УДК 547.979.73

Н. Е. Галанин, Л. А. Якубов, Г. П. Шапошников, В. В. Быкова*, Г. А. Ананьева*

СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ И МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА ЭРБИЯ «СЭНДВИЧЕВОГО» ТИПА, СОДЕРЖАЩЕГО ФРАГМЕНТЫ *мезо*-ТЕТРАФЕНИЛТЕТРАБЕНЗОПОРФИРИНА И ОКТА(4,5-ПЕНТОКСИ)ФТАЛОЦИАНИНА

SYNTHESIS, SPECTRAL AND MESOMORPHIC PROPERTIES OF SANDWICH-LIKE ERBIUM COMPLEX, CONTAINING FRAGMENTS OF *meso*-TETRAPHENYLTETRABENZOPORPHYRIN AND OCTA(4,5-PENTOXY)PHTHALOCYANINE

Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000 Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 7. Е-mail: ttoc@isuct.ru *Ивановский государственный университет, НИИ наноматериалов 153025 Иваново, ул. Ермака, д. 39. Е-mail: nv_usoltseva@mail.ru

Взаимодействием мезо-тетрафенилтетрабензопорфирината эрбий ацетата с дилитийокта(4,5-пентокси)фталоцианином получен комплекс «сэндвичевого» типа несимметричного строения. Исследованы спектральные и мезоморфные свойства синтезированного комплекса.

Ключевые слова: синтез, свойства, мезоморфизм, комплексы эрбия «сэндвичевого» типа.

The sandwich-like complex of asymmetrical structure was obtained by the correlation of erbium acetate meso-tetraphenyltetrabenzoporphyrin with dilithium octa(4,5-pentoxy) phthalocyanine. Spectral and mesomorphic properties of the synthesized complex were studied. **Key words:** synthesis, properties, mesomorphic, sandwich-like erbium complex.

Соединения фталоцианинового ряда обладают уникальными спектральными, электрохромными, магнитными и полупроводниковыми свойствами, обусловленными многоконтурной системой сопряжения [1]. Эти соединения способны образовывать комплексы со многими элементами периодической системы. Особый интерес представляют фталоцианинаты редкоземельных элементов. Лантаниды, обладая большими ионными радиусами и высокими координационными числами, способны образовывать с фталоцианинами и их аналогами соединения «сэндвичевого» строения. Последние могут найти применение в качестве материалов для молекулярной электроники [2] и нелинейной оптики [3], сенсорики [4 – 6], материалов для датчиков ионизирующего излучения [7], а также электрохромных материалов [8]. Одной из особенностей фталоцианинов, содержащих протяженные алкильные заместители, является возможность формирования некоторыми из них жидкокристаллических фаз. В то же время, информация о тетрабензопорфинах, образующих различного типа мезофазы, очень ограничена [9, 10].

[©] Галанин Н. Е., Якубов Л. Я., Шапошников Г. П., Быкова В. В., Ананьева Г. А., 2010

В настоящее время известны многочисленные способы синтеза дифталоцианинатов как симметричного, так и несимметричного строения [11 – 14]. Значительное количество работ касается также синтеза и свойств комплексов «сэндвичевого» типа, содержащих молекулы фталоцианина и порфирина [15 – 22]. Однако сведения о подобных комплексах, содержащих молекулы фталоцианина и тетрабензопорфирина, весьма ограничены [23, 24]. Информация о димерных структурах, сочетающих в своем составе молекулы *мезо*-тетрафенилтетрабензопорфирина и фталоцианинов, в литературе не обнаружена.

Настоящее сообщение касается синтеза, спектральных и мезоморфных свойств комплекса эрбия «сэндвичевого» типа, содержащего фрагменты *мезо*-тетрафенилтетрабензопорфирина и окта(4,5-пентокси)фталоцианина.

Исходным соединением для синтеза «сэндвичевого» комплекса послужил *мезо*тетрафенилтетрабензопорфирин (I), полученный по известной методике [25] взаимодействием фталимида с фенилуксусной кислотой в присутствии оксида цинка, с последующим деметаллированием образующегося *мезо*-тетрафенилтетрабензопорфирината цинка соляной кислотой. Кипячением раствора порфирина (I) в ДМФА с избытком ацетата эрбия в присутствии 1,5-диазабицикло[5.4.0]ундец-5-ена (DBU), был получен *мезо*-тетрафенилтетрабензопорфиринат эрбийацетата (II) в соответствии со схемой 1.



Контроль реакции образования комплекса осуществляли спектрофотометрически, до исчезновения в электронном спектре поглощения реакционной массы полос при 698 и 634 нм, характерных для лиганда (I), и появления полосы при 652 нм, соответствующей полосе Q комплекса (II). Следует отметить, что из-за значительного ионного радиуса металла реакция протекает относительно медленно, и завершается полностью лишь за 12 ч, в отличие от комплексообразования с двухвалентными металлами, завершающегося в подобных условиях за 0,5 ч [26].

Выделение комплекса (II) осуществляли разбавлением реакционной массы водой, фильтрованием выпавшего осадка и его промывкой горячей водой и 80 % метанолом. Попытки хроматографической очистки соединения (II) оказались неудачными, т. к. в результате колоночной хроматографии как на оксиде алюминия, так и на силикагеле с использованием различных элюентов происходит его частичное и полное деметаллирование. Поэтому, в дальнейшем комплекс (II) использовался без дополнительной очистки. Попытка синтеза комплекса состава *мезо*-тетрафенилтетрабензопорфирин – эрбий – окта(4,5-пентокси)фталоцианин (III) нагреванием смеси соединения (II) с избытком 4,5-дипентоксифталонитрила (IV) не привела к желаемому результату, что связано, очевидно, с пониженной реакционной способностью нитрила (IV), обусловленной влиянием двух электронодонорных заместителей. Поэтому для синтеза комплекса (III) был использован метод, заключающийся во взаимодействии соединения (II) с дилитий(4,5-октапентокси)фталоцианином (V), предварительно полученным конденсацией нитрила (IV) в 1-пентаноле в присутствии 1-пентанолята лития. Образование комплекса (III) представлено на схеме 2.



Схема 2

Соединение (III) выделено и очищено методом колоночной хроматографии. Его состав и строение подтверждены элементным анализом, методом масс-спектрометрии, данными колебательной и электронной спектроскопии. В масс-спектре комплекса (III) (метод масс-спектроскопии вторичных ионов, SIMS) присутствует сигнал молекулярного иона со значением m/z 2179, а также сигналы продуктов его фрагментации, причем сигналы средней интенсивности с m/z 815 и 1201 соответствуют фрагментам *мезо*тетрафенилтетрабензопорфирина и окта(4,5-пен-токси)фталоцианина, а сигнал высокой интенсивности с m/z 167 соответствует иону Er^+ .

В ИК-спектре соединения (III) (рис. 1) присутствует полоса при 854 см⁻¹, характерная для колебаний связей N–Er в октакоординированных комплексах [27], полоса при 1365 см⁻¹ свидетельствует о наличии радикального фрагмента фталоцианина [28].

Полосы в области 1476 и 1488 см⁻¹ характеризуют колебания связей С–N и С–С в тетрапиррольных хромофорах, причем наличие этих двух полос свидетельствует об их неэквивалентности, интенсивные полосы в области 2964 – 2871 см⁻¹, характеризуют колебания связей С–H алкоксильных заместителей. Полоса при 700 см⁻¹ соответствует деформационным колебаниям *мезо*-фенильных заместителей.



Рис. 1. ИК-спектр комплекса (III)

Электронный спектр поглощения соединения (III), измеренный в хлороформе (рис. 2, *1*) содержит в длинноволновой области полосы с максимумами при 700, 660, 645 и 633 нм, т. е. присутствуют полосы характерные как для фталоцианинового, так и для порфиринового хромофора, причем преобладает поглощение фталоцианина.



Рис. 2. Электронные спектры поглощения соединения (III): $l - B \text{ CHCl}_3$, $2 - B \text{ ДМ}\Phi A + 1 \% \text{ NH}_2\text{NH}_2\text{·H}_2\text{O}$

В области 463 нм проявляется менее интенсивная диффузная полоса, соответствующая полосе Соре порфирина, а полоса Соре фталоцианинового фрагмента находится при 346 нм. Характер спектра позволяет заключить, что соединение (III) существует в этом растворителе в отсутствии восстановителя в основном в нейтральнорадикальной «зеленой» форме [29].

При переходе к ДМФА с добавкой 1 % гидразингидрата спектр поглощения (рис. 2, 2) существенно изменяется. В длинноволновой области наблюдается одна широкая полоса, становится более разрешенной полоса Соре порфиринового лиганда, в то время как положение полосы Соре фталоцианина практически не изменяется. Все это

может свидетельствовать о восстановлении соединения (III) до анионной «синей» формы, и, кроме того, о протекании процессов ассоциации комплекса в этом растворителе.

Мезоморфные свойства комплексов «сэндвичевой» структуры

Исследование мезоморфных свойств соединений **II**, **III** и **V** методом поляризационной микроскопии показало, что в этом ряду только соединение **III** амфотропно, т. е. проявляет термотропный (рис. 3, 4) и лиотропный мезоморфизм в системах с толуолом и ДМФА (рис. 5).



Рис. 3. Микрофотографии текстур термотропной мезофазы соединения III при нагревании: T = 204,1 °C (*a*), T = 221,6 °C (*б*), T = 233,7 °C (*в*), николи скрещены, × 250



Рис. 4. Микрофотографии текстур термотропной мезофазы соединения III при охлаждении: T = 221,9 °C (*a*), T = 192,7 °C (*б*), николи скрещены, × 250





Рис. 5. Микрофотография текстуры лиотропной фазы бинарной системы соединения III с толуолом (*a*) и с ДМФА (*б*), T = 25,0 °C, николи скрещены, × 250

Таким образом, установлено, что соединение **III** обладает как лиотропным, так и термотропным мезоморфизмом, что является первым примером проявления жидкокристаллических свойств соединениями, содержащими фрагмент *мезо*-арилзамещенного тетрабензопорфирина.

Экспериментальная часть

Электронные спектры поглощения исследуемых соединений регистрировали на спектрофотометре HITACHI U-2001 в диапазоне длин волн 400 – 900 нм, масс-спектр зарегистрирован на приборе TOF.SIMS 5-100, ИК-спектр – на спектрофотометре Avatar 360 FT-IR в области 400 – 4000 см⁻¹ в пленках на стекле из TII. 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 термостоликом «Mettler FP 82», а лиотропный мезоморфизм – методом контактных препаратов с такими растворителями, как толуол, ДМФА, хлороформ.

4,5-дипентоксифталонитрил (IV) был получен по методике, приведенной в работе [30].

мезо-Тетрафенилтетрабензопорфиринат эрбийацетата (II). К раствору 0,2 ммоль соединения (I) в 10 мл ДМФА добавляли 4 ммоль гексагидрата ацетата эрбия и 2 мл DBU, выдерживали при температуре кипения реакционной массы 12 ч, после чего разбавляли 30 мл воды, выпавший осадок отфильтровывали, промывали 50 мл горячей воды, 20 мл 80 % метанола и высушивали.

мезо-Тетрафенилтетрабензопорфирин – эрбий – 4,5-октапентоксифталоцианин (III). В раствор 1-пентанолята лития, приготовленного растворением 0,1 г лития в 30 мл 1-пентанола, вносили 0,2 г (0,7 ммоль) 4,5-дипентоксифталонитрила (IV), нагревали до кипения и выдерживали 3 ч. К образовавшемуся раствору дилитий(4,5октапентокси)фталоцианина (V) добавляли 0,1 г комплекса (II) и кипятили еще 2 ч. Реакционную массу охлаждали, добавляли 50 мл воды и экстрагировали 20 мл хлороформа. Экстракт промывали водой, органический слой отделяли и высушивали. Остаток растворяли в толуоле и хроматографировали на колонке, заполненной оксидом алюминия II степени активности, собирая вторую зеленую зону. Выход 0,12 г (57 %), зеленое воскообразное вещество, хорошо растворимо в толуоле, хлороформе, плохо растворимо в ацетоне, ДМФА. Электронный спектр поглощения, $\lambda_{макс.}$, нм (D/D_{макс}): CHCl₃ – 700 (1,00), 660 (0,79), 645 (0,45), 633 пл., 598 (0,24), 463 (0,24), 422 (0,36), 398 (0,38), 346 (0,79). ДМФА + 1% N₂H₄·H₂O – 664 (0,26), 465 (0,40), 340 (1,00). ИК-спектр, v, см⁻¹: 3060, 2964, 2928, 2871, 1712, 1610, 1488, 1476, 1365, 1280, 1218, 1059, 854, 700. Массспектр, m/z: 2179 $[M]^+$. Найдено, %: С 73,07; Н 6,80; N 7,32. С₁₃₂H₁₃₂ErN₁₂O₄. Вычислено, %: С 72,67; Н 6,10; N 7,70.

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

Список литературы

- 1. *Березин Б. Д.* Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М. : Наука, 1978. 278 с.
- 2. *Simic-Glavaski B.* // Phthalocyanines: Properties and Applications. New York, VCH, 1993.Vol. 3. P. 119.
- 3. *Nalwa H. S., Shirk J. S. //* Phthalocyanines: Properties and Applications. New York, VCH, 1996. Vol. 4. P. 79.
- 4. Simpson T. R. E., Cook M. J., Petty M. C. et al. // Analyst. 1996. Vol. 121. P. 1501.
- 5. Krier A., Parr T., Davidson K., Collins R. A. // Adv. Mater. 1996. Vol. 6. P. 203.
- 6. Bouvet M., Silinsh E. A., Simon J. et al. // Synt. Metals. 1996. Vol. 80. P. 25.
- 7. Lukyanets E. A., Pukhtina E. V., Ulanova L. A., Kovaleva M. A. // Appl. Radiat. Isotop. 1996. Vol. 47. P. 1541.
- 8. Томилова Л. Г., Черных Е. В., Иоффе Н. Т., Лукьянец Е. А. // ЖОХ. 1983. Т. 53. С. 2594.
- 9. Bykova V. V., Usol'tseva N. V., Galanin N. E. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2008. Vol. 494. P. 38 47.
- 10. Галанин Н. Е., Якубов Л. А., Шапошников Г. П. и др. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2007. Вып. 3. С. 27.
- 11. Ponvaden A., Gozien Y., L'Her M. // New J. Chem. 1991. Vol. 15. P. 515.
- 12. Немыкин В. Н., Волков С. В. // Коорд. Химия. 2000. Т. 26. С. 465.
- 13. Lapkina L. A., Niskanen L. A., Ronkkomaki H. et al. // J. Porph. Phthal. 2000. Vol. 4. P. 587.
- 14. *Лапкина Л. А., Горбунова Ю. Г., Нефедов С. Е., Цивадзе А. Ю. //* Изв. РАН. Сер. хим. 2003. Т. 7. С. 1548.
- 15. Jiang J., Xie J., Choi M. T. M. et al. // J. Porph. Phthal. 1999. Vol. 3. P. 322.
- 16. Jiang J., Choi M. T. M., Law W. -F. et al. // Polyhedron. 1998. Vol. 17. P. 3903.
- 17. Bai M., Bao M., Ma C. et al. // J. Mater. Chem. 2003. Vol. 13. P. 1333.
- 18. Lu F., Sun X., Li R., Liang D. et al. . // New J. Chem. 2004. Vol. 28. P. 1116.
- 19. Chabach D., Tahiri M., De Cian A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1995. Vol. 117. P. 8548.
- 20. Jiang J., Mak T. C. W., Ng D. K. P. // Chem. Ber. 1996. Vol. 129. P. 933.
- 21. Wang R., Li R., Li Y., Zhang X. et al. // Chem. Eur. J. 2006. Vol. 12. P. 1475.
- 22. Liu M. O., Hu A. T. // J. Organomet. Chem. 2004. Vol. 689. P. 2450.
- 23. Кудрик Е. В., Исляйкин М. К., Шапошников Г. П. // ЖОХ. 2000. Т. 70. С. 821.
- 24. Галанин Н. Е., Якубов Л. А., Шапошников Г. П. // ЖОрХ. 2008. Т. 44. С. 928.
- 25. Лукьянец Е. А., Дашкевич С. Н., Кобаяши Н. // ЖОХ. 1993. Т. 63. С. 1411.
- 26. Rietveld I. B., Kim E., Vinogradov S. A. // Tetrahedron. 2003. Vol. 59. P. 3821.
- 27. Isago H., Shimoda M. // Chem. Lett. 1992. P. 147.
- 28. Ostendorp G., Homborg H. Z. // Anorg. Allg. Chem. 1996. Vol. 622. P. 1222.
- 29. Москалев П. П., Кирин И. С. // Опт. и спектр. 1970. Т. 29. С. 1149.
- 30. van der Pol J. F., Neeleman E., Zwikker J. W. // Liq. Crist. 1989. Vol. 6. P. 577.

Поступила в редакцию 12.02.2010 г.