

УДК 532.783

Н. А. Брагина, Н. В. Новиков, К. А. Формировский,
В. В. Быкова*, Г. А. Ананьева*, Н. В. Усольцева*

**МЕЗОМОРФИЗМ КАТИОННЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ
МЕЗО-ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ
И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ**

**MESOMORPHISM OF CATION WATER-SOLUBLE
meso-SUBSTITUTED TETRAPHENYLPORPHYRINES
AND THEIR METAL COMPLEXES**

Московская государственная академия тонкой химической
технологии им. М. В. Ломоносова, 119571 Москва

*Ивановский государственный университет, НИИ Наноматериалов
153025 Иваново, ул. Ермака, 39. E-mail: nv_usoltseva@mail.ru

Исследованы мезоморфные свойства катионных водорастворимых металлокомплексы мезо-замещенных тетрафенилпорфиринов. Из десяти исследованных соединений пять мезоморфны в термотропном состоянии, шесть – обладают лиотропным мезоморфизмом в бинарных системах с водой, хлороформом и бензолом.

Ключевые слова: синтез, мезоморфизм, водорастворимые катионные мезо-замещенные тетрафенилпорфирины, металлокомплексы.

The mesomorphic properties of cation water-soluble meso-substituted tetraphenylporphyrines and their metal complexes were studied. Out of 10 studied compounds, five compounds are mesomorphic in thermotropic state, six of them possess lyotropic mesomorphism in binary systems with water, chloroform and benzene.

Key words: synthesis, mesomorphism, water soluble cation meso-substituted tetraphenylporphyrines, metal complexes.

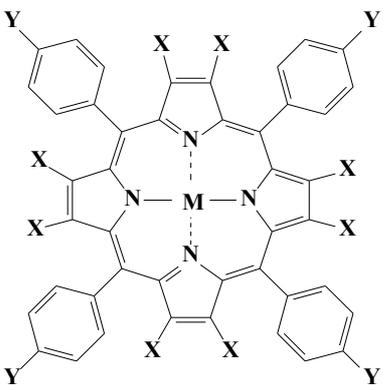
Актуальным направлением теоретических и экспериментальных исследований в области жидких кристаллов является изучение взаимосвязи строения молекул химических веществ с их надмолекулярной структурой. Последнее необходимо как для развития фундаментальных основ науки о жидких кристаллах, так и для направленного синтеза важных в практическом отношении мезогенных (т. е. формирующих жидкокристаллические фазы) соединений. Систематических исследований мезоморфных свойств тетрафенилпорфиринов и их структурных аналогов (например, катионных производных мезо-замещенных тетрафенилпорфиринов) до настоящего времени не проводилось.

В последние годы отмечается повышенный интерес к амфифильным производным порфиринов, способным формировать упорядоченные агрегаты [1 – 3]. Это связано с использованием данных порфиринов в исследованиях сверхбыстрых фотопроцессов в супрамолекулярных системах, моделирующих фундаментальные природные процессы, а также с созданием новых фотопроводящих органических материалов.

Ранее нами было установлено, что натриевая соль тетрасульфо кислоты тетрафенилпорфирина, а также его цинкового комплекса, проявляют лиотропный мезоморфизм [4, 5]. Для нас было довольно неожиданным, что тетрасульфофенилпорфирин и его комплексы с двухвалентными металлами в системе вода – аммиак (табл. 1), подобно копланарным соединениям, также лиомезоморфны. Дополнительное замещение метильными группами не подавляет лиомезоморфизма. Изученные порфирины растворяются в водных системах в широком диапазоне значений pH, но наибольшей сольватирующей способностью обладает система с pH 9.0. Лиотропные мезофазы относятся к хромоническому типу. Эти соединения по структуре родственны фталоцианину: есть 16-членный макроцикл, жесткость которого обусловлена сильным π -электронным взаимодействием по всему замкнутому контуру. Эта аналогия приводит к общности их надмолекулярных упаковок в мезофазе [4].

Таблица 1

Проявление лиомезоморфизма у производных тетрафенил- и тетрабензопорфина [4]

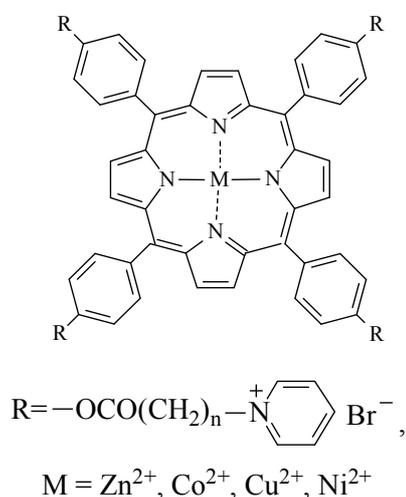
Структурная формула	№	Катион	Заместители		Мезогенность
			X	Y	
 <p style="text-align: center;">Ia-з</p>	Ia	$2H^+$	H	SO ₃ H	+
	Iб	Ni ²⁺	H	SO ₃ H	+
	Iв	Cu ²⁺	H	SO ₃ H	+
	Iг	Co ³⁺	H	SO ₃ H	-
	Id	$2H^+$	H	SO ₃ Na	+
	Ie	Ni ²⁺	H	SO ₃ Na	+
	Iж	Co ³⁺	H	SO ₃ Na	-
	Iз	$2H^+$	H	SO ₃ H	+

Поскольку известно, что в мезоморфном состоянии многие необходимые для практического применения свойства дискотических соединений усиливаются, то важность поиска и изучения новых производных порфирина, обладающих жидкокристаллическим состоянием, не вызывает сомнений. Поэтому задача исследований в этом плане мезо-замещенных производных тетрафенилпорфирина является весьма актуальной.

Мезо-арилзамещенные порфирины представляют собой синтетические аналоги макроциклических природных соединений, которые регулируют жизненно важные процессы в клетке [6]. Введение гидрофильных функциональных групп позволяет получать амфифильные порфирины, способные к растворению в воде при различных значениях pH.

Целью работы явился синтез и изучение мезоморфных свойств водорастворимых катионных мезо-арилзамещенных порфиринов и их металлокомплексов, а также оценка влияния протяженности латеральных заместителей и центрального иона замещенных катионных порфиринов на их мезоморфные свойства.

Ранее были синтезированы новые катионные порфирины (I и II), в которых спейсерные метиленовые цепи с количеством углеродных атомов пять и десять отделяют катионные пиридиновые группы от макроцикла тетрафенилпорфина, а также комплексы порфиринов (III – X) с металлами Zn, Co, Ni и Cu (рис. 1). Очевидно, что положительно заряженные мезо-заместители могут оказывать влияние на распределение заряда (электронную плотность) порфиринового кольца только через индуктивные эффекты, поэтому их удаление от макроцикла увеличивает основность порфирина, что приводит к снижению электростатического отталкивания между порфириновыми макроциклами.



I	n = 5	M = 2H ⁺	VI	n = 10	M = Co ²⁺
II	n = 10	M = 2H ⁺	VII	n = 5	M = Cu ²⁺
III	n = 5	M = Zn ²⁺	VIII	n = 10	M = Cu ²⁺
IV	n = 10	M = Zn ²⁺	IX	n = 5	M = Ni ²⁺
V	n = 5	M = Co ²⁺	X	n = 10	M = Ni ²⁺

Рис. 1. Структура соединений I – X

Синтез порфиринов (I и II) был осуществлен на основе монопиррольной конденсации с последующей модификацией заместителей в ароматических кольцах. Предшественниками целевых порфиринов служили мезо-тетракис(4-(6-бромгексаноилоксифенил))- и мезо-тетракис(4-(11-бромундеcanoилоксифенил))порфины, полученные из пиррола и соответствующих замещенных 4-гидроксибензальдегидов с выходами 35 – 40 %. Целевые катионные порфирины (I и II) получали реакцией кватернизации пиридина бромзамещенными предшественниками с выходами 93 – 95 % [7]. На основе синтезированных порфиринов были получены металлокомплексы (III – X) с использованием соответствующих ацетатов в смеси хлороформ – метанол. Выходы составили 85 – 90 %.

Индивидуальность и структура полученных соединений подтверждены данными ТСХ, УФ-, ¹H-ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Исследование мезоморфных свойств методом поляризационной микроскопии показало, что соединения **II**, **IV**, **V**, **VII** и **X** обладают термотропным мезоморфизмом, формируя мезофазу при нагревании и охлаждении, а соединения **IX** и **X** – при охлаждении (табл. 2). При охлаждении соединения **II** и **IV** стеклуются с сохранением текстуры мезофазы. Соединения **I** (рис. 2), **II**, **IV** и **VIII** – **X** обладают лиотропным мезоморфизмом, формируя мезофазу в бинарной системе с различными растворителями, такими как вода, диметилформамид, бензол, толуол, хлороформ и др. (см. табл. 2).

Таблица 2

Температуры фазовых переходов соединений **I** – **X** и их лиотропный мезоморфизм

№ соед.	Температура фазовых переходов	Лиотропный мезоморфизм
I	Cr · 224,9 °C Iso	+
II	Cr · 96,4 °C Mes · 226,3 °C Iso (Iso · 118,2 °C Mes · 71,4 °C G)	+
III	Cr · 39,9 °C Iso	–
IV	Cr · 111,1 °C Mes · 140,7 °C Iso (Iso · 111,1 °C Mes · 71,9 °C G)	+
V	Cr · 49,2 °C Mes · 148,8 °C Iso (Iso · 134,5 °C Mes · 25,0 °C Mes)	–
VI	Cr · 123,5 °C Iso	–
VII	Cr · 74,6 °C Mes · 90,1 °C Iso (Iso · 81,8 °C Mes · 62,4 °C G)	–
VIII	Cr · 120,9 °C Iso (Iso · 47,3 °C Mes · 25,0 °C Mes)	+
IX	Cr · 151,0 °C Iso (Iso · 47,0 °C Mes · 25,0 °C Mes)	+
X	Cr · 24,5 °C Mes · 80,9 °C Iso (Iso · 71,2 °C Mes · 25,0 °C Mes)	+

() – монотропно; лиотропный мезоморфизм: есть (+), нет (–).

В ряду лиганда и металлокомплексов с содержанием 5 углеродных атомов в алифатической части заместителя наблюдается следующее. Лиганд, как и цинковый комплекс – немезоморфны (**I**, **III**). Никелевый комплекс (**IX**) проявляет мезоморфные свойства монотропно, в то время как медный и кобальтовый (**V**, **VII**) – энантиотропно. Лиганд, как и цинковый комплекс (**II**, **IV**) с содержанием 10 углеродных атомов в алифатической цепи мезоморфны, никелевый комплекс (**X**) проявляет мезоморфные свойства.

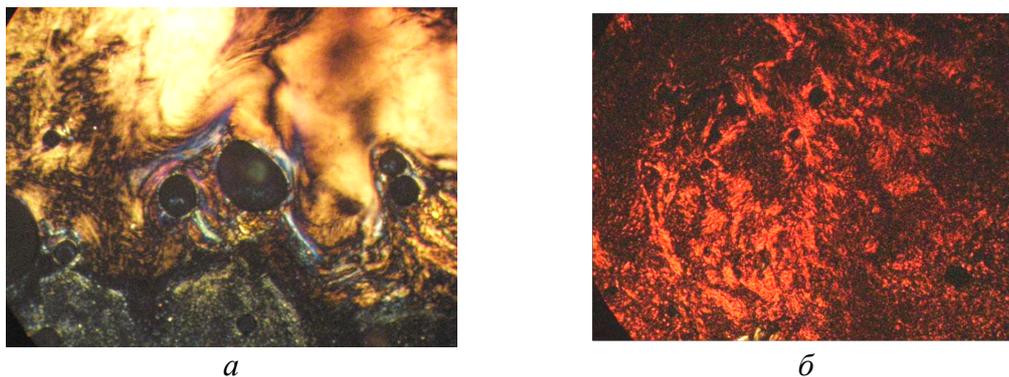


Рис. 2. Микрофотография текстуры контактных препаратов соединения I: а – с водой; б – с ДМФА

С целью определения температурно-концентрационных областей существования мезофаз нами изучена бинарная система: соединение I – вода. Как видно из рис. 3 лио-мезофаза существует в широком диапазоне концентраций (от 10 до 60 мас. %) и температур (от 25 °С до 100 °С). Верхний предел ограничен температурой кипения воды.

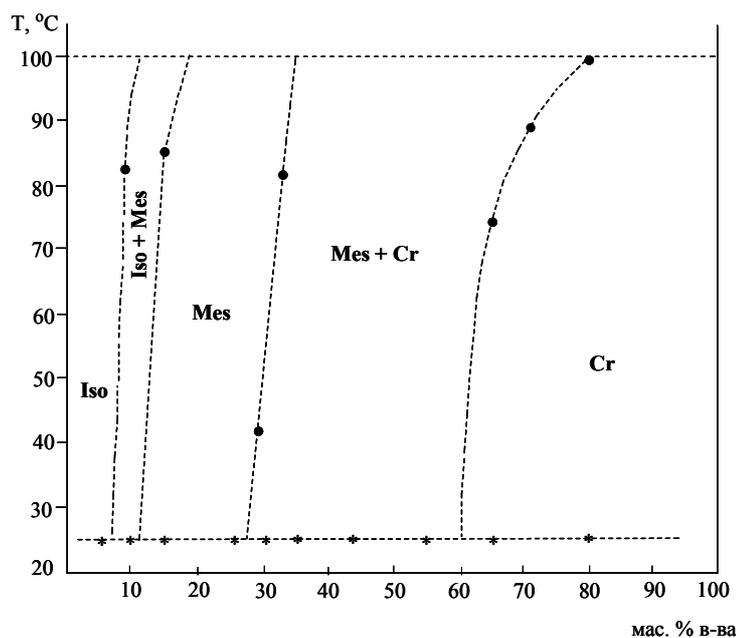


Рис. 3. Фрагмент фазовой диаграммы системы соединения I – вода при нагревании: Cr – кристаллическая фаза, Mes – мезофаза, Iso – изотропная жидкость

Сравнение фазовой диаграммы данного соединения и систем водорастворимых производных фталоцианина с водой позволяет утверждать, что поле существования лиомезофазы аналогично карбоксипроизводному фталоцианина и существенно отличается от тетрасульффталоцианина [9]. В последнем случае мезофаза начинала формироваться при 30 мас. % вещества, то есть при значительно более высоком содержании мезогена.

~~~~~

### Экспериментальная часть

Электронные спектры поглощения исследуемых соединений регистрировали на спектрофотометре HITACHI U-2001 в диапазоне длин волн 400 – 900 нм.

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре AVATAR 360 FT-IR в области 400 – 4000 см<sup>-1</sup> в таблетках с бромидом калия. <sup>1</sup>H ЯМР спектры на спектрофотометре Bruker AMD-200.

Мезоморфные свойства исследовали методом оптической поляризационной микроскопии. Термотропный мезоморфизм изучали, используя оптический поляризационный микроскоп типа «Leitz Laborlux 12 Pol», снабженный термостолком «Mettler FP 82», а лиотропный мезоморфизм – методом контактных препаратов с такими растворителями, как вода, толуол, бензол, хлороформ, ДМФА и др.

В табл. 3 приведены электронные спектры поглощения соединений I – X.

Таблица 3

#### Электронные спектры поглощения соединений I – X

| № соединения | Растворитель                         | ЭСП $\lambda_{\max}$ , нм (lgε) |             |           |           |           |
|--------------|--------------------------------------|---------------------------------|-------------|-----------|-----------|-----------|
|              |                                      | 1                               | 2           | 3         | 4         | Соре      |
| I            | этанол ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ )  | 415(328)                        | 513(13,37)  | 546(6,08) | 589(3,65) | 645(2,43) |
|              | вода ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ )    | 419(155)                        | 515(13,27)  | 552(5,47) | 588(3,95) | 644(2,13) |
| II           | этанол ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ )  | 415(297)                        | 513(12,343) | 546(5,56) | 589(3,09) | 645(1,85) |
|              | вода ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ )    | 418(109)                        | 518(11,1)   | 553(5,56) | 592(3,39) | 647(1,54) |
| III          | метанол ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ ) | 421                             |             | 561       | 603       |           |
| IV           | метанол ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ ) | 419                             |             | 555       | 598       |           |
| V            | метанол ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ ) | 410                             | 527         |           |           |           |
| VI           | метанол ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ ) | 410                             | 520         |           |           |           |
| VII          | метанол ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ ) | 415                             | 538         |           |           |           |
| VIII         | метанол ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ ) | 412                             | 528         |           |           |           |
| IX           | метанол ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ ) | 415                             | 527         |           |           |           |
| X            | метанол ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ ) | 418                             | 526         |           |           |           |

### Заключение

Таким образом, исследованные порфирины как с содержанием 5 углеродных атомов в алифатическом фрагменте полярного заместителя, так и содержащие 10 углеродных атомов, склонны к формированию жидкокристаллических фаз. Увеличение числа углеродных (с 5 до 10) в алифатической части полярного заместителя, связанного с фенильным фрагментом порфирина сложноэфирной связью, приводит к увеличению числа мезоморфных металлокомплексов. При этом лиганд также становится мезогенным. Таким образом, в отличие от полярных тетрасульфопорфиринов и их металлокомплексов, полярные производные порфина с алифатическим фрагментом в латераль-

ном заместителе (содержание атомов углерода 5 и 10) могут проявлять термотропный мезоморфизм.

### Список литературы

1. *Doan S. C., Shanmugham S., Aston D. E., McHale J. L.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. Vol. 127. P. 5885 – 5892.
2. *Aggarwal L. P. F., Borissevitch I. E.* // Spectrochimica Acta (A). 2006. Vol. 63. P. 227 – 233.
3. *Takezaki M., Tominaga T.* // J. Photochem. Photobiol. (A). 2005. Vol. 174. P. 113 – 118.
4. *Усольцева Н.В.* // Успехи химии порфиринов / под ред. О. А. Голубчикова. СПб : НИИ химии СПбГУ, 1999. Т. 2. С. 142 – 166.
5. *Быкова В. В., Жарова М. А., Усольцева Н. В.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2004. Вып. 2 (18). С. 98 – 105.
6. *Бриттон Г.* Биохимия природных пигментов : Пер. с нем. М. : Мир, 1986. (G. Britton. The Biochemistry of Natural Pigments. Cambridge. Cambridge University Press, 1983).
7. *Брагина Н. А., Федулова И. Н., Новиков Н. В., Миронов А. Ф.* // Тезисы VII Школы конференции молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений. Одесса, 2007. С. 47 – 49.
8. *Усольцева Н. В.* Лиотропные жидкие кристаллы: химическая и надмолекулярная структура. Иваново : Иван. гос. ун-т, 1994. 220 с.
9. *Федулова И. Н.* Синтез и свойства липофильных и амфифильных мезо-арил-замещенных порфиринов : Автореф. ... канд. хим. наук. М., 2007. 23 с.

*Поступила в редакцию 15.10.2010 г.*