

Несимметрично замещенные фталоцианины: синтез и модифицирование структуры

А.Ю.Толбин, Л.Г.Томилова, Н.С.Зефирова

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы, факс (495) 939–0290

Институт физиологически активных веществ Российской академии наук
142432 Черноголовка, Московская обл., Северный пр., 1, факс (496) 524–9508

Рассмотрены известные в настоящее время подходы к синтезу несимметрично замещенных фталоцианинов типов A_3B и A_2B_2 . Показана перспективность использования данных соединений в синтезе биядерных и гетероядерных комплексов, а также фталоцианиновых олигомеров и полимеров.
Библиография — 84 ссылки.

Оглавление

I. Введение	732
II. Методы синтеза несимметрично замещенных фталоцианинов	732
III. Модифицирование структуры несимметрично замещенных фталоцианинов	735
IV. Перспективы использования несимметрично замещенных фталоцианинов	742

I. Введение

Фталоцианины, являясь синтетическими аналогами широко распространенных в природе порфиринов, привлекают внимание многих исследователей благодаря высокой химической и термической устойчивости. В последнее десятилетие особый интерес вызывают несимметрично замещенные фталоцианины, содержащие заместители различных типов. Эти соединения обладают рядом интересных свойств, благодаря которым становится возможным их применение в качестве материалов для современной техники, в том числе для нелинейной оптики.^{1–12} Несимметрично замещенные фталоцианины легко образуют упорядоченные монослои (пленки Ленгмюра–Блоджетт)^{11–14} и линейные полимеры.¹⁵ Кроме

того, их комплексы с цинком являются подходящими субстратами для применения в фотодинамической терапии рака.^{16, 17}

Следует отметить, что синтез фталоцианинов несимметричного строения является весьма трудоемким, и это существенно ограничивает их исследование и практическое применение. В большинстве случаев несимметрично замещенные фталоцианины получают при помощи статистической циклизации фталогенов, что, естественно, приводит к трудноразделяемой смеси фталоцианинов различного строения и крайне низким выходам целевых продуктов.

Несимметрично замещенные фталоцианины представляют интерес как с теоретической, так и с практической точек зрения. Наличие в таких макроциклических соединениях функциональных заместителей различной природы позволяет конструировать новые супрамолекулярные структуры, обладающие уникальными физико-химическими свойствами.^{18–21} Именно поэтому разработка направленных методов синтеза данных соединений является одним из приоритетных направлений в химии фталоцианинов.

В настоящем обзоре основное внимание уделено методам синтеза несимметрично замещенных фталоцианинов и способам модифицирования их структуры, позволяющим вводить новые функциональные заместители, которые необходимы для получения би- и полиядерных структур практически любой сложности.

II. Методы синтеза несимметрично замещенных фталоцианинов

Как уже отмечалось выше, синтез несимметрично замещенных фталоцианинов по-прежнему остается довольно сложной задачей. Способы их получения не позволяют достичь высоких выходов,^{15–17, 22–41} сравнимых с выходами соответствующих симметричных фталоцианинов.

А.Ю.Толбин. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИФХВ РАН, докторант химического факультета МГУ. Телефон: (495) 939–1243, e-mail: tolbin@newmail.ru

Область научных интересов: методы синтеза и области применения несимметрично замещенных моно-, би- и полиядерных фталоцианинов.

Л.Г.Томилова. Доктор химических наук, профессор кафедры органической химии химического факультета МГУ, заведующая лабораторией фталоцианинов и их аналогов ИФХВ РАН. Телефон: (495) 939–1243, e-mail: tom@org.chem.msu.ru

Область научных интересов: синтез и исследования фталоцианинов и их аналогов, функционально замещенные макроциклы, влияние природы заместителей на свойства комплексов металлов.

Н.С.Зефиров. Академик, заведующий кафедрой органической химии химического факультета МГУ. Телефон: (495) 939–1620, e-mail: zefirov@org.chem.msu.ru

Область научных интересов: теория и механизмы реакций в органической химии, математическая химия, компьютерный синтез, медицинская химия.

Дата поступления 14 февраля 2007 г.

Существует два основных подхода к синтезу несимметрично замещенных фталоцианинов: статистическая циклизация различных фталонитрилов или их синтетических аналогов 1,3-дииминоизоиндолинов^{15–17, 22–32, 40, 42–50} и расширение макроцикла субфталоцианинов — соединений, содержащих три изоиндолных фрагмента.^{33–39, 51–56}

1. Методы синтеза, основанные на статистической циклизации фталогенов

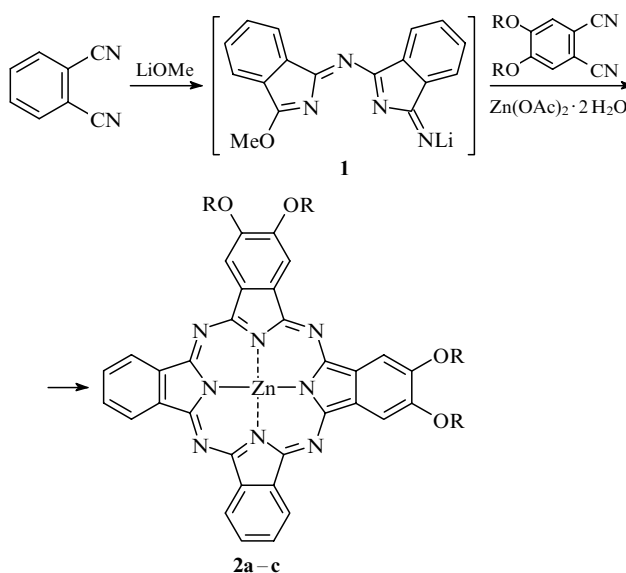
Статистическая циклизация в настоящее время наиболее часто используется для получения несимметрично замещенных фталоцианинов различных типов, несмотря на низкую селективность метода. Так, при смешанной циклизации фталогенов **A** и **B** теоретически возможно образование шести различных продуктов: **AAAA** (A_4), **BBBB** (B_4), **AABB**, **ABAB** (изомеры состава A_2B_2), **AAAB** (A_3B) и **ABBB** (AB_3) (схема 1).

Для разделения получаемой статистической смеси необходимо применение сложной хроматографической техники. Из-за способности фталоцианиновых молекул к агрегации выделение целевого соединения представляет собой достаточно сложную задачу,^{23, 57} для решения которой исследователи, как правило, используют фталогены с различными по природе заместителями. Так, например, объемные заместители препятствуют агрегации, увеличивают растворимость и, следовательно, упрощают хроматографическую очистку целевого соединения.^{43, 58, 59}

На выход целевого продукта существенное влияние оказывает соотношение исходных реагентов.^{16, 17, 22–27} Теоретический анализ показывает, что при взаимодействии двух разных фталогенов с приблизительно равной реакционной способностью при молярном соотношении 3:1 образуется смесь продуктов, содержащая фталоцианины A_4 и A_3B в соотношении 3:4.⁵⁸ При этом выходы продуктов типа A_3B не превышают 10–20%. Лезнофф с соавт. отмечает,¹⁷ что

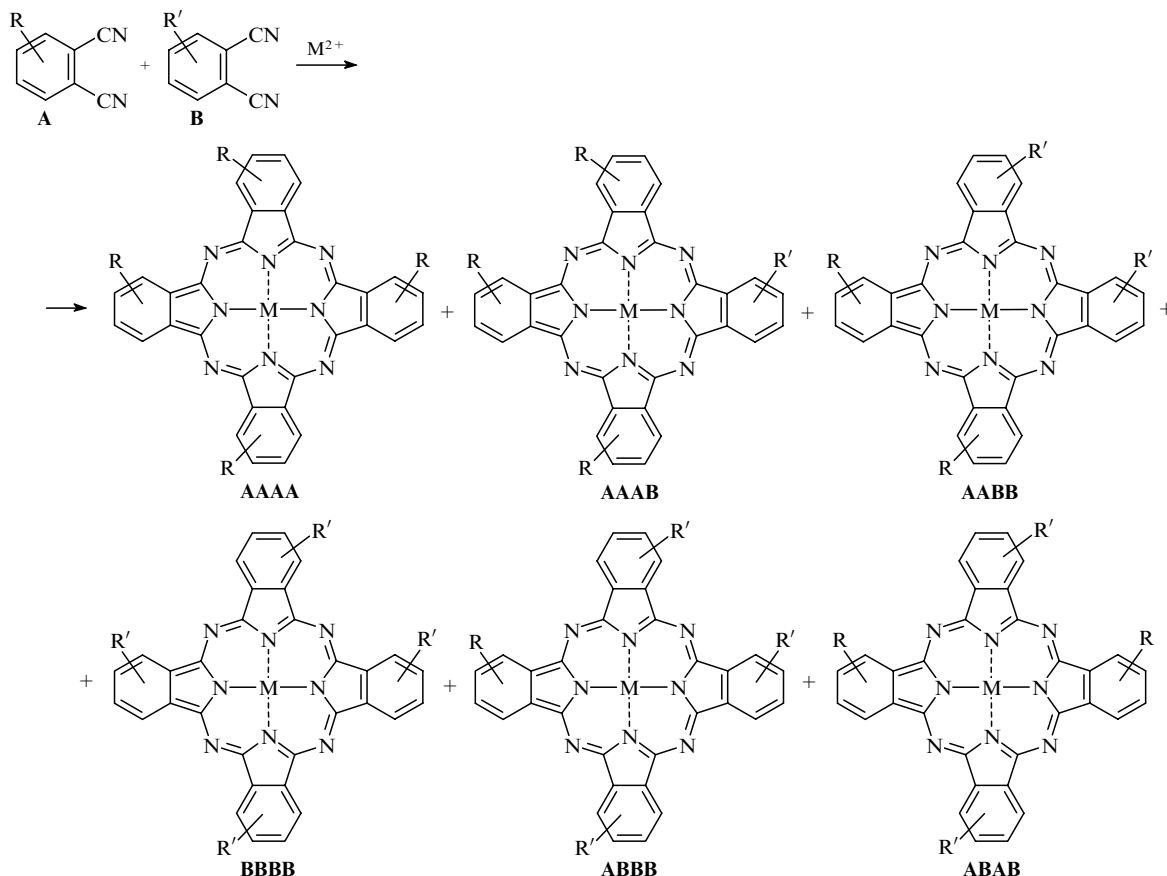
содержание A_3B -продукта в реакционной смеси можно повысить по сравнению с остальными возможными фталоцианинами путем увеличения количества фталогена **A** до 9–10 экв. Но и в этом случае редко удается получить целевые соединения с выходом, превышающим 20%.

При синтезе фталоцианинов типа A_2B_2 возможно образование двух изомеров: в одном одинаковые фрагменты расположены рядом (**AABB**), в другом — напротив друг друга (**ABAB**).^{15–17, 27, 28, 43–45} Эти изомеры нельзя разделить при помощи адсорбционной хроматографии, поэтому авторами работы¹⁷ для селективного получения **AABB**-изомера был разработан двустадийный синтез.



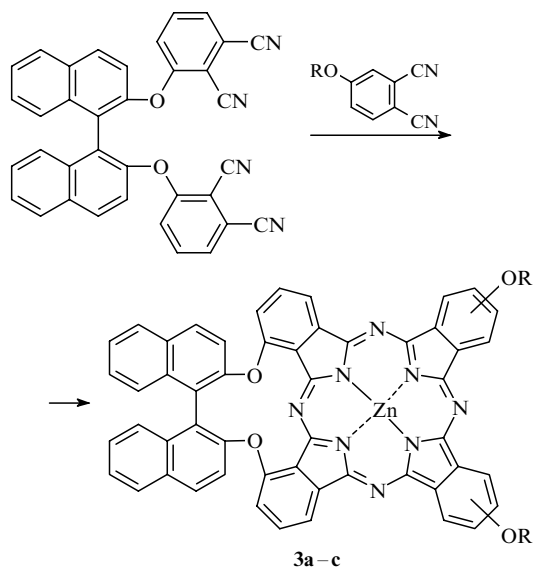
R = Me (**a**), CH_2Ph (**b**), $CHPh_2$ (**c**).

Схема 1



При взаимодействии метилата лития и фталонитрила в стехиометрическом соотношении при 40–60°C в метаноле образуется в основном интермедиат **1**. Его дальнейшая циклизация с алкоксизамещенными фталонитрилами в *n*-октаноле приводит к комплексам **2**.

Альтернативный подход к получению ААВВ-структур заключается в использовании в смешанной циклизации бис(фталонитрилов), полученных из 3-нитрофталонитрила и диолов с близким расположением ОН-групп.^{7, 8, 27, 60, 61} Такие фталоцианины впервые были синтезированы в середине 1990-х гг.⁶¹ и получили название side-strapped (сшитые с внешней стороны).



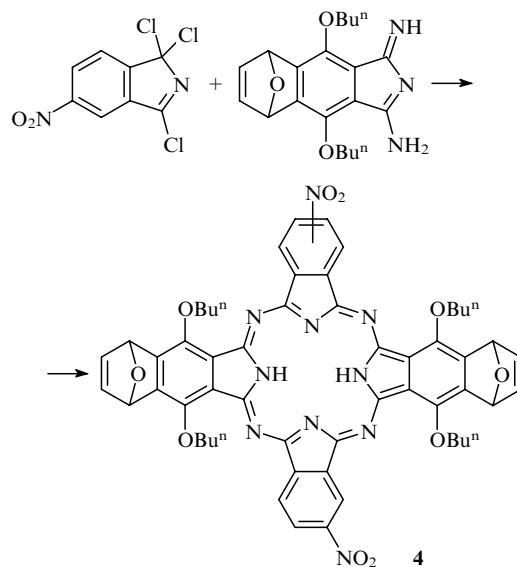
R = Ph (a), 4-Bu^tC₆H₄ (b), 4-C₆H₄SO₃Na (c).

Поскольку в исходном соединении фталонитрильные фрагменты расположены близко друг к другу, вероятность олигомеризации и формирования биядерных продуктов невысока и преимущественно образуются несимметрично замещенные фталоцианины типа ААВВ. Однако не исключена возможность образования фталоцианина, имеющего две сшивки с противоположных сторон, даже в присутствии фталонитрила.²⁷

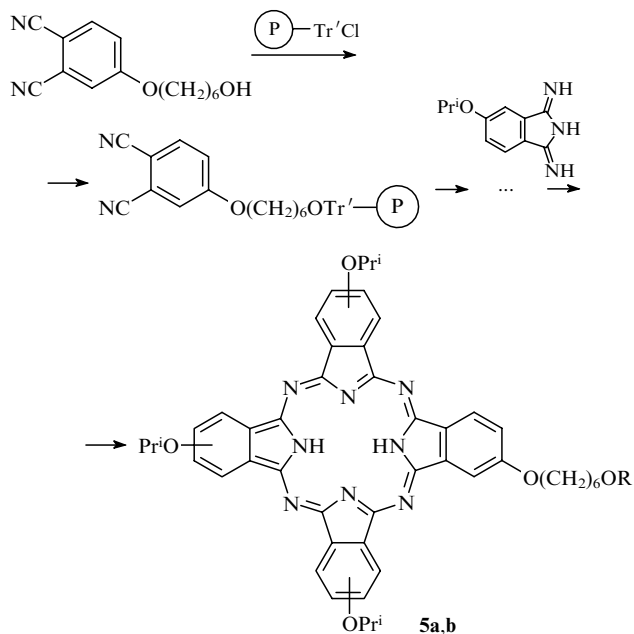
Для селективного получения АВАВ-фталоцианинов Янгом и Онебагу²⁸ был предложен подход, заключающийся в циклизации 6-нитро-1,3-трихлоризоиндола и замещенного 1,3-дииминоизоиндолина в молярном соотношении 1:1.

Целевой продукт **4** образуется с рекордно высоким для несимметрично замещенных фталоцианинов выходом 50%. Однако другие исследователи,^{15, 62} использовавшие этот метод, наблюдали образование АААВ-фталоцианина как побочного продукта, в связи с чем выход целевого АВАВ-фталоцианина не превышал 15–25%. Отмечается,⁶³ что с увеличением объема заместителей в одном из фталогенов селективность данной реакции повышается.

Таким образом, синтез несимметрично замещенных фталоцианинов с использованием статистической циклизации характеризуется низкой селективностью, причем изменение соотношения и природы исходных фталогенов влияет на нее незначительно.



К модификации метода статистической циклизации относится синтез на полимерной подложке (P). Этот подход включает «пришивку» к полимеру фталонитрила, содержащего ОН-группу в составе заместителя, превращение полученного таким образом модифицированного фталогена в соответствующий 1,3-дииминоизоиндолиновый аналог и смешанную циклизацию последнего с другим замещенным 1,3-дииминоизоиндолином.^{40, 49}



R = Tr'—(P) (a) (Tr' = CPh₂C₆H₄), H (b).

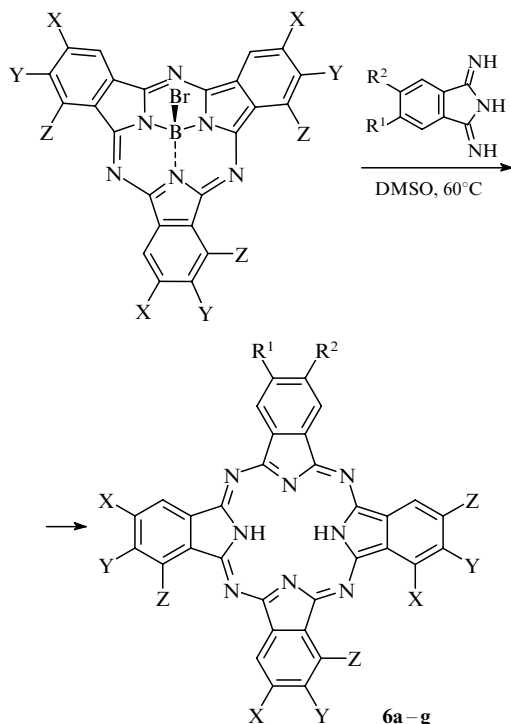
Синтезированный таким образом иммобилизованный фталоцианин **5a** далее был подвергнут кислотной обработке, в результате которой соединение **5b** получено с выходом 20%. Преимуществом данного метода является простота выделения целевого соединения — достаточно промыть иммобилизованный фталоцианин подходящим растворите-

лем для удаления побочного симметричного фталоцианина. В дальнейшем Вёрле использовал⁵⁰ модифицированный силикагель в качестве подложки, на которой производилась «сборка» целевого фталоцианина.

Синтез на полимерной подложке требует наличия активных групп в составе заместителей исходных фталонитрилов, что ограничивает разнообразие несимметрично замещенных фталоцианинов, получаемых этим методом.

2. Метод, основанный на расширении субфталоцианиновых макроциклов

Весьма удобный и элегантный метод получения фталоцианинов А₃В-типа был предложен Кобаяши⁵³ и развит впоследствии в работах Торреса,^{37, 38, 51} Ван Лиера^{33, 54, 56} и Вёрле.⁵² В этих исследованиях было показано, что энергетически напряженные субфталоцианины способны раскрыться в присутствии 1,3-дииминоизоиндолинов, давая фталоцианины. В одной из последних работ⁵⁶ описан синтез ряда функционально замещенных фталоцианинов **6a–g**, основанный на этом подходе.



Соединение 6	R ¹	R ²	X	Y	Z
a	H	H	I	H	H
b	H	Bu ^t	I	H	H
c	CH=CHCH=CH		I	H	H
d	H	H	H	H	I
e	H	Bu ^t	H	H	I
f	CH=CHCH=CH		H	H	I
g	H	H	I	I	H

Данный метод обладает существенным преимуществом перед статистической циклизацией — он позволяет управлять селективностью реакции.

Показано,^{64, 65} что реакция расширения цикла имеет первый порядок по субфталоцианину, а ее селективность опре-

деляется главным образом природой заместителей в реагентах. Реакция протекает с максимальной селективностью и целевые продукты образуются с наилучшими выходами (> 20%), если субфталоцианин незамещенный⁵¹ или содержит акцепторные заместители,³⁹ а 1,3-дииминоизоиндолин имеет электронодонорные заместители.^{35, 38, 51, 52} Реакционноспособные 1,3-дииминоизоиндолины с электроноакцепторными группами дают смесь статистических продуктов.^{36, 37}

В качестве растворителя при расширении цикла субфталоцианинов используют смесь ДМСО и α-хлорнафталина или *o*-дихлорбензола.^{33–39, 51–54} Диметилсульфоксид — идеальная среда для данной реакции, но в нем, как правило, растворимость субфталоцианинов ограничена. Поэтому требуется добавка соразтворителей. Использование же таких растворителей, как ДМФА или спирты, приводит исключительно к разрушению субфталоцианинов.³⁹

Авторами работ^{37, 38, 66} сделаны предположения относительно механизма данной реакции. На первой стадии происходит образование интермедиата, содержащего четыре изоиндолных фрагмента, — «раскрытого» фталоцианина. Далее это промежуточное соединение может либо замкнуться, давая целевой фталоцианин, либо подвергнуться фрагментации, следствием которой является образование смеси статистических продуктов. Однако механизм атаки самого субфталоцианина все же остается неизученным и именно в нем, по нашему мнению, содержится основная информация с точки зрения выбора подходящих условий расширения субфталоцианинового макроцикла.

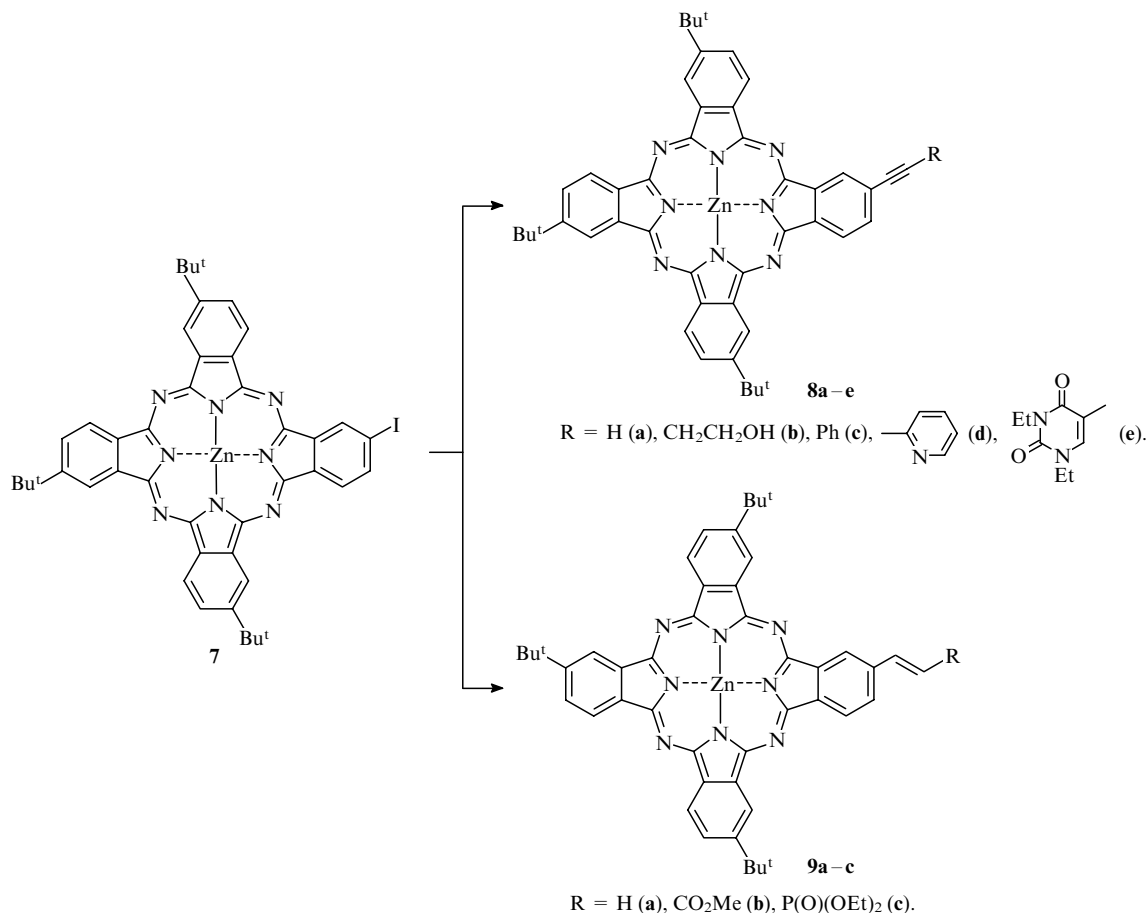
3. Сравнение методов синтеза несимметрично замещенных фталоцианинов

Сравнивая выходы несимметрично замещенных фталоцианинов состава А₃В, полученных путем расширения циклов субфталоцианинов и статистической циклизацией, следует отметить приблизительно одинаковую эффективность этих методов. Суммарные выходы в большинстве случаев не превышают 20%. Поскольку первый метод требует проведения дополнительной стадии по синтезу и очистке субфталоцианинов, большинство исследователей предпочитает метод статистической циклизации, несмотря на трудоемкость выделения целевых соединений. В то же время для получения фталоцианинов типа А₂В₂, по-видимому, следует использовать исключительно статистическую циклизацию фталогенов с объемными заместителями.

III. Модифицирование структуры несимметрично замещенных фталоцианинов

Большинство несимметрично замещенных фталоцианинов, описанных в литературе, содержат функциональные группы, благодаря которым удается провести ряд реакций с целью направленного модифицирования их структуры.^{2–6, 9, 13, 18, 26, 31, 67–70} Так, разработан селективный метод получения планарных биядерных и триядерных фталоцианинов, макроциклы которых сочленены этиленовыми,^{71, 72} этинильными,^{67, 68, 73} ферроцендиэтинильными,^{3, 4} дегидроаннуленовыми^{20, 70} или антрахиноновыми² мостиками (спейсерами). Подобные фталоцианины весьма перспективны в качестве материалов нового поколения, поскольку имеют расширенную систему сопряжения π-электронов, обуславливающую эффективное взаимодействие фталоцианиновых макроциклов.

Схема 2



1. Модифицирование структуры галогензамещенных фталоцианинов

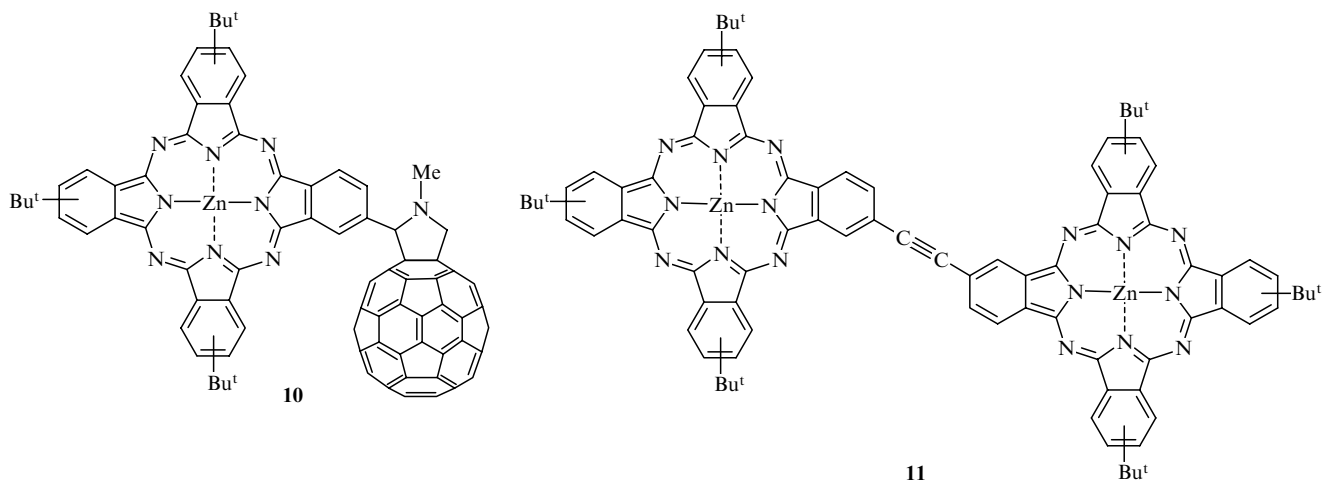
Еще в конце 1990-х гг. было обнаружено,⁷⁴ что 9,16,23-три(*tert*-бутил)-2-иодфталоцианин цинка (**7**) легко вступает в реакции Хека и Стилла, давая продукты **8a–e**, **9b,c** и **9a** соответственно с препаративными выходами (схема 2).

В дальнейшем были получены²⁶ и другие продукты кросс-сочетания на основе фталоцианина **7**. Показано, что галогензамещенные фталоцианины можно считать основными синтетическими предшественниками как других несим-

метрично замещенных фталоцианинов (состава A_3B), так и биядерных фталоцианинов.^{2–4, 18, 26, 67–69, 73–75}

Так, удалось получить фуллерензамещенный и планарный биядерный фталоцианины (соединения **10** и **11** соответственно) с эффективным внутримолекулярным взаимодействием макроциклов, благодаря чему данные макроциклические комплексы проявляют уникальные фотофизические свойства.^{70, 73}

Исходный фталоцианин **7** обычно получают путем смешанной циклизации 4-(*tert*-бутил)фталонитрила и 4-иодфталонитрила,^{26, 73} однако в литературе описан и более сложный путь, основанный на двустадийном моди-



фицировании нитрогруппы в соответствующем нитрозамещенном фталоцианине.⁶⁹

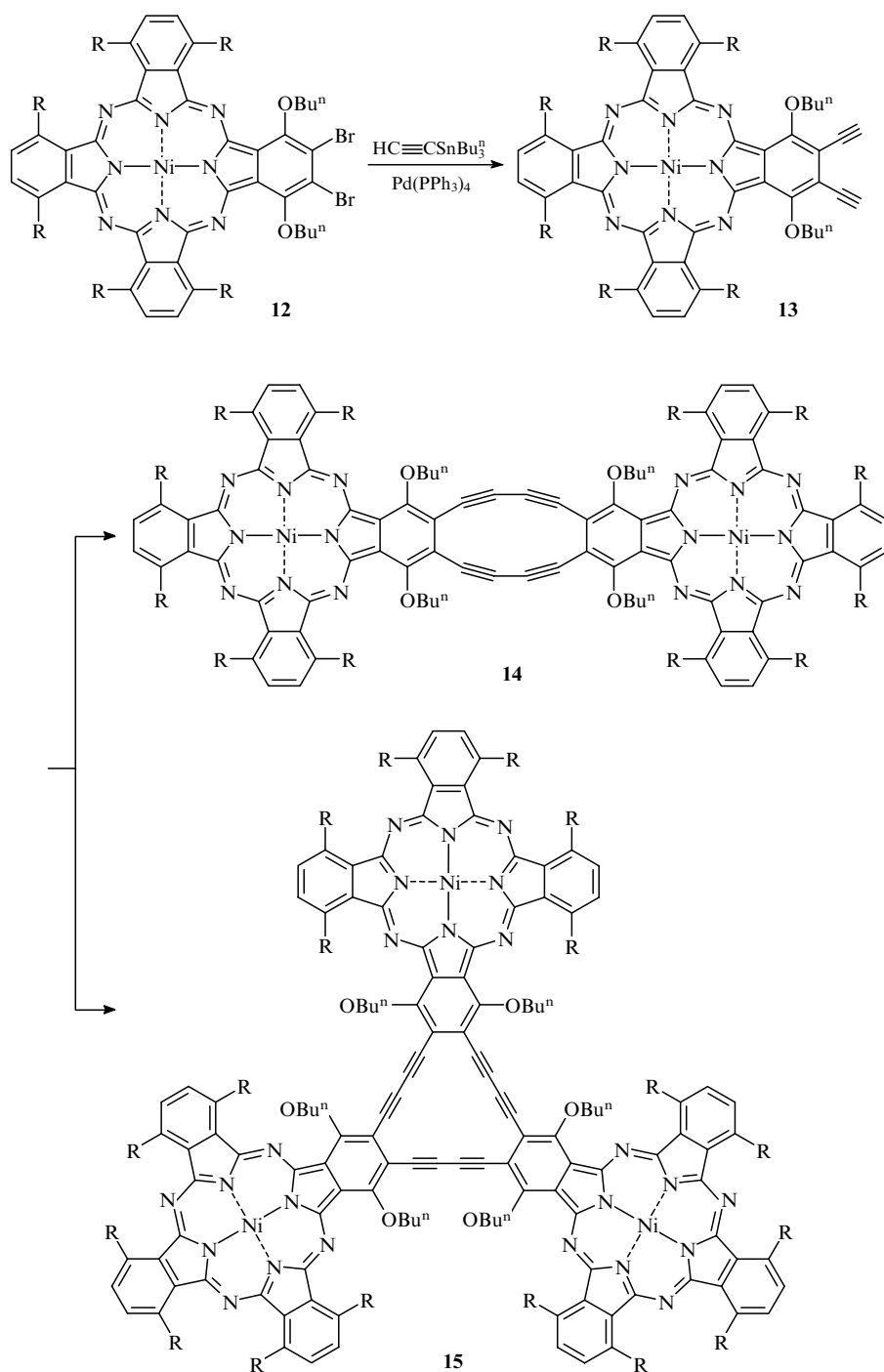
Не менее важен с синтетической точки зрения фталоцианин **12**, содержащий два атома брома в *орто*-положении. Реакция кросс-сочетания с (трибутил)станнилацетиленом приводит к диэтинильному фталоцианину **13**. Фталоцианин **13** получают также из соответствующего диодзамещенного комплекса.¹⁸

Исходя из фталоцианина **13**, можно получить би- и триядерные фталоцианины **14** и **15**, которые, с нашей точки

зрения, являются супрамолекулярными структурами; в них фталоцианиновые макроциклы соединены дегидроаннуленовыми мостиками (схема 3).^{20, 70} Такое сочленение обеспечивает еще большее внутримолекулярное сопряжение системы, что существенно с точки зрения практического применения.

o-Дигалогензамещенные фталоцианины синтезируют по реакции смешанной циклизации, при этом в качестве одного из исходных фталоенов используется соответствующий 4,5-дибром- или 4,5-диодзамещенный фталонитрил.^{18, 20, 70}

Схема 3



R = n-C₁₀H₂₁.

2. Модифицирование структуры фталоцианинов с использованием реакций Дильса – Альдера и Виттига

Реакции Дильса – Альдера и Виттига относятся к числу немногих реакций классического органического синтеза, которые позволяют в мягких условиях и с высокими выходами стерео- и региоселективно получать соединения заданного строения. Возможность использовать в таких реакциях фталоцианины открывает огромные синтетические перспективы.^{71, 72, 76, 77}

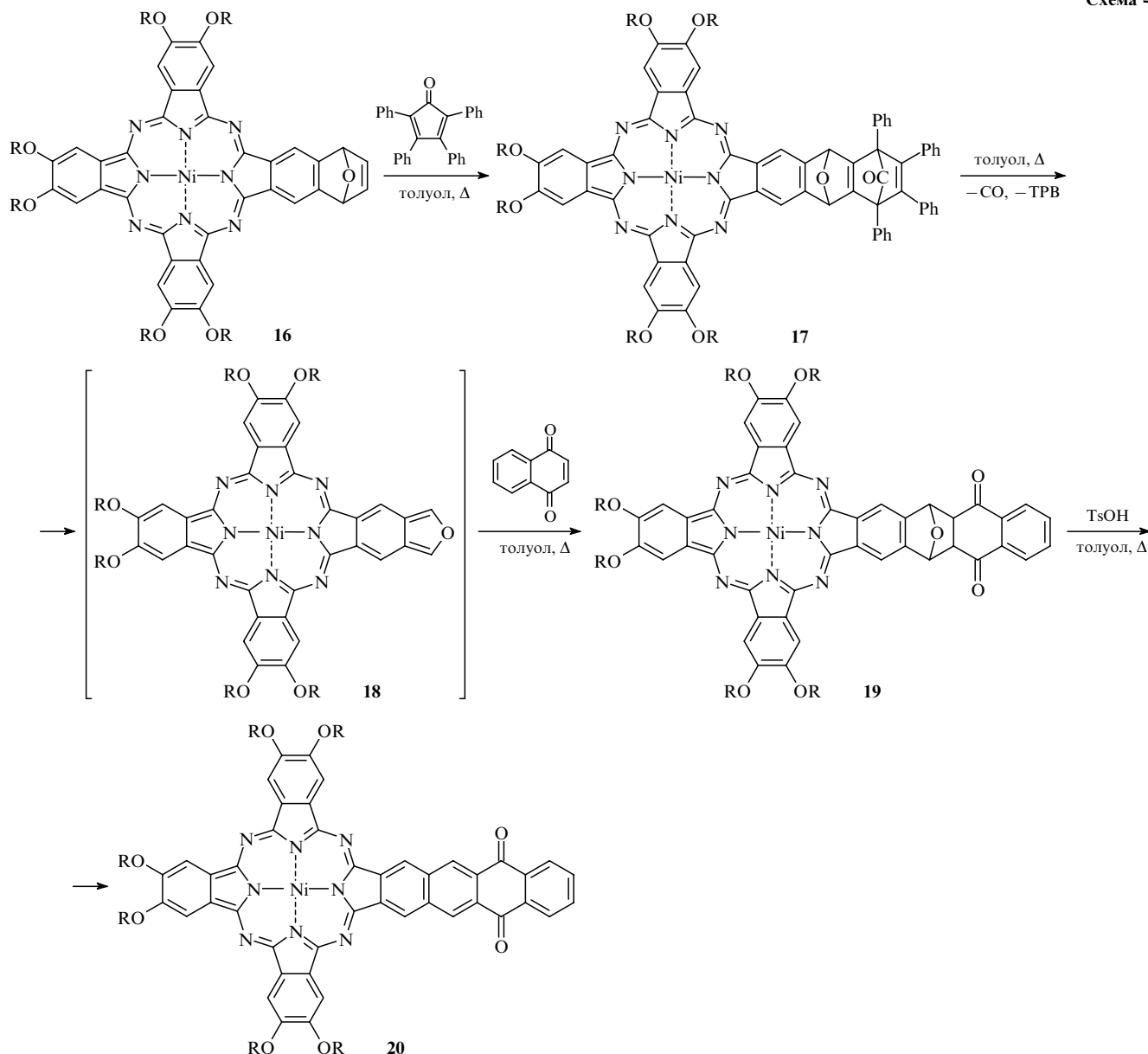
Впервые реакцию Дильса – Альдера для несимметрично замещенных фталоцианинов осуществила группа немецкого исследователя Ханака^{72, 76} с целью получения линейных фталоцианиновых полимеров и олигомеров. Сначала для симметричных, а затем и для несимметрично замещенных фталоцианинов (например, соединения **16**) было показано, что изобензофурановые звенья в составе периферических заместителей во фталоцианиновых макроциклах, являясь диенофилами, легко взаимодействуют с 2,3,4,5-тетрафенилпентадиеном, выступающим в качестве диена (схема 4).

При кипячении в толуоле комплекс **17** теряет молекулы СО и тетрафенилбензола (ТРВ), давая неустойчивый интермедиат **18**, имеющий диеновую структуру и поэтому способный взаимодействовать с диенофилами, например с 1,4-нафтохиноном. Остается только провести ароматизацию фталоцианинового продукта **19** для получения целевого фталоцианина **20**, однако авторы исследования отмечают, что стандартные реагенты (например, TsOH), используемые для аналогичных нефталоцианиновых субстратов, при взаимодействии с фталоцианинами, как правило, приводят к частичному разрушению макроциклов. Поэтому удобнее использовать мягкую кислоту Льюиса триметилсилилтрифлат.

Реакция Дильса – Альдера также впервые использована для получения упорядоченных полимерных структур. Несимметрично замещенные фталоцианины состава **ABAB** способны давать линейные полимеры (схема 5).^{15, 62}

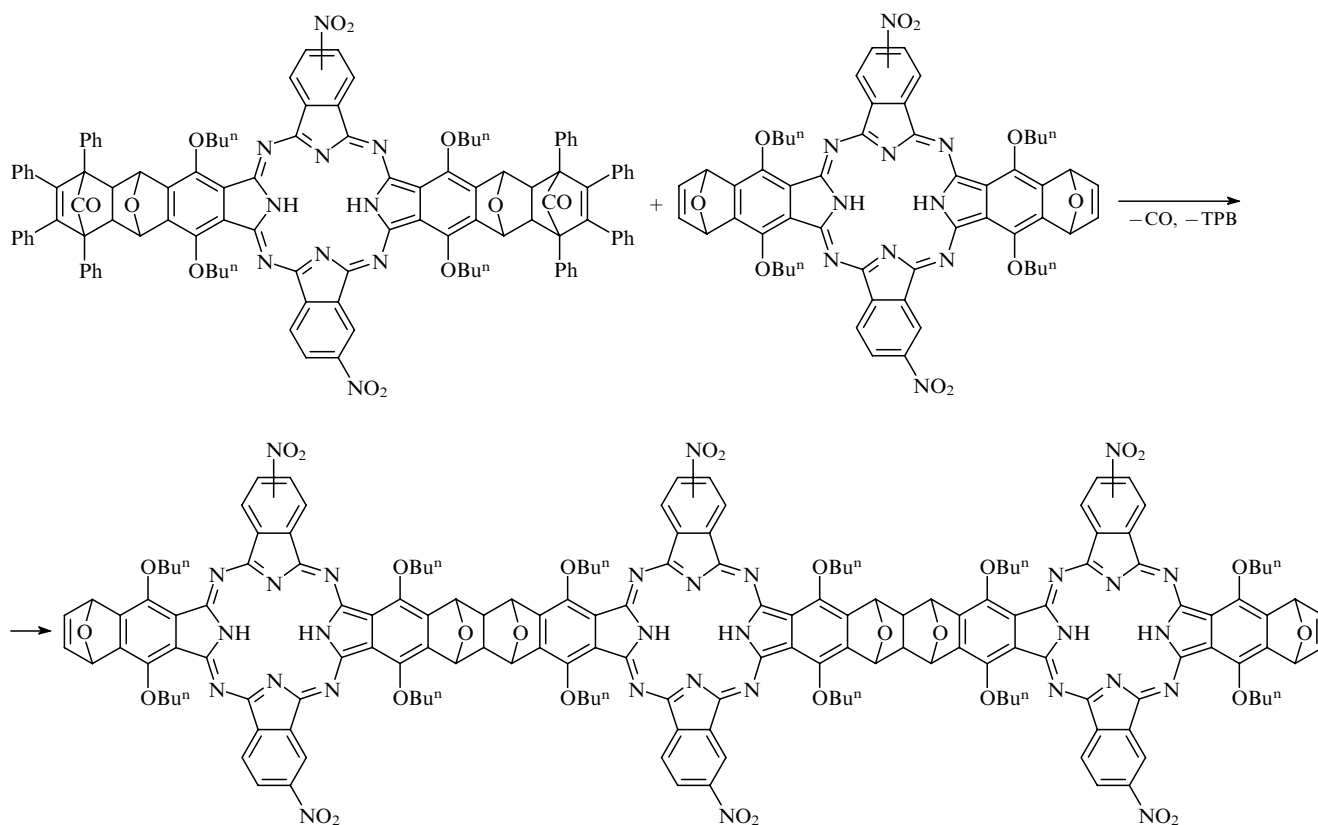
Для проведения реакции Виттига необходимо, чтобы фталоцианин содержал хотя бы одну альдегидную группу. Однако получить такие фталоцианины стандартным методом, основанным на статистической циклизации, невозможно, поскольку дицианобензальдегиды не дают фтало-

Схема 4



R — 2-этилгексил.

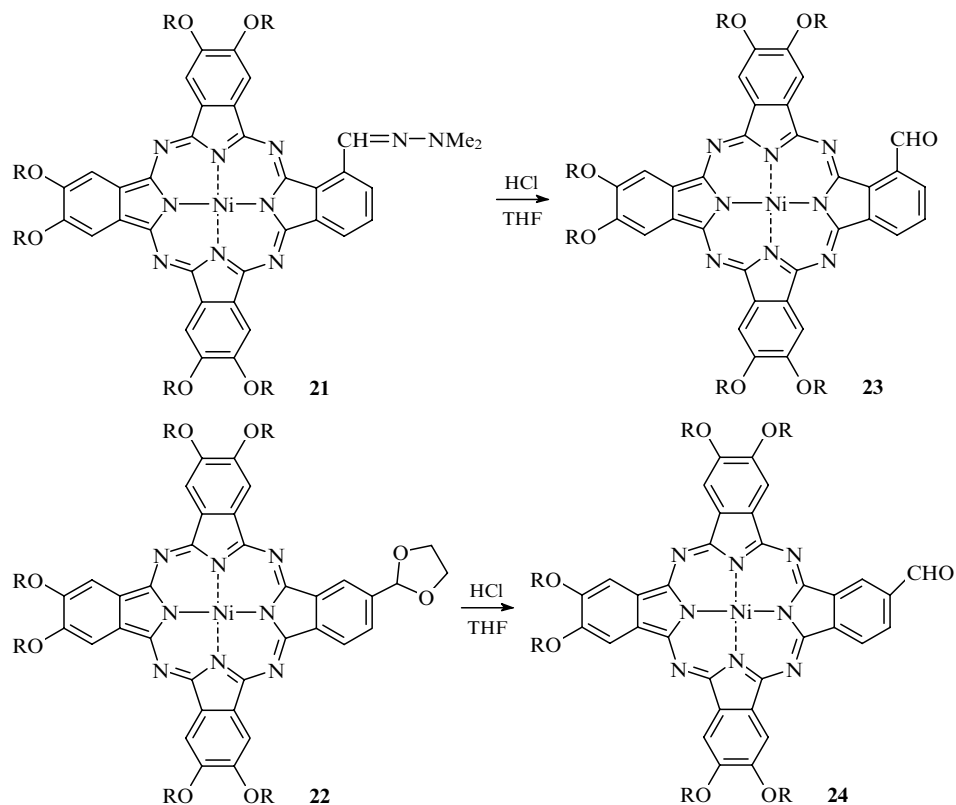
Схема 5



цианиновых продуктов.^{72,77} Поэтому синтез альдегидзамещенных фталоцианинов можно осуществить только структурным модифицированием других несимметрично замещенных фталоцианинов (схема 6).

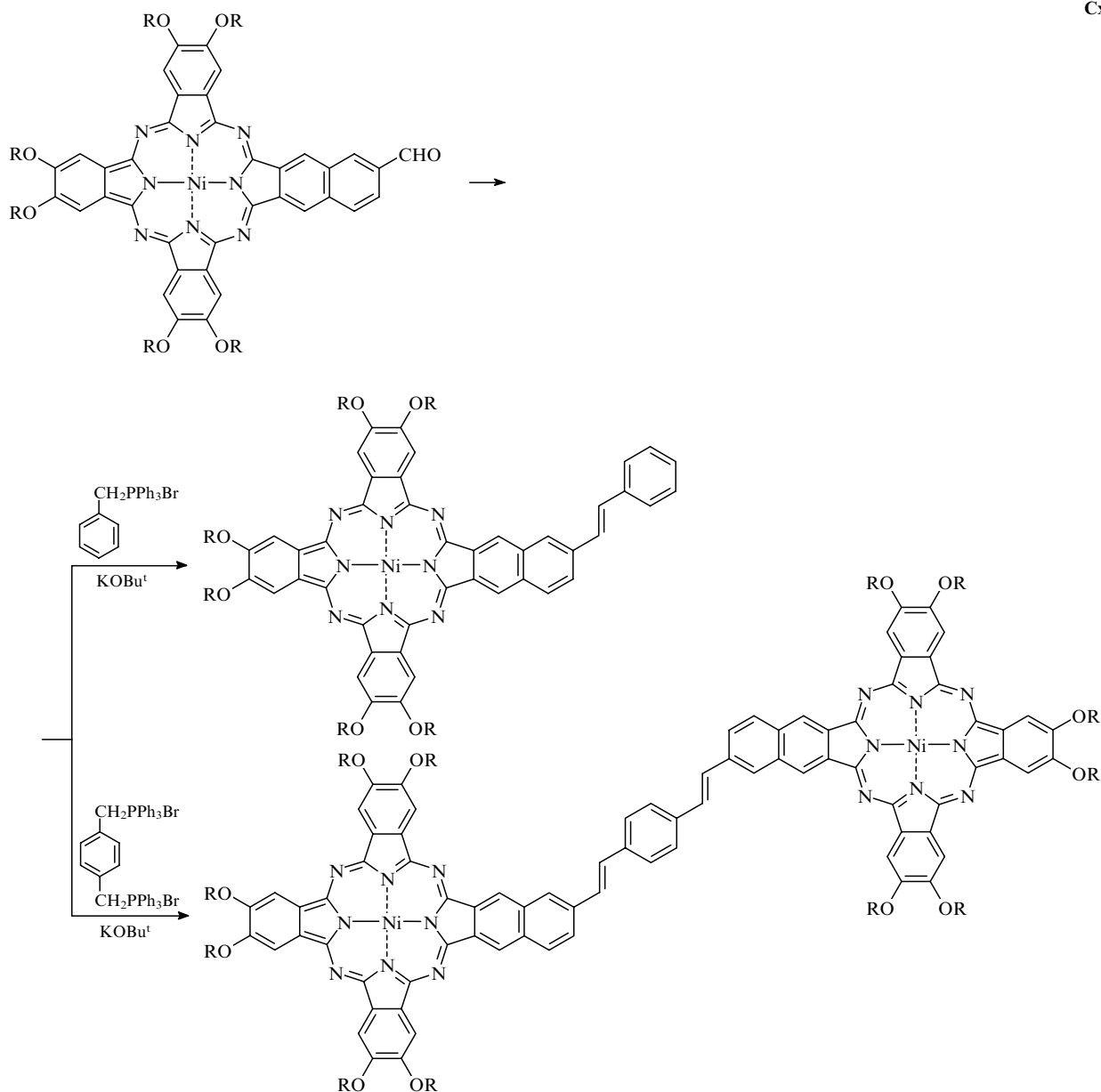
При гидролизе гидразона или ацетала (**21** и **22** соответственно) были получены формилзамещенные фталоцианины **23** и **24**. Исходные фталоцианины **21** и **22** можно легко

Схема 6



R — 2-этилгексил.

Схема 7



синтезировать статистической циклизацией соответствующих фталогенов.⁷⁷

Метод, основанный на реакции Виттига, позволяет не только модифицировать структуру несимметрично замещенных фталоцианинов, но и получать планарные биядерные фталоцианины. Строение продукта определяется числом илидных группировок в будущем спейсере (схема 7).

Простота управления структурой конечных продуктов и их почти количественные выходы делают данный метод чрезвычайно удобным для структурного модифицирования монофталоцианинов, а также для получения би- и полиядерных фталоцианинов с заданной ориентацией макроциклов в пространстве.

Фталоцианины, образующиеся в реакциях Дильса – Альдера и Виттига, обладают расширенной системой сопряжения электронов, что приводит к bathochromному смещению Q-полосы в электронном спектре поглощения.^{71, 72, 76, 77}

3. Функционализация нитрозамещенных фталоцианинов

Нитрогруппа, будучи акцепторным заместителем, активрует ароматическое нуклеофильное замещение. Кроме того,

она легко восстанавливается до amino- и диазогрупп, с помощью которых можно получать различные продукты алкилирования и сочетания.

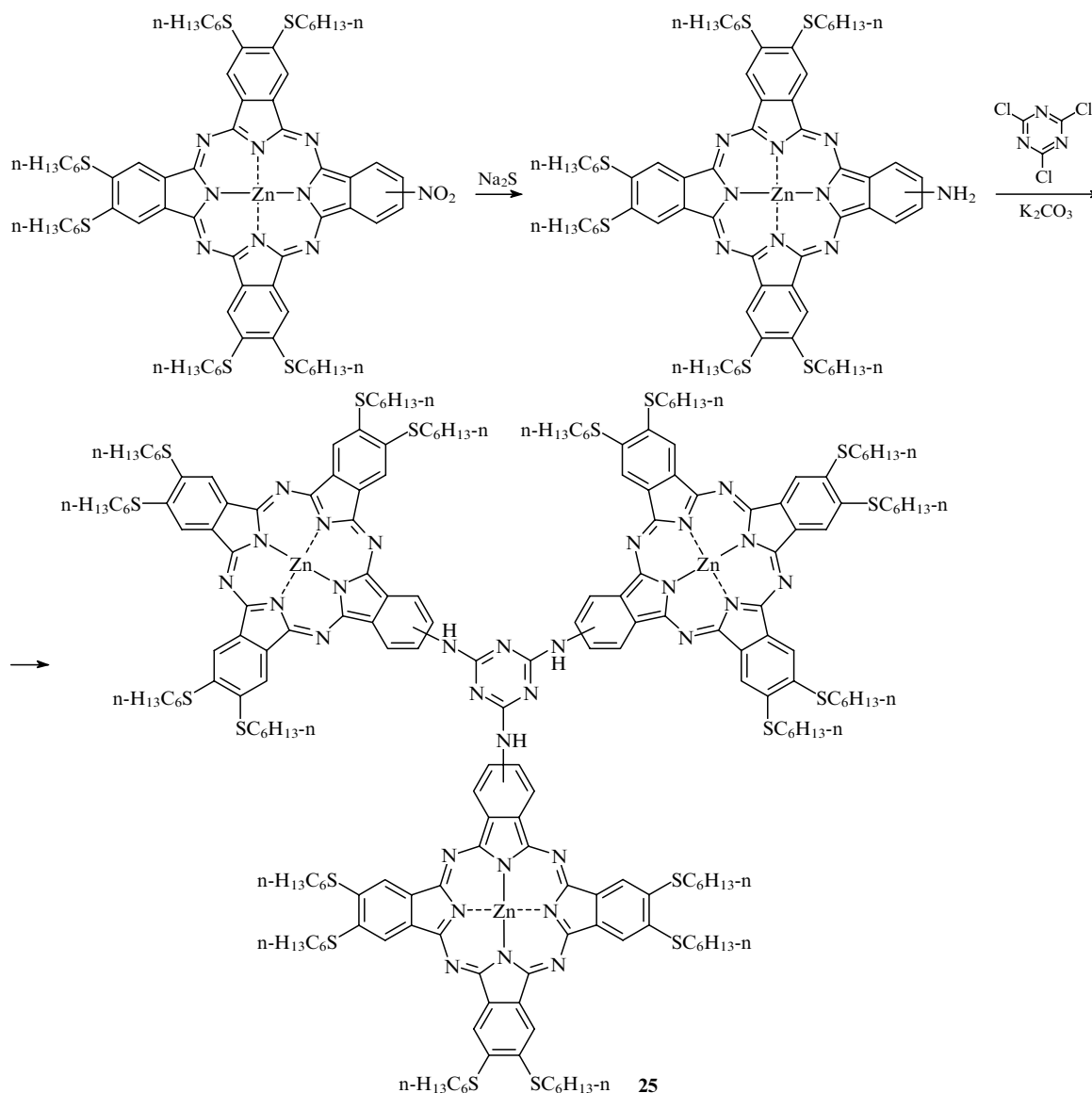
Один из способов модифицирования нитрогруппы в несимметрично замещенных фталоцианинах (восстановление до аминогруппы) был упомянут ранее, когда речь шла о синтезе моноидзамещенного фталоцианина 7. Легко протекающее алкилирование аминогруппы лежит в основе уникального метода синтеза планарного триядерного фталоцианина 25 (схема 8).¹⁹

Аналогичная реакция алкилирования была проведена с моногидроксизамещенным фталоцианином.²¹

Еще один метод модифицирования структуры мононитофталоцианинов — нуклеофильное замещение нитрогруппы — был разработан^{78, 79} для получения новых функционально замещенных фталоцианинов, которые стали предшественниками биядерных фталоцианинов типа раковины (clamshell) 26a,b⁸⁰ и гетероядерного комплекса фталоцианин – спейсер – субфталоцианин 27.^{81, 82}

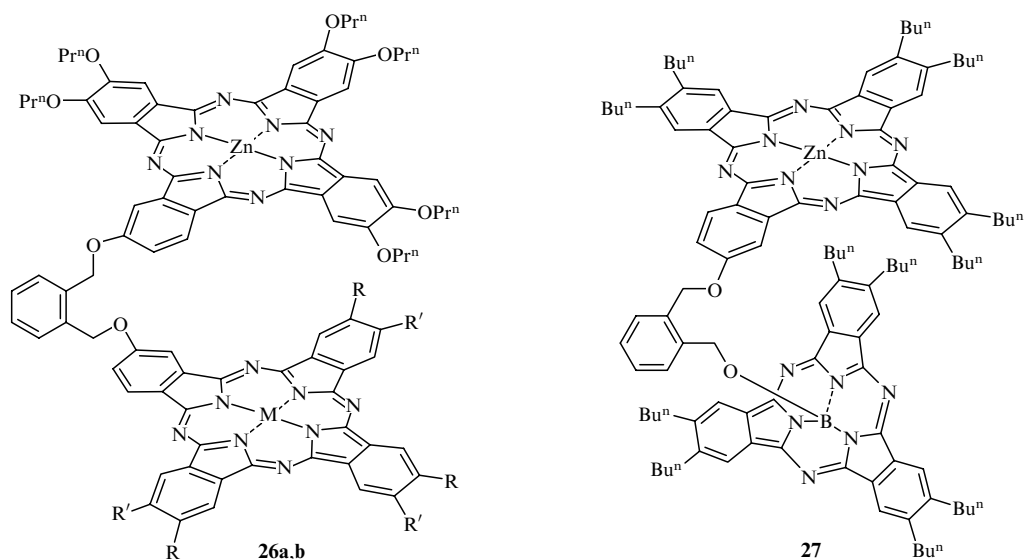
inco-Замещение нитрогруппы осуществляется, как правило, в субстратах, содержащих сильные акцепторные заместители, например CN-группы. На этом основан метод

Схема 8



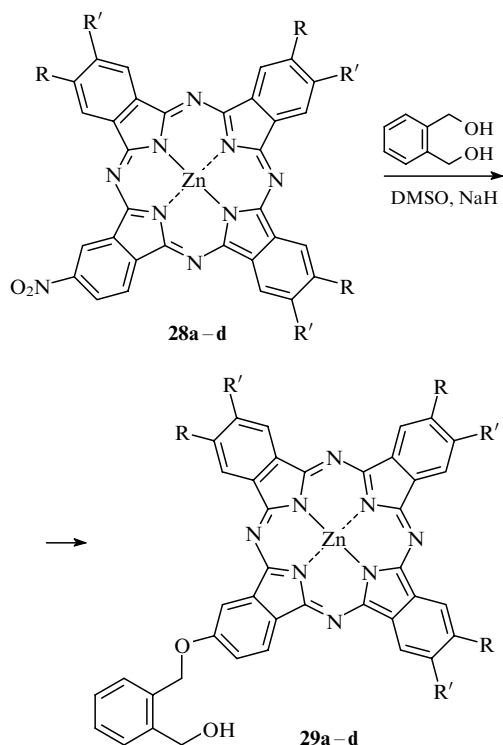
синтеза бис(фталонитрилов)⁸³ и большинства алкоксизамещенных фталонитрилов.^{27, 84} Однако для фталоцианинов такая реакция до настоящего времени не изучалась. Нами

впервые показана⁷⁸ принципиальная возможность нуклеофильного замещения нитрогруппы в несимметрично замещенных фталоцианинах **28a–d** и найдены оптимальные



$\text{R} = \text{Bu}^n$, $\text{R}' = \text{H}$, $\text{M} = \text{Zn}$ (**a**); $\text{R} = \text{R}' = \text{OPr}^n$, $\text{M} = \text{Cu}$ (**b**).

условия данной реакции. Целевые комплексы **29a–d**, содержащие фрагмент бензильного спирта в составе периферического заместителя, выделены с препаративными выходами.



R = R' = Et (**a**), Buⁿ (**b**), OPrⁿ (**c**); R = Bu^t, R' = H (**d**).

При использовании K₂CO₃ в качестве основания реакция завершалась лишь спустя 50 ч, при этом продукты **29a–d** образовывались в следовых количествах. Использование

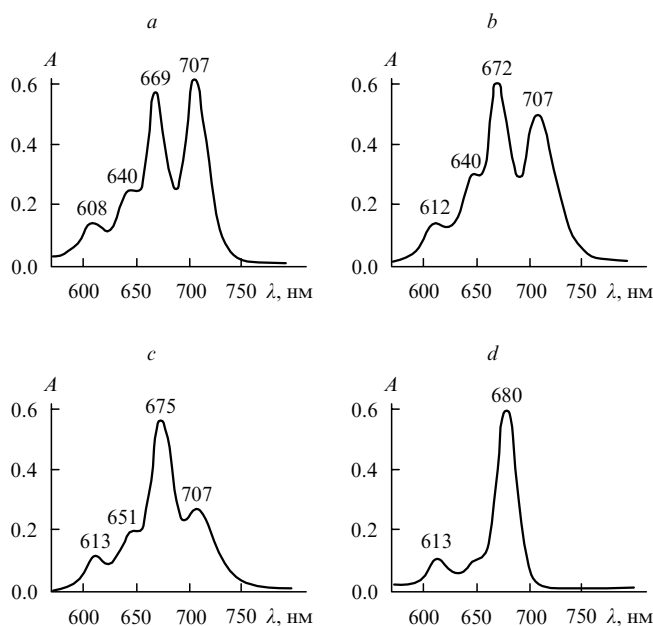
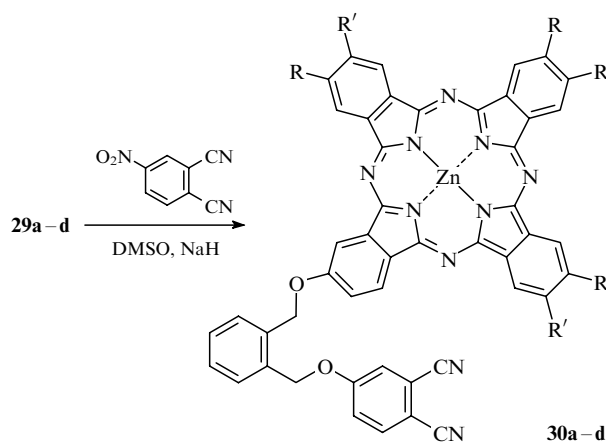


Рис. 1. Изменение электронных спектров поглощения (в ДМСО) в процессе нуклеофильного замещения нитрогруппы во фталоцианине **28d** в присутствии NaH при 25°C. Время протекания реакции (мин): 5 (**a**), 15 (**b**), 30 (**c**), 45 (**d**).

сильного основания — гидрида натрия — позволило не только существенно сократить время реакции, но и увеличить выходы целевых продуктов **29a–d**. За протеканием реакции удобно наблюдать с помощью электронной спектроскопии (рис. 1). Q-Полосы исходных нитрофталоцианинов **28a–d** расщеплены. Электронные спектры продуктов **29a–d**, не содержащих одновременно и донорных, и акцепторных заместителей, должны иметь вид, характерный для моноядерных металлокомплексов, что и наблюдается в действительности.

По мере протекания реакции нуклеофильного замещения постепенно исчезает расщепление Q-полосы. В то же время установлено, что длительный контакт фталоцианинов с сильным основанием нежелателен и приводит к их постепенной деградации, что подтверждено контрольными экспериментами.

Аналогичная реакция ароматического нуклеофильного *ipso*-замещения нитрогруппы была использована для синтеза фталоцианинов **30a–d**, содержащих активный фтало-нитрильный фрагмент.⁷⁸



R = R' = Et (**a**), Buⁿ (**b**), OPrⁿ (**c**); R = Bu^t, R' = H (**d**).

Фталоцианины **30a–d** являются синтетическими предшественниками несимметричных биядерных фталоцианинов типа раковины. Возможность синтеза таких соединений показана на примере комплекса **30c**.⁸⁰ При смешанной циклизации фталоцианина **30c** с замещенными фталодинитрилами в присутствии ацетатов меди и цинка получены биядерные фталоцианины **26a,b**.

Присутствие ОН-группы бензильного типа в комплексах **29a–d** обуславливает возможность получения гетероядерных комплексов и супрамолекулярных структур. Так, при взаимодействии фталоцианина **29b** с μ -хлоргексабутилсубфталоцианином бора удалось синтезировать гетероядерный комплекс **27**, включающий фталоцианиновый и субфталоцианиновый фрагменты.

Таким образом, функционализация моносубституированных фталоцианинов наравне с рассмотренными выше реакциями модифицирования структуры несимметрично замещенных фталоцианинов позволяет получать различные би- и полиядерные, в том числе и гетероядерные, макроциклические соединения.

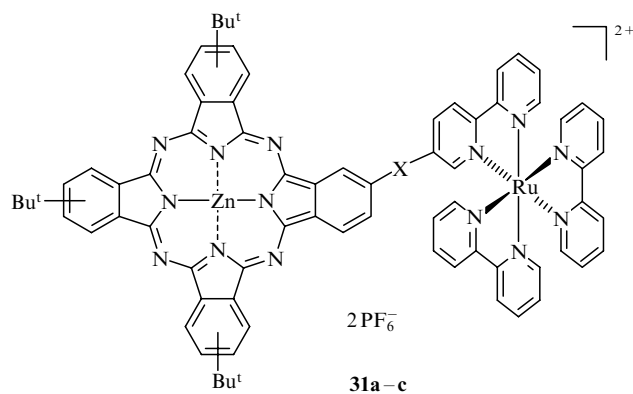
IV. Перспективы использования несимметрично замещенных фталоцианинов

Несимметрично замещенные фталоцианины привлекают внимание не только химиков-синтетиков, но и физиков, интерес которых сосредоточен в основном на комплексах пушпульного типа. Наличие различных по природе заместителей в несимметричных молекулах сказывается в первую очередь на спектральных свойствах макроциклических

соединений.^{31, 46, 78} Так, на примере нитрофталоцианинов состава A_3B был обнаружен переход электронов внутри молекулы от донорных к акцепторным заместителям.^{11, 14, 47}

Несимметрично замещенные фталоцианины не обладают центром симметрии и поэтому склонны образовывать ориентированные диполи при воздействии когерентного излучения. Они проявляют нелинейно-оптические свойства и используются для генерации второй гармоники.^{11, 12} Кроме того, оказалось, что такие фталоцианины легко образуют пленки Ленгмюра–Блоджетт,^{11–14} что существенно упрощает указанные исследования.

В последнее время ученых привлекла способность фуллерензамещенных фталоцианинов типа A_3B к разделению электрических зарядов в твердой фазе, их накоплению и сохранению в течение длительного времени. Впервые была показана возможность использования таких соединений в качестве компонентов солнечных батарей.^{6, 9} На примере гетероядерных комплексов фталоцианин–трис(бипиридин)–рутения(II) **31a–c** показана возможность химического преобразования солнечной энергии.⁵



X = CH=CH (a), NHCO (b), C≡C (c).

Таким образом, несимметрично замещенные фталоцианины являются весьма перспективными соединениями, и совершенствование методов их синтеза, безусловно, расширяет области их практического применения.

* * *

Хорошо известные методы формирования фталоцианинового макроцикла в настоящее время дополнены региоселективными реакциями, которые приводят к новым классам макроциклических соединений и открывают перспективы получения супрамолекулярных структур для новых областей науки и техники. Методы синтеза и модифицирования структуры несимметрично замещенных фталоцианинов успешно развиваются, делая макроциклические соединения доступными для исследования и практического применения. Можно надеяться, что в ближайшем будущем количество различных по строению несимметрично замещенных фталоцианинов будет существенно увеличено, и не далек тот день, когда данные соединения станут реально используемыми материалами нового поколения.

Литература

1. Y.J.Zhang, L.S.Li, J.Jin, S.M.Jiang, Y.Y.Zhao, T.J.Li, X.G.Du, S.O.Yang. *Langmuir*, **15**, 2183 (1999)
2. A.Gouloumis, S.G.Liu, P.Vazquez, L.Echegoyen, T.Torres. *Chem. Commun.*, 399 (2001)
3. A.Gonzalez-Cabello, P.Vazquez, T.Torres. *J. Organomet. Chem.*, **637–639**, 751 (2001)

4. A.de la Escosura, M.V.Martinez-Diaz, P.Thordarson, A.E.Rowan, R.J.M.Nolte, T.Torres. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 12300 (2003)
5. A.Gonzalez-Cabello, P.Vazquez, T.Torres, D.M.Guldi. *J. Org. Chem.*, **68**, 8635 (2003)
6. D.M.Guldi, I.Zilbermann, A.Gouloumis, P.Vazquez, T.Torres. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 18485 (2004)
7. I.Seotsanyana-Mokhosi, T.Nyokong. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **9**, 476 (2005)
8. I.Seotsanyana-Mokhosi, J.Y.Chen, T.Nyokong. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **9**, 316 (2005)
9. M.A.Loi, P.Denk, H.Hoppe, H.Neugebauer, C.Winder, D.Meissner, C.Brabec, N.S.Sariciftci, A.Gouloumis, P.Vazquez, T.Torres. *J. Mater. Chem.*, **13**, 700 (2003)
10. S.Makarov, C.Litwinski, E.A.Ermilov, O.Suvorova, B.Roder, D.Wöhrle. *Chem. – Eur. J.*, **12**, 1468 (2006)
11. Y.Q.Liu, Y.Xu, D.B.Zhu, T.Wada, H.Sasabe, X.S.Zhao, X.M.Xie. *J. Phys. Chem.*, **99**, 6957 (1995)
12. Y.Liu, Y.Xu, D.Zhu, X.Zhao. *Thin Solid Films*, **289**, 282 (1996)
13. Y.Liu, W.Hu, W.Qiu, Y.Xu, S.Zhou, D.Zhu. *Sens. Actuators, B*, **80**, 202 (2001)
14. S.Zhou, Y.Liu, Y.Xu, W.Hu, D.Zhu, X.Qiu, C.Wang, C.Bai. *J. Chem. Phys. Lett.*, **297**, 77 (1998)
15. P.Stihler, B.Hauschel, M.Hanack. *Chem. Ber.*, **130**, 801 (1997)
16. K.Oda, S.Ogura, I.Okura. *J. Photochem. Photobiol., B*, **59**, 20 (2000)
17. M.Hu, N.Brasseur, S.Z.Yildiz, J.E.van Lier, C.C.Leznoff. *J. Med. Chem.*, **41**, 1789 (1998)
18. E.M.Garcia-Frutos, F.Fernandez-Lazaro, E.M.Maya, P.Vazquez, T.Torres. *J. Org. Chem.*, **65**, 6841 (2000)
19. N.Ozan, O.Bekaroglu. *Polyhedron*, **22**, 819 (2003)
20. M.J.Cook, M.J.Heeney. *Chem. – Eur. J.*, **6**, 3958 (2000)
21. S.Makhseed, A.Bumajdad, B.Ghanem, K.Msayib, N.B.McKeown. *Tetrahedron Lett.*, **45**, 4865 (2004)
22. A.Kalkan, A.Koca, Z.A.Bayir. *Polyhedron*, **23**, 3155 (2004)
23. D.M.Guldi, A.Gouloumis, P.Vazquez, T.Torres, V.Georgakilas, M.Prato. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 5811 (2005)
24. M.V.Martinez-Diaz, S.Esperanza, A.de la Escosura, M.Catellani, S.Yunus, S.Luzzati, T.Torres. *Tetrahedron Lett.*, **44**, 8475 (2003)
25. S.Makhseed, A.Cook, N.B.McKeown. *Chem. Commun.*, 419 (1999)
26. A.Gouloumis, S.G.Liu, A.Sastre, P.Vazquez, L.Echegoyen, T.Torres. *Chem. – Eur. J.*, **6**, 3600 (2000)
27. I.Seotsanyana-Mokhosi, T.Nyokong. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **8**, 1214 (2004)
28. J.G.Young, W.Onyebuagu. *J. Org. Chem.*, **55**, 2155 (1990)
29. M.Q.Tian, T.Wada, H.Sasabe. *J. Heterocycl. Chem.*, **34**, 171 (1997)
30. S.V.Kudrevich, H.Ali, J.E.van Lier. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2767 (1994)
31. M.Q.Tian, T.Wada, H.Sasabe. *Dyes Pigm.*, **52**, 1 (2002)
32. M.Q.Tian, T.Wada, H.Kimura-Suda, H.Sasabe. *J. Mater. Chem.*, **7**, 861 (1997)
33. H.Ali, S.K.Sim, J.E.van Lier. *J. Chem. Res.*, 496 (1999)
34. P.L.Chen, X.B.Wang, D.H.Tang, Z.Zhen, J.C.Zhang, X.H.Liu. *Dyes Pigm.*, **48**, 85 (2001)
35. E.Musluoglu, A.Gurek, V.Ahsen, A.Gul, O.Bekaroglu. *Chem. Ber.*, **125**, 2337 (1992)
36. S.Dabak, A.Gul, O.Bekaroglu. *Chem. Ber.*, **127**, 2009 (1994)
37. A.Sastre, B.del Rey, T.Torres. *J. Org. Chem.*, **61**, 8591 (1996)
38. A.Sastre, T.Torres, M.Hanack. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 8501 (1995)
39. S.Kudrevich, N.Brasseur, C.La Madeleine, S.Gilbert, J.E.van Lier. *J. Med. Chem.*, **40**, 3897 (1997)
40. C.C.Leznoff. *Can. J. Chem.*, **78**, 167 (2000)
41. G.de la Torre, T.Torres. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **6**, 274 (2002)
42. C.Piechocki, J.Simon. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 259 (1985)
43. T.G.Linssen, M.Hanack. *Chem. Ber.*, **127**, 2051 (1994)
44. J.Yang, T.C.Rogers, M.R.van De Mark. *J. Heterocycl. Chem.*, **30**, 571 (1993)
45. C.C.Leznoff, S.Greenberg, B.Khouw, A.B.P.Lever. *Can. J. Chem.*, **65**, 1705 (1987)
46. Y.Q.Liu, D.B.Zhu. *Synth. Met.*, **71**, 1853 (1995)
47. Y.Q.Liu, D.B.Zhu, T.Wada, H.Sasabe. *Synth. Met.*, **71**, 2283 (1995)

48. Y.Liu, D.Zhu, T.Wada, A.Yamada, H.Sasabe. *J. Heterocycl. Chem.*, **31**, 1017 (1994)
49. C.C.Leznoff, T.W.Hall. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 3023 (1982)
50. A.Hirth, A.K.Sobbi, D.Wöhrle. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1**, 275 (1997)
51. M.Geyer, F.Plenzig, J.Rauschnabel, M.Hanack, B.del Rey, A.Sastre, T.Torres. *Synthesis*, 1139 (1996)
52. A.Weitemeyer, H.Kliesch, D.Wöhrle. *J. Org. Chem.*, **60**, 4900 (1995)
53. N.Kobayashi, R.Kondo, S.Nakajima, T.Osa. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9640 (1990)
54. S.V.Kudrevich, S.Gilbert, J.E.van Lier. *J. Org. Chem.*, **61**, 5706 (1996)
55. P.Matlaba, T.Nyokong. *Polyhedron*, **21**, 2463 (2002)
56. W.M.Sharman, J.E.van Lier. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **9**, 651 (2005)
57. C.F.van Nostrum, R.J.M.Nolte. *Chem. Commun.*, 2385 (1996)
58. J.Bakboord, M.J.Cook, E.Hamuryudan. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **4**, 510 (2000)
59. T.Fukuda, T.Ishiguro, N.Kobayashi. *Tetrahedron Lett.*, **46**, 2907 (2005)
60. H.Miwa, N.Kobayashi. *Chem. Lett.*, 1303 (1999)
61. C.C.Leznoff, D.M.Drew. *Can. J. Chem.*, **74**, 307 (1996)
62. M.Hanack, P.Stihler. *Eur. J. Org. Chem.*, 303 (2000)
63. R.Polley, T.G.Linssen, P.Stihler, M.Hanack. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1**, 169 (1997)
64. K.Kasuga, T.Idehara, M.Handa, K.Isa. *Inorg. Chim. Acta*, **196**, 127 (1992)
65. N.Kobayashi, T.Ishizaki, K.Ishii, H.Konami. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 9096 (1999)
66. F.Fernandez-Lazaro, E.M.Maya, M.Nicolau, T.Torres. В кн. *Успехи химии порфиринов. Т. 2. Изд-во СПбГУ, С.-Петербург*, 1999. С. 279
67. M.Q.Tian, Y.D.Zhang, T.Wada, H.Sasabe. *Dyes Pigm.*, **58**, 135 (2003)
68. E.M.Maya, P.Vazquez, T.Torres, L.Gobbi, F.Diederich, S.Pyo, L.Echegoyen. *J. Org. Chem.*, **65**, 823 (2000)
69. J.M.Sutton, R.W.Boyle. *Chem. Commun.*, 2014 (2001)
70. M.J.Cook, M.J.Heeney. *Chem. Commun.*, 969 (2000)
71. R.Jung, K.H.Schweikart, M.Hanack. *Eur. J. Org. Chem.*, 1687 (1999)
72. R.Jung, K.H.Schweikart, M.Hanack. *Synth. Met.*, **111**, 453 (2000)
73. E.M.Maya, P.Vazquez, T.Torres. *Chem. – Eur. J.*, **5**, 2004 (1999)
74. H.Ali, J.E.van Lier. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 1157 (1997)
75. E.M.Maya, P.Vazquez, T.Torres. *Chem. Commun.*, 1175 (1997)
76. B.Hauschel, R.Jung, M.Hanack. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 693 (1999)
77. K.H.Schweikart, M.Hanack. *Eur. J. Org. Chem.*, 2551 (2000)
78. А.Ю.Толбин, Л.Г.Томилова, Н.С.Зефиров. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2036 (2005)
79. А.Ю.Толбин, А.В.Иванов, Л.Г.Томилова, Н.С.Зефиров. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **8**, 866 (2004)
80. А.Ю.Толбин, В.Е.Пушкарёв, Е.В.Шулишов, А.В.Иванов, Л.Г.Томилова, Н.С.Зефиров. *Mendeleev Commun.*, 24 (2005)
81. Л.Г.Томилова, А.Ю.Толбин, В.Е.Пушкарёв, М.О.Бреусова, Н.С.Зефиров. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **10**, 516 (2006)
82. А.Ю.Толбин, М.О.Бреусова, В.Е.Пушкарёв, Л.Г.Томилова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2020 (2005)
83. T.M.Keller, T.R.Price, J.R.Griffith. *Synthesis*, 613 (1980)
84. M.Kandaz, A.R.Ozkaya, O.Bekaroglu. *Monatsh. Chem.*, **132**, 1013 (2001)

ASYMMETRICALLY SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES: SYNTHESIS AND STRUCTURE MODIFICATION

A.Yu.Tolbin, L.G.Tomilova, N.S.Zefirov

Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University

Leninskie Gory, 119992 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)939–0290

Institute of Physiologically Active Compounds, Russian Academy of Sciences

1, Severnyi pr., 142432 Chernogolovka, Moscow region, Russian Federation, Fax +7(496)524–9508

Currently known approaches to the synthesis of asymmetrically substituted phthalocyanines of A_3B and A_2B_2 types are considered. Good prospects of using these compounds in the synthesis of binuclear and heteronuclear complexes and phthalocyanine oligomers and polymers are demonstrated.

Bibliography — 84 references.

Received 14th February 2007