

УДК 541.49:668.819.554

Н. В. Усольцева, В. В. Быкова, Г. А. Ананьева, А. И. Александров, Т. В. Пашкова, А. В. Казак, А. С. Семейкин, А. В. Глазунов*, Т. В. Любимова**, С. Г. Юдин***, С. П. Палто****

**МЕЗОМОРФИЗМ МЕЗО-ТЕТРАЗАМЕЩЕННЫХ
ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ**

**MESOMORPHISM OF MESO-TETRASUBSTITUTED
TETRAPHENYLPORPHYRINS AND THEIR METAL COMPLEXES**

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

*Ивановский государственный химико-технологический университет

** Институт химии растворов РАН, Иваново

*** Институт Кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН, Москва

С целью исследования влияния особенностей молекулярной структуры на лиотропный и термотропный мезоморфизм, синтезировано и изучено 27 новых мезо-замещенных тетрафенилпорфиринов и их металлокомплексов с замещением алкокси-группами (от $-OC_4H_9$ до $-OC_{16}H_{33}$) в пара-, орто- и мета-позициях. Исследованы типы мезофаз, их зависимость от структуры порфиринов и положения заместителей.

Ключевые слова: производные порфирина, металлокомплексы, жидкокристаллические свойства, структура, пленки Ленгмюра-Блоджетт.

In order to obtain data on the influence of molecular structure peculiarities on thermotropic and lyotropic mesomorphism the synthesis and study of 27 new meso-substituted tetraphenylporphyrins and their metal complexes with substitution by alkoxy-groups (from $-OC_4H_9$ to $-OC_{16}H_{33}$) in para-, ortho- or meta-positions have been carried out. Mesophase types, their dependency on the structure of porphyrin derivatives and the position of substituents are investigated.

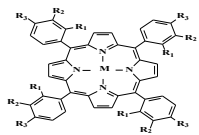
Key words: porphyrin derivatives, metal complexes, liquid crystal properties, structure, Lenglmuir-Blodgett films.

Уникальные надмолекулярные структуры дискообразных мезогенов (колончатые трехмерные, колончатые ламеллярные и нематические) могут быть использованы во многих технологиях, таких как фотовольтаические ячейки, полупроводниковые приборы, газовые сенсоры и т. д. [1]. По сравнению с мезогенными фталоцианинами, производные порфирина менее изучены, возможно, из-за более сложного процесса их синтеза. Вслед за Дж. Гудби, такие ученые как Б. Грегг, М. Фокс и А. Бард проводили систематическую работу в этой области, они описали синтез и физические свойства окта-замещенных порфиринов, их лигандов, а также металлокомплексов, содержащих

различные металлы [2, 3]. Д. Брюс установил, что 5,15-дизамещенных металлопорфиринов могут формировать смектическую А и N-фазы [4, 5].

Экспериментальная часть

С целью исследования связи между молекулярной структурой производных порфирина, их надмолекулярной упаковкой и свойствами, был проведен синтез и изучено 27 новых соединений с мезо-замещением в молекуле. Детали синтеза производных, упомянутые в данной работе (рис. 1) были опубликованы ранее [6].



I	M = 2H	R ₁ = H	R ₂ = H	R ₃ = OCH ₂ CH = CH ₂
II	M = 2H	R ₁ = H	R ₂ = H	R ₃ = OC ₄ H ₉
III	M = 2H	R ₁ = H	R ₂ = H	R ₃ = OC ₇ H ₁₅
IV	M = 2H	R ₁ = H	R ₂ = H	R ₃ = OC ₈ H ₁₇
V	M = 2H	R ₁ = H	R ₂ = H	R ₃ = OC ₁₀ H ₂₁
VI	M = 2H	R ₁ = H	R ₂ = H	R ₃ = OC ₁₂ H ₂₅
VII	M = 2H	R ₁ = H	R ₂ = H	R ₃ = OC ₁₆ H ₃₃
VIII	M = 2H	R ₁ = H	R ₂ = OC ₄ H ₉	R ₃ = H
IX	M = 2H	R ₁ = OC ₄ H ₉	R ₂ = H	R ₃ = H
X	M = 2H	R ₁ = OC ₁₀ H ₂₁	R ₂ = H	R ₃ = H
XI	M = 2H	R ₁ = OC ₁₆ H ₃₃	R ₂ = H	R ₃ = H
XII	M = Cu	R ₁ = H	R ₂ = H	R ₃ = -OC ₁₆ H ₃₃
XIII	M = Cu	R ₁ = -OC ₁₆ H ₃₃	R ₂ = H	R ₃ = H
XIV	M = Ni	R ₁ = H	R ₂ = H	R ₃ = -OC ₁₆ H ₃₃
XV	M = Ni	R ₁ = -OC ₁₆ H ₃₃	R ₂ = H	R ₃ = H
XVI	M = Zn	R ₁ = H	R ₂ = H	R ₃ = -OC ₁₆ H ₃₃
XVII	M = Zn	R ₁ = -OC ₁₆ H ₃₃	R ₂ = H	R ₃ = H
XVIII	M = Ag	R ₁ = H	R ₂ = H	R ₃ = -OC ₁₆ H ₃₃
XIX	M = Ag	R ₁ = -OC ₁₆ H ₃₃	R ₂ = H	R ₃ = H
XX	M = Pd	R ₁ = H	R ₂ = H	R ₃ = -OC ₁₆ H ₃₃
XXI	M = Pd	R ₁ = -OC ₁₆ H ₃₃	R ₂ = H	R ₃ = H
XXII	M = SnCl ₂	R ₁ = H	R ₂ = H	R ₃ = -OC ₁₆ H ₃₃
XXIII	M = SnCl ₂	R ₁ = -OC ₁₆ H ₃₃	R ₂ = H	R ₃ = H
XXIV	M = InOAc	R ₁ = H	R ₂ = H	R ₃ = -OC ₁₆ H ₃₃
XXV	M = InOAc	R ₁ = -OC ₁₆ H ₃₃	R ₂ = H	R ₃ = H
XXVI	M = Vo	R ₁ = H	R ₂ = H	R ₃ = -OC ₁₆ H ₃₃
XXVII	M = Vo	R ₁ = -OC ₁₆ H ₃₃	R ₂ = H	R ₃ = H

Рис. 1. Химическая структура соединений I – XXVII

Фазовое поведение лигандов и металлокомплексов порфиринов было исследовано методами поляризационной микроскопии (Leitz LaborLux 12 Pol with a hot stage Mettler FP 82), дифференциальной сканирующей калориметрии (с использованием калориметра Netzsch DSC 200 PC Phox) и рентгеновской дифракции (Cu K_α-излучение [7]).

Построение модели молекулы соединения IX (R₁=OC₄H₉) и расчет ее геометрических характеристик (табл. 1) выполнены в программе HyperChem версия 7.5 (метод расчетов MM+).

Ленгмюровские слои формировали из раствора соединения IX в хлороформе (C = 0,0245 %) на установке фирмы ФГУП «ГНЦ «НИОПИК» (Москва) при исходных степенях покрытия поверхности $\epsilon = 19, 24, 30, 37, 45, 50$ и 63 %. Скорость сжатия слоя составляла 55 см²/мин.

Таблица 1

Геометрические характеристики молекулы соединения IX

Соединение	Расположение молекул в слое	Площадь тени, $нм^2$	Площадь в плотнейшей упаковке, $нм^2$
мезо-алкилоксизамещенный тетрафенилпорфин	face-on	1,52	1,88
	edge-on	1,09	1,06

Количественный анализ изотерм сжатия выполнен на основе подхода с использованием πA - π графиков. Каждый линейный участок соответствует стабильному состоянию слоя с площадью, приходящейся на молекулу (A_{mol}) равной тангенсу угла наклона этого линейного участка. Структуру слоя характеризовали углом наклона молекул в стеке относительно границы раздела воздух – вода (ψ).

Таблица 2

Температура фазовых переходов лигандов порфирина I – XI

№ соединения	Термотропный мезоморфизм	Лиотропный мезоморфизм
I	Cr • 253,3 °C Iso	–
II	Cr • 283,8 °C Iso	–
III	Cr • 253,3 °C Iso	–
IV	Cr • 214,1 °C Iso	–
V	Cr • 136,6 °C Iso	–
VI	Cr • 124,1 °C Iso (Iso • 88,7 °C Mes • 44,6 °C G) стеклется с сохранением текстуры мезофазы	–
VII	Cr • 112,3 °C Iso (Iso • 93,1 °C Mes • 59,0 °C G) стеклется с сохранением текстуры мезофазы	+ (толуол, бензол, хлороформ)
VIII	Cr • 125,7 °C Iso	–
IX	Cr • 237,7 °C Iso (Iso • 176,8 °C Mes • 60,2 °C G) стеклется с сохранением текстуры мезофазы	–
X	Cr • 149,0 °C Iso	–
XI	Cr • 79,9 °C Iso (Iso • 53,3 °C Mes • 25,0 °C Cr)	–

Было установлено, что четыре из одиннадцати синтезированных алкоксизамещенных лигандов тетрафенилпорфирина (с замещением в *пара*-, *мета*- и *орто*-позициях фенильных колец) проявляют мезоморфные свойства: **VI** и **VII** гомологи с *пара*-по-

зицей заместителей в фенильных кольцах, а также **IX** и **XI** – в *орто*-позиции заместителей (рис. 1, табл. 2).

Для нас было неожиданным, что соединение **IX** с заместителем ($-\text{OC}_4\text{H}_9$) в *орто*-позиции проявляет мезоморфные свойства. Такое поведение не типично для родственных аналогов фталоцианина. Возможно, короткий периферический заместитель оптимально упаковывается в свободном пространстве между фенильными фрагментами, одновременно создавая предпосылки для хорошей микросегрегации надмолекулярного ансамбля. Ниже мы доказываем это методом рентгеноструктурного анализа.

На рис. 2 и 3 представлены текстуры термотропных колончатых фаз изученных соединений и лиомезофаз. Температурный переход в мезофазу, характерный для термотропного состояния, существенно понижается в бинарных системах с органическими растворителями.

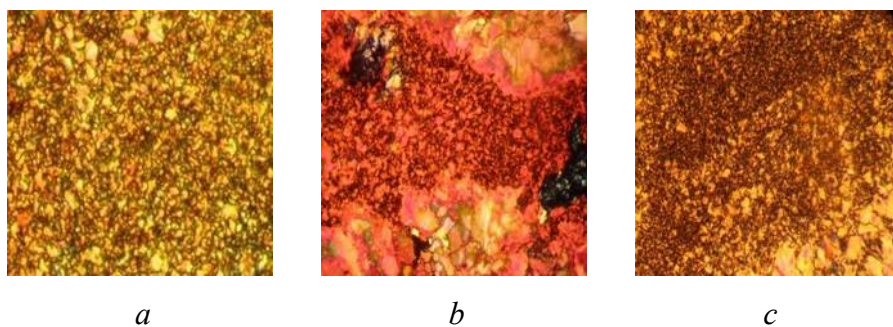


Рис. 2. Текстуры термотропной мезофазы соединений:
a – **VI** при охлаждении, $T = 74,0\text{ }^\circ\text{C}$; *b* – **VII** при охлаждении, $T = 93,1\text{ }^\circ\text{C}$;
c – **XI** при охлаждении, $T = 53,3\text{ }^\circ\text{C}$, $\times 250$

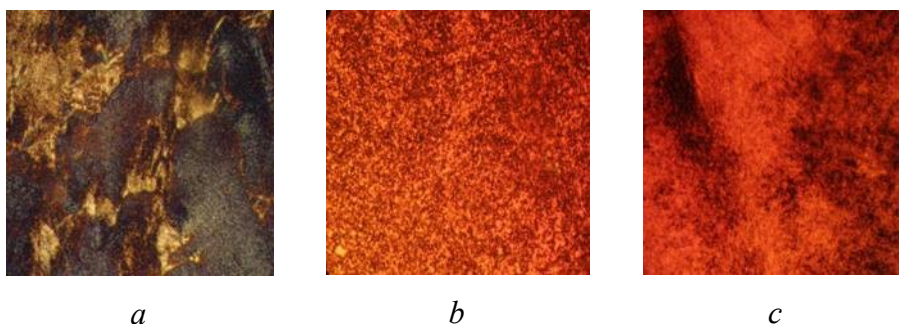


Рис. 3. Текстуры контактных препаратов соединения **VII**:
a – с толуолом, *b* – с бензолом, *c* – с хлороформом. $T = 22,0\text{ }^\circ\text{C}$, $\times 250$

Анализ температур фазовых переходов кристалл – изотропная фаза показывает, что при переходе от *пара*- к *мета*- и *орто*-замещению ($R = -\text{OC}_4\text{H}_9$) у производных порфирина наблюдается уменьшение температуры фазового перехода $\text{Cr} - \text{I}$ более, чем в 2 раза. Для всех гомологов тетразамещенных порфиринов с *пара*-позицией алкокси-групп рост числа атомов углерода в заместителе также приводит к понижению температуры фазового перехода $\text{Cr} - \text{I}$.

Образование термотропной 2D колончатой фазы образцами этой серии соединений (**VI**, **IX**, **XI**) наблюдается монотропно. Мезогенность *para*-замещенных производных проявляется только начиная с 12-ого гомолога (**VI**), но для *орто*-замещенных производных даже 4-ый гомолог (**IX**) мезоморфен. По данным рентгеноструктурного анализа соединение **VII** проявляет нематико-подобное поведение энантиотропно (смотри ниже), хотя при нагревании фазовый переход в нематическую фазу не был выявлен ни средствами поляризационной микроскопии, ни методом ДСК. Возможно, это связано с присутствием значительных свободных пространств в тетразамещенных производных порфирина с *para*-позицией заместителей, которые препятствует успешной микросегрегации с образованием колончатой надмолекулярной упаковки.

С другой стороны, при *орто*-замещении алкоксигруппы оптимально упаковываются в свободные пространства между фенильными фрагментами молекул, что способствует микросегрегации гидрофобной периферии и центрального макроцикла. Это, главным образом, поддерживает надмолекулярный ансамбль колончатой мезофазы.

Чтобы прояснить данный вопрос мы сравнили вышеупомянутые результаты с данными рентгеновского исследования. На рис. 4 представлена оптимизированная геометрия производного порфирина **IX** (AM-1 HyperChem).

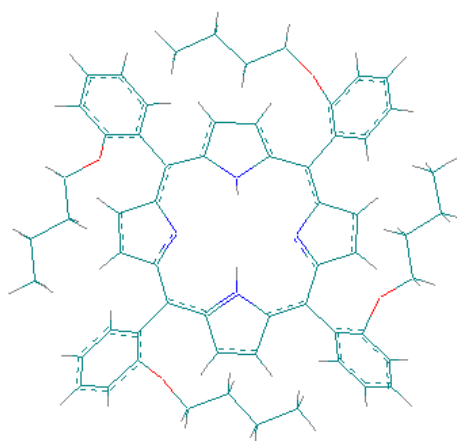


Рис. 4. Оптимизированная геометрия производного порфирина **IX**

Весьма вероятно, что при нагревании все фазы, наблюдаемые до изотропного состояния, являются кристаллическими. Кристаллическая решетка низкотемпературной фазы – моноклинная с параметрами элементарной ячейки равными $a = 1,356$ нм, $b = 2,774$ нм, $c = 0,89$ нм, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 125,5^\circ$. В элементарной ячейке присутствует 2 молекулы соединения. Кристаллическая решетка высокотемпературной фазы также моноклинная, но с другими параметрами элементарной ячейки, такими как $a = 1,370$ нм, $b = 2,407$ нм, $c = 0,945$ нм, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 128,2^\circ$. В элементарной ячейке находятся 2 молекулы соединения (рис. 5, а, б, рис. 6).

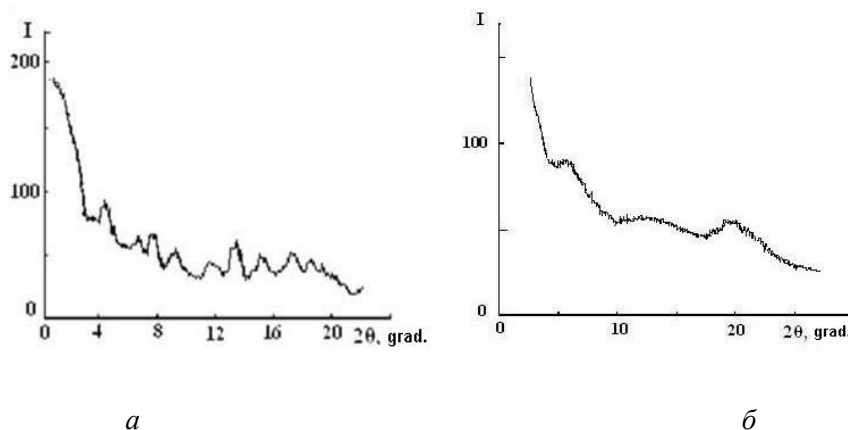


Рис. 5. Дифрактограмма соединения IX:

a – при нагревании ($T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$), *б* – при охлаждении из изотропного состояния ($T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$)

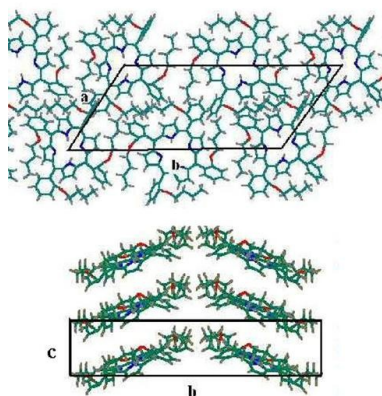


Рис. 6. Возможные молекулярные упаковки соединения IX в элементарной ячейке (высокотемпературная фаза, $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$)

В противоположность этому, при охлаждении может наблюдаться мезоморфное состояние (рис. 5, б, табл. 3).

Таблица 3

Структурные параметры мезофазы соединения IX

$T, ^{\circ}\text{C}$	N	$d_{\text{exp}},^a \text{ nm}$	$g_l,^b \%$
203	1	1,333	10,9
	2	0,664	
	3	0,444	
170	1	1,342	10,8
	2	0,670	
	3	0,435	
23	1	<u>1,382</u>	10,1
	2	<u>1,284</u>	
	3	0,665	
	4	0,463	

^ad – межплоскостное расстояние, ^bg₁ = Δd/d – параметр дефекта второго порядка

На рис. 7 представлена возможная схема упаковки молекул в мезофазе. Молекулы образуют наклонную колончатую структуру с прямоугольной решеткой. При более высоких температурах прямоугольный тип решетки трансформируется в квадратный из-за азимутной дезориентации колонн.

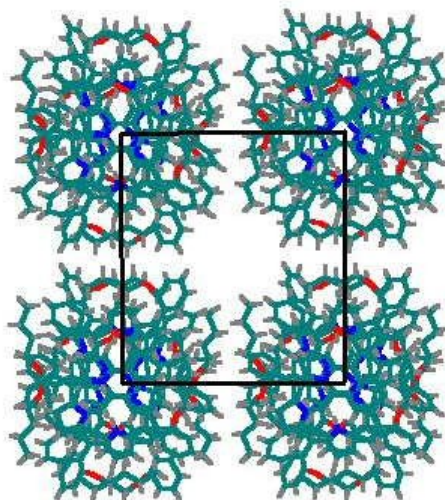


Рис. 7. Схема возможной упаковки молекул соединения IX в мезофазе (поперечное сечение перпендикулярно оси колонны, T = 70 °C)

Анализ изотерм сжатия ленгмюровских слоев исследуемого производного порфирина позволяет выделить на соответствующих πA-π графиках несколько линейных участков, соответствующих стабильному состоянию слоя (рис. 8, а, б), значение площади, приходящейся на молекулу (A_{mol}), и область давлений (границы указаны на графике точками) в которой реализуется данное состояние. Характеристики слоев исследуемого соединения для всех анализируемых степеней покрытия поверхности представлены в табл. 4.

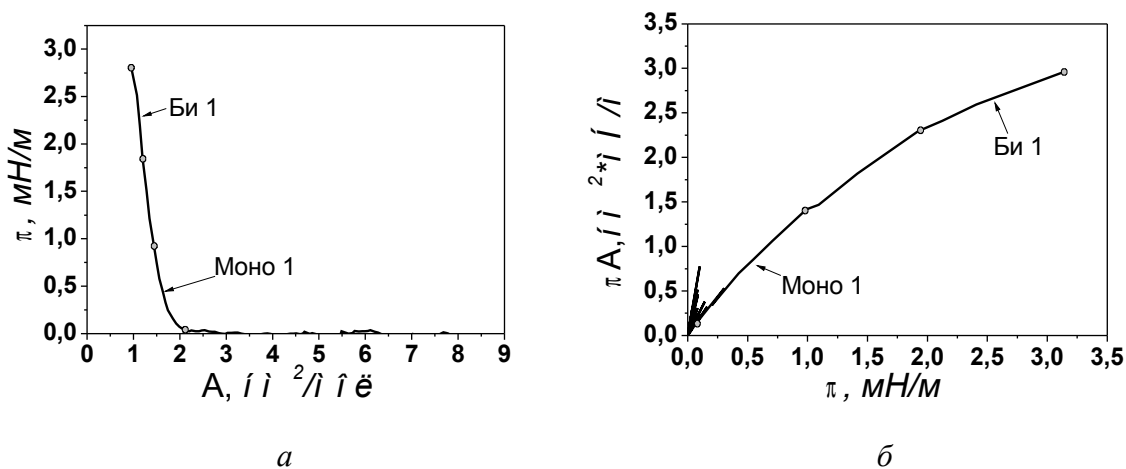


Рис. 8. π-A изотерма (а) и πA-π график (б) соединения IX (с = 19 %)

Таблица 4

Характеристики плавающих слоев соединения IX

Соединение	c_{face} , %	$\pi_i - \pi_f$, МН/м	A_{mol} , нм ²	Состояние слоя	ψ , град
IX	19	0,06 – 0,99	1,39	Моно 1	50
		1,92 – 3,16	0,54	Би 1	79
	24	0,02 – 0,44	0,96	Би 1	34
	30	0,04 – 0,70	0,82	Би 1	40
	37	0,1 – 1,16	0,77	Би 1	44
		2,18 – 3,5	0,40	Поли	–
	45	0 – 1,03	0,68	Би 1	51
		1,79 – 3,04	0,36	Поли	–
	50	0 – 1,15	0,66	Би 1	53
		2,14 – 3,24	0,33	Поли	–
	63	0 – 1,23	0,66	Би 1	53
		3,04 – 4,75	0,19	Поли	–

ψ – угол наклона молекул в слое; c_{face} – степень покрытия поверхности при face-on расположении молекул; $\pi_i - \pi_f$ – область давлений, в которой существует стабильное состояние, МН/м; A_{mol} – площадь, приходящаяся на одну молекулу, нм².

Во всех стабильных состояниях A_{mol} не превышает (даже в области малых давлений при $c = 19\%$) площадь, приходящуюся на молекулу в плотнейшей упаковке, соответствующей face-on расположению молекул (табл. 4). Следовательно, структура с face-on расположением молекул в исследованном диапазоне исходных поверхностных концентраций не реализуется.

Сравнение A_{mol} с A_{edge} в плотнейшей упаковке мезо-алкилоксизамещенного тетрафенилпорфина (табл. 1) показывает, что при исследуемых исходных степенях покрытия поверхности в области приведенных давлений (табл. 4) только при $c = 19\%$ формируется стабильный монослой. Увеличение поверхностного давления при начальной степени покрытия 19%, сопровождается переходом монослоя, молекулы в котором располагаются под углом к поверхности $\psi = 50^\circ$, в бислой ($\psi = 79^\circ$), а при более высоких c – переходом бислоев в полислои.

У соединения VII с пара-замещением ($R = -\text{OC}_{16}\text{H}_{33}$) формируется кристаллическая моноклинная решетка симметрии $P2_1/m$ с параметрами элементарной ячейки: $a = 3,31$ нм, $b = 2,087$ нм, $c = 0,900$ нм, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 134,2^\circ$. В одной ячейке присутствуют 2 молекулы (рис. 9, а). Рассчитанная плотность кристаллической фазы составляет 1,17 г/см³.

Возможная упаковка молекул порфирина в элементарной ячейке представлена на рис. 10. Структура нематогенная, так как есть перекрытие заместителей молекул (в ab плоскости).

Рентгеновские данные, полученные при температуре 125 °С, свидетельствуют о малоугловых и широкоугловых максимумах диффузного типа, которые типичны для нематической фазы (рис. 9, б).

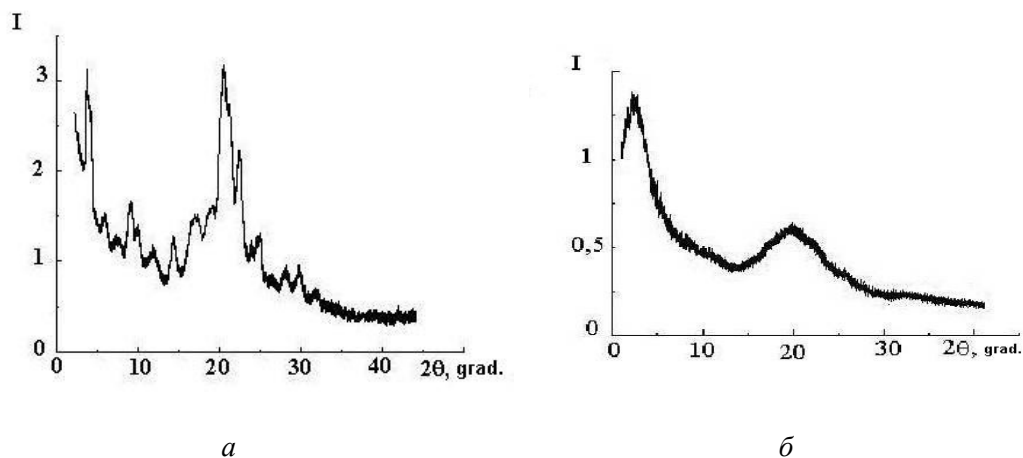


Рис. 9. Дифрактограмма неориентированного образца соединения VII
a – в кристаллической фазе ($T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$), *б* – в жидкокристаллической фазе ($T = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$)

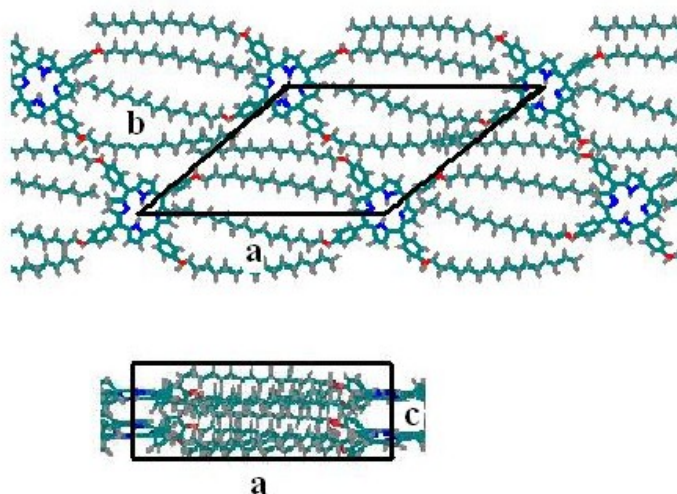


Рис. 10. Схема возможной упаковки молекул порфирина VII
 в элементарной ячейке кристаллической решетки

Периоды, относящиеся к малоугловым и широкоугловым максимумам равны 3,33 нм и 0,462 нм, соответственно. Корреляция значений паракристаллических дислокаций молекул в продольной и боковой упаковке молекул, полученная из радиальной ширины дифракционного максимума [8], соответствует классической нематической фазе.

Нематическая фаза порфирина VII – энантиотропна. В ней нет четкого фазового перехода нематическая фаза – изотропная жидкость. В цикле нагрева происходит медленное ослабление диффузного малоуглового максимума и его трансформация в диффузное гало. При температуре 172 °C (когда только диффузное гало наблюдается в

малоугловой области) значение параметра нарушения в боковой упаковке молекулы g_{11} равно 21 %.

Причина расширения температурного диапазона фазового перехода, очевидно, кроется в том факте, что ассоциаты молекул с нематической структурой начинают формироваться в изотропной фазе. В этих фазах в малых углах могут наблюдаться круговые максимумы диффузного типа. Это высокотемпературная область проявляется в поляризационном микроскопе как изотропная фаза.

С целью изучения жидкокристаллических свойств производных металлокомплексов *орто*- и *пара*-замещенных порфиринов были синтезированы аналоги мезоморфных соединений VII и XI (рис. 1, XII – XXVII). Установлено, что все синтезированные металлокомплексы потеряли свои мезоморфные свойства, характерные для аналогов–лигандов.

Заключение

Изучено 27 новых *мезо*-замещенных лигандов и металлокомплексов тетрафенилпорфиринов с замещением в алкоксигруппах (от $-\text{OC}_4\text{H}_9$ до $-\text{OC}_{16}\text{H}_{33}$) в *пара*-, *мета*- и *орто*-позициях фенильных колец. Из 11 синтезированных лигандов алкоксизамещенных тетрафенилпорфиринов – 4 обладают мезоморфизмом и 1 – лиотропным мезоморфизмом в бинарных системах с толуолом, бензолом и хлороформом. Определена важная роль позиции заместителя в фенильных кольцах порфиринов в формировании мезофаз. Модификация молекулы в результате структурной изомеризации из *пара*-положения алкоксигрупп в фенильных кольцах в их *мета*- и *орто*-положения приводит к понижению $T_{\text{ф.п.}} \text{Cr} - \text{I}$.

В сериях *орто*-замещенных порфиринов обнаружилась мезогенность у гомологов с более низким числом атомов углерода в алкоксигруппах по сравнению с *пара*-замещенными аналогами. Рост числа атомов углерода в алкоксигруппе в *пара*-позиции фенильных колец приводит к понижению температуры фазового перехода $\text{Cr} - \text{I}$.

Установлено, что металлокомплексы (Cu, Ni, Zn, Ag, Pb, SnCl_2 , ZnOAc, Vo) мезогенных лигандов порфиринов не проявляют жидкокристаллических свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-03-00427).

Список литературы

1. Усольцева Н. В., Аконова О. Б., Быкова В. В. и др. Жидкие кристаллы: дискотические мезогены / под ред. Н. В. Усольцевой. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2004. 546 с.
2. Gregg B. A., Fox M. A., Bard A. J. // J. Am. Chem. Soc. 1989. Vol. 111. P. 3024.
3. Gregg B. A., Fox M. A., Bard A. J. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1987. P. 1134.
4. Bruce D. W. // Inorganic Materials / ed. by D. W. Bruce, D. O'Hare. John Wiley and Sons. Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 1996. P. 429.
5. Bruce D. W., Dunmur D. A., Santa L. S., Wali M. A. // J. Mater. Chem. 1992. Vol. 2. P. 363.
6. Быкова В. В., Усольцева Н. В., Семейкин А. С. и др. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2007. Вып. 4. С. 67.
7. Ito T. // X-ray Studies on Polymorphism. Maruzen Gij. Ltd., Tokyo, 1950. P. 187.
8. Александров А. И. // Жидкие кристаллы и их практическое применение: межвузовский сборник. Иваново : Иван. гос. ун-т, 1976. С. 14.

~~~~~  
*Поступила в редакцию 7.10.2009 г.*