

УДК 547.979.73

В. В. Быкова, Н. В. Усольцева, А. С. Семейкин*, Г. А. Ананьева, Т. В. Карманова*,
Т. В. Любимова*

**СИНТЕЗ И МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА
мезо-АЛКИЛОКСИЗАМЕЩЕННЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ
ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА**

**SYNTHESIS AND MESOMORPHIC PROPERTIES
OF meso-ALKYLOXY-SUBSTITUTED TETRAPHENYLPORPHINE
METALLOCOMPLEXES**

Ивановский государственный университет
153025 Иваново, ул. Ермака, 39. E-mail: usol@ivanovo.ac.ru
*Ивановский государственный химико-технологический университет
153000 Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7. E-mail: ttoc@isuct.ru

Синтезированы металлокомплексы мезо-алкилоксизамещенных тетрафенилпорфина. Индивидуальность соединений установлена с привлечением физико-химических методов исследования (элементного анализа, ИК-, ^1H ЯМР и электронной спектроскопии). Методом поляризационной микроскопии исследованы их мезоморфные свойства.

Meso-alkyloxysubstituted tetraphenylporphine metallocomplexes have been synthesized. The individuality of compounds has been established by the physico-chemical methods of study: elemental analysis, IR-, ^1H NMR and electronic spectroscopy. Their mesomorphic properties have been investigated by means of polarizing spectroscopy.

Ключевые слова: металлокомплексы мезо-алкилоксизамещенных тетрафенилпорфина, синтез, мезоморфные свойства, физико-химические свойства

Key words: meso-alkyloxysubstituted tetraphenylporphine metallocomplexes, synthesis, mesomorphic properties, physico-chemical properties

В связи с распространенностью порфиринов в природе и их применением в медицине и технике, исследования по вариации структуры синтетических порфиринов являются очень важными [1 – 3].

Ранее нами был осуществлен синтез мезо-замещенных 5,10,15,20-тетраakis-(алкилоксифенил)порфинов (I – IV) (рис. 1) и исследованы их мезоморфные свойства (табл. 1) [4]. Достаточно неожиданный факт существования термотропного мезоморфизма у 5,10,15,20-тетраakis(2'-гексадецилоксифенил)порфина (IV) [4] нацелил нас на изучение жидкокристаллических свойств металлокомплексов этого порфирина и его пара-изомера, также обладающего термотропным мезоморфизмом, с двухвалентными металлами и с металлами высшей валентности, имеющими экстралиганды как симметричного (PSnCl_2) (XV), так и несимметричного (XVIII) и (XX) строения. В продолже-

ние исследования мезоморфных свойств синтетических порфиринов нами осуществлен синтез металлокомплексов *мезо*-замещенных тетра-фенилпорфина (V – XX) (рис. 1, табл. 1) и исследованы их мезоморфные свойства.

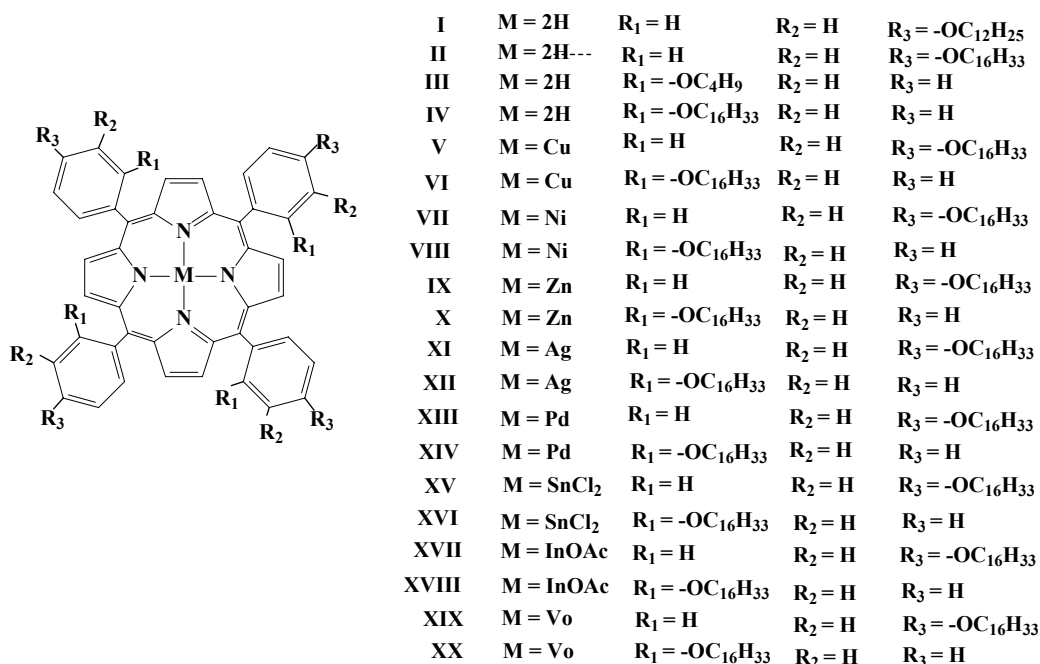
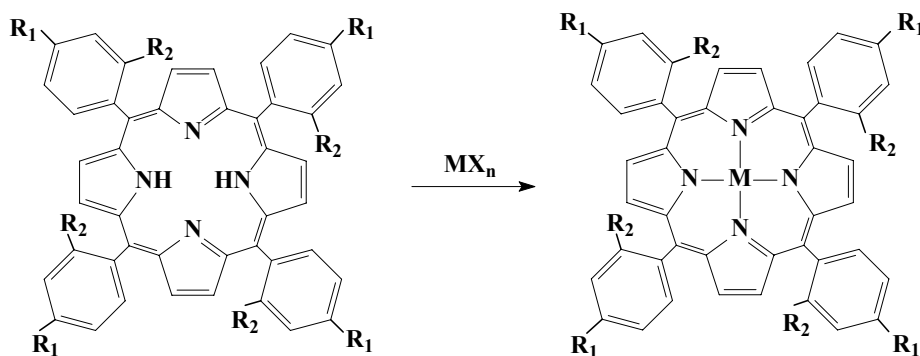


Рис. 1. Структурная формула соединений I – XX

Синтез *мезо*-алкилоксизамещенных металлокомплексов тетрафенилпорфина осуществлялся по схеме (рис. 2).



M = Cu(II) V и VI, Ni(II) VII и VIII, Zn(II) IX и X, Ag(II) XI и XII, Pd(II) XIII и XIV, Sn(IV)Cl₂ XV и XVI, In(III)OAc XVII и XVIII, V(IV)O XIX и XX

Рис. 2. Схема синтеза соединений V – XX

Были изучены мезоморфные свойства полученных соединений (I – XX) (табл. 1).

Таблица 1

Температуры фазовых переходов

№ соединения	Фазовые переходы	Лиотропный мезоморфизм
I	Cr • 112,3 °C Iso (Iso • 88,7 °C Mes • 44,6 °C G) стеклование с сохранением текстуры мезофазы	–
II	Cr • 124,1 °C Iso (Iso • 93,1 °C Mes • 59,0 °C G) стеклование с сохранением текстуры мезофазы	+ (толуол, бензол, хлороформ)
III	Cr • 147,1 °C Mes • 237,7 °C Iso (176,8 °C Mes • 60,2 °C G) стеклование с сохранением текстуры мезофазы	–
IV	Cr • 79,9 °C Iso (Iso • 53,3 °C Mes • 25,0 °C Cr)	–
V	Cr • 121,3 °C Iso	–
VI	Cr • 91,8 °C Iso	–
VII	Cr • 105,6 °C Iso	–
VIII	Cr • 57,9 °C Iso	–
IX	Cr • 121,1 °C Iso	–
X	Cr • 70,1 °C Iso	–
XI	Cr • 134,9 °C Iso	–
XII	Cr • 66,4 °C Iso	–
XIII	Cr • 125,0 °C Iso	–
XIV	Cr • 63,5 °C Iso	–
XV	Cr • 161,3 °C Iso	+ (хлороформ, толуол)
XVI	Cr • 108,0 °C Iso	–
XVII	Cr • 54,3 °C Mes • 78,7 °C Iso	+ (хлороформ)
XVIII	Cr • 40,7 °C Iso	–
XIX	Cr • 130,4 °C Iso	+ (хлороформ)
XX	Cr • 52,2 °C Iso	–

() – монотропно.

Исследование мезоморфных свойств у безметалльных соединений I – IV методом оптической поляризационной микроскопии показало, что соединения I, II и IV проявляют монотропный мезоморфизм, соединение III – энантиотропный мезоморфизм [4].

Соединение XVII обладает термотропным мезоморфизмом (рис. 3). Соединения XV (рис. 4, 5), XVII и XIX проявляют лиотропный мезоморфизм (в бинарных системах с органическими растворителями, такими как хлороформ и толуол).

Соединения **V** – **XIV**, **XVI**, **XVIII** и **XX** не обладают ни термотропным ни лиотропным мезоморфизмом.

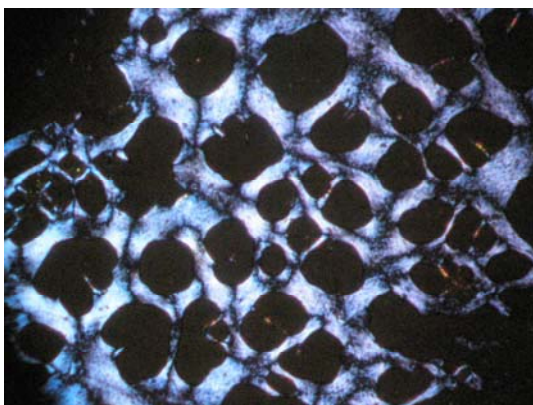


Рис. 3. Микрофотография текстуры термотропной мезофазы соединения **XVII** при нагревании, $T = 66,6\text{ }^{\circ}\text{C}$. Николи скрещены, $\times 250$

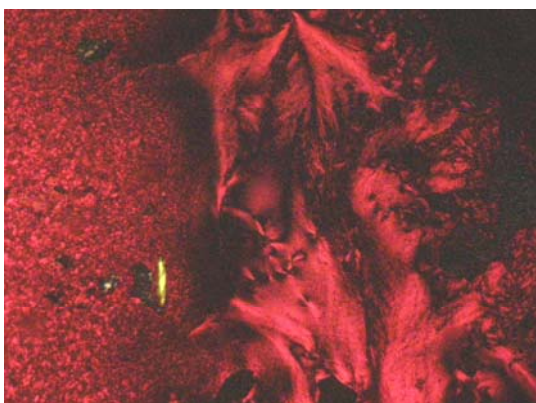


Рис. 4. Микрофотография текстуры лиомезофазы контактного препарата соединения **XV** с хлороформом. $T = 22,0\text{ }^{\circ}\text{C}$, николи скрещены, $\times 250$



Рис. 5. Микрофотография текстуры трехфазного района контактного препарата соединения **XV** с толуолом (Mes + Iso + Cr). $T = 22,0\text{ }^{\circ}\text{C}$, николи скрещены, $\times 250$

Исследование мезоморфных свойств методом поляризационной микроскопии мезо-алкилоксизамещенных металлокомплексов тетрафенилпорфина было дополнено изучением с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для энантиотропного соединения **III**. Нагревание проводили в диапазоне температур от 0 °С до 250,0 °С. На кривой ДСК соединения **III** видно несколько фазовых переходов. При нагревании образца возникают пики, соответствующие фазовым переходам кристалл – мезофаза и мезофаза – изотроп.

С целью определения температурно-концентрационных областей существования мезофаз нами изучена бинарная система соединения **II** – толуол. Фрагмент фазовой диаграммы этой системы приведен на рис. 6. Как видно из рис. 6 мезофаза существует в широком диапазоне концентраций (от 10 до 90 мас. %) и температур от 40 °С до 110,0 °С. Верхний предел температур наблюдения ограничен его близостью с температурой кипения толуола (112,0 °С).

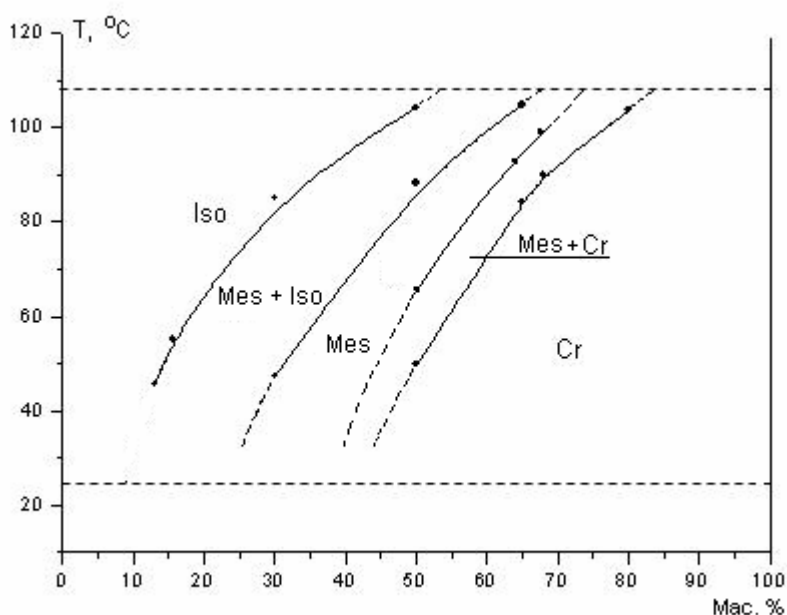


Рис. 6. Фрагмент фазовой диаграммы системы соединения **II** – толуол при нагревании: Cr – кристаллическая фаза; Mes – мезофаза; I – изотропная жидкость

Таким образом, в результате исследований жидкокристаллических свойств лигандов **I** – **IV** и их металлокомплексов – соединений **V** – **XX** было установлено, что мезоморфными свойствами обладают лиганды **I** – **IV** и лишь только один металлокомплекс **XVII**. На формирование жидкокристаллических свойств влияет в первую очередь включение металло-комплексобразователя, его характер, количество и протяженность латеральных заместителей, место присоединения их к фенильному остатку.

Экспериментальная часть

Электронные спектры поглощения исследуемых соединений регистрировали на спектрофотометре НІТАСНІ U-2001 в диапазоне длин волн 400 – 900 нм.

ИК спектры регистрировали на спектрофотометре AVATAR 360 FT-IR в области 400 – 4000 см⁻¹ в таблетках с бромидом калия. ¹H ЯМР спектры на спектрофотометре Bruker AMD-200.

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 такими растворителями, как толуол, бензол, хлороформ.

В табл. 2 приведены электронные спектры поглощения соединений V – XX.

Таблица 2

Электронные спектры поглощения соединений V – XX

№ соединения	изомер	ЭСП λ _{max} , нм (lgε) (хлороформ)				
		1	2	3	4	Соре
V	<i>орто</i>	–	пл	539(4,35)	501(3,47)	416(5,66)
VI	<i>пара</i>	–	579(3,93)	541(4,43)	505(3,94)	419(5,71)
VII	<i>орто</i>	–	618(3,50)	пл	527(4,31)	414(5,43)
VIII	<i>пара</i>	–	616(3,66)	–	531(4,36)	419(5,47)
IX	<i>орто</i>	–	602(3,88)	556(4,30)	пл	427(5,61)
X	<i>пара</i>	–	604(4,07)	557(4,28)	пл	428(5,68)
XI	<i>орто</i>	–	пл	542(4,59)	пл	427(5,88)
XII	<i>пара</i>	–	580(3,99)	544(4,35)	пл	429(5,67)
XIII	<i>орто</i>	–	555(3,85)	524(4,46)	пл	416(5,50)
XIV	<i>пара</i>	–	559(3,77)	525(4,50)	пл	420(5,56)
XV	<i>орто</i>	627(3,69)	597(3,99)	559(4,38)	520(3,78)	426(5,69)
XVI	<i>пара</i>	–	606(4,31)	563(4,26)	525(3,83)	431(5,61)
XVII	<i>орто</i>	631(3,76)	599(4,00)	561(4,43)	523(3,88)	427(5,78)
XVIII	<i>пара</i>	–	605(4,23)	563(4,34)	525(3,76)	430(5,75)
XIX	<i>орто</i>	654(3,73)	583 (3,72)	548(4,34)	510(3,74)	425(5,58)
XX	<i>пара</i>	–	590(3,92)	550(4,43)	510(3,85)	429(5,66)

Комплексы двухвалентных металлов с 5,10,15,20-тетраakis(гексадецилоксифенил)порфинами. Нагревали до кипения раствор 100 мг (0,063 ммоль) 5,10,15,20-тетра-кис(гексадецилоксифенил)порфина и 100 мг соответствующего гидрата ацетата металла (для синтеза палладиевых комплексов брали дихлорид палладия) в 5 мл ДМФА и кипятили до исчезновения в ЭСП полос лиганда (около 1 ч). Смесь выливали в воду, отфильтровывали осадок комплекса, промывали водой и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Для очистки растворяли в хлористом метиле и хроматографировали на оксиде алюминия II степени активности по Брокману. Элюат упаривали и комплекс осаждали метанолом, отфильтровывали и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Выход металлокомплексов составлял 80 – 90 %.

Олово дихлоридные комплексы тетраakis(гексадецилоксифенил) порфинов. Нагревали до кипения раствор 100 мг (0,063 ммоль) тетракис(гексадецилоксифенил)порфина и 100 мг (0,56 ммоль) дигидрата хлорида олова(II) в 5 мл ДМФА и ки-

~~~~~

пятели до исчезновения в ЭСП полос лиганда (около 1 ч). Смесь выливали в воду, отфильтровывали осадок комплекса, промывали водой и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Для очистки растворяли в хлористом метиле и хроматографировали на оксиде алюминия II степени активности по Брокману, элюируя смесью хлористый метилен – метанол. Элюат упаривали и комплекс высушивали на воздухе при комнатной температуре. Выход около 80 %.

**Индий ацетатные комплексы тетраакс(гексадецилоксифенил)порфинов.** Нагревали до кипения раствор 100 мг (0,063 ммоль) тетраакс(гексадецилоксифенил)порфина и 100 мг основного ацетата индия в 5 мл АсОН и кипятили до исчезновения в ЭСП полос лиганда (около 1 ч). Смесь выливали в воду, отфильтровывали осадок комплекса, промывали водой и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Для очистки растворяли в хлористом метиле и хроматографировали на оксиде алюминия II степени активности по Брокману элюируя смесью хлористый метилен – метанол. Элюат упаривали и высушивали металлопорфирин на воздухе при комнатной температуре. Выход около 85 %.

**Ванадилловые комплексы тетраакс(гексадецилоксифенил)порфинов.** Нагревали до кипения раствор 100 мг (0,063 ммоль) тетраакс(гексадецилоксифенил)порфина и 100 мг (0,38 ммоль) ацетилацетоната ванадила в 5 мл фенола и кипятили до исчезновения в ЭСП полос лиганда (около 1 ч). Смесь выливали в 5 %-ный раствор гидроксида калия, отфильтровывали осадок комплекса, промывали водой и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Для очистки растворяли в хлористом метиле и хроматографировали на оксиде алюминия II степени активности по Брокману элюируя хлористым метилом. Элюат упаривали и комплекс осаждали метанолом, отфильтровывали и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Выход около 95 %.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант № 07-03-00427, грант № 07-03-00818) и Минобразования и науки РФ (Грант РНП.2.2.1.1.7280).*

### Список литературы

1. Семейкин А. С. // Успехи химии порфиринов / Отв. ред. О. А. Голубчиков. СПб.: НИИ Химии СПбГУ, 1997. Т. 1. С. 52 – 69.
2. Галанин Н. Е., Якубов Л. А., Шапошников Г. П. и др. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2007. Вып. 3 (21). С. 27 – 34.
3. Семейкин А. С., Койфман О. И., Березин Б. Д., Сырбу С. А. // Химия гетероцикл. соед. 1983. № 10. С. 1359 – 1362.
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 (22). С. 67 – 74.

*Поступила в редакцию 19.03.2008 г.*