

УДК 532.783.

К. А. Формировский, К. А. Жданова, Н. А. Брагина, А. Ф. Миронов
В. В. Быкова*, Г. А. Ананьева*, Н. В. Усольцева*

**МЕЗОМОРФИЗМ АМФИФИЛЬНЫХ
МЕЗО-АРИЛПОРФИРИНОВ И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ**

**MESOMORPHISM OF AMPHIPHILIC MESO-ARYLPORPHYRINS
AND THEIR METAL COMPLEXES**

Московский государственный университет тонких химических технологий
им. М. В. Ломоносова, 119571 Москва, пр-т Вернадского, д. 86

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

Синтезировано 26 симметричных мезо-арилпорфиринов, содержащих в фенильных кольцах длинные алкильные заместители, оканчивающиеся полярными группами. Исследованы мезоморфные свойства этих соединений и их металлокомплексов с кобальтом, никелем, медью и цинком. Методом оптической поляризационной микроскопии установлено, что из синтезированной серии только два соединения: $\text{CoP-O}(\text{CH}_2)_5\text{-COOMe}$ и $\text{NiP-O}(\text{CH}_2)_5\text{COOMe}$ проявляли термотропный мезоморфизм энантиотропно и два соединения: $\text{P-O}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ и $\text{ZnP-O}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOMe}$ – монотропно. У трех соединений: $\text{P-O}(\text{CH}_2)_5\text{COOMe}$, $\text{P-O}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOMe}$ и $\text{CuP-O}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOMe}$ мезоморфные свойства удалось индуцировать энантиотропно в комплексах с переносом заряда с акцепторами электронов TAPA или TNF. Семь соединений проявили лиотропный мезоморфизм в бинарных системах с органическими растворителями (хлороформ, ДМФА, ДМСО). Установлено, что способность к формированию мезофаз в ряду синтезированных амфифильных мезо-арилпорфиринов значительно меньше, чем у катионных аналогов, изученных ранее.

Ключевые слова: мезоморфизм, амфифильные мезо-арилпорфирины, металлокомплексы.

26 symmetrical meso-arylporphyrines containing phenyl rings with long alkyl substituents ending with polar groups have been synthesized. Mesomorphic properties of these compounds and their complexes with cobalt, nickel, copper and zinc were investigated. The method of optical polarization microscopy revealed that only two compounds: $\text{CoP-O}(\text{CH}_2)_5\text{-COOMe}$ and $\text{NiP-O}(\text{CH}_2)_5\text{COOMe}$ exhibited enantiotropic thermotropic mesomorphism, while two other complexes: $\text{P-O}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ and $\text{ZnP-O}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOMe}$ showed mesomorphism monotropically. For three compounds: $\text{P-O}(\text{CH}_2)_5\text{COOMe}$, $\text{P-O}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOMe}$ and $\text{CuP-O}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOMe}$ mesomorphic properties were induced enantiotropically in the charge-transfer complexes with TAPA or TNF electron acceptors. Seven compounds showed lyotropic mesomorphism in binary systems with organic solvents (chloroform, DMF, DMSO). It was found that the ability to form mesophases in the series of the synthesized amphiphilic meso-arylporphyrines is significantly lower than that of previously studied cationic analogues.

Key words: mesomorphism, meso-arylporphyrines, metal complexes.

Синтетические аналоги макроциклических природных соединений, обладающие жидкокристаллическими свойствами, представляют интерес при создании новых материалов для нелинейной оптики, катализа, сенсорных систем, медицины и др. [1]. В последние годы повышенное внимание вызывают полипиррольные соединения, имеющие амфифильную структуру, которая обеспечивает способность молекул к самосборке и самоорганизации, что лежит в основе дизайна наноструктурированных материалов. Использование мезогенных структур рассматривается как один из подходов к созданию самоорганизованных структур и материалов на основе порфиринов [2]. Было показано, что мезогенные свойства проявляют три структурных типа порфиринов: β -замещенные октаалкилпорфирины, мезо-арилзамещенные 5,15-ди- и 5,10,15,20-тетрафенилпорфирины [1]. В настоящее время успешно решается задача направленного синтеза мезоморфных производных липофильных порфиринов и металлопорфиринов. Многообразие мезогенных молекулярных структур порфиринов достигается за счет изменения протяженности заместителей, их разветвления, изменения их позиций, количества, типа связывания с макроциклом [3 – 7], включения в молекулу порфирина гетероатомов (например, брома [8]), вариаций металла-комплексообразователя [7, 9], синтеза димеров [10] и тримеров [11] и др. Сообщалось также, что амфифильные производные порфиринов, содержащие сульфогруппы, обладают лиотропным мезоморфизмом в растворах [12, 13].

Нами было показано на примере катионных производных 5,10,15,20-тетра-мезо-арилзамещенных порфиринов, имеющих длинноцепные заместители с терминальными пиридиновыми группами, что амфифильные порфирины могут обладать термотропным мезоморфизмом. При этом мы обнаружили значительное влияние протяженности алифатического спейсера и природы металла на жидкокристаллические свойства [14].

Цель настоящей работы – синтез и изучение мезоморфных свойств амфифильных мезо-арилзамещенных порфиринов с терминальными карбоксильными, метокси-карбонильными и гидроксильными группами и их металлокомплексов.

Экспериментальная часть

Электронные спектры регистрировали на спектрофотометре Jasco UV-7800 (Япония) в диапазоне длин волн 400 – 900 нм, ИК-спектры – на спектрофотометре AVATAR 360 FT-IR в области 400 – 4000 см^{-1} в таблетках с бромидом калия. Спектры ЯМР получали на приборе Bruker MSL-300 (Германия) с рабочей частотой 300 МГц, измерения проводили по шкале δ , внутренний стандарт ТМС, растворитель CDCl_3 . Масс-спектры регистрировали с использованием жидкостного хроматографа 1100 LCMSD фирмы Agilent Technologies (США), оснащенного масс-спектрометрическим детектором с химической ионизацией при атмосферном давлении (ХИАД, АРСІ), укомплектованного УФ-спектрофотометрическим детектором (DAD). Хроматографическое разделение проводили на колонке Hi-Q C18 50 \times 4,6 мм фирмы Peekescientific (США) с силикагелем, модифицированным октадецильной фазой (С18) с размером частиц сорбента – 5 мкм и размером пор 50 Å. Индивидуальность полученных соединений доказывали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 (Kavalier).

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 органическими растворителями.

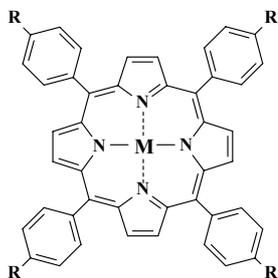
Синтез амфифильных 5,10,15,20-тетразамещенных порфиринов осуществляли, используя усовершенствованный метод монопиррольной конденсации, в условиях которого максимальные выходы порфиринов достигаются при концентрациях бензальдегида и пиррола, равных 10^{-2} М [15]. Исходные симметричные *мезо*-тетракис(4-(метоксикарбонилалкилоксифенил))порфирины **V** и **XIII** были синтезированы из соответствующих замещенных 4-гидроксibenзальдегидов и пиррола с выходами 35 – 40 % согласно ранее разработанному нами подходу к синтезу липофильных порфиринов [16]. Щелочным гидролизом в двухфазной водно-органической системе с количественным выходом были получены амфифильные порфирины **I – IV** и **X – XII** с терминальными карбоксильными группами. Восстановление алюмогидридом лития терминальных метоксикарбонильных групп до спиртовых давало порфирины **XXI** и **XXII**. На основе свободных лигандов по стандартным методикам [17] с выходами 75 – 90 % получали комплексы с цинком, кобальтом, медью и никелем, представленные в таблице. Несимметричные порфирины **XIX** и **XX** с длинноцепными заместителями и гидроксильными группами были получены, как описано в работе [18].

Индивидуальность и структуру полученных соединений подтверждали данными ТСХ, УФ-, ^1H -ЯМР-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии.

Полученные соединения представляют собой кристаллические вещества, которые хорошо растворяются в органических растворителях, порфирины с карбоксильными группами окрашивают водные щелочные растворы.

Обсуждение результатов

Структурная формула порфиринов



Мезоморфные свойства соединений I – XXVI

№ соединения	M	R	Фазовые переходы	Липотропный мезоморфизм	Комплекс с переносом заряда (КПЗ)
I	2H^+	$-\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	$\text{Cr} \bullet 147,0 \text{ } ^\circ\text{C Iso}$	–	
II	Cu^{2+}	$-\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	$\text{Cr} > 250,0 \text{ } ^\circ\text{C Cr}$	–	
III	Co^{2+}	$-\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	$\text{Cr} > 283,4 \text{ } ^\circ\text{C Cr}$	–	

Продолжение табл.

IV	Zn ²⁺	-O(CH ₂) ₅ COOH	Cr • 138,3 °C Iso	–	
V	2H ⁺	-O(CH ₂) ₅ COOMe	Cr • 204,0 °C Iso	–	ТАРА (+)
VI	Cu ²⁺	-O(CH ₂) ₅ COOMe	Cr • 205,9 °C Iso	–	
VII	Co ²⁺	-O(CH ₂) ₅ COOMe	Cr • 118,9 °C Mes • 278,9 °C Iso (178,5 °C Mes • 109,0 °C G застеклованное состояние с сохранением текстуры Mes)	+	(хлоро- форм)
VIII	Zn ²⁺	-O(CH ₂) ₅ COOMe	Cr • 168,7 °C Mes • 261,9 °C Iso (Iso • 124,7 °C Mes • 80,0 °C застеклованное состояние с сохранением текстуры Mes)	–	
IX	Ni ²⁺	-O(CH ₂) ₅ COOMe	Cr • 218,2 °C Mes • 246,8 °C Iso	+	(ДМФА)
X	2H ⁺	-O(CH ₂) ₁₀ COOH	Cr • 196,0 °C Iso (Iso • 89,5 °C Mes • 71,8 °C застеклованное состояние с сохранением текстуры Mes)	–	
XI	Cu ²⁺	-O(CH ₂) ₁₀ COOH	Cr > 250,0 °C Cr	–	
XII	Co ²⁺	-O(CH ₂) ₁₀ COOH	Cr > 250,0 °C Cr	–	
XIII	2H ⁺	-O(CH ₂) ₁₀ COOMe	Cr • 142,2 °C Iso	+	ТАРА (+) (хлоро- форм)
XIV	Cu ²⁺	-O(CH ₂) ₁₀ COOMe	Cr • 136,6 °C Iso	–	TNF (+)
XV	Co ²⁺	-O(CH ₂) ₁₀ COOMe	Cr • 129,7 °C Iso	+	(ДМФА)
XVI	Zn ²⁺	-O(CH ₂) ₁₀ COOMe	Cr • 248,0 °C Iso (Iso • 143,8 °C Mes • 72,4 °C застеклованное состояние с сохранением текстуры Mes при сдвиге)	–	
XVII	2H ⁺	-O(CH ₂) ₁₇ CH ₃	Cr • 115,6 °C Iso	–	
XVIII	Cu ²⁺	-O(CH ₂) ₁₇ CH ₃	Cr • 114,7 °C Iso	–	
XIX	2H ⁺	R ₁ = OH R ₂ = R ₃ = R ₄ = -O(CH ₂) ₁₃ CH ₃	Cr • 128,9 °C Iso	+	(хлоро- форм)
XX	2H ⁺	R ₁ = R ₂ = R ₃ = OH R ₄ = -O(CH ₂) ₁₃ CH ₃	Cr • 153,7 °C Iso	+	(хлоро- форм)
XXI	2H ⁺	-O(CH ₂) ₆ OH	Cr • 108,4 °C Iso	–	
XXII	2H ⁺	-O(CH ₂) ₆ OH	Cr • 197,2 °C Cr	–	

Продолжение табл.

XXIII	Zn ²⁺	-O(CH ₂) ₁₁ OH	Cr • 153,1 °С Iso	+	
				(хлоро- форм, ДМФА)	
XXIV	Co ²⁺	-O(CH ₂) ₁₁ OH	Cr • 131,3 °С Mes • 139,0 °С Mes (Mes • 89,2 °С G с сохранением текстуры Mes)	+	
				(ДМФА, ДМСО)	
XXV	Co ²⁺	-O(CH ₂) ₆ OH	Cr • 185,0 °С Iso	–	
XXVI	Zn ²⁺	-O(CH ₂) ₁₁ OH	Cr • 257,0 °С Iso	–	
XXVII	Cu ²⁺	-O(CH ₂) ₁₁ OH	Cr • 200,0 °С Iso	–	

Методом оптической поляризационной микроскопии были изучены мезоморфные свойства соединений **I** – **XXVI** (табл.). По сравнению с ранее изученными катионными аналогами [14] ограниченное число полученных соединений обладало жидкокристаллическими свойствами. Установлено, что при охлаждении мезоморфны соединения **X** и **XVI**: в температурных интервалах 89,5 – 71,8 °С и 143,8 – 72,4 °С соответственно.

У соединения **X** при сдвиговой деформации проявляется мезофаза с негеометрической текстурой при охлаждении (рис. 1), у соединения **XVI** также наблюдается мезофаза при сдвиговой деформации, которая при охлаждении стеклется с сохранением текстуры мезофазы (рис. 2).

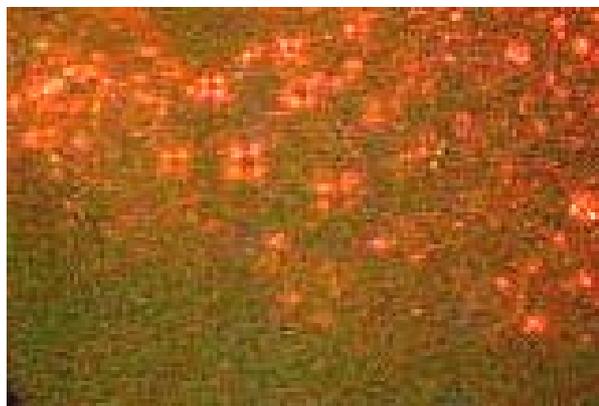


Рис. 1. Микрофотография текстуры термотропной мезофазы соединения **X** при сдвиговой деформации, процесс охлаждения $T = 87,7$ °С, поляризаторы скрещены, $\times 250$

Соединения **VII** и **XXIV** мезоморфны при нагреве в температурных интервалах 118,9 – 276,8 °С и 132,8 – 159,5 °С, соответственно. Соединение **VIII** мезоморфно при нагреве и при охлаждении в температурных интервалах 168,7 – 261,9 °С и 124,7 – 80,0 °С, соответственно, при охлаждении стеклется с сохранением текстуры мезофазы.

Известно, что мезоморфные свойства можно индуцировать путем образования комплекса с переносом заряда [19 – 20]. Данный подход использовался для индукции мезоморфного состояния у немезогенных соединений **V**, **XIII** и **XIV**. Сплавление этих

соединений с 2,4,7-тринитрофлуорен-9-оном (TNF) и с 2-(2,4,5,7-тетранитро-9-флуоренилиденаминоокси)пропионовой кислотой ((-)-ТАРА) позволило получить энантиотропно мезогенную зону СТ-комплекса только в системах V/ТАРА, XIII/ТАРА и XIV/TNF.

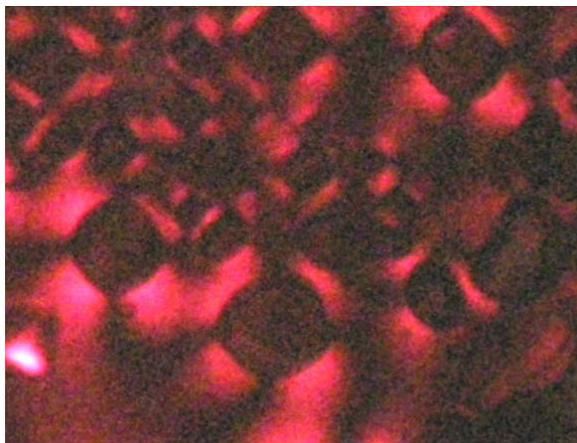


Рис. 2. Микрофотография текстуры застеклованной термотропной мезофазы соединения XVI, T = 72,4 °C

Изучение методом контактных препаратов всех соединений с толуолом, бензолом, хлороформом, ДМФА, ДМСО, циклогексаном, H₂O и в водно-аммиачных растворах показало, что только соединения VII, XIII, XX и XXII обладают лиотропным мезоморфизмом в бинарной системе с хлороформом (рис. 3), а соединения IX, XV, XIX, XXIII и XXIV – в бинарной системе с ДМФА или ДМСО.

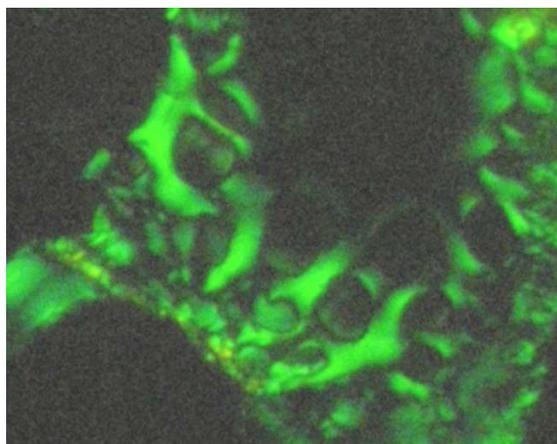


Рис. 3. Микрофотография текстуры контактного препарата соединения XIII с хлороформом, T = 25,0 °C, поляризаторы скрещены, × 250

Таким образом, в результате работы получены новые амфифильные порфирины с терминальными полярными группами и показано, что данные соединения, в отличие от их катионных аналогов [14], обладают термотропным мезоморфизмом в ограниченном числе. Установлено, что порфирины, содержащие 10 углеродных атомов в алифа-

тическом фрагменте, как свободные лиганды, так и металлокомплексы, могут формировать термотропные жидкокристаллические фазы, в то время как порфирины, содержащие 5 и 11 углеродных атомов в алифатическом фрагменте, могут проявлять мезоморфные свойства только в виде металлокомплексов. Металлокомплексы с цинком обладают свойствами стеклования. На проявление жидкокристаллических свойств оказывают влияние длина алифатического фрагмента, природа терминальных полярных групп и природа металла-комплексообразователя.

Список использованной литературы

1. Усольцева Н. В., Аконова О. Б., Выкова В. В. и др. Жидкие кристаллы : дискотические мезогены / под ред. Н. В. Усольцевой. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2004. 546 с.
2. Drain C. M., Varotto A., Radivojevic I. // Chem. Rev. 2009. Vol. 109. P. 1630 – 1658.
3. Patel B. R., Suslik K. S. // J. Am. Chem. Soc. 1998. Vol. 120. P. 11802 – 11803.
4. Jianzhong L., Tao T., Fan L. // Dyes and Pigments. 2008. Vol. 77. P. 395 – 401.
5. Jun S., Zhao-Yan S., Mao Y., Dong W. // Dyes and Pigments. 2009. Vol. 81. P. 124 – 130.
6. Yu M., Guo. A., Cui X. // J. Porph. Phthal. 2005. Vol. 9. P. 231 – 239.
7. Yu M., Chen G., Liu G. // J. Phys. Chem. Solids. 2007. Vol. 68. P. 541 – 548.
8. Arunkumar C., Bhyrappa P., Varghese B. // J. Porph. Phthal. 2008. Vol. 12. P. 54 – 64.
9. Ichihara M., Miida M., Mohr B., Ohta K. // J. Porph. Phthal. 2006. Vol. 10. P. 1145.
10. Sakurai T., Tashiro K. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2011. Vol. 133. P. 6537 – 6540.
11. Van Hameren R., Arend M. van Buul et al. // Nano Lett. 2008. Vol. 8. P. 253 – 259.
12. Усольцева Н. В. Лиотропные жидкие кристаллы : химическая и надмолекулярная структура. Иваново: Иван. гос. ун-т, 1994. 220 с.
13. Aggarwal L. P. F., Borissevitch I. E. // Spectrochim. Acta Part. 2006. Vol. 63. P. 227.
14. Novikov N. V., Formirovsky K. A., Bragina N. A. et al. // Mendeleev. Commun. 2010. Vol. 20 (4). P. 239 – 242.
15. Lindsey J. S., Hsu H. C., Schreiman I. C. // Tetrahedron Lett. 1986. Vol. 27. № 41. P. 4969 – 4970.
16. Fedulova I. N., Novikov N. V., Bragina N. A., Mironov A. F., Bykova V. V., Usol'tseva N. V., Anan'eva G. A. // Mendeleev. Commun. 2008. Vol. 18. P. 324 – 326.
17. Порфирины: структура, свойства, синтез / под ред. Н. С. Ениколопяна. М. : Наука, 1985. 350 с.
18. Брагина Н. А., Мишкина К. А., Формировский К. А., Миронов А. Ф. // Макрогетероциклы. 2011. Т. 4 (2). С. 116 – 121.
19. Usol'tseva N., Bykova V., Kudrik E. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2001. Vol. 367. P. 509 – 516.
20. Bings H., Ebert M., Karthaus O. et al. // Adv. Mater. 1990. Vol. 2. № 3. P. 141 – 144.

Поступила в редакцию 13.02.2012 г.