

УКД 547.979.73

С. В. Ефимова, О. И. Койфман, Н. В. Усолицева\*, В. В. Быкова\*, Г. А. Ананьева\*

**СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ И МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА  
КАМФОРАЗАМЕЩЕННЫХ ПИРАЗИНОПОРФИРАЗИНОВ**

**SYNTHESIS, SPECTRAL AND MESOMORPHIC PROPERTIES  
OF CAMPHOR-SUBSTITUTED PYRAZINOPORPHYRAZINES**

Ивановский химико-технологический университет, НИИ Макрогетероциклов  
153000 Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 7. E-mail: sef@isuct.ru

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

*Сплавлением 1',7',7'-триметилбицикло[2.2.1]гептано-[2',3'-b]-2,3-дицианопиразина с NaOH синтезирован камфоразамещенный пиразинопорфиразин. Темплатной тетрамеризацией камфоразамещенного дикарбонитрила с ацетатами металлов получены металлокомплексы 1',7',7'-триметилбицикло[2.2.1]гептано-[2',3'-b]-2,3-пиразинопорфиразина. Исследованы спектральные и мезоморфные свойства полученных тетрагетероаренопорфиразинов.*

**Ключевые слова:** синтез, свойства, мезоморфизм, металлокомплексы, камфоразамещенные пиразинопорфиразины.

*Metal-free camphor-substituted pyrazinoporphyrazine was obtained by direct fusion of 1',7',7'-trimethylbicyclo[2.2.1]heptano-[2',3'-b]-2,3-dicyanopyrazine with NaOH. Metallo-complexes of 1',7',7'-trimethylbicyclo[2.2.1]heptano-[2',3'-b]-2,3-pyrazinoporphyrazine were synthesized by the template cyclotetramerization of dicyanonitrile with metal acetates. Spectral and mesomorphic properties of the synthesized complexes were studied.*

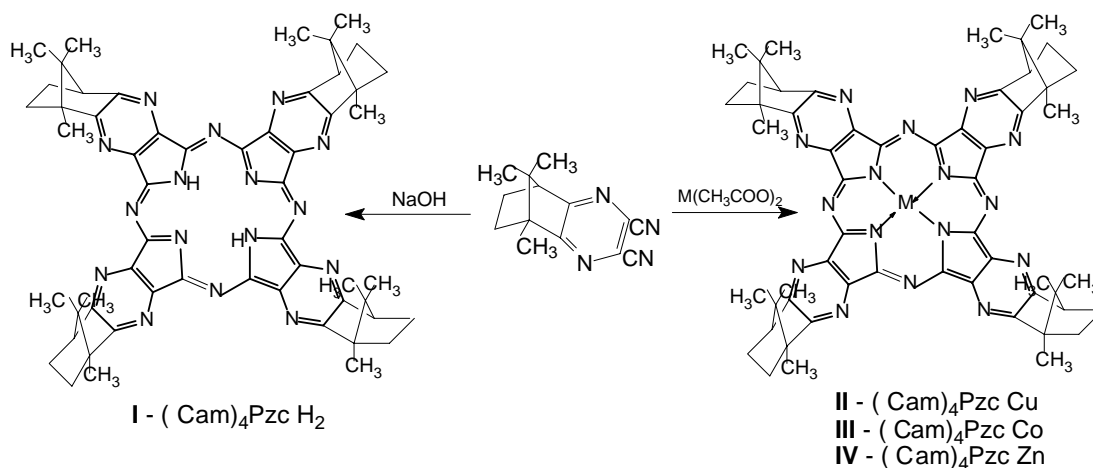
**Key words:** synthesis, properties, mesomorphism, metal complexes, camphor-substituted pyrazinoporphyrazines.

Фталоцианин и его металлокомплексы не только подвергнуты всесторонним исследованиям, но и нашли применение как в традиционных, так и в самых современных материалах и передовых устройствах [1 – 3]. История изучения фталоцианинов насчитывает более ста лет, в то же время мезоморфные свойства этих соединений были обнаружены и начали изучаться с восьмидесятых годов прошлого столетия. Синтез и изучение аннелированных гетероциклами порфиразинов за последние годы развивается быстрыми темпами [4 – 8]. В то же время, информация о пиразинопорфиразинах, образующих различные типы мезофазы, очень ограничена. Так, в работах зарубежных авторов показано, что тетрапиразинопорфиразины с протяженными алкильными заместителями обладают термотропным мезоморфизмом [9], а октадодецилпиразинопорфиразин и его металлокомплексы являются  $\pi$ -акцепторами колончатого типа [10]. Ранее нами было показано, что введение *трет*-бутильных заместителей на периферию макрогетероцикла способствует появлению лиотропного мезоморфизма в бинарных сис-

темах с хлороформом и толуолом только у цинкового комплекса пиразинопорфирина, а также индуцировано мезоморфное состояние за счет образования комплекса с переносом заряда, однако термотропного мезоморфизма эти соединения не проявили [11]. Это нацелило нас на синтез растворимых в органических растворителях камфоразамещенных пиразинопорфиринов и исследование их мезоморфных свойств.

Кобальтовый и цинковый металлокомплексы ( $(Pzc(Cam)_4M)$ ) получены нами впервые. В научной литературе есть отдельные сообщения о синтезе камфоразамещенного пиразинопорфирина и его магниевого, медного и никелевого комплексов [12, 13]. В качестве основного промежуточного продукта использовался 1',7',7'-триметилбицикло[2.2.1]гептано[2',3'-b]-2,3-дицианопиразин (в виде смеси стереоизомеров), полученный и охарактеризованный нами ранее данными ИК,  $^1H$  и  $^{13}C$  ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного анализа. Его строение также было подтверждено с помощью РСА [14].

Таким образом, синтез тетра(1',7',7'-триметилбицикло[2.2.1]гептано-[2',3'-b]пиразинопорфирина) и его металлокомплексов проводился по схеме:



Соединение (**I**) было получено нашим методом, а именно сплавлением со щелочью исходного дикарбонитрила [15 – 18]. Образовавшийся продукт подвергали деме-таллизации путем последовательной промывки на фильтре дистиллированной водой и 10 % раствором соляной кислоты, и снова водой до нейтральной реакции фильтрата. Лиганд очищен методом колоночной хроматографии.

Медный (**II**), кобальтовый (**III**) и цинковый (**IV**) металлокомплексы камфоразамещенного пиразинопорфирина получены темплатной тетрамеризацией 1',7',7'-триметилбицикло[2.2.1]гептано[2',3'-b]-2,3-дицианопиразина с ацетатами металлов. Металлокомплексы были переосаждены из концентрированного раствора серной кислоты на лед, а также очищены методом колоночной хроматографии.

Состав и строение полученных тетрагетероаренопорфиринов подтверждены элементным анализом, данными колебательной и электронной спектроскопии. Они представляют собой порошки темно-зеленого цвета, не плавкие до 350 °С, обладающие высокой растворимостью по сравнению с незамещенными аналогами в ДМФА и ДМСО и приобретшие растворимость в хлороформе, толуоле, спирте и ацетоне.

ИК-спектры синтезированных нами камфоразамещенных пиразинопорфиринов (рис. 1) очень сходны между собой. Подобная независимость характера ИК-спектра от природы металла-комплексобразователя уже отмечалась в случае фталоцианинов и

их тетра- и октаазааналогов [19 – 22], что по мнению авторов свидетельствует об отсутствии сильного искажения лиганда при комплексообразовании. В тоже время они аналогичны спектрам незамещенных тетрагетероаренопорфиразинов [20, 21]. Следует отметить появление полос при 2960 – 2860  $\text{см}^{-1}$ , которые характеризуют колебания связей С-Н метильных групп в камфорных остатках и их положение. Их интенсивность также практически не зависит от природы центрального атома металла. Наличие в ИК-спектрах всех синтезированных нами соединений в области 3400  $\text{см}^{-1}$  полос поглощения, характерных для молекул кристаллизационной воды, качественно подтверждает, что синтезированные нами соединения выделены в гидратной форме.

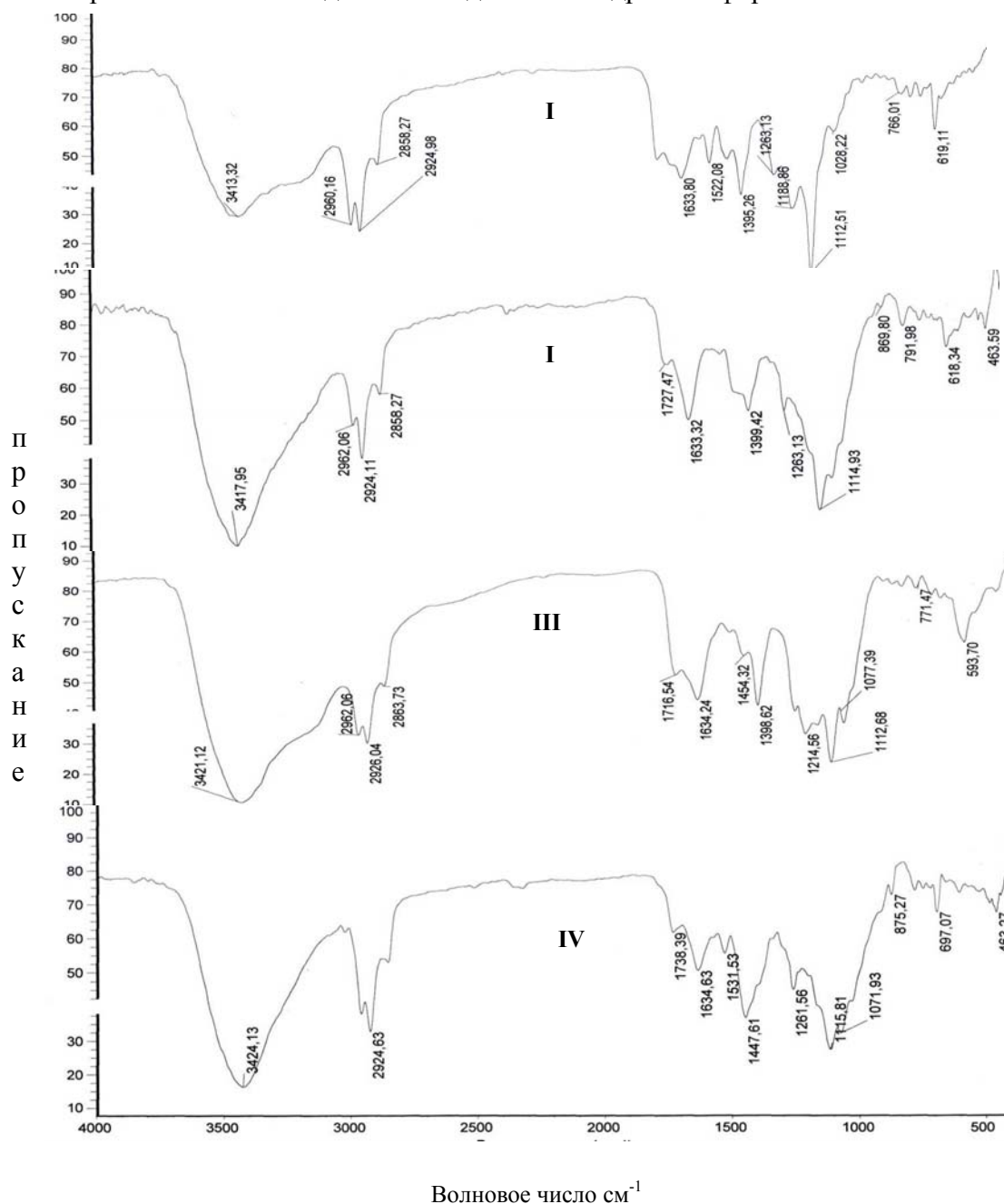


Рис. 1. ИК-спектры  $\text{Pzc}(\text{Cam})_4\text{H}_2$  (I) и  $\text{Pzc}(\text{Cam})_4\text{M}$  (II – IV)

Электронные спектры поглощения (ЭСП) полученных соединений в органических растворителях, представленные на рис. 2 – 5 являются типичными для тетрапиразинопорфирина, его металлокомплексов и их замещенных [23 – 27] и имеют интенсивную Q-полосу в длинноволновой области (610 – 640 нм) и В-полосу или полосу Soret, в УФ-области при 340 – 350 нм. Среди часто используемых апротонных растворителей только ДМСО и ДМФА являются общими для незамещенных, тетра-*трет*-бутил-, и камфоразамещенных пиразинопорфиринов. Поэтому влияние введения камфорных остатков по периферии макрогетероцикла на ЭСП удалось оценить только для растворов этих соединений в ДМФА.

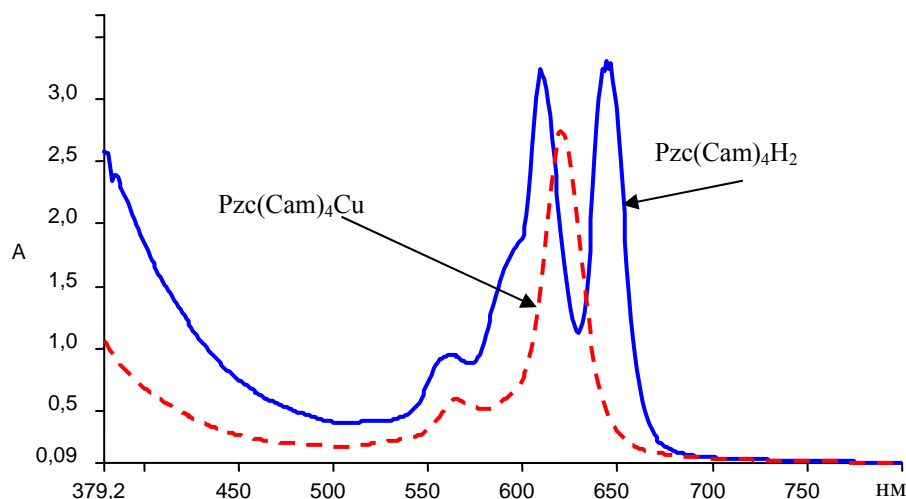


Рис. 2. ЭСП  $\text{Pzc}(\text{Cam})_4\text{H}_2$  и  $\text{Pzc}(\text{Cam})_4\text{Cu}$  в ДМФА

Введение по периферии камфорных остатков практически не влияет на положение Q-полосы: сдвиг полосы оставляет не более 4 нм. Следует подчеркнуть, что такая модификация периферии пиразинопорфирина изменяет аномальность спектра безметалльного соединения, заключающегося в отсутствии типичного для фталоцианина расщепления Q-полосы поглощения в ДМФА и ДМСО для незамещенных и *трет*-бутилзамещенных соединений. Для синтезированных нами соединений в ЭСП в ДМФА наблюдается расщепление полосы, что обусловлено понижением симметрии остова молекулы от  $D_{4h}$  до  $D_{2h}$ .

Модификация периферии макрогетероцикла способствовала повышению растворимости пиразинопорфиринов как в полярных, так и неполярных растворителях. ЭСП  $\text{Pzc}(\text{Cam})_4\text{H}_2$  и его металлокомплексов в ацетоне, хлороформе, являются типично фталоцианиновыми. Так же, как и для *трет*-бутилзамещенных пиразинопорфиринов в органических растворителях, для камфоразамещенных соединений появляется хорошо идентифицируемая полоса Soret в области  $\sim 350$  нм.

Влияние совокупности двух рассматриваемых типов структурной модификации молекулы фталоцианина (азазамещение и введение камфорных остатков) проявляется в увеличении зависимости спектральных характеристик от применяемого растворителя. Максимально сольватохромия (положение Q-полосы) проявляется для медного комплекса в батохромном сдвиге при переходе от ацетона к хлороформу на 7 нм.

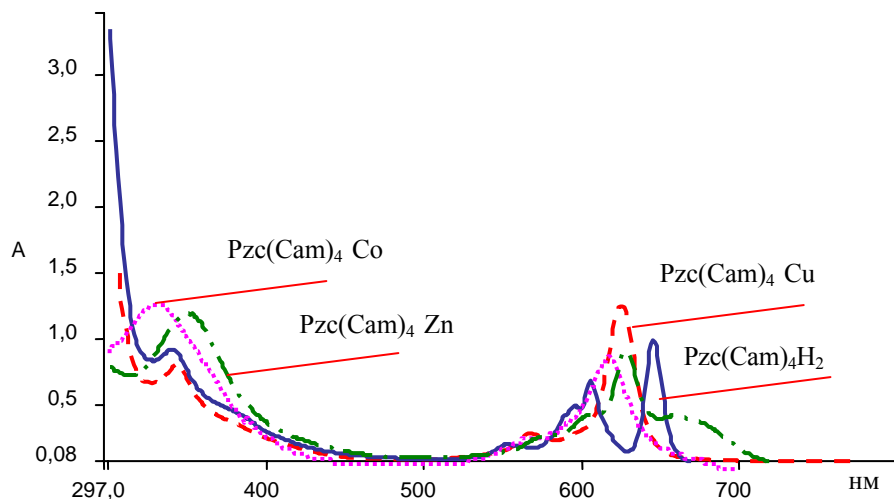


Рис. 3. ЭСП  $PzC(Cam)_4H_2$  и  $PzC(Cam)_4M$  в  $CHCl_3$

ЭСП полученных нами соединений в трифторуксусной кислоте имеют нормальный фталоцианиновый характер. Положение полос в трифторуксусной кислоте и ДМФА практически совпадает, что свидетельствует о малой глубине протонирования в этом растворителе.

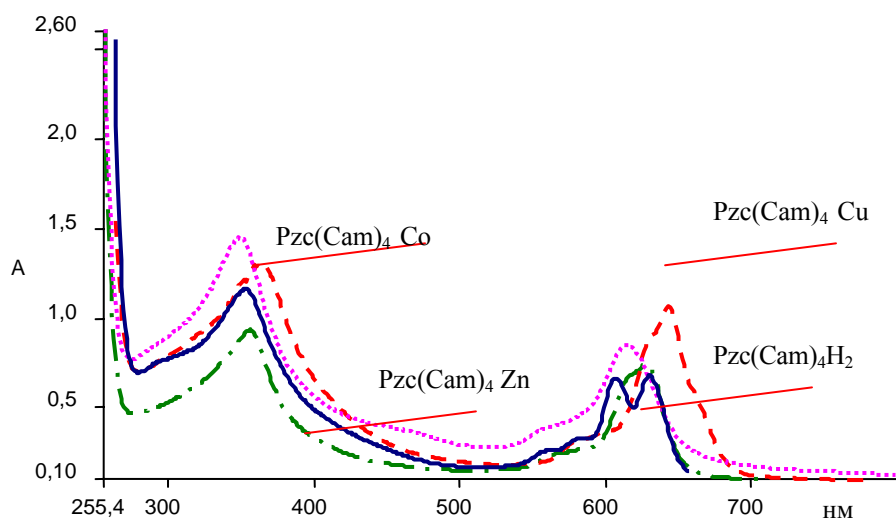


Рис. 4. ЭСП  $PzC(Cam)_4H_2$  и  $PzC(Cam)_4M$  в  $CF_3COOH$

Полученные нами ЭСП камфоразамещенных пиразинопорфиразинов в концентрированной  $H_2SO_4$  (рис. 5.) показали, что периферийное замещение сильно влияет на характер протонирования этих соединений. В отличие от незамещенных и *трет*-бутилпиразинопорфиразинов и их металлокомплексов, для которых характерно батохромное смещение Q-полосы в сернокислых растворах, положение Q-полосы для камфоразамещенных соединений изменяется очень незначительно. При этом величина сдвига зависит от металла-комплексобразователя, что вполне укладывается в современные

представления о поляризации основного хромофора при протонировании. Координация  $\text{Pzc}(\text{Cam})_4\text{H}_2$  с рассмотренными металлами приводит в сернокислых растворах к сдвигу этой полосы на 15, 20 и 10 нм для медного, цинкового и кобальтового комплексов соответственно (по сравнению с ее положением в органических растворителях).

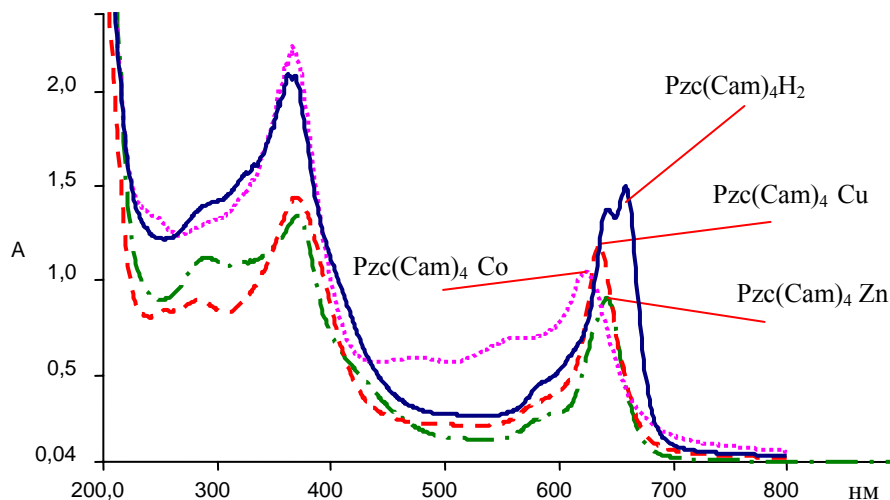


Рис. 5. ЭСП  $\text{Pzc}(\text{Cam})_4\text{H}_2$  и  $\text{Pzc}(\text{Cam})_4\text{M}$  в  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Исследование мезоморфных свойств соединений **I** – **IV** методом поляризационной микроскопии показало, что синтезированные соединения не формируют ни термотропную, ни лиотропную мезофазу. Кристаллическая фаза сохраняется вплоть до  $300\text{ }^\circ\text{C}$  (предел наблюдения микроскопа). Нами была предпринята попытка индуцировать жидкокристаллическое состояние путем получения на основе исследуемых камфоразамещенных пиразинопорфиразинов комплексов с переносом заряда. В качестве акцептора электронов использовали 2,4,7-тринитрофлуоренон (TNF) [28]. При нагревании соединений **I** – **IV** с TNF в зоне контакта, начиная с  $50\text{--}70\text{ }^\circ\text{C}$  (в зависимости от строения соединения), формируются СТ-комплексы, подвижные и двулучепреломляющие при сдвиговой деформации (рис. 6).

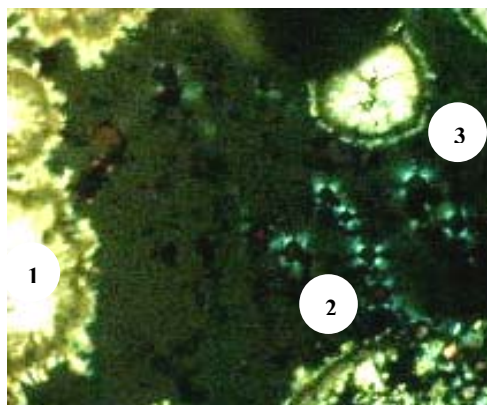


Рис. 6. Микрофотография текстуры СТ-комплекса соединения **II** при нагревании в зоне контакта с TNF,  $T = 54,2\text{ }^\circ\text{C}$ . Николи скрещены,  $\times 100$   
**1** – кристаллы TNF; **2** – контактная зона соединения **II** / TNF; **3** – кристаллы соединения **II**

Таким образом, в ходе проведенной работы было установлено, что камфоразамещенные пиразинопорфиразины не формируют термотропную мезофазу и остаются в кристаллическом состоянии даже при температуре 300 °С. Исследованные макрогетероциклические соединения не проявляют свойств лиотропных жидких кристаллов в контактных препаратах с хлороформом и диметилсульфоксидом. Основной причиной такого поведения являются стерические затруднения. Объемные камфорные заместители на периферии макрогетероцикла еще больше, чем *трет*-бутильные группы, препятствуют сближению молекул, соответственно снижается вероятность  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия. Таким образом, можно сделать вывод, что введение объемных заместителей на периферию тетраазааренопорфиразинов приводит в ухудшению или сводит на нет жидкокристаллические свойства. Однако исследованные соединения I – IV при нагревании с TNF в контактных препаратах формируют в зоне контакта комплексы с переносом заряда и проявляют мезоморфные свойства.

### Экспериментальная часть

Электронные спектры поглощения исследуемых соединений регистрировали на спектрофотометре LAMBDA 20 UV/VIS в диапазоне длин волн 200 – 900 нм, ИК-спектры – на спектрофотометре Avatar 360 FT-IR в области 400 – 4000  $\text{см}^{-1}$  в таблетках с KBr. Элементный анализ выполнен на приборе FlashEA 1112 CHNS-O Analyzer.

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

**Тетра(1',7',7'-триметил-бицикло[2.2.1]гептано[2',3'-b]-пиразино)-порфиразин (I).** 1,19 г (5 ммоль) 1',7',7'-триметил-бицикло[2.2.1]гептано[2',3'-b]-2,3-дицианопиразина и 1 г (0,025 моль) сухой гидроокиси натрия, нагревали до температуры 200 – 220 °С и выдерживали образовавшийся расплав при этой температуре в течение 10 – 15 минут. Затем реакционную смесь охлаждали, размывали дистиллированной водой и осадок отфильтровывали. Образовавшийся продукт подвергали демееталлизации путем последовательной промывки на фильтре дистиллированной водой до нейтральной реакции фильтрата, затем медленно 50 мл 10 – 35 % соляной кислоты и снова водой до нейтральной реакции фильтрата. Лиганд экстрагировали из промытого плава ацетоном и хроматографировали на силикагеле, вымывая зеленую фракцию, элюат упаривали до суха. Выход  $\text{Pzc}(\text{Cam})_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – 88 %. Найдено, % С 67,82; Н 6,20; N 22,48.  $\text{C}_{56}\text{H}_{62}\text{N}_{16}\text{O}_2$  Вычислено, % С 67,88; Н 6,26; N 22,63. Электронный спектр поглощения,  $\lambda_{\text{макс.}}$ , нм ( $\lg \epsilon$ ):  $\text{CHCl}_3$  – 648 (5.42), 608 (5.27), 587 (5.18), 555 *infl.*, 342 (5.11).

**Металлокомплексы тетра(1',7',7'-триметил-бицикло[2.2.1]гептано[2',3'-b]-пиразино)порфиразина (II – IV).** Смесь 0,24 г (1 ммоль) 1',7',7'-триметил-бицикло[2.2.1]гептано[2',3'-b]-2,3-дицианопиразина с 0,25 ммоль ацетата меди, кобальта, цинка или хлорида алюминия, соответственно, и каталитического количества молибдата аммония нагревали до температуры 200 – 220 °С и выдерживали образовавшийся расплав при этой температуре в течение 15 минут. Затем реакционную смесь охлаждали, последовательно кипятили в воде, 5%-ных растворах HCl и  $\text{NH}_3$ . Для тонкой очистки металлокомплексов применяли переосаждение из сернокислых растворов на

лед, с последующим хроматографированием на силикагеле, используя в качестве элюента ацетоном. Выход:

$Pzc(Cam)_4 Cu \cdot 3H_2O$  – 83 %. Найдено, % С 62,72; Н 5,80; N 19,98.  $C_{56}H_{62}N_{16}O_3Cu$  Вычислено, % С 62,84; Н 5,79; N 20,94. Электронный спектр поглощения,  $\lambda_{\text{макс.}}$ , нм (lg  $\epsilon$ ):  $CHCl_3$  – 624 (5,22), 566 (3,25), 329 (4,62).

$Pzc(Cam)_4 Co \cdot 3H_2O$  – 79 %. Найдено, % С 63,82; Н 5,20; N 20,48.  $C_{56}H_{62}N_{16}O_3Co$  Вычислено, % С 63,12; Н 5,81; N 21,04. Электронный спектр поглощения,  $\lambda_{\text{макс.}}$ , нм (lg  $\epsilon$ ):  $CHCl_3$  – 614 (5,28), 562 infl., 328 (5,32).

$Pzc(Cam)_4 Zn \cdot 3H_2O$  – 72 %. Найдено, % С 62,51; Н 5,34; N 19,48.  $C_{56}H_{62}N_{16}O_3Zn$  Вычислено, % С 62,73; Н 5,78; N 20,91. Электронный спектр поглощения,  $\lambda_{\text{макс.}}$ , нм (lg  $\epsilon$ ):  $CHCl_3$  – 658 infl., 626 (5,17), 572 (4,02), 350 (5,01).

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 10-03-00881.*

### Список использованной литературы

1. *Simic-Glavaski B.* // Phthalocyanines: Properties and Applications. New York, VCH, 1993. Vol. 3. P. 119.
2. *Nalwa H. S., Shirk J. S.* // Phthalocyanines: Properties and Applications. New York, VCH, 1996. Vol. 4. P. 79.
3. *McKeown N. B.* // Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function, Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
4. *Novakova V., Miletin M., Zimcik P., Mørkved E. H.* // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2010. Vol. 14. № 7. P. 582.
5. *Novakova V., Zimcik P., Miletin M. et al.* // Dyes and Pigments. 2010. Vol. 87. P. 173.
6. *Taraymovich E. S., Korzhenevskii A. B., Mitasova Y. V., Koifman O. I. et al.* // J. Porph. Phthal. 2011. Vol. 15. № 1. С. 54.
7. *Jongmin Kim, Jae-yun Jang, Heejoon Ahn* // Macromol. Res. 2008. Vol. 16. № 4. P. 367.
8. *Jang Chun Keun, Lee Min Sun, Jaung Jae Yun* // Sensor Letters. 2011. Vol. 9. № 2. P. 192.
9. *Mohr B., Wegner G., Ohta K* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1995. № 10. P. 995 – 996.
10. *Ohta K., Watanabe T., Hasebe H. et al.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1991. Vol. 6. P. 13.
11. *Efimova S. V., Koifman O. I., Bykova V. V., Lukyanov I. Yu., Sotsky V. V., Usol'tseva N.V.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2012. Vol. 553. P. 66 – 71.
12. *Chun Keun Jang, Seung Hwan Byun et al.* // J. Porph. Phthal. 2009. Vol. 13. P. 794.
13. *Nagao Kobayashi.* // Coord. Chem. Rev. 2001. P. 99 – 123. P. 219 – 221.
14. *Filatov M. S., Trukhina O. N., Efimova S. V. et al.* // Mendeleev Com. in press.
15. *Ефимова С. В., Корженевский А. Б., Койфман О. И.* // Патент RU 2 269 532; опубл. 10.02.2006.
16. *Ефимова С. В., Корженевский А. Б., Койфман О. И.* // Патент RU 2 269 535; опубл. 10.02.2006.
17. *Ефимова С. В., Корженевский А. Б., Койфман О. И.* // Патент RU 2 269 536; опубл. 10.02.2006.
18. *Ефимова С. В., Корженевский А. Б., Койфман О. И.* // Ж. Макрогетероциклы. 2009. Т. 2. № 2. С. 103.
19. *Сидоров А. Н., Котляр И. П.* // Оптика и спектр. 1961. Т. 11. Вып. 2. С. 175.
20. *Сидоров А. Н., Акопов А. С.* // Коорд. химия. 1987. Т. 13. Вып. 10. С. 1318.
21. *Березин Б. Д., Клюев В. Н., Корженевский А. Б.* // Изв. вузов. Хим. и хим. технол. 1977. Т. 20. Вып. 2. С. 170.
22. *Березин Б. Д., Клюев В. Н., Корженевский А. Б.* // Изв. вузов. Хим. и хим. технол. 1977. Т. 20. Вып. 3. С. 357.



- =====  
23. Корженевский А. Б., Маркова Л. В., Ефимова С. В., Койфман О. И. // ЖОХ. 2005. Т. 75. Вып. 7. С. 1221.
24. Электронные спектры фталоцианинов и родственных соединений: каталог. Черкассы, 1989. 95 с.
25. Гальперн М. Г., Лукьянец Е. А. // Химия гетероц. соед. 1972. Вып. 6. С. 858.
26. Лебедева Т. А., Кулинич В. П., Ефимова С. В. и др. // ЖОХ. 2007. Т. 77. Вып. 11. С. 1893.
27. Белозерова Ю. И., Ефимова С. В., Корженевский А. Б., Койфман О. И. // ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 12. С. 2051.
28. Жидкие кристаллы: дискотические мезогены / под ред. Н.В. Усольцевой. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2004. 546 с.

*Поступила в редакцию 11.05.2012 г.*