

УДК 547.979.73

Н. Е. Галанин¹, Г. П. Шапошников¹, А. И. Смирнова², А. В. Казак², Н. В. Усольцева²

СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ И МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА СМЕШАННО-ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ НА ОСНОВЕ 3,6-ДИОКТИЛОКСИФТАЛОНИТРИЛА И 4,5-ДИХЛОРФТАЛОНИТРИЛА, А ТАКЖЕ ИХ КОМПЛЕКСОВ С ГОЛЬМИЕМ

¹ НИИ Макрогетероциклических соединений,

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Шереметевский пр., д. 7, 153000 Иваново, Россия. E-mail: nik-galanin@yandex.ru

² НИИ Наноматериалов, Ивановский государственный университет,
ул. Ермака, д. 39, 153025 Иваново, Россия. E-mail: antonia_smirnova@mail.ru

Смешанной конденсацией 3,6-диоктилоксифталонитрила (компонент А) с 4,5-дихлорфталонитрилом (компонент В) синтезированы фталоцианины, содержащие различное количество и соотношение донорных и акцепторных заместителей в одной молекуле типов А₃В, АВ АВ и ААВВ. На основе синтезированных лигандов получены соответствующие комплексы с гольмием (типов А₃В-Но, АВ АВ-Но и ААВВ-Но). Исследованы спектральные свойства полученных лигандов и их гольмиевых комплексов в растворе. Проведен сравнительный анализ спектров поглощения и флуоресценции новых производных фталоцианина с ранее исследованными тетра-хлор-замещенными аналогами, синтезированными с использованием 3,4,5,6-тетрахлорфталонитрила. Установлено, что снижение количества акцепторных заместителей (атомов хлора) в молекуле фталоцианина приводит у лигандов к bathochromному сдвигу положения максимумов компонент полосы Q и ее гипсохромному сдвигу у гольмиевых комплексов. Мезоморфные свойства синтезированных фталоцианинов изучены методами оптической поляризационной микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Все исследуемые соединения, как и соответствующие аналоги с 3,4,5,6-тетрахлорфталонитрильными фрагментами, проявляют термотропную колончатую двумерно упорядоченную мезофазу, а при температурах около 250 °С подвергаются термическому разложению, в связи с чем перехода в изотропную фазу достичь не удастся. При низких температурах соединения стеклуются с сохранением текстуры мезофазы.

Ключевые слова: фталоцианин, синтез, мезоморфизм, дискотические мезогены, спектры поглощения, флуоресценция, комплексы гольмия.

N. E. Galanin¹, G. P. Shaposhnikov¹, A. I. Smirnova², A. V. Kazak², N. V. Usol'tseva²

SYNTHESIS, SPECTRAL AND MESOMORPHIC PROPERTIES OF MIX-SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES BASED ON 3,6-DIOCTYLOXYPHTHALONITRILE AND 4,5-DICHLOROPHTHALONITRILE, AND THEIR HOLMIUM COMPLEXES

¹ Research Institute of Macroheterocyclic compounds,
Ivanovo State University of Chemistry and Technology,

Sheremetievsky Ave, 7, 153000 Ivanovo, Russia. E-mail: nik-galanin@yandex.ru

² Nanomaterials Research Institute, Ivanovo State University,
Ermak str., 39, 153025 Ivanovo, Russia. E-mail: antonia_smirnova@mail.ru

New phthalocyanines with different quantity and ratio of donor and acceptor substituents in one molecule of the A₃B, ABAB and AABV types were synthesized by mixed-condensation of 3,6-dioctyloxyphthalonitrile (component A) and 4,5-dichlorophthalonitrile (component B). On the basis of the synthesized ligands the corresponding complexes with holmium (types A₃B-Но, ABAB-Но and AABV-Но) were obtained. The spectral properties of the ligands and their holmium complexes in solutions were studied. A comparative analysis of the absorption and fluorescence spectra of new phthalocyanine derivatives with tetra-chloro-substituted analogues,

which were obtained previously using 3,4,5,6-tetrachlorophthalonitrile, was performed. It was found out that the decrease in the number of acceptor substituents (chlorine atoms) in the phthalocyanine molecule results in a bathochromic shift of the maxima position of the Q band components for the ligands and their hypsochromic shift for holmium complexes. The mesomorphic properties of the synthesized phthalocyanines were studied by polarizing optical microscopy and differential scanning calorimetry. All the studied compounds as well as the corresponding analogues with 3,4,5,6-tetrahalophthalonitrile fragments exhibit a thermotropic two-dimensionally ordered columnar mesophase; at temperatures of about 250 °C they are exposed to thermal decomposition, and therefore the transition to the isotropic phase cannot be reached. At low temperatures the compounds transform to glass state maintaining the texture of the mesophase.

Key words: phthalocyanine, synthesis, mesomorphism, discotic mesogens, absorption spectra, fluorescence, holmium complexes.

Введение

Смешанно-замещенные фталоцианины являются весьма перспективными соединениями: имея в молекуле как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители, они обладают поляризованной электронной структурой [1] и могут быть использованы в оптических устройствах [2, 3]. Кроме того, подобные фталоцианины, содержащие в своем составе протяженные алкильные или алкоксильные заместители, часто обладают жидкокристаллическими свойствами и способностью к стеклованию [4–7]. Особенности молекулярной и электронной структуры смешанно-замещенных фталоцианинов обуславливают возможность использования их в качестве элементов солнечных батарей, органических светоизлучающих диодов и других элементов нанотехнологий [7, 8].

Ранее нами были получены и исследованы смешанно-замещенные фталоцианины типов А₃В, АВ АВ и ААВВ с 3,4,5,6-тетрахлор- и 3,6-диалкилокси-заместителями – Рс–Н₂–(ОС₈Н₁₇)₂–Сl₄, а также и их гольмиевые комплексы – Рс–Но–(ОС₈Н₁₇)₂–Сl₄ [9, 10]. Была показана зависимость жидкокристаллических и спектральных свойств от соотношения и взаимного расположения донорных и акцепторных заместителей в молекуле фталоцианина. Флуоресцентные свойства в растворах зависели от типа использованного растворителя.

Данное сообщение касается синтеза и исследования спектральных и мезоморфных свойств новых смешанно-замещенных фталоцианинов, содержащих в молекуле одновременно алкоксильные заместители (в 3,6-положениях) и атомы галогена (в 4,5-положениях): лигандов – Рс–Н₂–(ОС₈Н₁₇)₂–Сl₂ и их комплексов с гольмием – Рс–Но–(ОС₈Н₁₇)₂–Сl₂, отличающихся от исследованных ранее аналогов соотношением в молекуле донорных и акцепторных групп за счет уменьшения числа атомов хлора. Проведен анализ

влияния вариации структуры смешанно-замещенных фталоцианинов на спектральные и флуоресцентные свойства в растворах.

Эксперимент

Для синтеза смешанно-замещенных фталоцианинов наиболее часто используется метод статистической конденсации двух различных замещенных фталонитрилов (компонентов А и В) [11, 12]. В настоящей работе в качестве компонента А был выбран 3,6-диоксифталонитрил I, а в качестве компонента В – 4,5-дихлорфталоцианин II. Нитрил I синтезирован по известной методике [13], а соединение II получено от фирмы Sigma-Aldrich.

Электронные спектры поглощения растворов полученных соединений измерены на спектрофотометре Helios-Zeta, ИК-спектры – на спектрофотометре Avatar 360 FT-IR в области 400–4000 см⁻¹ в тонких пленках на стекле из ТП, спектры ЯМР ¹H в CDCl₃ – на приборе Bruker Avance-500. Элементный анализ выполнен на приборе FlashEA 1112 CHNS-O Analyzer. Спектры флуоресценции в растворах хлороформа регистрировали при комнатной температуре на спектрофотометре SOLAR CM 2203 (производства Беларусь) в Институте химии растворов РАН (Иваново).

Мезоморфные свойства синтезированных фталоцианинов изучены методами оптической поляризационной микроскопии (микроскоп «Leitz LaborLux 12 Pol», оснащенный термосистемой фирмы «Mettler FP-82», предельная температура нагревания 300 °C; микрофотографии текстур были получены с помощью автоматической микрофотокамеры Digital Camera for Microscope DCM800, 8 Mpixels) и дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC 200 PC/1/M/H Фох фирмы Netzsch).

Синтез лигандов

Нагревание смеси нитрилов **I** и **II** в мольном соотношении 3:1 в кипящем 1-гексаноле в присутствии 1-гексанолята лития с последующей обработкой уксусной кислотой приводит в соответствии со схемой (рис. 1) к образованию смеси фталоцианинов, из которой *1,4,8,11,15,18-*

гексаоктилокси-23,24-дихлорфталоцианин **III** (**A₃B**), *1,4,15,18-тетраоктилокси-9,10,23,24-тетрахлорфталоцианин* **IV** (**ABAB**) и *1,4,8,11-тетраоктилокси-16,17,23,24-тетрахлорфталоцианин* **V** (**AABB**) были выделены методом колоночной хроматографии (сорбент – Al₂O₃, элюент – смесь дихлорметана и этанола, 50:1 по объему).

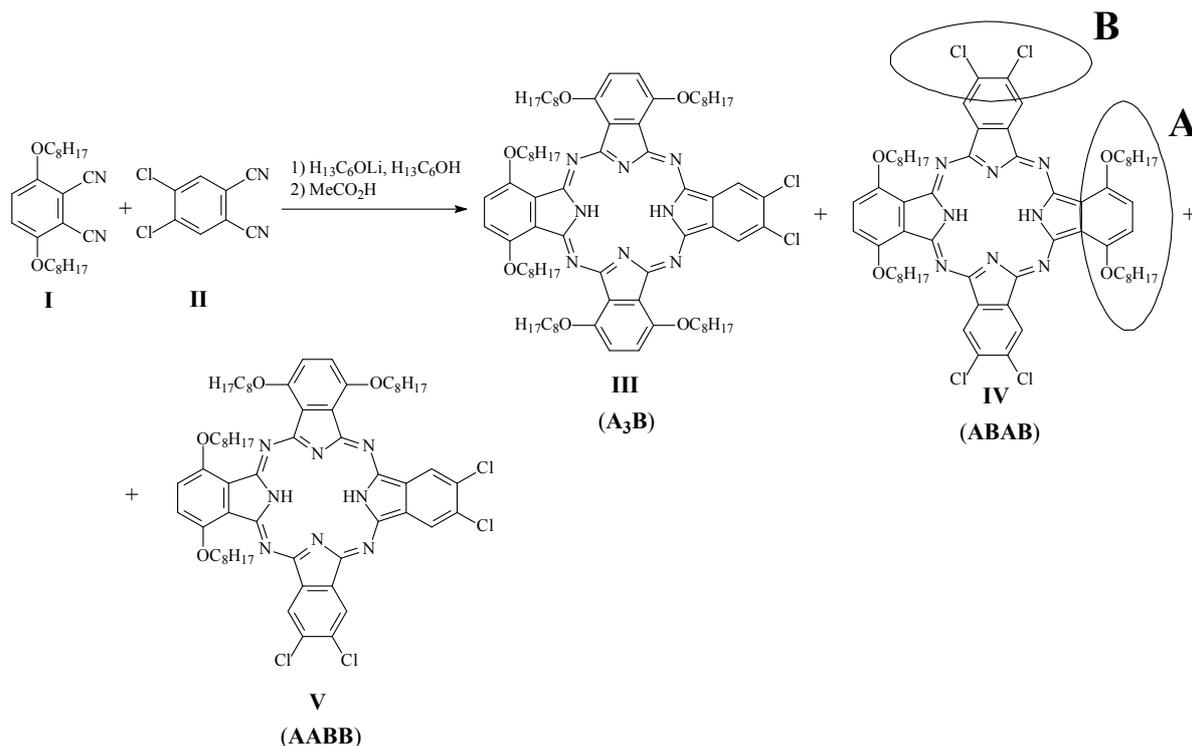


Рис. 1. Схема синтеза лигандов смешанно-замещенных фталоцианинов: **III** (**A₃B**), **IV** (**ABAB**) и **V** (**AABB**)

1,4,8,11,15,18-Гексаоктилокси-23,24-дихлорфталоцианин **III** (**A₃B**), выход 0,13 г (14 %), зеленое вещество, растворимое в бензоле, хлороформе, мало растворимое в ацетоне. Электронный спектр поглощения в CHCl₃, λ_{макс.}, нм (D/D_{макс.}): 739 (0,50), 710 (0,56), 739 (1,00). ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3276, 2957, 2923, 2869, 1471, 1273, 1134, 1059, 795, 757. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 7,76 с (2H); 6,98 с (2H); 6,45 с (4H); 4,14–4,06 м (8H); 2,06–1,93 м (8H); 1,56–1,28 м (68H); 1,24 с (2H); 1,13–0,99 м (18H). Найдено, %: С 71,22; Н 8,40; N 8,01. C₈₀H₁₁₂Cl₂N₈O₆. Вычислено, %: С 71,03; Н 8,35; N 8,28.

1,4,15,18-Тетраоктилокси-9,10,23,24-тетрахлорфталоцианин **IV** (**ABAB**), выход 0,11 г (9 %), зеленое вещество, растворимое в бензоле, хлороформе, малорастворимое в ацетоне.

Электронный спектр поглощения в CHCl₃, λ_{макс.}, нм (D/D_{макс.}): 766 (0,72), 726 (0,66), 625 (1,00). ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3265, 2958, 2925, 2853, 1617, 1498, 1462, 1274, 1130, 1058, 753. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 7,89 с (4H); 7,11 с (4H); 4,12–4,04 м (8H); 2,16–1,95 м (8H); 1,46–1,20 м (40H); 0,99–0,91 м (12H); 0,43 с (2H). Найдено, %: С 66,10; Н 6,84; N 8,31. C₆₄H₇₈Cl₄N₈O₄. Вычислено, %: С 65,97; Н 6,75; N 8,62.

1,4,8,11-Тетраоктилокси-16,17,23,24-тетрахлорфталоцианин **V** (**AABB**), выход 0,21 г (17 %), зеленое вещество, растворимое в бензоле, хлороформе, малорастворимое в ацетоне. Электронный спектр поглощения в CHCl₃, λ_{макс.}, нм (D/D_{макс.}): 748 (0,85), 651 (1,00). ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3282, 2953, 2921, 2855, 1467, 1378, 1273, 1131,

1053, 752. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7,89 с (4H); 7,09 с (4H); 4,15–4,02 м (8H); 2,19–1,91 м (8H); 1,45–1,22 м (40H); 0,99–0,91 м (12H); 0,52 с (2H). Найдено, %: С 66,22; Н 6,77; N 8,53. $\text{C}_{64}\text{H}_{78}\text{Cl}_4\text{N}_8\text{O}_4$. Вычислено, %: С 65,97; Н 6,75; N 8,62.

Состав и строение соединений **III–V** подтверждены данными элементного анализа, колебательной, ^1H ЯМР и электронной спектроскопии.

В ИК-спектрах отмечен ряд характерных для соединений **III–V** полос. Так, полосы в области 3280–3269 cm^{-1} (рис. 2) относятся к колебаниям связей N–H внутрициклических иминогрупп, интенсивные полосы при 2955–2855 cm^{-1} соответствуют колебаниям связей C–H алкильных остатков, полосы в областях 1498–1465, 1274–1272 cm^{-1} характеризуют колебания связей C=C и C=N в макроциклах. Полосы в области 1135–1130 cm^{-1} соответствуют колебаниям связей $\text{C}_{\text{Ar}}\text{--O}$, а в области 1060–1056 cm^{-1} – колебаниям связей $\text{C}_{\text{Alk}}\text{--O}$. Колебания связей C–Cl проявляются в области 757–753 cm^{-1} .

В силу своего строения фталоцианины **III–V**,

очевидно, склонны к ассоциации в растворах по типу диполь-дипольного взаимодействия. Поэтому сигналы в их спектрах ^1H ЯМР уширены и имеют низкое разрешение. В спектре соединения **III (A₃B)** (рис. 3) в области резонанса ароматических протонов присутствуют три уширенных синглета с соотношением интегральных интенсивностей 1:1:2, соответственно характеризующие резонанс двух протонов в хлорзамещенном бензольном кольце (7,76 м.д.), двух протонов в ближних к хлорзамещенному кольцу положениях алкоксизамещенных колец (6,98 м.д.), и четырех остальных протонов бензольных колец (6,45 м.д.). В области сильного поля присутствуют сигналы протонов алкоксильных заместителей, а синглет при 1,24 м.д. характеризует резонанс двух протонов внутрициклических иминогрупп.

Спектры ЯМР ^1H соединений **IV** и **V** схожи по характеру со спектром фталоцианина **III**, однако их разрешение более низкое, поскольку дипольные моменты их молекул и, следовательно, степень ассоциации, значительно больше.

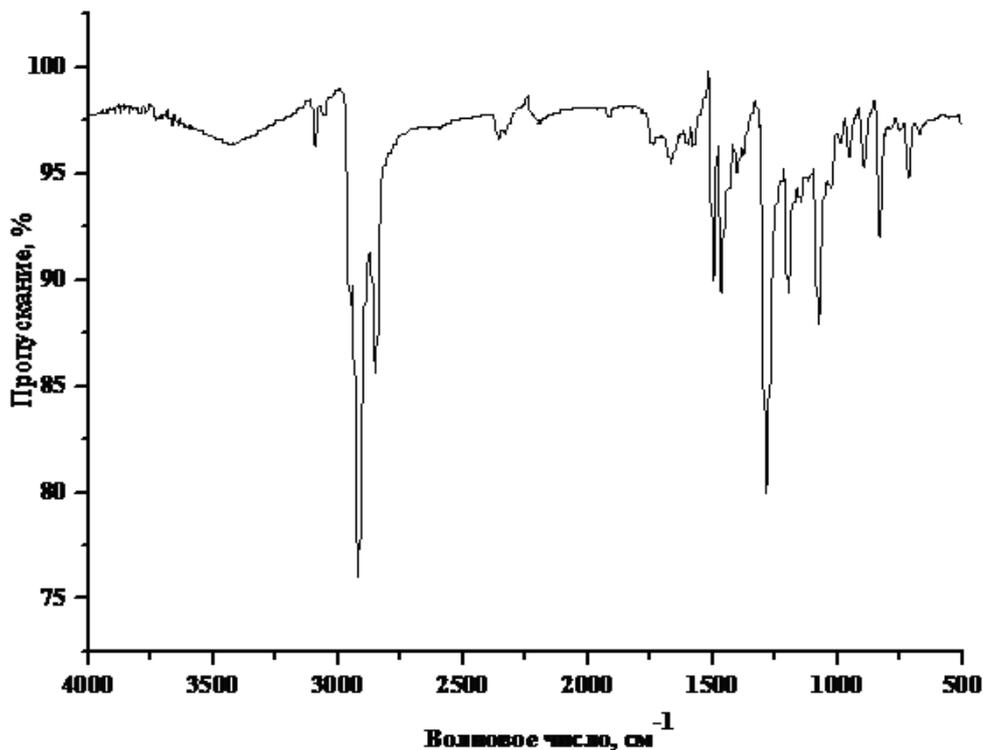


Рис. 2. ИК-спектр лиганда **III (A₃B)**

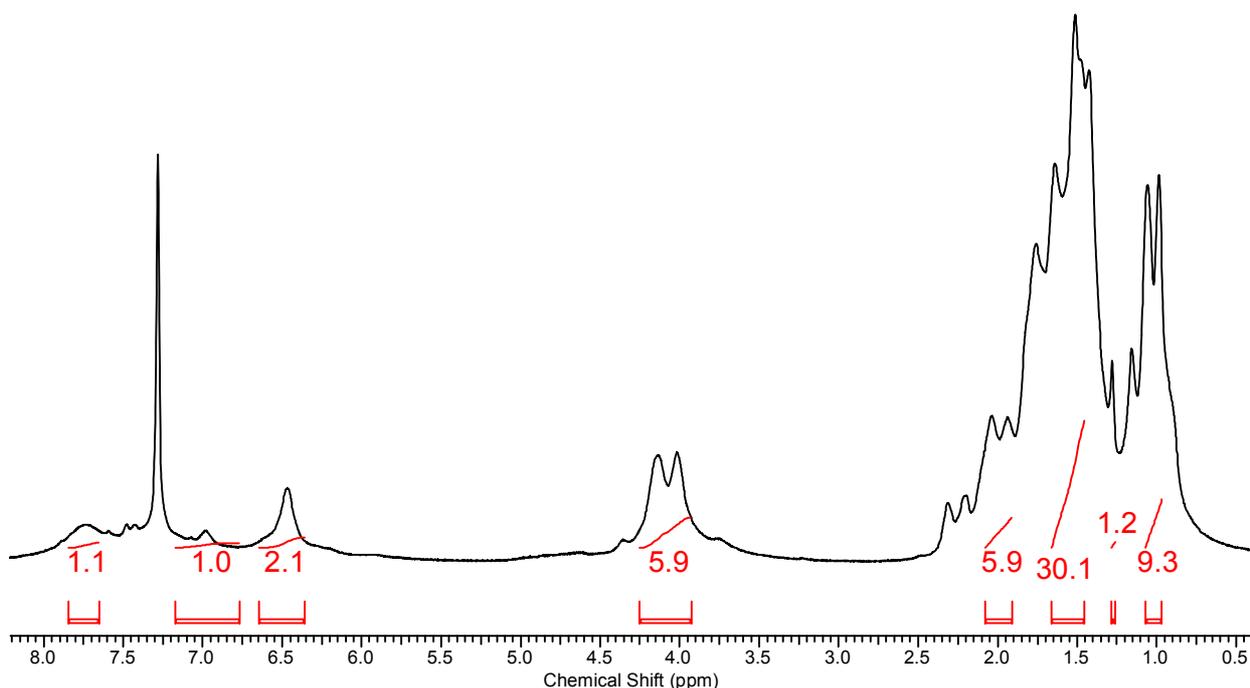


Рис. 3. Спектр ЯМР ^1H лиганда **I** (**A₃B**) в CDCl_3

Синтез гольмиевых комплексов

Синтез комплексов фталоцианинов с гольмием **VI–VIII** осуществляли взаимодействием безметалльных соединений **III–V** с гексагидратом хлорида гольмия в системе ДМФА – толуол (80:20 по объему) при температуре кипения в течение 2 ч. (рис. 4). По окончании процесса реакционную массу разбавляли водой, добавляли 10 мл

толуола, органический слой промывали раствором аммиака, водой и упаривали, а остаток хроматографировали на колонке и высушивали. Выходы металлокомплексов **VI–VIII** находились в пределах 75–85 %. Состав полученных комплексов подтверждали элементным анализом и электронной спектроскопией.

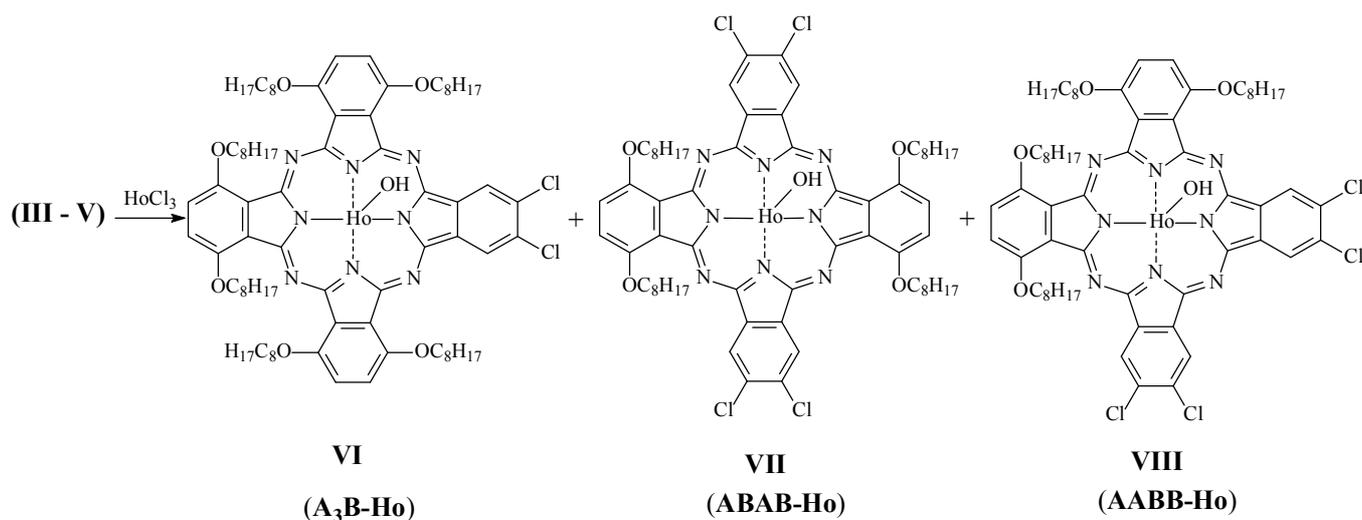


Рис. 4. Схема синтеза гольмиевых комплексов смешанно-замещенных фталоцианинов **VI–VIII**

Общая методика синтеза комплексов гольмия VI–VIII. Смесь 30 мг соединения III, IV или V, 100 мг гексагидрата хлорида гольмия, 20 мл ДМФА и 5 мл толуола кипятили два часа, охлаждали, добавляли 100 мл воды и 10 мл толуола. Органический слой отделяли, промывали 20 мл 5 %-ного раствора аммиака, 100 мл воды и высушивали. Остаток растворяли в бензоле и хроматографировали на колонке, заполненной оксидом алюминия II степени активности (элюент – смесь бензола и ацетона, 10:1 по объему), собирая основную зеленую зону. После удаления растворителя и высушивания при 100 °С в течение шести часов получили:

1,4,8,11,15,18-Гексаоктилокси-23,24-дихлорфталоцианинат гидроксигольмия VI (A₃B-Но), выход 28 мг (82 %), зеленое вещество, растворимое в бензоле, хлороформе, малорастворимое в ацетоне. Электронный спектр поглощения в CHCl₃, λ_{макс.}, нм (D/D_{макс.}): 751 пл., 704 (1,00), 340 (0,99). Найдено, %: С 62,11; Н 7,32; N 7,02. C₈₀H₁₁₀Cl₂HoN₈O₆. Вычислено, %: С 61,95; Н 7,15; N 7,22.

1,4,15,18-Тетраоктилокси-9,10,23,24-тетрахлорфталоцианинат гидроксигольмия VII (ABAB-Но), выход 26 мг (75 %), зеленое вещество, растворимое в бензоле, хлороформе, малораств-

воримое в ацетоне. Электронный спектр поглощения в CHCl₃, λ_{макс.}, нм (D/D_{макс.}): 769 пл., 702 (0,94), 343 (1,00). Найдено, %: С 57,10; Н 5,83; N 8,13. C₆₄H₇₆Cl₄HoN₈O₄. Вычислено, %: С 56,38; Н 5,62; N 8,22.

1,4,8,11-Тетраоктилокси-16,17,23,24-тетрахлорфталоцианинат гидроксигольмия VIII (AABB-Но), выход 29 мг (85 %), зеленое вещество, растворимое в бензоле, хлороформе, малорастворимое в ацетоне. Электронный спектр поглощения в CHCl₃, λ_{макс.}, нм (D/D_{макс.}): 700 (0,71), 334 (1,00). Найдено, %: С 56,44; Н 5,81; N 8,09. C₆₄H₇₆Cl₄HoN₈O₄. Вычислено, %: С 56,38; Н 5,62; N 8,22.

Спектральные свойства лигандов и гольмиевых комплексов в растворе

Электронные спектры поглощения фталоцианинов III–V характеризуются наличием интенсивного поглощения, соответствующего π-π* – переходам, в видимой (полоса Q) и УФ областях (полоса B).

В электронном спектре поглощения фталоцианина III (A₃B) (рис. 5, а, 1) максимум полосы Q находится при 641 нм, а на ее длинноволновом спаде присутствуют две инфлексии при 710 и 739 нм.

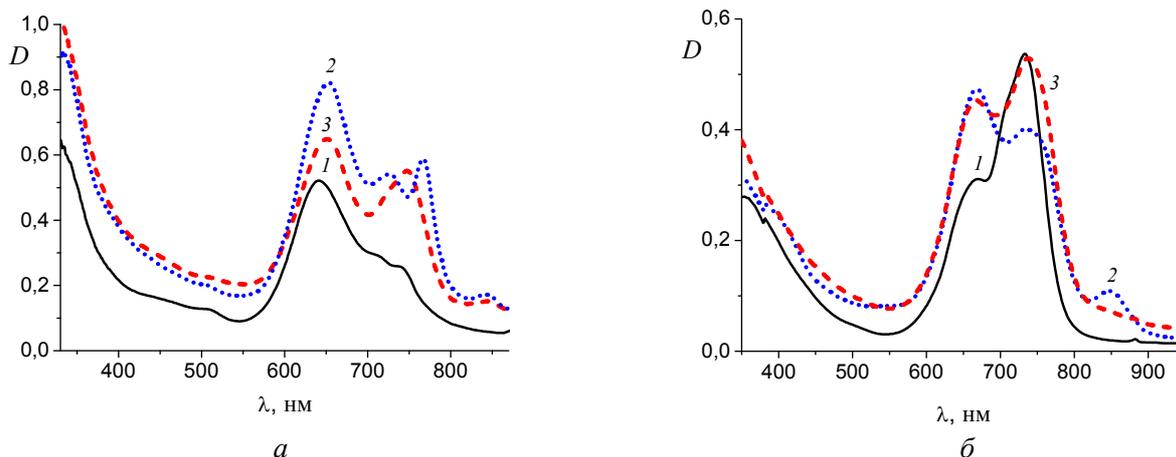


Рис. 5. Электронные спектры поглощения лигандов в хлороформе:
а – Pc-H₂-(OC₈H₁₇)₂-Cl₂; б – Pc-H₂-(OC₈H₁₇)₂-Cl₄ [9, 10]
1 – A₃B, 2 – ABAB, 3 – AABB

В электронном спектре соединения **IV** (**АВАВ**) (рис. 5, а, 2) полоса Q расщеплена на три компоненты, с максимумом при 625 нм и выраженными пиками при 726 и 766 нм. Увеличение степени расщепления полосы Q характерно для *транс*-изомеров несимметричных фталоцианинов и обусловлено снятием вырождения двух низших молекулярных π^* -орбиталей.

Что касается электронного спектра поглощения фталоцианина **V** (**ААВВ**) (рис. 5, а, 3), то в нем происходит уменьшение числа компонент

полосы Q до двух: при 651 и 748 нм, первый из которых имеет большую интенсивность.

Как и следовало ожидать, комплексообразование приводит к уменьшению степени расщепления полос Q и их гипсохромному сдвигу (рис. 6, а), что связано с повышением симметрии молекулярных орбиталей. Максимумы полос Q в спектрах соединений **VI–VIII** находятся в пределах 700–704 нм, а спектры отличаются лишь положением инфлексий на их длинноволновых спадах (рис. 6, а).

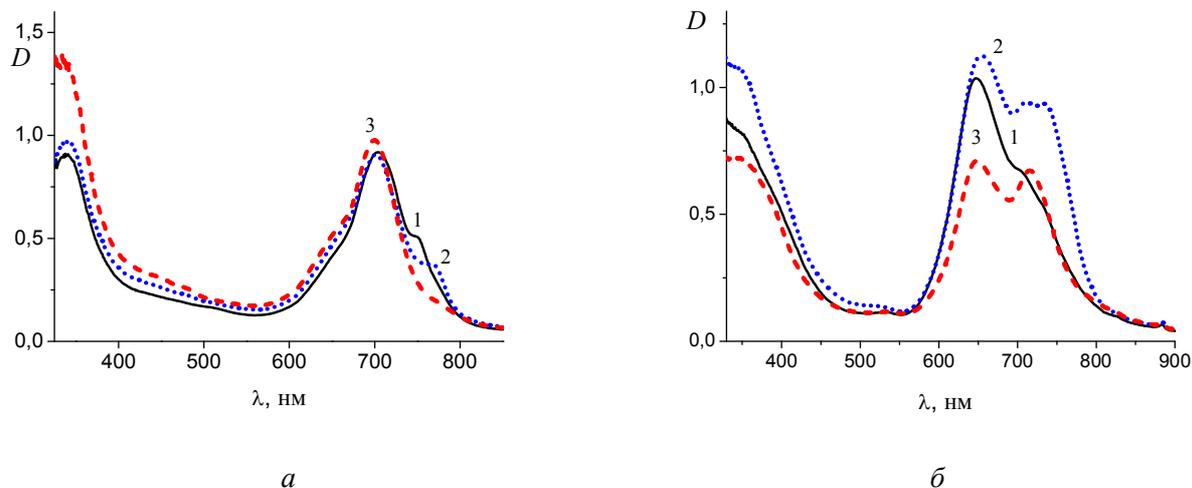


Рис. 6. Электронные спектры поглощения гольмиевых комплексов в хлороформе:
а – $\text{Pc-Ho}-(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2\text{-Cl}_2$; б – $\text{Pc-Ho}-(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2\text{-Cl}_4$
1 – **A₃B-Ho**, 2 – **АВАВ-Ho**, 3 – **ААВВ-Ho**

Сравнительный анализ спектров поглощения новых лигандов $\text{Pc-H}_2-(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2\text{-Cl}_2$ (рис. 5, а) и гольмиевых комплексов $\text{Pc-Ho}-(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2\text{-Cl}_2$ (рис. 6, а) с аналогами, имеющими большее число атомов хлора в галоген-содержащих фталонитрильных фрагментах: лигандами $\text{Pc-H}_2-(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2\text{-Cl}_4$ (рис. 5, б) и комплексами $\text{Pc-Ho}-(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2\text{-Cl}_4$ (рис. 6, б) [9, 10] показал, что изменение соотношения донорных и акцепторных заместителей внесло существенное изменение в их спектральные характеристики. У лигандов (рис. 5, а и б, а) уменьшение числа атомов хлора привело к bathochromному сдвигу положения максимумов компонент полосы Q . Если для ранее исследованных соединений $\text{Pc-H}_2-(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2\text{-Cl}_4$ типа **A₃B** и **AABV**, где соотношение донорных и акцепторных заместителей в молекуле было 3:2 и 2:1 соответственно (и эти заместители сконцентрированы на одной из

сторон молекулы), положение максимума компоненты полосы Q было при 773 нм (для **A₃B**) и 737 нм (для **AABV**), то переход к соотношению 3:1 и 1:1 привел у лигандов-аналогов $\text{Pc-H}_2-(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2\text{-Cl}_2$: **III** (**A₃B**) и **V** (**AABV**) к сдвигу максимума поглощения до 641 нм и 651 нм соответственно (рис. 5).

Следует отметить, что значение bathochromного сдвига максимума интенсивности полосы Q у *транс*-изомера **IV** (**АВАВ**) $\text{Pc-H}_2-(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2\text{-Cl}_2$ по сравнению с аналогом $\text{Pc-H}_2-(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2\text{-Cl}_4$ существенно меньше (625 и 667 нм соответственно), чем у лигандов **A₃B** и **AABV**. Вероятно, на такое перераспределение полос поглощения влияют особенности межмолекулярного взаимодействия, связанного не только с электронной структурой, но и со значительным увеличением вакантного пространства при уменьшении количества атомов хлора в молекуле.

Как было указано выше, комплексообразование у соединений, содержащих два атома хлора во фталонитрильном фрагменте, приводит к гипсохромному сдвигу и уменьшению степени расщепления полосы Q (рис. 6, *a*). Это отличается от полученных нами ранее данных для соединений с четырьмя атомами хлора во фталонитрильных фрагментах, поскольку у них комплексообразование сопровождалось bathochromным сдвигом полос поглощения по сравнению с лигандами, а уменьшения расщепления полосы Q не наблюдалось.

Как было ранее установлено [9, 10], для спектров флуоресценции в хлороформе как лигандов

$\text{Pc-H}_2-(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2-\text{Cl}_4$, так и их гольмиевых комплексов $\text{Pc-Ho}-(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2-\text{Cl}_4$ при возбуждении полупроводниковым лазером с длиной волны 405 нм, максимальная флуоресценция наблюдалась в диапазоне длин волн от 460 до 475 нм (на рис. 7, *б* показан пример спектра для лиганда A_3B). Изменение соотношения донорных и акцепторных заместителей (у лигандов $\text{Pc-H}_2-(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2-\text{Cl}_2$ и их гольмиевых комплексов $\text{Pc-Ho}-(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2-\text{Cl}_2$) привело в условиях нашего эксперимента к тому, что максимум флуоресценции наблюдается в диапазоне длин волн от 760 до 770 нм (рис. 7, *a*).

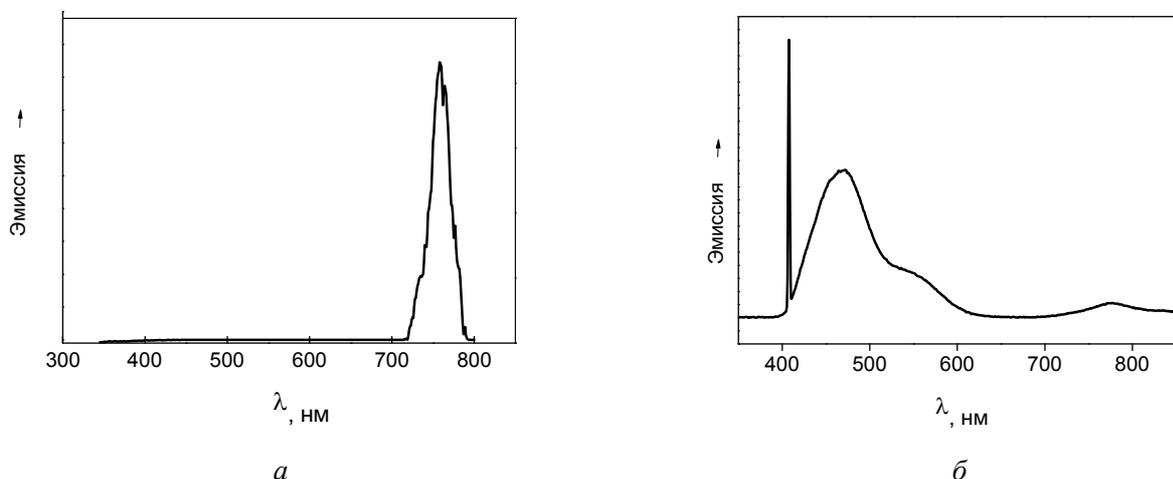


Рис. 7. Спектры флуоресценции лигандов типа A_3B в растворе хлороформа: *a* – **III** (A_3B) $\text{Pc-H}_2-(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2-\text{Cl}_2$; *б* – $\text{Pc-H}_2-(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2-\text{Cl}_4$ [9, 10]

Мезоморфные свойства

Исследование мезоморфизма лигандов **III–V** и гольмиевых комплексов **VI–VIII** показало, что все они (так же, как и аналогичные лиганды $\text{Pc-H}_2-(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2-\text{Cl}_4$ и комплексы $\text{Pc-Ho}-(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2-\text{Cl}_4$ с большим числом атомов хлора [9, 10]) проявляют жидкокристаллические свойства, формируя колончатую двумерно-упорядоченную мезофазу с типичной текстурой (рис. 8). При температурах ниже 100 °С все исследуемые соединения стеклуются с сохранением текстуры мезофазы.

Переходы стекло – мезофаза были зафиксированы для всех соединений методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

По данным дифференциальной сканирующей калориметрии было установлено, что при нагреве образцов до температур порядка 250 °С происходит изменение наклона кривых ДСК, что может быть связано с началом термического разложения образцов, хотя текстура мезофазы без заметных изменений во всех случаях наблюдалась до 300 °С. Пример кривой ДСК для соединения **VIII** (AABB-Ho) показан на рис. 9.

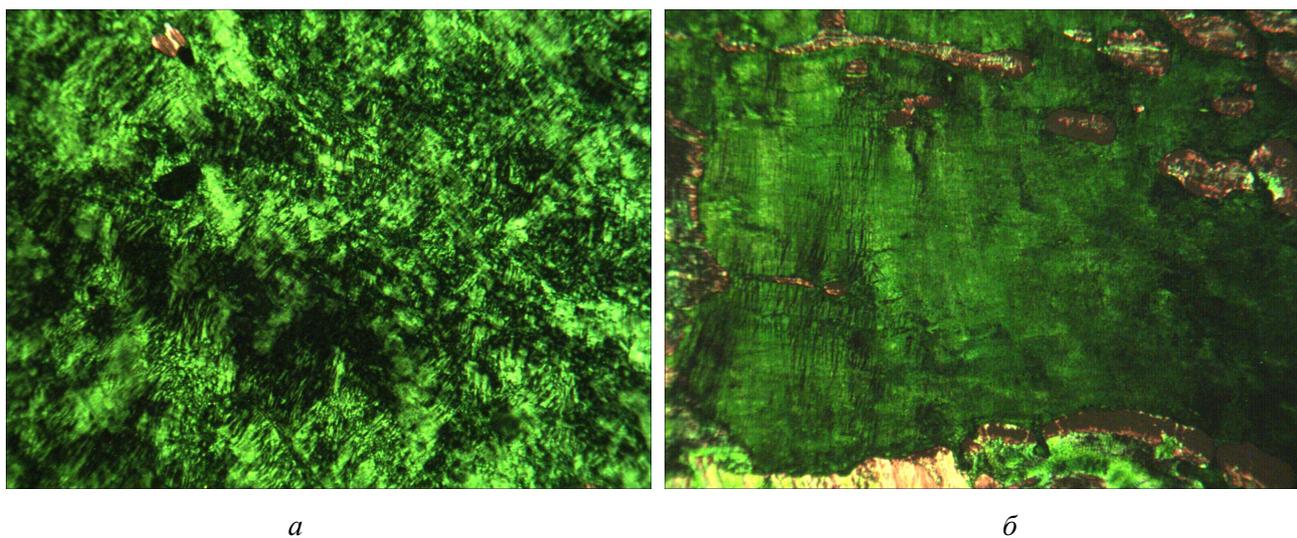


Рис. 8. Микрофотография текстуры колончатой двумерно упорядоченной мезофазы: *a* – лиганда III (A_3B) при $T = 250$ °C, $\times 100$; *б* – гольмиевого комплекса VI (A_3B-Ho) при $T = 260$ °C, $\times 100$

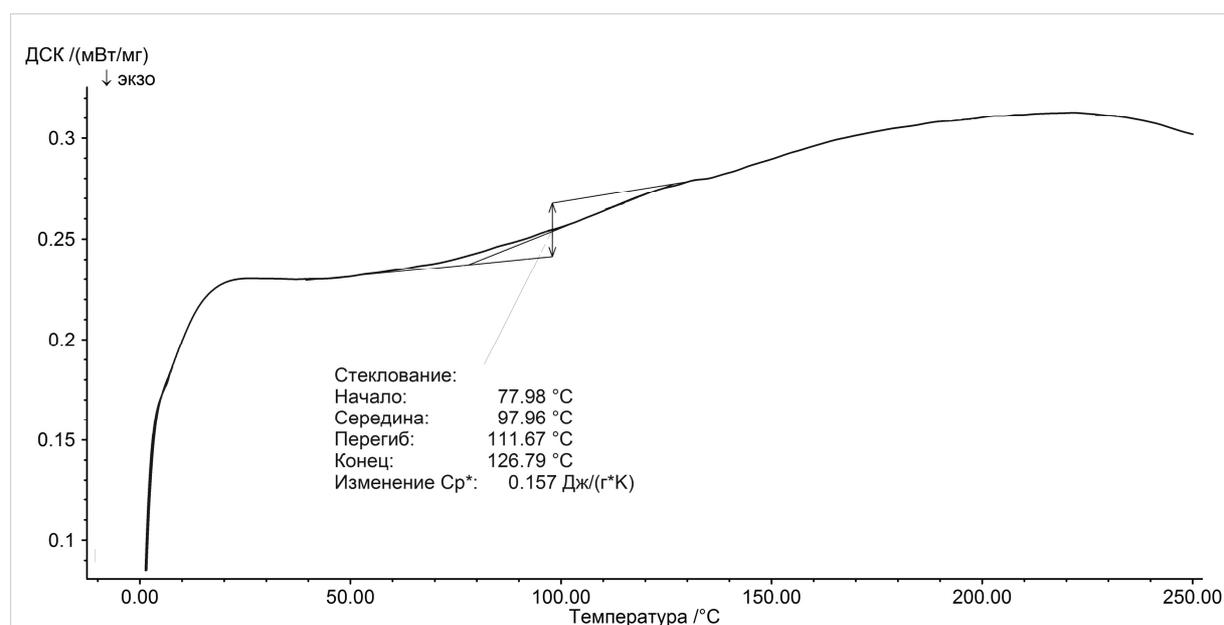


Рис. 9. Кривая дифференциальной сканирующей калориметрии соединения VIII ($AABB-Ho$), 2-ой цикл нагрева из застеклованного состояния, скорость 10 °C/мин.

Следует отметить, что мезоморфные свойства не наблюдались у 1,4,8,11,15,18,22,25-октаалкилоксифталоцианинов, замещенных в непериферических положениях только донорными заместителями [14]. Однако введение в молекулу

фталоцианина акцепторных групп (атомов хлора во фталонитрильный фрагмент) привело к появлению мезоморфных свойств при замещении как двумя (в 4,5-положениях), так и четырьмя (в 3,4,5,6-положениях) атомами хлора.

Выводы

Методом смешанной конденсации 3,6-диоктилорфталоцианида (компонент А) с 4,5-дихлорфталоцианидом (компонент В) осуществлен синтез новых фталоцианинов, содержащих различное количество и соотношение донорных и акцепторных заместителей в одной молекуле типов А₃В, АВАВ и ААВВ. На основе синтезированных лигандов получены соответствующие комплексы с гольмием (типов А₃В-Но, АВАВ-Но и ААВВ-Но).

Все изученные лиганды и гольмиевые комплексы с 4,5-дихлорфталоцианидными фрагментами подобно их аналогам с 3,4,5,6-тетрахлорфталоцианидными фрагментами мезоморфны с формированием колончатой двумерно-упорядоченной фазы и стеклуются при охлаждении.

На основании сравнения с ранее изученными соединениями $\text{Pc-H}_2\text{-(OC}_8\text{H}_{17})_2\text{-Cl}_4$ и $\text{Pc-Но-(OC}_8\text{H}_{17})_2\text{-Cl}_4$ показано, что изменение соотношения донорных и акцепторных заместителей в молекуле приводит к существенному изменению как спектральных, так и флуоресцентных характеристик данных соединений.

Вероятно, путем подбора в композиции лигандов и гольмиевых комплексов с различным соотношением донорных и акцепторных групп можно создать системы, флуоресцирующие как в коротковолновой, так и в длинноволновой области видимого спектра, что может оказаться интересным для практического использования данных соединений.

Благодарности

Работа поддержана программой Минобрнауки РФ в рамках государственного задания Ивановскому государственному университету для выполнения научно-исследовательских работ, № 4.106.2014К и частично выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-03-00481а). Авторы выражают благодарность д-ру хим. наук Антиной Е. В. и канд. хим. наук Дудиной Н. А. (Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия) за помощь в проведении исследований флуоресцентных свойств.

Список литературы / References

1. De la Torre G., Torres T. Synthesis and characterization of highly conjugated unsymmetrically substituted phthalocyanines // *J. Porph. Phthal.* 1997. Vol. 1, Iss. 3. P. 221–226.
2. Lawrence D. S., Whitten D. G. Photochemistry and Photophysical Properties of Novel, Unsymmetrically Substituted Metallophthalocyanines. // *Photochem. and Photobiology.* 1996. Vol. 64, Iss. 6. P. 923–935.
3. Sastre A., Del Rey B., Torres T. Synthesis of Novel Unsymmetrically Substituted Push-Pull Phthalocyanines // *J. Org. Chem.* 1996. Vol. 61, Iss. 24. P. 8591–8597.
4. Eichhorn H., Bruce D. W., Wohrle D. Amphitropic mesomorphic phthalocyanines – a new approach to highly ordered layers // *Adv. Mater.* 1998. Vol. 10, Iss. 5. P. 419–422.
5. Eichhorn H. Mesomorphic phthalocyanines, tetraazaporphyrins, porphyrins and triphenylenes as charge-transporting materials // *J. Porph. Phthal.* 2000. Vol. 4, Iss. 1. P. 88–102.
6. Usol'tseva N., Bykova V., Ananjeva G., Zharnikova N., Kudrik E. Mesomorphism and glass formation of phthalocyanine metal complexes with bulky substituents // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2004. Vol. 411. P. 1371–1378.
7. De la Escosura A., Martinez-Diaz V.M., Thordarson P., Rowan A.E., Nolte R.J.M., Torres T. Donor-acceptor phthalocyanine nanoaggregates // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. Vol. 125, Iss. 40. P. 12300–12308.
8. Усольцева Н. В., Быкова В. В., Жарникова Н. В. Новые стеклующиеся мезогены // *Успехи в изучении жидкокристаллических материалов / под ред. Н. В. Усольцевой. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2007. С. 4–26. [Usol'tseva N. V., Bykova V. V., Zharnikova N. V. Novye steklyushchiesya mezogeny (New glass mesogens) // Uspekhi v izuchenii zhidkokristallicheskih materialov (Advances in the study of liquid crystal materials) / ed. by N. V. Usol'tseva. Ivanovo: Ivanovo State University, 2007. P. 4–26 (in Russian)].*
9. Usol'tseva N. V., Kazak A. V., Luk'yanov I. Yu., Sotsky V. V., Smirnova A. I., Yudin S. G., Shaposhnikov G. P., Galanin N. E. Influence of molecular structure peculiarities of phthalocyanine derivatives on their supramolecular organization and properties in the bulk and thin films // *Phase Transitions: A Multinational Journal.* 2014. Vol. 87, Iss. 8. P. 801–813.
10. Лукьянов И. Ю., Усольцева Н. В., Галанин Н. Е., Корельчук М. В., Шапошников Г. П., Юдин С. Г. Влияние молекулярной структуры несимметричных «push – pull» фталоцианинов на их оптические свойства в растворах и тонких пленках // *Жидкие кристаллы и их практическое использование.* 2013. Вып. 2. С. 80–89. [Luk'yanov I. Yu., Usol'tseva N. V., Galanin N. E., Korel'chuk M. V., Shaposhnikov G. P., Yudin S. G. Sintez, spektral'nye i mezomorfnye svoystva smeshanno-zameshchennykh ftalotsianinov

- na osnove 3,6-dioktiloksifthalonitrila i 4,5-dikhlor-ftalonitrila, a takzhe ikh kompleksov s gol'miem (Influence of molecular structure of unsymmetrical «push – pull» phthalocyanines on their optical properties in solutions and thin film) // *Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie (Liq. Cryst. & Appl. Russ. J.)*. 2013. Iss. 2. P. 80–89 (in Russian).]
11. Уль-Хак А., Стужин П. А. Превращение 1,2,5-селенадиазолопорфиразина в диформаидо-порфиразин // *Макрогетероциклы*. 2008. Т. 1, № 1. С. 82–82. [Ul-Haq A., Stuzhin P.A. Conversion of 1,2,5-Selenadiazoloporphyrazine to Diformamido-porphyrzine // *Macrogeterocycles*. 2008. Vol. 1, № 1. P. 82–82].
12. Галанин Н. Е., Кудрик Е. В., Шапошников Г. П. Синтез и спектральные свойства фталоцианинов несимметричного строения, содержащих остатки 3,6-дидецилоксифталонитрила и 2-метил-5,6-дицианобензимидазола // *ЖОрХ*. 2008. Т. 44, № 2. С. 234–239. [Galanin N. E., Kudrik E. V., Shaposhnikov G. P. Synthesis and spectral characteristics of phthalocyanines of unsymmetrical structure containing fragments of 3,6-didecyloxyphthalonitrile and 2-methyl-5,6-dicyanobenzimidazole // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2008. Vol. 44, № 2. P. 225–230].
13. Галанин Н. Е., Шапошников Г. П. Синтез и спектральные свойства фталоцианинов несимметричного строения на основе 3,6-диоктил-оксифталонитрила и 3,4,5,6-тетрахлорфтало-нитрила // *ЖОХ*. 2012. Т. 82, № 10. С. 1736–1741. [Galanin N. E., Shaposhnikov G. P. Synthesis and spectral properties of unsymmetrical phthalocyanines from 3,6-dioctyloxyphthalonitrile and 3,4,5,6-tetrachlorophthalonitrile // *Russian Journal of General Chemistry*. 2012. Vol. 82, № 10. P. 1734–1739].
14. Cook M. J., Daniel M. F., Harrison K. J., McKeown N. B., Thomson A. J. 1,4,8,11,15,18,22,25-Octa-alkyl phthalocyanines: new discotic liquid crystal materials // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1987. P. 1086–1088.

Поступила в редакцию 18.11.2014 г.