

**В. В. Быкова, Н. В. Усольцева, Г. А. Ананьева, И. Н. Федулова*,
Н. А. Брагина *, А. Ф. Миронов***

МЕЗОМОРФИЗМ ЛИПОФИЛЬНЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ

MESOMORPHISM OF LIPOPHILIC TETRAPHENYLPORPHYRINES

Ивановский государственный университет, НИИ Наноматериалов
153025 Иваново, ул. Ермака, д. 39. E-mail: usol@ivanovo.ac.ru

*Московская государственная академия тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова, 119571 Москва, просп. Вернадского, 86

Методом поляризационной микроскопии и дифференциально-сканирующей калориметрии исследованы мезоморфные свойства симметричных мезо-арилпорфиринов, содержащих длинноцепные гидрофобные заместители в фенильных кольцах. Семь соединений мезоморфные, а пять – обладают лиотропным мезоморфизмом в бинарных системах с хлороформом, бензолом и толуолом.

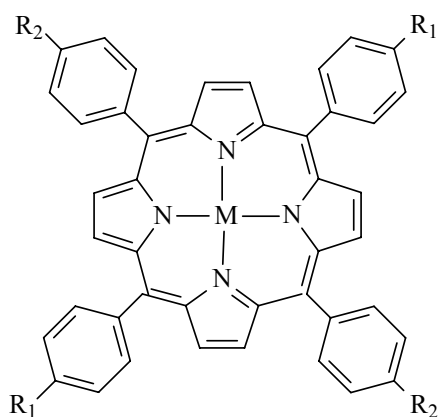
Mesomorphic properties of symmetric meso-arylporphyrines containing long-chain hydrophobic substituents in phenyl rings were investigated by means of polarizing microscopy and DSC. Seven compounds are mesomorphic, and five compounds possess lyotropic mesomorphism in binary systems with chloroform, benzene and toluol.

Тетрафенилпорфирины играют важную роль в процессах преобразования энергии в природе. Они обычно функционируют в составе мембранных комплексов биологических систем [1].

Жидкие кристаллы на основе липофильных тетрафенилпорфиринов представляют большой интерес для оптоэлектроники, а также и устройств отображения и хранения информации [2]. Функционализация мезо-арилзамещенных порфиринов высшими алифатическими заместителями позволяет осуществлять направленный поиск производных порфиринов, способных формировать жидкокристаллическую фазу. Сочетание жесткого порфиринового макроцикла и гибких длинноцепных заместителей предопределяет тенденцию молекул к преимущественно параллельному расположению относительно друг друга, т. е. формированию надмолекулярных ансамблей. В связи с этим актуальным является синтез подобных синтетических порфиринов. Особенно привлекательны порфирины, содержащие в мезо-положениях арильные заместители, которые можно подвергать разнообразным химическим превращениям [3, 4].

Целью настоящей работы является исследование жидкокристаллических свойств липофильных мезо-арилзамещенных порфиринов I – XVI с различными гидрофобными заместителями (рис. 1).

Синтез липофильных порфиринов **I – XVI** был осуществлен на основе предложенного ранее удобного подхода двумя путями: с использованием дипирролилметанов (**I – III**) [5, 6] и на основе монопиррольной конденсации (**VI – VIII, XII – XVI**) [6]. Синтез через дипирролилметаны имеет ряд преимуществ, что объясняет возросший к нему интерес и широкое использование [7]. Построение молекулы порфирина из мезо-замещенных дипирролилметанов и замещенных бензальдегидов позволило получить симметричные структуры **I – III** с требуемым набором заместителей.



I	$R_1 = -O(CH_2)_7CH_3$	$R_2 = H$	$M = H$
II	$R_1 = -O(CH_2)_{13}CH_3$	$R_2 = H$	$M = H$
III	$R_1 = -O(CH_2)_{15}CH_3$	$R_2 = H$	$M = H$
IV	$R_1 = -O(CH_2)_7CH_3$	$R_2 = H$	$M = Zn$
V	$R_1 = -O(CH_2)_7CH_3$	$R_2 = H$	$M = Co$
VI	$R_1 = R_2 = -O(CH_2)_7CH_3$		$M = H$
VII	$R_1 = R_2 = -O(CH_2)_{13}CH_3$		$M = H$
VIII	$R_1 = R_2 = -O(CH_2)_{15}CH_3$		$M = H$
IX	$R_1 = R_2 = -O(CH_2)_7CH_3$		$M = Zn$
X	$R_1 = R_2 = -O(CH_2)_7CH_3$		$M = Co$
XI	$R_1 = R_2 = -O(CH_2)_{13}CH_3$		$M = Zn$
XII	$R_1 = R_2 = -OCO(CH_2)_6CH_3$		$M = H$
XIII	$R_1 = R_2 = -OCO(CH_2)_{12}CH_3$		$M = H$
XIV	$R_1 = R_2 = -OCO(CH_2)_{14}CH_3$		$M = H$
XV	$R_1 = R_2 = -OCO(CH_2)_5Br$		$M = H$
XVI	$R_1 = R_2 = -OCO(CH_2)_{10}Br$		$M = H$

Рис. 1. Структурная формула соединений **I – XVI**

Для получения 5,10,15,20-тетрафенилпорфиринов **VI – VIII** и **XII – XVI**, мы использовали усовершенствованный метод монопиррольной конденсации, предложенный Линдсеем, в котором максимальные выходы порфиринов достигаются при разведении бензальдегида и пиррола до концентрации 10^{-2} М [8].

На основе синтезированных порфиринов были получены цинковые (**IV, IX, XI**) и кобальтовые (**V, X**) комплексы с использованием соответствующих ацетатов в смеси хлороформ – метанол. Выходы составили 85 – 90 %.

Индивидуальность и структура соединений **I – XVI** были подтверждены данными ТСХ, электронной и 1H ЯМР-спектроскопии, масс-спектроскопии, элементного анализа.

Экспериментальная часть

Мезоморфные свойства исследовали методом оптической поляризационной микроскопии, используя термополяризационный микроскоп типа «Leitz Laborlux 12 Pol», снабженный термостолком «Mettler FP 82». Лиотропный мезоморфизм исследовали методом контактных препаратов с такими растворителями, как толуол, бензол, хлороформ.

Для двух соединений исследование методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [9] на приборе DSC 200 PC Phox фирмы «Netzsch». Измерения проводили в интервале температур от -30 до 85 °С/мин, со скоростью 10 °С/мин.

Методом оптической поляризационной микроскопии показано, что соединения II – V, VIII амфотропны, т. е. проявляют термотропный и лиотропный мезоморфизм. Соединения XIII и XIV формируют лишь термотропную мезофазу. Температуры фазовых переходов соединений I – XVI, определенные методом поляризационной микроскопии при охлаждении и нагреве, представлены в таблице.

Температуры фазовых переходов липофильных порфиринов соединений I – XVI

№ соединения	Фазовые переходы	Лиотропный мезоморфизм
I	Cr • 242,7 °С I	–
II	Cr • 72,8 °С Mes • 123,4 °С I I • 75,1 °С Mes • 48,2 °С G стеклование с сохранением текстуры мезофазы	+ (толуол, бензол, хлороформ)
III	Cr • 61,8 °С Mes • 87,7 °С I I • 36,4 °С Mes • 20,0 °С G стеклование с сохранением текстуры мезофазы	+ (толуол, бензол, хлороформ)
IV	Cr • 131,4 °С Mes • 261,0 °С I I • 236,2 °С Mes • 115,0 °С G стеклование с сохранением текстуры мезофазы	+ (толуол, бензол, хлороформ)
V	Cr • 214,4 °С Mes • 290,2 °С I I • 157,2 °С Mes • 113,1 °С G стеклование с сохранением текстуры мезофазы	+ (толуол, бензол, хлороформ)
VI	Cr • 209,6 °С I	–
VII	Cr • 121,5 °С I	–
VIII	Cr • 91,7 °С Mes • 115,0 °С I I • 73,4 °С Mes (при 20,0 °С Mes сохраняется)	+ (толуол, бензол, хлороформ)

Окончание табл.

IX	Cr • 210,3 °C I	–
X	Cr • 227,1 °C I	–
XI	Cr • 123,4 °C I	–
XII	Cr • 145,8 °C I	–
XIII	Cr • 76,1 °C Mes • 116,5 °C I I • 110,6 °C Mes (при 20,0 °C Mes сохраняется)	–
XIV	Cr • 79,6 °C Mes • 112,3 °C I I • 89,4 °C Mes • 38,5 °C G стеклется с сохранением текстуры мезофазы	–
XV	Cr • 215,7 °C I	–
XVI	Cr • 93,1 °C I	–

5,15-октил(оксифенил)порфирин **I** немезоморфен. Однако, его металлокомплексы с цинком **IV** и кобальтом **V** обладают мезоморфными свойствами. У 5,15-производных тетрадецил- и гексадецил- (оксифенил)порфиринов (**II** и **III**, соответственно), мезофаза характеризуется негеометрической зернистой структурой (рис. 2). Увеличение протяженности заместителей понижает температуру фазового перехода кристалл – жидкокристаллическая фаза, при этом температурная область существования мезофазы сужается.

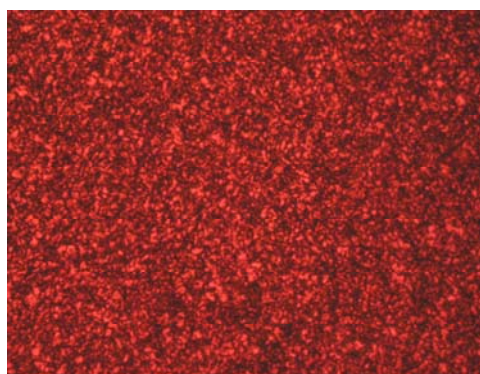


Рис. 2. Микрофотография текстуры термотропной мезофазы соединения **III** при нагревании. $T = 61,8\text{ °C}$, николи скрещены, $\times 250$

При охлаждении текстура мезофазы соединений **II** – **V** существует ниже температуры фазового перехода в стекло (рис. 3). Такие материалы вызывают интерес, поскольку в твердой фазе сохраняются анизотропные характеристики предшествующей мезофазы.

Изучение методом контактных препаратов с бензолом, толуолом или хлороформом показало, что соединения **II** – **V** обладают лиотропным мезоморфизмом (рис. 4). В гомологическом ряду 5,10,15,20-(алкоксифенил)порфиринов температурный интер-

вал мезофазы (91,7 °С – 115 °С) проявляет только соединение VIII с протяженностью периферийного заместителя в 16 углеродных атомов. В остальных случаях индуцировать мезоморфное состояние указанными растворителями не удалось.



Рис. 3. Микрофотография застеклованного состояния текстуры термотропной мезофазы соединения III при охлаждении, $T = 27,1\text{ }^{\circ}\text{C}$, николи скрещены, $\times 250$

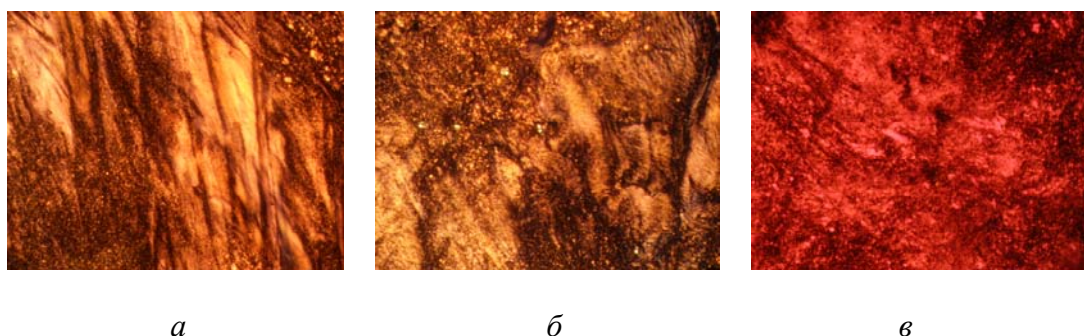


Рис. 4. Микрофотография текстуры лиотропной фазы бинарной системы соединения III с толуолом (а), хлороформом (б) и бензолом (в), $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, николи скрещены, $\times 250$

Исследование методом поляризационной микроскопии фазового поведения липофильных тетрафенилпорфиринов было дополнено исследованием с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для немезогенного соединения VII и мезогенного соединения XIII. Нагревание проводили в диапазоне температур от 0 до 150 °С. На кривой ДСК соединения VII отчетливо виден один фазовый переход. Согласно данным оптической поляризационной микроскопии этот фазовый переход соответствует переходу $S_{\text{Г}} \rightarrow \text{I}$ соединения XII. На кривой ДСК соединения XIII видно несколько фазовых переходов. При нагревании образца возникают пики, соответствующие двум фазовым переходам кристалл – мезофаза, мезофаза – изотроп.

Таким образом, в результате исследования установлено, что как ди-, так и тетразамещенные липофильные дискотические производные ТФП проявляют мезоморфные свойства и могут формировать застеклованное состояние при охлаждении. На жидкокристаллические свойства и стеклообразование влияет количество и протяженность латеральных заместителей, а также характер металла-комплексообразователя. Указанные

соединения могут рассматриваться как перспективные материалы для применения в оптоэлектронике.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-03-00427) и регионального научно-образовательного центра по наноматериалам «Жидкие кристаллы» (грант РНП.2.2.1.1.7280).

Список литературы

1. *Бриттон Г.* Биохимия природных пигментов: Пер. с нем. М.: Мир, 1986. (G. Britton. The Biochemistry of Natural Pigments. Cambridge. Cambridge University Press, 1983).
2. *Yu M, Liu G. A., Cui X. L.* // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2005. Vol. 9. P. 231 – 239.
3. *Семейкин А. С., Сырбу С. А., Койфман О. И.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. С. 46 – 55.
4. *Быкова В. В., Усольцева Н. В., Семейкин А. С., Ананьева Г. А., Карманова Т. В.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2007. Вып. 4. С. 67 – 74.
5. *Федулова И. Н., Брагина Н. А., Миронов А. Ф.* // Вестник МИТХТ. 2006. Т. 1. № 1. С. 50 – 53.
6. *Федулова И. Н., Брагина Н. А., Новиков Н. В., Угольников О. А., Миронов А. Ф.* Биоорганическая химия. 2007. Т. 33. № 6. С. 1 – 5.
7. *Lee C. H., Lindsey J. S.* // Tetrahedron Lett. 1994. Vol. 50. P. 11427 – 11440.
8. *Lindsey J. S., Hsu H. C., Schreiman I. C.* // Tetrahedron Lett. 1986. Vol. 27. P. 4969 – 4970.
9. *Littler B. J., Miller M. A., Hung C.-H., et al.* // J. Org. Chem. 1999. Vol. 64. P. 1391 – 1396.