботнарь А.А., Знойко С.А., Домарева Н.П., Казарян К.Ю., Тихомирова Т.В., Горнухина О.В., Кошель С.Г., Вашурин А.С. // Журн. неорг. хим. 2022. Т. 67. № 3. С. 326-333. Botnar' А.А., Znoyko S.A., Domareva N.P., Kazaryan K.Yu., Tikhomirova T.V., Gornukhina O.V., Koshel' S.G., Vashurin A.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. N 3. P. 306-312. DOI: 10.1134/S0036023622030044.
- 125. Балакирев А.Е., Майзлиш В.Е., Балакирева О.В., Шапошников Г.П., Быкова В.В., Усольцева Н.В. // Журн. общ. хим. 2004. Т. 74. № 2. С. 329-333. Balakirev А.Е., Maizlish V.E., Balakireva O.V., Shaposhnikov G.P., Bykova V.V., Usol'tseva N.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2004. V. 74. № 2. P. 295-299. DOI: 10.1023/ B:RUGC.00000 25520.29732.9e.
- 126. Motoyoshi R., Suzuki A., Kikuchi K., Oku T. // Syn. Met. 2009. V. 159. N 13. P. 1345-1348. DOI: 10.1016/j.synthmet. 2009.03.010.
- 127. Takagi Y., Ohta K., Shimosugi Sh., Fujii T., Itoh E. // J. Mater. Chem. 2012. V. 29. P. 14418-14425. DOI: 10.1039/ C2JM32284F.
- 128. Знойко С.А., Ерзунов Д.А., Тихомирова Т.В., Майзлиш В.Е., Вашурин А.С. // Журн. общ. хим. 2019. Т. 89. № 10. Р. 1566-1571. Znoiko S.A., Erzunov D.A., Tikhomirova T.V., Maizlish V.E., Vashurin A.S. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. V. 89. N 10. P. 2057-2061. DOI: 10.1134/S1070363 219100116.
- 129. Венедиктов Е.А., Туликова Е.Ю., Майзлиш В.Е. // Журн. общ. хим. 2012. Т. 82. № 6. С. 1003. Venediktov E.A., Tulikova E.Yu., Maizlish V.E. // Russ. J. Gen. Chem. 2012. V. 82. N 6. P. 1145-1152. DOI: 10.1134/S10703 63212060187.
- 130. Патент РФ № 2210572 (2003). Patent RF N 2210572 (2003). (in Russian).
- 131. Vashurin A.S., Filippova A.A., Znoyko S.A., Voronina A.A., Lefedova O.V. Kuzmin I.A., Maizlish V.E., Koifman O.I. // J. Porph. Phthal. 2015. V. 19. N 8. P. 983-996. DOI: 10.1142/S1088424615500753.
- 132. Долотова О.В., Бундина Н.И., Деркачева В.Н., Калия О.Л., Лукьянец Е.А. // Журн. общ. хим. 1988. Т. 58. № 9. С. 2173. Dolotova O.V., Bundina N.I., Derkachev V.N.,

- **Kaliya O.L., Luk'yanets E.A.** // Zhurn. Obsch. Khim. 1988. V. 58. N 9. P. 2173 (in Russian).
- 133. Михаленко С.А., Лукьянец Е.А. // ЖОрХ. 1975. Т. 11. Т 10. С. 2216-2217. Mikhalenko S.A., Luk'yanets E.A. // Zhurn. Organ. Khim. 1975. V. 11. N 12. P. 2216-2217 (in Russian).
- 134. Valkova L., Borovkov N., Pisani M., Rustichelli F. // Lang-muir. 2001. V. 7. P. 3639-3642. DOI: 10.1021/la0012079.
- 135. Михаленко С.А., Лукьянец Е.А. В кн.: Анилинокрасочная промышленность. 3. Синтез и свой-ства нитропроизводных фталоцианина. М.: НИИТЭХИМ. 1975. С. 3. Mikhalenko S.A., Luk'yanets E.A. In: Aniline painting industry. 3 Synthesis and properties of nitro derivatives of phthalocyanine. М.: NIITEKhIM. 1975. Р. 3 (in Russian).
- 136. Nemykin V.N., Lukyanets E.A. // Special Issue Reviews and Accounts ARKIVOC. 2010. I. P. 136.
- 137. Патент РФ № 2045531 (2008). Patent RF N 2045531 (2008). (in Russian).
- 138. Патент РФ № 2301239 (2007). Patent RF N 2301239 (2007). (in Russian).
- 139. Патент РФ № 2272038 (2006). Patent RF N 2272038 (2006). (in Russian).
- 140. Михаленко С.А., Деркачева В.М., Лукъянец Е.А. // Журн. общ. хим. 1981. Т. 7. С. 1650-1652. Mikhalenko S.A., Derkacheva V.M., Luk'yanets E.A. // Zhurn. Obshch. Khim. 1981. V. 51. N 7. P. 1650-1652 (in Russian).
- 141. Деркачев В.Н., Калия О.Л., Лукьянец Е.А. // Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. № 1. С. 188-190. Derkacheva V.N., Kaliya O.L., Luk'yanets E.A. // Zhurn. Obshch. Khim. 1983. V. 53 N 1. P. 188-190 (in Russian).
- 142. **Dolotova O.V., Bundina N.I., Kaliya O.L., Lukyanets E.A.**// *J. Porph. Phthal.* 1997. V. 1. N 4. P. 355-366. DOI: 10.1002/(SICI)1099-1409(199710)1:4<355::AID-JPP39> 3.0.CO;2-7.
- 143. Долотова О.В., Бундина Н.И., Деркачева В.М., Негрмовский В.М., Минин В.В., Ларин Г.М, Калия О.Л., Лукъянец Е.А. // Журн. общ. хим. 1992. Т. 62. № 9. С. 2064-2075. Dolotova O.V., Bundina N.I., Derkacheva V.M., Negrimovskiy V.M., Minin V.V., Larin G.M., Kaliya O.L., Luk'yanets E.A. // Zhurn. Obshch. Khim. 1992. V. 62. N 9. P. 2064-2075 (in Russian).
- 144. Патент РФ № 2385152 (2010). Patent RF N 2385152 (2010). (in Russian).
- 145. Смирнова З.С., Меерович И.Г., Лукьянец Е.А., Меерович Г.А., Деркачева В.М., Оборотова Н.А., Стратонников А.А., Кубасова И.Ю., Борисова Л.М., Полозкова А.П., Орлова О.Л., Герасимова Г.К., Лощенов В.Б., Ворожцов Г.Н., Барышников А.Ю. // Росс. Биотерапевт. журн. 2004. Т. З. № 1. С. 54-60. Smirnov Z.S., Meerovich I.G., Luk'yanets E. A., Derkacheva V.M., Oborotova N.A., Stratonnikova A.A., Kubasova I.V., Borisova L.M., Polozkova A.P., Orlova O.L., Gerasimova G.K., Loschenov V.B., Vorozhtsov G.N., Loschenov V.B. // Ross. Bioterapevt. Zhurn. 2004. V. 3. N 1. P. 54-60 (in Russian).
- 146. **Лукьянец Е.А.** // Фотодин. терапия и фотодиагностика. 2013. Т. 2. № 3. С. 3-16. **Luk'yanets E.A.** // Fotodin. Terap. Fotodiagnostika. 2013. V. 2. N 3. P. 3-16 (in Russian).
- Rodionov A.V., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. N 1. P. 96-101. DOI: 10.1134/S1070363216010175.
  - **Родионов А.В., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П.** // Журн. общ. хим. 2016. Т. 86. N 1. C. 104-109.
- 148. Pushkarev V.E., Tomilova L.G., Nemykin V.N. // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 319. P. 110-179. DOI: 10.1016/ j.ccr.2016.04.005.

- 149. Suzuki A., Oku T. // App. Surf. Sci. 2016. V. 380. P. 127-134. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.02.026.
- 150. Weiss R., Fisher J. Lanthanide Phthalocyanine Complexes. In: The Porphyrin Handbook. Ed. by K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. San Diego, California: Academic Press, Elsevier Science. 2003. V. 15. P. 171. DOI: 10.1016/B978-0-08-092390-1.50010-2.
- Sleven J., Gorller-Walrand C., Binnemans K. // Mater. Sci. Eng. C. 2001. V. 18. N 1-2. P. 229-238. DOI: 10.1016/S0928-4931(01)00365-4.
- 152. Знойко С.А., Толстых Н.А., Тихомирова Т.В., Филиппова А.А., Майзлиш В.Е., Вашурин А.С. // Журн. общ. хим. 2019. Т. 89. № 12. Р. 1895-1900. Znoiko S.A., Tolstykh N.A., Tikhomirova T.V., Filippova A.A., Maizlish V.E., Vashurin A.S. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. V. 89. N 12. P. 2408-2412. DOI: 10.1134/ S1070363219120132.
- 153. Ishikawa A., Ohta K., Yasutake M. // J. Porph. Phthal. 2015. V. 19. N 5 P. 639-650. DOI: 10.1142/S10884 24615500479.
- 154. Gregory P. // J. Porph. Phthal. 2000. V. 4. N 4. P. 432-437. DOI: 10.1002/(SICI)1099-1409(200006/07)4:4<432::AID-JPP254>3.0.CO;2-N.8.
- Kuznetsova N.A., Kaliya O.L. // Macroheterocycles. 2015.
   V. 8. N 1. P. 8-19. DOI: 10.6060/mhc141243k.
- 156. Meerovich I.G., Baryshnikov A.Yu., Gulyaev M.V., Belov M.S., Pirogov Yu.A., Meerovich G.A., Loschenov V.B., Derkacheva V.M., Dolotova O.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. V. 85. N 1. P. 333-337. DOI: 10.1134/S1070363 215010478.
- 157. Меерович И.Г., Санарова Е.В., Меерович Г.А., Деркачева В.М., Волков К.А., Негримовский В.М., Барканова С.В., Лукьянец Е.А., Оборотова Н.А., Смирнова З.С., Борисова Л.М., Ланцова А.В., Полозкова А.П., Орлова О.Л., Лощенов В.Б., Умнова Л.В., Барышников А.Ю., Ворожцов Г.Н. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2013. Т. 57. № 2. С. 60-68. Меегоvich І.G., Sanarova E.V., Oborotova N.A., Smirnova Z.S., Borisova L.M., Lantsova A.V., Polozkova A.P., Orlova O.L., Baryshnikov A.Yu., Meerovich G.A., Loschenov V.B., Derkacheva V.M., Volkov K.A., Negrimovsky V.M., Barkanova S.V., Lukyanets E.A., Umnova L.V., Vorozhtsov G.N. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. V. 85. P. 280-288. DOI: 10.1134/S1070363215010430.
- 158. Vashurin A., Kuzmin I., Mayzlish V., Razumov M., Golubchikov O., Koifman O. // J. Serb. Chem. Soc. 2016. V. 81. N 9. P. 1025-1036. DOI: 10.2298/JSC160105048V.

- Uğur A.L., Dincer H.A., Erdoğmuc A. // Polyhedron. 2012.
   V. 31. N 1. P. 431-437. DOI: 10.1016/j.poly.2011.09.042.
- 160. Kobayashi N. // Macroheterocycles. 2013. V. 6. N 2. P. 134-136. DOI: 10.6060/mhc130538k 161.
- 161. Майзлиш В.Е., Тихомирова Т.В., Знойко С.А., Александрийский В.В., Вашурин А.С., Шапошников Г.П. // Журн. общ. хим. 2018. Т. 88. № 4. Р. 655-661. Maizlish V.E., Tikhomirova T.V., Znoiko S.A., Aleksandriiskii V.V., Vashurin A.S., Shaposhnikov G.P. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. № 4. Р. 736-741. DOI: 10.1134/S1070363218040187.
- 162. Vashurin A., Maizlish V., Tikhomirova T., Nemtseva M., Znoyko S., Aleksandriiskii V.// J. Mol. Struct. 2018. V. 1160. P. 440-446. DOI: 10.1016/j.molstruc.2018.02.040.
- 163. Тихомирова Т.В., Знойко С.А., Петлина А.И., Филиппова А.А., Майзлиш В.Е., Вашурин А.С. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 6. С. 1271-1274. Znoiko S.A., Tikhomirova T.V., Petlina A.I., Novikov I.V., Vashurin A.S., Koifman O.I. // Izv. AN. Ser. Khim. 2019. V. 68. N 6. P. 1271-1274 (in Russian). 10.1007/s11172-019-2552-x.
- 164. Патент РФ № 2471715 (2010). Patent RF N 2471715 (2010). (in Russian).
- 165. Kuvshinov G.V., Maizlish V.E., Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A., Koifman O.I. // Macroheterocycles. 2016. V. 9. N 3. P. 244-249. DOI: 10.6060/mhc160318k.
- 166. Тихомирова Т.В., Знойко С.А., Петлина А.И., Филиппова А.А., Майзлиш В.Е., Вашурин А.С. // Изв. АН. Сер. хим. 2018. Т. 67. № 12. С. 2201-2204. Tikhomirova T.V., Znoyko S.A., Petlina A.I., Filippova A.A., Maizlish V.E., Vashurin A.S. // Izv. AN. Ser. Khim. 2018. V. 67. N 12. P. 2201-2204 (in Russian). DOI: 10.1007/s11172-018-2356-4.
- 167. Знойко С.А., Головашова Е.С., Потехина О.В., Березин Д.Б., Серова М.А., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П. // Журн. общ. хим. 2017. Т. 87. № 7. С. 1169-1178. Znoiko S.A., Golovashova E.S., Potekhina O.V., Berezin D.B., Serova M.A., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. N 7. P. 1562-1571. DOI: 10.1134/ S1070363217070209.
- 168. Znoiko S.A., Malyasova A.S., Kostrova E.A., Mikhailova A.I., Vashurin A.S., Maizlish V.E., Khelevina O.G., Ivanova P.M., Zrilova Y.A., Mishchenko D.V. // Macroheterocycles. 2020. V. 13. N 3. P. 269-276. DOI: 10.6060/mhc191173z.
- 169. Патент РФ № 2257898 (2005). Patent RF N 2257898 (2005). (in Russian).

Поступила в редакцию 06.04.2023 Принята к опубликованию 24.04.2023

Received 06.04.2023 Accepted 24.04.2023