

УДК 532.783

*Н. В. Бумбина¹, О. Б. Аكوпова¹, Н. В. Усольева¹,
С. А. Знойко², О. Н. Зубкова², В. Е. Майзлиш², Г. П. Шапошников²*

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ И ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНОГО ФТАЛОЦИАНИНА С БЕНЗОТРИАЗОЛИЛЬНЫМИ
И СУЛЬФОНАФТОКСИ-ГРУППАМИ И ЕГО КОМПЛЕКСА С ЭРБИЕМ**

¹НИИ Наноматериалов, Ивановский государственный университет,
ул. Ермака, д. 39, 153025 Иваново, Россия. E-mail: n_bumbina@mail.ru

²НИИ Макрогетероциклических соединений, Ивановский государственный
химико-технологический университет, Шереметевский пр., д. 7, 153000 Иваново, Россия

Работа посвящена исследованию комплекса эрбия с производным фталоцианина, содержащим на периферии фрагменты 1-бензотриазола и 1,6-дисульфо-2-нафтола и его безметалльного аналога. Они являются перспективными материалами для нанотехнологии. Проведено конструирование и выполнен прогноз возможности проявления ими жидкокристаллического фазового состояния. Установлено, что они способны проявлять колончатый мезоморфизм. С целью проверки результатов прогноза металлизацией соответствующего безметалльного фталоцианина был осуществлен синтез нового тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(1,6-дисульфо-2-нафтокси)фталоцианина эрбия. Методом оптической термополяризационной микроскопии исследован мезоморфизм синтезированных соединений, а также изучены их спектральные свойства.

Ключевые слова: производные фталоцианина, молекулярные параметры, прогноз мезоморфизма, синтез, спектральные свойства.

*N. V. Bumbina¹, O. B. Akopova¹, N. V. Usol'tseva¹,
S. A. Znoiko², O. N. Zubkova², V. E. Maizlish², G. P. Shaposhnikov²*

**SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF SPECTRAL AND LIQUID CRYSTAL
PROPERTIES OF THE PHTHALOCYANINE DERIVATIVE WITH BENZOTRIAZOLYL
AND SULFONAPHTHOXY-GROUPS AND ITS ERBIUM COMPLEX**

¹Nanomaterials Research Institute, Ivanovo State University,

Ermak str., 39, 153025 Ivanovo, Russia. E-mail: n_bumbina@mail.ru

²Research Institute of Macroheterocyclic compounds, Ivanovo State University
of Chemistry and Technology, Sheremetievsky Ave, 7, 153000 Ivanovo, Russia

The paper presents the research on the phthalocyanine erbium complex and its metal-free analogue containing on the periphery the 1-benzotriazole and 1,6-disulfo-2-naphthol fragments. These compounds are promising materials for nanotechnology. Their design and the forecast of possibility to display mesomorphic state are made. It is found that they are able to form columnar mesomorphism. To verify the results of the forecast, tetra-4-(1-benzotriazolyl)tetra-5-(1,6-disulfo-2-naphthoxy) phthalocyanine erbium complex was synthesized by metallization of the corresponding metal-free phthalocyanine derivative. Mesomorphism of the obtained compounds was studied by the polarizing optical microscopy. Spectral properties were also investigated.

Key words: phthalocyanine derivatives, molecular parameters, prognosis of mesomorphism, synthesis, spectral properties.

Введение

Одним из перспективных направлений в современной органической химии является синтез новых функциональных жидкокристаллических (ЖК) материалов. За счет уникальных возможностей химической модификации, а также широкого практического применения во многих областях науки и техники, благодатными объектами в этой связи стали производные фталоцианина [1]. Особый интерес представляют фталоцианины, содержащие в координационной полости в качестве металла-комплексообразователя лантаниды, которые способны проявлять люминесцентные свойства [2], что делает их перспективными в качестве лекарственных препаратов в фотодинамической терапии рака, а также в качестве материалов для молекулярной электроники и нелинейной оптики [3]. Также имеются сообщения о комплексах фталоцианинов с лантанидами, проявляющими жидкокристаллические свойства, которые являются перспективными материалами для нанотехнологии [4]. В работе [4] приводятся сведения о лантанид-мезогенах различного строения, в том числе о мезогенных алкокси-замещенных производных фталоцианина и их комплексах с эрбием. Установлено, что они проявляют колончатый мезоморфизм, причем их термостабильность уменьшается с увеличением длины алкоксильного заместителя.

В связи с вышеизложенным представляет интерес исследовать возможность проявления как термотропного, так и лиотропного мезоморфизма у комплекса эрбия с производным фталоцианина другого строения, а именно, с тетра-4-(1-бензотриазолил)-тетра-5-(1,6-дисульфо-2-нафтокси)фталоцианином. Выбранное периферийное окружение должно привести к повышению термостабильности мезофазы и способности образцов стекловаться, что является существенным для их применения в оптоэлектронике [5].

Важно отметить, что синтез ЖК-соединений требует определенных временных и материальных затрат. Поэтому, предваряя синтез, важно оценить, насколько перспективны соединения с точки зрения проявления ЖК-свойств. Для этого можно воспользоваться различными методами прогнозирования мезоморфизма [5, 6]. В данной работе применялся метод прогнозирования с помощью молекулярных параметров [5].

Целью настоящей работы является прогноз мезоморфизма, характерного для дискотических мезогенов, синтез и исследование жидкокристаллических и спектральных свойств комплекса эрбия с производным фталоцианина, содержащим на периферии фрагменты 1-бензотриазола и 1,6-дисульфо-2-нафтола, а также исследование его безметалльного аналога.

Экспериментальная часть

Электронные спектры поглощения исследуемых соединений в ДМФА и 5 % водном растворе аммиака фиксировали на спектрофотометре *HITACHI U-2001* при комнатной температуре в диапазоне длин волн 300–900 нм. ИК-спектры записывали на спектрофотометре *AVATAR 360FT-IR* в области 400–4000 см⁻¹ в таблетках с бромидом калия. Элементный анализ выполняли на элементном анализаторе *FlashEATM 1112*.

Исследования проводили на оборудовании Центра коллективного пользования ИГХТУ.

Фазовое состояние исследовали методом поляризационной микроскопии, используя оптический термополяризационный микроскоп типа «*Leitz Laborlux 12 Pol*», снабженный термостатом «*Mettler FP 82*» (НИИ Наноматериалов ИВГУ).

Синтез тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(1,6-дисульфо-2-нафтокси)фталоцианина эрбия (II).

В ДМФА растворяли 50 мг (0,18 ммоль) соединения **I**, прибавляли эквимолярное количество (68 мг, 0,18 ммоль) хлорида эрбия и нагревали при температуре 120–130 °С до полного удаления растворителя. По окончании нагревания реакционную массу измельчали, промывали водой для извлечения не вступившего в реакцию хлорида эрбия и исходного безметалльного производного фталоцианина. Затем реакционную массу сушили, растворяли в ДМФА и подвергали колоночной хроматографии (сорбент – силикагель М 60, элюент – ДМФА).

Выход соединения **II**: 46 мг (92 %). ИК-спектр, см⁻¹: 3414, 2977, 2780, 1721, 1652 (C–C), 1530 (–N=), 1475, 1391, 1342, 1262 (C_{ar}–C_{ar}), 1159 (S=O), 1095 (C–S), 1049 (N=N), 879, 771 (C–N), 620, 539. Найдено, %: C – 47,78; H – 2,17; N – 13,93; S – 10,10, C₉₆H₅₂ClN₂₄O₂₈S₈Er. Вычислено, %: C – 47,58; H – 2,39; N – 14,57; S – 10,47. ЭСП, λ, нм: 694 (ДМФА), 692 (NH₄OH водный 5 %-ный).

Обсуждение результатов

Прогноз мезоморфизма

На первом этапе с целью прогноза мезоморфизма у производного фталоцианина **I** и его металлокомплекса **II** проведено предварительное построение моделей этих соединений с помощью программы *HyperChem pro 6.0*. Оптимизация моделей выполнена методом молекулярной механики (ММ⁺) (рис. 1).

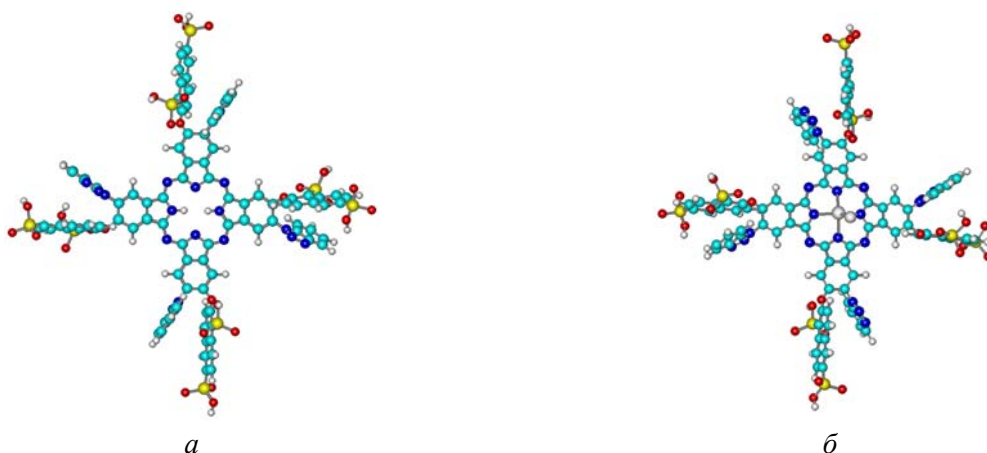


Рис. 1. Оптимизированные в определенной устойчивой конформации модели молекул соединений **I** (а) и **II** (б)

Молекулярные параметры и прогноз мезоморфизма соединений **I** и **II**

| № соединения | E _{опт} , ккал / моль | Значения молекулярных параметров | | | | | | P | Э |
|--------------|--------------------------------|----------------------------------|----------------|----------------|------|----------------|-----------------|---|---|
| | | M _m | M _r | K _p | K | K _c | K _{ar} | | |
| I | 299,63 | 0,35 | 0,18 | 0,64 | 3,14 | 1,45 | 0,22 | + | + |
| II | 303,73 | 0,48 | 0,24 | 0,63 | 2,80 | 1,45 | 0,23 | + | - |

Примечание: E_{опт} – энергия оптимизации, P – прогноз мезоморфизма, характерный для ДМ; Э – эксперимент, параметр K_s = 0,50 для обоих соединений.

Синтез целевых продуктов

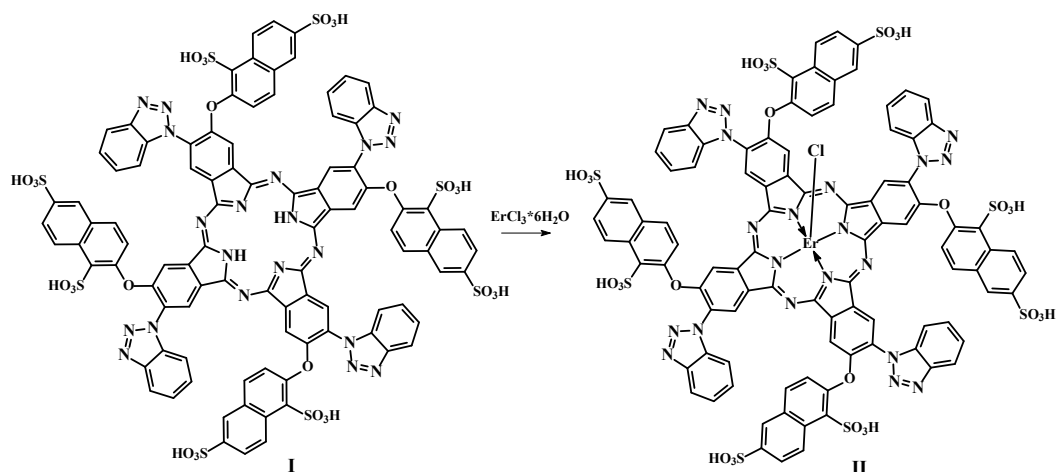
Далее был выполнен синтез нового тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(1,6-дисульфо-2-нафтокси)фталоцианина эрбия (**II**) металлизацией предварительно полученного [7] соответствующего безметального фталоцианина **I** (схема). Такой метод синтеза был использован, поскольку непосредственное сульфирование тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(2-нафтокси)фталоцианинина эрбия привело бы к его деметаллизации из-за высокой лабильности комплекса в кислых средах [1, 8]. Комплекс эрбия **II** получен при

Затем по методике, предложенной в работе [5], выполнен расчет молекулярных параметров моделей данных соединений **I**, **II** и проведено прогнозирование возможности формирования ими мезофаз, характерных для дискотических мезогенов (табл.).

Как следует из данных таблицы, производные фталоцианина **I** и **II** по результатам прогноза способны проявлять мезоморфизм, характерный для ДМ.

растворении соединения **I** в ДМФА, прибавлении эквимолярного количества хлорида эрбия и нагревании реакционной массы при температуре 120–130 °С до полного удаления растворителя (схема).

Контроль процесса синтеза вели спектрофотометрически. В электронном спектре поглощения исходного безметального производного фталоцианина Q-полоса имеет расщепленный характер и максимум расположен при 682 нм (рис. 2), что согласуется с результатами работы [7].



Схема

В процессе металлизации получается соединение, в спектре которого Q-полоса расположена при 694 нм (рис. 2, кривая 2). Это свидетельствует об образовании целевого комплекса с эрбием **II**. Батохромный сдвиг наблюдается и для других бензотриазолил-замещенных фталоцианинов при переходе от безметалльных фталоцианинов к соответствующим комплексам с эрбием [9].

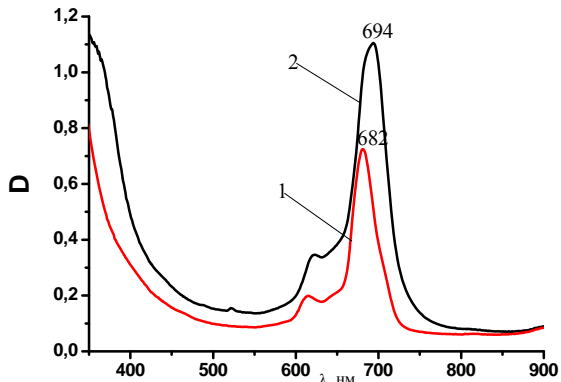


Рис. 2. Электронные спектры поглощения в ДМФА: 1 – **I** ($C = 0,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л), 2 – **II** ($1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

По окончании нагревания реакцию массу измельчали, промывали водой для извлечения не вступившего в реакцию хлорида эрбия и исходного безметалльного производного фталоцианина, затем сушили, растворяли в ДМФА и подвергали колоночной хроматографии.

Комплекс с эрбием производного фталоцианина (**II**), в отличие от исходного безметалльного фталоцианина (**I**), утрачивает растворимость в воде, но сохраняет растворимость в

водно-щелочных растворах. Соединение (**II**) менее склонно к ассоциации в сравнении как с исходным безметалльным фталоцианином (**I**), так и с его металлокомплексами с Cu(II), Ni(II) и Zn(II) [7]. Об этом свидетельствует наличие разрешенной Q-полосы, значительным образом превышающей по интенсивности полосу-спутник при 635 нм (рис. 3).

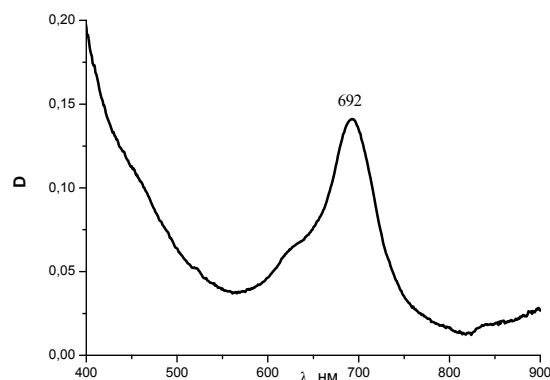


Рис. 3. Электронный спектр поглощения соединения **II** в водном аммиаке (5 %) ($C = 0,35 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

Аналогичное спектральное поведение ранее было обнаружено у комплекса тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(2-нафтокси)фталоцианина с алюминием(III) [9], также не проявляющего растворимости в воде и находящегося в водно-щелочных растворах преимущественно в неассоциированной форме. Причиной тому, возможно, служит пирамидальное строение координационного узла этих соединений, затрудняющее взаимодействие π -систем соседних молекул, и как следствие – протекание процессов ассоциации.

Кроме того, следует отметить, что использование в качестве растворителя водно-щелочной среды, в отличие от ДМФА, сопровождается небольшим bathochromным сдвигом длинноволновой полосы поглощения на 2 нм (рис. 2 и 3).

В концентрированной серной кислоте соединение **II** подвергается демееталлизации с образованием соответствующего безметалльного производного фталоцианина.

ИК-спектр соединения **II** (рис. 4) характеризуется наличием полосы валентных колебаний СН-связей в области 3046–3060 см⁻¹, а также полосы скелетных колебаний в области 1580–1610 см⁻¹. Кроме того, присутствует полоса в

области 1500–1530 см⁻¹, которая соответствует колебаниям мостиковых атомов азота (мезоатомов –N=) [10]. Также обнаружена интенсивная полоса поглощения связи N=N при 1040 см⁻¹, ранее отмеченная для других бензотриазолилзамещенных фталоцианинов [9]. Кроме того, спектры указанных соединений содержат полосу поглощения связей Ar–O–Ar при 1239 см⁻¹, C–S (1095 см⁻¹) и S=O (1113 см⁻¹) в сульфогруппе [10]. При этом отсутствует полоса в области 1000–1010 см⁻¹ (рис. 4), характерная для безметалльных фталоцианинов [11], которая фиксировалась в спектре исходного производного фталоцианина-лиганда (**I**) [7].

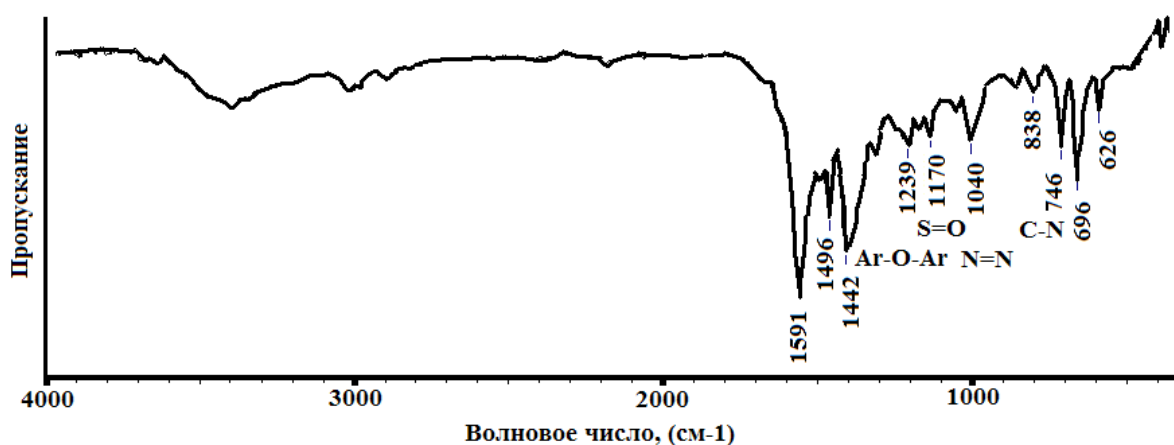


Рис. 4. ИК-спектр соединения **II** (KBr)

Мезоморфные свойства

Далее было проведено исследование, направленное на выявление жидкокристаллических свойств у соединений **I** и **II**. Нами установлено, что тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(1,6-дисульфо-2-нафтокси)фталоцианин (**I**) проявляет энантиотропный мезоморфизм. Мезофаза наблюдается в цикле нагрева в области температур 143–206 °С, при охлаждении – в интервале от 195 до 173 °С, стекляясь уже при 173 °С. На рис. 5–8 приведены текстуры образца безметалльного фталоцианина (**I**) в циклах нагрева и охлаждения. Обнаружено также, что соединение **I** проявляет оптическую анизотропию со шлирен-текстурой только при нажатии образца, т. е. при сдвиговой деформации (рис. 5–7), что свидетельствует о гомеотропной ориентации образца. При охлаждении образец стекляется с текстурой

предшествующей мезофазы со слабым двулучепреломлением на дефектах (рис. 8). Полученные данные по образцу **I** хорошо согласуются с результатами прогноза (табл.).

Однако у металлокомплекса **II** жидкокристаллических свойств не обнаружено, тогда как по прогнозу данное производное фталоцианина способно проявлять мезоморфизм, характерный для ДМ (табл.). Такое поведение металлокомплекса мы связываем с теоретической возможностью формирования мезофазы выше температуры его деструкции. Соединение разлагается при температуре около 300 °С, не переходя в изотропное состояние. Подобное поведение наблюдалось у металлокомплексов производных фталоцианинов с фрагментами краун-эфиров в периферийном окружении [12].

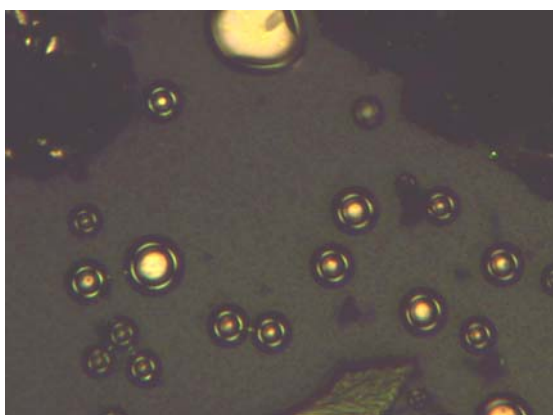


Рис. 5. Текстура соединения I, цикл нагрева, $T = 131,5 \text{ }^\circ\text{C}$, николи скрещены

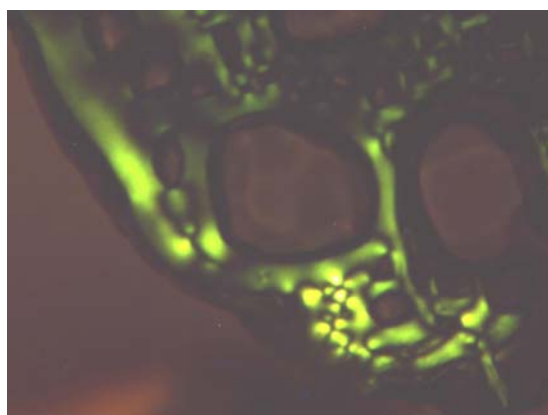


Рис. 6. Текстура соединения I, цикл нагрева, $T = 159,2 \text{ }^\circ\text{C}$, николи скрещены

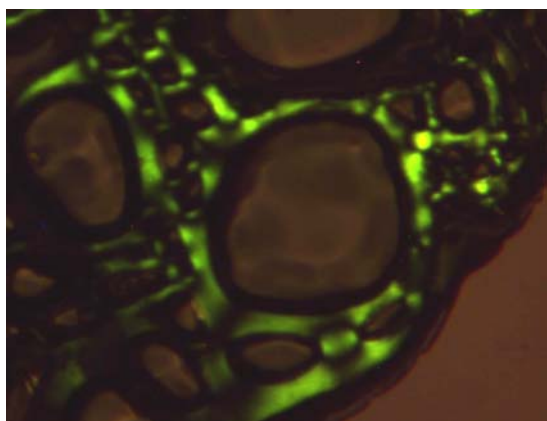


Рис. 7. Повторный нагрев образца соединения I, $T = 143,7 \text{ }^\circ\text{C}$, николи скрещены

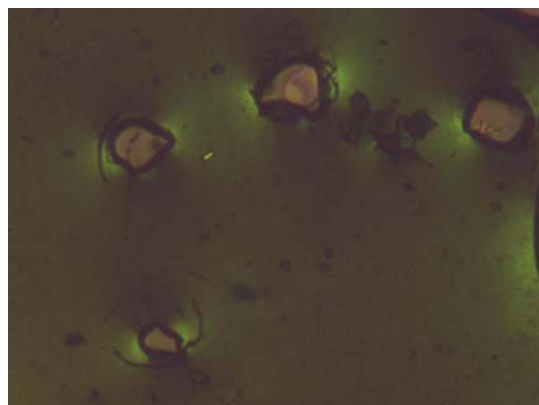


Рис. 8. Процесс охлаждения, $T = 168,8 \text{ }^\circ\text{C}$. Вещество застекловалось, на дефектах наблюдается небольшое двулучепреломление

Заключение

Для двух производных фталоцианина: тетра-4-(1-бензотриазолил)-тетра-5-(1,6-дисульфо-2-нафток-си)фталоцианина и впервые синтезированного его комплекса с эрбием, осуществлен прогноз мезоморфизма, характерного для дискотических мезогенов, проведен их синтез и изучены спектральные и мезоморфные свойства.

У синтезированного комплекса с эрбием производного фталоцианина II установлено отсутствие растворимости в воде и ассоциации в водно-щелочных средах.

Экспериментально подтвержден термотропный мезоморфизм у безметалльного производного фталоцианина I, показана большая термостабильность по сравнению с алкокси-замещенными фталоцианинами [5] и не

обнаружено жидкокристаллических свойств у его комплекса с эрбием (II), что не согласуется с результатами прогноза. Последнее объяснено теоретической возможностью формирования мезофазы выше температуры деструкции металлокомплекса. Лиотропный мезоморфизм у синтезированных соединений не обнаружен.

Работа выполнена при поддержке гранта Минобрнауки РФ (проектная часть) № 4.106.2014К (ИвГУ) и базовой части гос. задания № 795 (ИГХТУ).

Список литературы / References

1. Шапошников Г. П., Майзлиш В. Е., Кулинич В. П. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги. М.: Красанд, 2012. 480 с. [Shaposhnikov G. P., Mayzlish V. E., Kulnich V. P. Modifitsirovannyye ftalotsianiny i ikh strukturnyye ana-

- logi (Modified phthalocyanines and their structural analogues). M.: URSS, 2012. 480 s. (in Russian)].
2. Белогорохов И. А., Рябчиков Ю. В., Тихонов Е. В., Пушкарев В. Е., Бреусова М. О., Томилова Л. Г., Хохлов Д. Р. Фотолуминесценция полупроводниковых структур на основе бутилзамещенных фталоцианинов эрбия // Физика и техника полупроводников. 2008. Т. 42, № 3. С. 327–330 [Belogorokhov I. A., Ryabchikov Yu. V., Tikhonov E. V., Pushkarev V. E., Breusova M. O., Tomilova L. G., Khokhlov D. R. Photoluminescence in semiconductor structures based on butyl-substituted erbium phthalocyanine complexes // Semiconductors. 2008. T. 42, № 3. С. 321–324].
 3. Kadish K. M., Smith K. M., Guillard R. The Porphyrin Handbook: Application of Phthalocyanines. 2003. Vol. 19. 197 p.
 4. Binnemans K. Lanthanidomesogens // Handbook on the physics and chemistry of rare earths. 2013. Vol. 43. P. 1–158.
 5. Усольтцева Н. В., Аكوпова О. Б., Быкова В. В., Смирнова А. И., Пикин С. А. Жидкие кристаллы: дискотические мезогены. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2004. 546 с. [Usol'tseva N. V., Akopova O. B., Bykova V. V., Smirnova A. I., Pikin S. A. Zhidkie kristally: disko-ticheskie mezogeny (Liquid crystals: discotic mesogens). Ivanovo: Ivan. gos. un-t, 2004. 546 p. (in Russian)].
 6. Аكوпова О. Б., Ковалева М. И. Молекулярный дизайн и синтез звездообразных дискотических мезогенов гетероциклической природы // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2014. Т. 14, № 2. С. 21–57 [Akopova O. B., Kovaleva M. I. Molekulyarnyy dizayn i sintez zvezdoobraznykh diskoticheskikh mezogenov geterotsiklicheskoj prirody (Molecular design and synthesis of heterocyclic star-shaped discotic mesogens) // Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie (Liq. Cryst. & Appl. Russ. J.). 2014. Vol. 14, № 2. P. 21–57 (in Russian)].
 7. Знойко С. А., Кривонова А. В., Шапошников Г. П., Ананьева Г. А., Быкова В. В., Усольтцева Н. В. Синтез и мезоморфизм сульфокислот тетра-4-(1-бензо-триазолил)тетра-5-[1(2)-нафтокси]фталоцианинов // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2012. Вып. 4. С. 62–70 [Znoyko S. A., Krivova A. V., Shaposhnikov G. P., Anan'eva G. A., Bykova V. V., Usol'tseva N. V. Sintez i mezomorfizm sul'fokisl'ot tetra-4-(1-benzotriazolil)tetra-5-[1(2)-naftoksi]ftalocianin'ov (Synthesis and mesomorphism of sulfonic acids of tetrakis-4-(1-benzotriazolyl)tetrakis-5-[1(2)-naphtoxy]phthalocyanines) // Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie (Liq. Cryst. & Appl. Russ. J.). 2012. Iss. 4. P. 62–70 (in Russian)].
 8. Березин Б. Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианинов. М.: Наука. 1978. 280 с. [Berezin B. D. Coordination compounds of porphyrins and phthalocyanines. Moscow: Nauka, 1981. 300 p.].
 9. Знойко С. А., Майзлиш В. Е., Шапошников Г. П., Абрамов И. Г. Синтез и исследование смешанно-замещенных фталоцианинов с фрагментами бензотриазола // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55, № 12. С. 13–25 [Znoyko S. A., Mayzlish V. E., Shaposhnikov G. P., Abramov I. G. Sintez i issledovanie smeshannozameshchennykh ftalotsianin'ov s fragmentami benzotriazola (Synthesis and investigation smeshannozameshchennykh phthalocyanine fragments benzotriazole) // Izv. vuzov. Khimiya i khim. tekhnologiya. 2012. T. 55, № 12. P. 13–25 (in Russian)].
 10. Дайер Дж. Р. Приложения абсорбционной спектроскопии органических соединений. М.: Химия, 1970. 164 с. [Dyer J. R. Applications of absorption Spectroscopy of organic Compounds. Prentice-Hall, Inc. NY: Englewood Cliffs, 1970. 163 p.].
 11. Сидоров А. Н., Котляр И. П. Влияние кристаллической структуры и центрального атома металла на молекулу фталоцианина в твердом состоянии // Оптика и спектроскопия. 1961. Т. XI, вып. 2. С. 175–181 [Sidorov A. N., Kotlyar I. P. Vliyanie kristallicheskoj struktury i tsentral'nogo atoma metalla na molekulu ftalotsianina v tverdom sostoyanii (Influence of the crystalline structure and the central metal atom per molecule of phthalocyanine in the solid state) // Optika i spektroskopiya (Optics and Spectroscopy). 1961. T. XI, Iss. 2. S. 175–181 (in Russian)].
 12. Аكوпова О. Б., Логачева Н. М., Сенчихин И. Н., Киселев М. Р., Баулин В. Е., Цивадзе А. Ю. Прогнозирование мезоморфизма, синтез и исследование дискотических краун-замещенных фталоцианинов // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2008. Вып. 4. С. 5–14 [Akopova O. B., Logacheva N. M., Senchikhin I. N., Kiselev M. R., Baulin V. E., Tsivadze A. Yu. Prognozirovanie mezomorfizma, sintez i issledovanie diskoticheskikh kraun-zameshchennykh ftalotsianin'ov (Prediction of mesomorphism, synthesis and studies of disc-like crown-substituted phthalocyanines) // Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie (Liq. Cryst. & Appl. Russ. J.) 2008. Iss. 4. P. 5–14 (in Russian)].

Поступила в редакцию 13.05.2015 г.