

Би- и полиядерные фталоцианины: синтез и исследование физико-химических свойств

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

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, факс (495) 939–0290

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

Рассмотрены подходы к получению биядерных фталоцианинов различных типов («клетневидного», планарного, типа «клубок») и их полиядерных аналогов. Особое внимание уделено поведению биядерных фталоцианинов в растворах.

Библиография — 91 ссылка.

Оглавление

I. Введение	460
II. Методы синтеза биядерных фталоцианинов различного строения	461
III. Методы синтеза полиядерных фталоцианинов	468
IV. Особенности выделения и очистки би- и полиядерных фталоцианинов	470
V. Поведение биядерных фталоцианинов в растворах	470
VI. Применение би- и полиядерных фталоцианинов	472

I. Введение

Фталоцианины уже на протяжении многих лет являются предметом интенсивных исследований благодаря их все расширяющемуся практическому применению. Традиционно используемые в качестве красителей и пигментов, фталоцианины в настоящее время привлекают внимание ученых уникальными спектральными, электрохромными, магнитными, полупроводниковыми и другими свойствами, обусловленными многоконтурной системой ароматического сопряже-

ния, а также способностью образовывать комплексные соединения практически со всеми элементами Периодической системы.^{1–6} Особый интерес вызывают биядерные фталоцианины различного строения. Благодаря наличию электронного взаимодействия между макроциклами (в случае биядерных фталоцианинов «клетневидного» типа^{7–19}) или переносу электронов с одного макроцикла на другой (для планарных фталоцианинов^{20–31}) такие соединения проявляют уникальные спектроскопические и нелинейно-оптические свойства.

Однако синтез биядерных фталоцианинов трудоемок, что существенно ограничивает их исследования и тем более практическое применение. В большинстве случаев биядерные фталоцианины получают из двух фталогенов различного строения, что обычно приводит к трудноразделяемой смеси фталоцианиновых продуктов и крайне низким выходам целевых соединений (см.^{6, 8–11, 14–16, 20, 22–24, 28, 32–45}). Разработка удобных и доступных методов синтеза биядерных фталоцианинов является важной и актуальной задачей. Недавно нами был предложен альтернативный путь получения биядерных фталоцианинов, исходя из несимметрично замещенных моноядерных фталоцианинов.^{46, 47} Такой подход позволяет регулировать количество возможных продуктов, а следовательно, управлять селективностью этого процесса.

Биядерные фталоцианины представляют интерес как с теоретической, так и с практической точек зрения. Управляя взаимным расположением макроциклов и природой центральных ионов-комплексобразователей, можно конструировать новые супрамолекулярные структуры, придавая им уникальные физико-химические свойства.

А.Ю.Толбин. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИФВ 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 ИФВ 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 лигандов на свойства комплексов металлов.

Н.С.Зефиров. Академик, заведующий той же кафедрой. 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 6 декабря 2007 г.

В настоящем обзоре основное внимание уделено методам синтеза би- и полиядерных фталоцианинов различных типов и их физико-химическим свойствам.

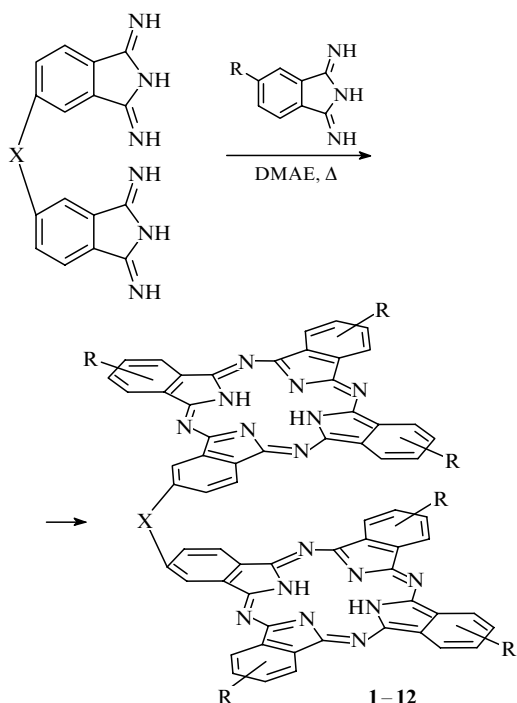
II. Методы синтеза биядерных фталоцианинов различного строения

1. Биядерные фталоцианины клешневидного типа

В середине 1980-х годов группой канадских исследователей¹⁵ впервые были синтезированы биядерные фталоцианины, «сшитые» одним ковалентным мостиком. Данный тип соединений по аналогии с родственными по строению порфиринами был назван ими «clamshell», что означает «раковина двухстворчатого моллюска»; в русскоязычной литературе этот тип соединений называют также «клешневидными» биядерными фталоцианинами.

Биядерные клешневидные фталоцианины, содержащие по периферии шесть неопентиловых заместителей, хорошо растворяются в большинстве органических растворителей, что облегчает их выделение в индивидуальном состоянии и изучение физико-химических свойств. В работах^{9, 11, 14, 15, 17} отмечается, что наличие хроматографически неразделяемых региоизомеров препятствует кристаллизации биядерных фталоцианинов и делает невозможным привлечение рентгеноструктурного анализа для установления их строения.

Традиционный подход к синтезу биядерных фталоцианинов клешневидного типа заключается в циклизации бис(1,3-дииминоизоиндолинов)[†] со значительным избытком замещенных 1,3-дииминоизоиндолинов в *N,N*-диметиламиноэтаноле (ДМАЭ) при кипячении в течение 48–60 ч в атмосфере аргона.



[†] Бис(1,3-дииминоизоиндолины) обычно получают сшиванием двух молекул 4-замещенного фталодинитрила соответствующими бифункциональными соединениями, выполняющими роль мостиков.

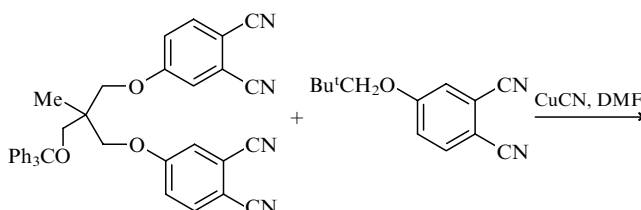
Таблица 1. Биядерные фталоцианины клешневидного типа.

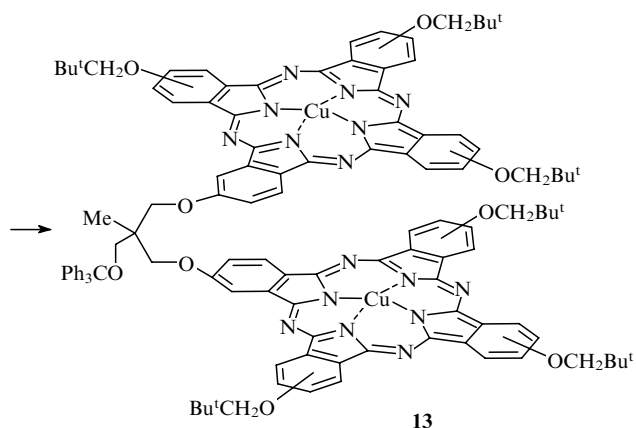
~X~	R	Соединение	Выход, %	Ссылки
	Bu ^t CH ₂ O	1	10	15
	Bu ^t CH ₂ O	2	13	15
	Bu ^t CH ₂ O	3a	10	15
	Bu ^t (CH ₂) ₂	3b	8	15
	Me ₃ Si(CH ₂) ₂	3c	7	15
	Bu ^t CH ₂ O	4	1.4	15
	Bu ^t CH ₂ O	5	17	17
	Bu ^t CH ₂ O	6	10	15, 17
	Bu ^t CH ₂ O	7	7.4	11
	Bu ^t CH ₂ O	8a,b	28 (суммарный)	11
	Bu ^t CH ₂ O	9	8.7	9
	Bu ^t CH ₂ O	10	12	9
Отсутствует	Bu ^t CH ₂ O	11	33	9
	Bu ^t CH ₂ O	12	11	14

При этом образуется значительное количество побочных моноядерных фталоцианинов, а выходы целевых биядерных продуктов **1–12** в большинстве случаев не превышают 15% (табл. 1).^{9, 11, 14, 15, 17}

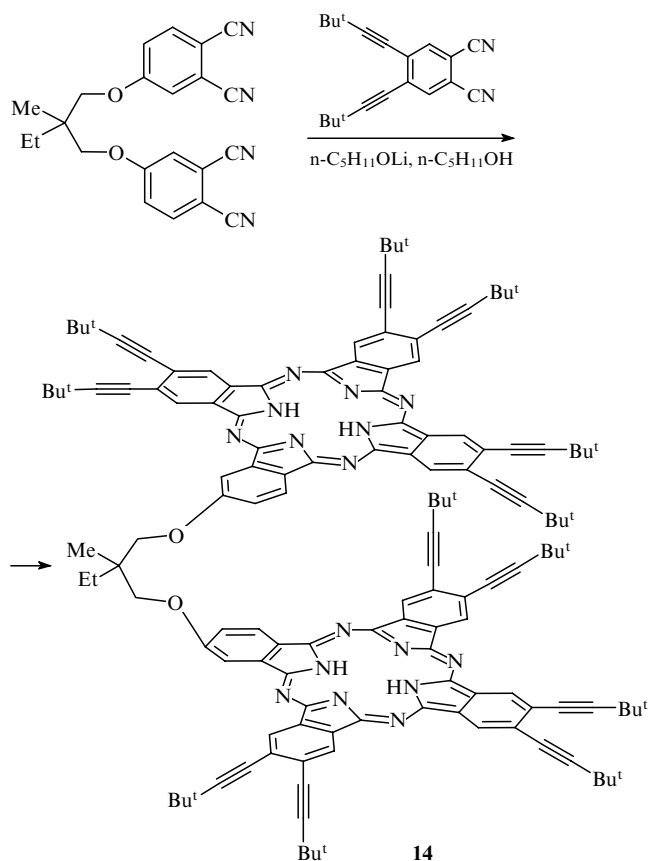
Биядерный фталоцианин **11**, макроциклы которого соединены C–C-связью с участием атомов углерода бензольных колец, был получен длительным кипячением соответствующего бис(1,3-дииминоизоиндолина) с 5-неопентилокси-1,3-дииминоизоиндолином в ДМАЭ с максимальным выходом — 33%.⁹ Биядерные фталоцианины **1–12** легко металлируются, давая соответствующие комплексы с различными металлами (Zn, Cu, Ni, Co).^{9, 11, 14, 15, 17}

Синтез биядерных фталоцианинов можно также осуществить смешанной циклизацией бис(фталодинитрилов) с различными ковалентными мостиками с замещенными фталодинитрилами в присутствии оснований.^{17, 33, 48} Так, при длительном кипячении раствора исходных фталодинитрилов в ДМФА в присутствии CuCN с выходом 1% образуется целевой биядерный фталоцианиновый комплекс меди **13**.

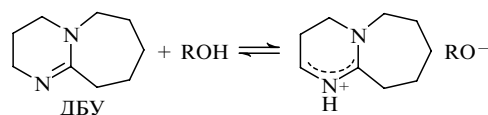




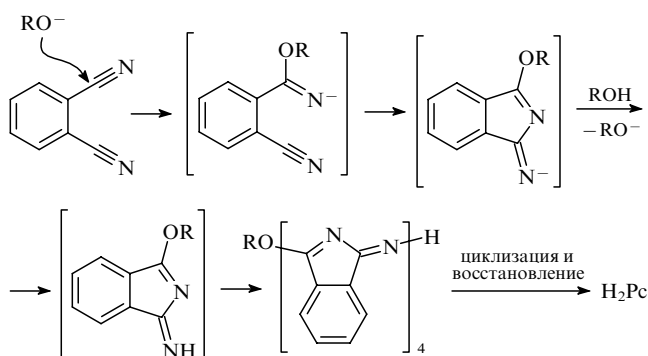
В работе³³ при синтезе биядерного фталоцианина **14** было использовано более сильное основание — $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OLi}$. Выход целевого продукта при этом составил 3.5%.



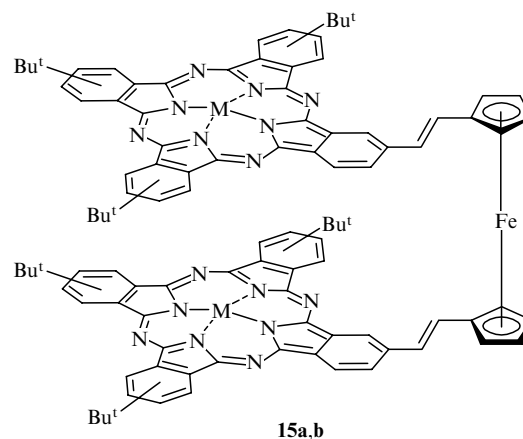
В качестве альтернативных и весьма удобных оснований для получения фталоцианинов часто используют азотсодержащие гетероциклические соединения — 1,8-диазабигцикло[5.4.0]ундец-7-ен (ДБУ), 1,5-диазабигцикло[4.3.0]нон-5-ен (ДБН), 1,5,7-триазабигцикло[4.4.0]дец-5-ен (ТБД) и пиридин.⁴⁹ При их взаимодействии со спиртами — растворителями, в которых обычно проводят синтез полиядерных фталоцианинов, — образуются алкоголяты.⁴⁹ Например,



Образовавшиеся алкоголяты атакуют как нуклеофилы атом углерода CN-группы фталодинитрила.



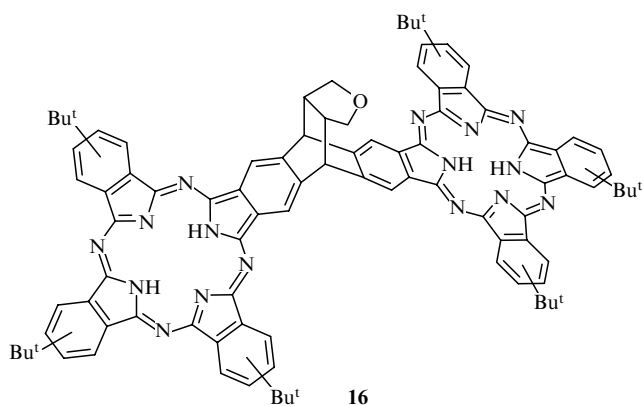
При использовании в качестве растворителя ДМАЭ тетрамеризация фталодинитрилов протекает в отсутствие оснований. В этом случае, по мнению авторов работ^{50, 51}, активными частицами, отвечающими за проведение реакции, являются радикалы $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}^\bullet$. Таким путем Гонсалес и соавт.⁴⁸ были получены биядерные фталоцианины **15a, b**.



$\text{M} = \text{Zn}$ (a), Co (b).

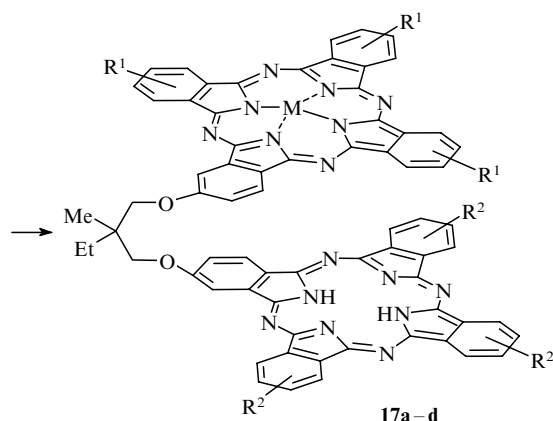
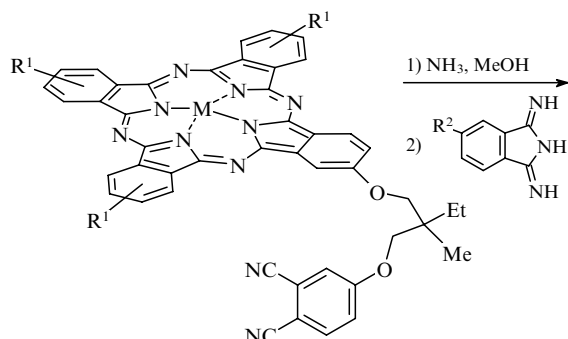
Сейхан и соавт.⁵² показали, что при термической активации фталодинитрилов и проведении реакции в хинолине в присутствии ацетата цинка или кобальта выход целевых биядерных фталоцианинов увеличивается (в ряде случаев выход превышал 30%).

Недавно Асано и Кобаяши⁵³ сообщили о синтезе нового биядерного фталоцианина **16**, макроциклы которого сочленены жестким полициклическим мостиком. Они приписали этому фталоцианину конфигурацию конуса (gable), однако, с нашей точки зрения, его конформацию следует рассматривать как частично открытую «раковину».¹⁶



Синтез несимметричных биядерных фталоцианинов невозможно осуществить смешанной циклизацией фталогенов различной природы ввиду трудоемкости разделения продуктов нескольких реакций кросс-циклизации¹⁰ и хорошо известного явления агрегации фталоцианиновых молекул,^{7,54} поэтому для получения таких соединений были разработаны специальные подходы.

В работе¹⁰ предложен весьма интересный подход к получению несимметричных биядерных фталоцианинов клешневидного типа (соединений **17a–d**), содержащих фталоцианиновые фрагменты, которые различаются либо природой заместителей, либо наличием/отсутствием атома металла. В качестве исходных соединений Лезнофф и соавт.¹⁰ использовали несимметрично замещенные монофталоцианины содержащие фталодинитрильный фрагмент. Полученные несимметричные комплексы, по мнению авторов, могут заменить биядерные порфирины, используемые в электро- и фотокаталитических процессах.



$R^1 = \text{OCH}_2\text{Bu}^t$; $R^2 = \text{H}$ (**a**), Bu^t (**b**), OCH_2Bu^t (**c**, **d**);
 $M = \text{H}_2$ (**a–c**), Cu (**d**).

Нами было обнаружено,¹⁸ что если смешанную циклизацию соответствующих бис- и монофталодинитрилов осуществлять их сплавлением в присутствии ацетата двухвалентного металла, то наряду с биядерным металлокомплексом **18** можно выделить несимметрично замещенный моноядерный комплекс **19** с фталодинитрильным фрагментом (схема 1).

Образование соединения **19** при синтезе биядерного фталоцианина **18** весьма показательно, так как формально этот несимметрично замещенный фталоцианин является предшественником биядерного фталоцианина, т.е. биядерные фталоцианины образуются в две стадии — сначала происходит циклизация одного, а затем второго макроциклов. В этой связи возникает вопрос: почему же такие предшественники не были обнаружены ранее другими исследователями? Известно, что соединения типа **19** при длительном кипячении в растворах в присутствии сильных оснований практически полностью олигомеризуются, поэтому нельзя исключить, что исследователи после завершения реакции просто не заметили наличия таких соединений в реакционной массе на фоне большого количества фталоцианиновых олигомеров.

Так, Лезнофф¹⁷ отмечает, что после окончания реакции циклизации бис(1,3-дииминоизоиндолинов) с 4-неопентилокси-1,3-дииминоизоиндолином и удаления избытка моноядерного 2,9,16,23-тетра(неопентилокси)фталоцианина методом флэш-хроматографии в выделенной фракции, состоящей в основном из биядерного фталоцианина, было

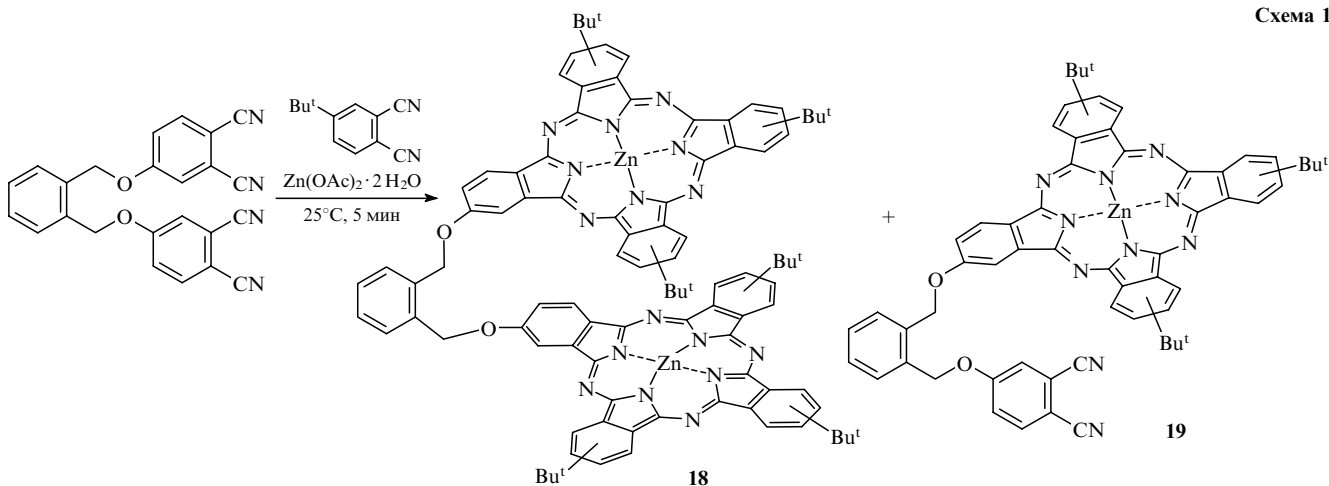
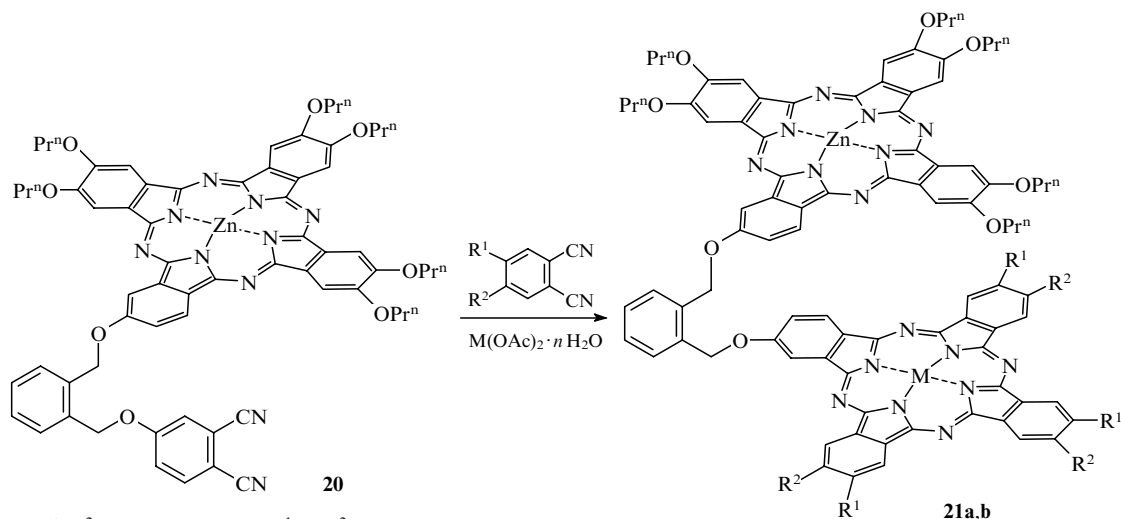


Схема 1

Схема 2



$R^1 = Bu^t$, $R^2 = H$, $M = Zn$ (a); $R^1 = R^2 = OPn$, $M = Cu$ (b).

обнаружено неизвестное соединение,[‡] которое имело более высокую хроматографическую подвижность по сравнению с биядерным фталоцианином. Авторы работы¹⁵ при хроматографической очистке биядерных фталоцианинов также обнаружили наряду с монофталоцианинами некую фракцию, которая без доказательств была ими принята за триядерный фталоцианин. К сожалению, этим фактам авторы работ^{15,17} не уделили должного внимания, но вполне возможно, что именно эти неидентифицированные соединения являлись предшественниками биядерных фталоцианинов.

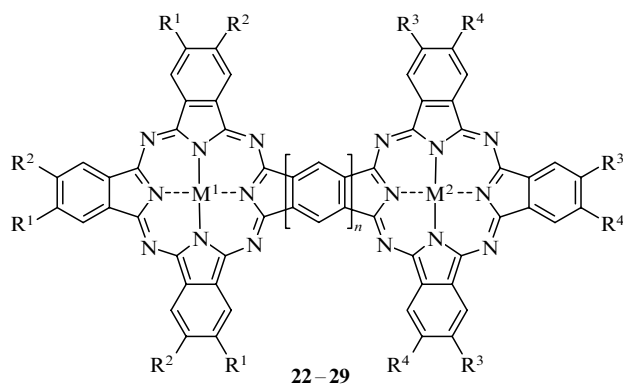
Несимметрично замещенные монофталоцианины **20** послужили исходными соединениями в синтезе разнометалльных и разнолигандных биядерных фталоцианинов **21a,b**. Нами показано,⁴⁷ что для эффективного осуществления кросс-циклизации комплекса **20** и фталодинитрилов сплавление реагентов целесообразно проводить в присутствии солей металлов (схема 2).

Сравнивая выходы биядерных фталоцианинов клешневидного типа, полученных рассмотренными выше методами, можно сделать вывод, что наиболее перспективным является кипячение бис- и моно-1,3-дииминоизоиндолинов в ДМАЭ либо сплавление бис- и монофталодинитрилов в присутствии солей металлов. Следует отметить, что во всех случаях в качестве побочных продуктов образуются монофталоцианины, осложняющие хроматографическую очистку целевых биядерных продуктов.

2. Планарные биядерные фталоцианины

Синтез планарных биядерных фталоцианинов **22a–c** (табл. 2), в которых макроциклы соединены через общее бензольное кольцо, впервые был осуществлен канадскими учеными.^{22,28}

К настоящему времени получено большое число планарных биядерных фталоцианинов, соединенных через общее бензольное или нафталиновое кольцо.^{30,41,43,55–57} Исходными соединениями в синтезе лигандов этого типа, так же как и в синтезе биядерных фталоцианинов клешневидного типа, обычно являются производные моно- и бис(1,3-дииминоизоиндолинов). Образующиеся лиганды легко металлируются, давая комплексы.^{22,28,30,40,41,55}



$n = 1, 2$.

Таблица 2. Планарные биядерные фталоцианины, макроциклы которых соединены через общее бензольное или нафталиновое кольцо.

$R^1 - R^4$	M^1, M^2	n	Со- еди- не- ние	Вы- ход, %	Ссыл- ки
$R^1 = R^3 = H,$ $R^2 = R^4 = OCH_2Bu^t$	$M^1 = M^2 = H_2$	1	22a	12	22, 28
	$M^1 = M^2 = Zn$	1	22b	92 ^a	22, 28
	$M^1 = M^2 = Co$	1	22c	63 ^a	22, 28
	$M^1 = M^2 = Zn$	1	22d	10	31, 57
$R^1 = R^3 = H,$ $R^2 = R^4 = Bu^t$	$M^1 = M^2 = H_2$	1	23a	8	30
	$M^1 = M^2 = Ni$	1	23b	60 ^a	30
$R^1 = R^2 = R^3 =$ $= R^4 = OC_{12}H_{23-n}$	$M^1 = M^2 = H_2$	1	24a	10	41
		2	24b	6	41
$R^1 = R^2 = R^3 =$ $= R^4 = OCH_2CH(Et)Bu^n$	$M^1 = M^2 = H_2$	1	25a	1	55
	$M^1 = M^2 = Cu$	1	25b	2	55
	$M^1 = M^2 = Ni$	2	25c	20	43
	$M^1 = Ni,$ $M^2 = Cu$	2	25d	18	43
$R^1 = R^3 = H,$ $R^2 = R^4 = SO_3NH_4$	$M^1 = M^2 = Co$	1	26	8	36
$R^1 = Bu^t, R^2 = H,$ $R^3 = R^4 = OC_8H_{17-n}$	$M^1 = M^2 = Zn$	1	27a	10	56
	$M^1 = Zn,$ $M^2 = Ni$	1	27b	9	56

[‡] Это соединение было обнаружено на стадии очистки биядерного фталоцианина методом ТСХ.

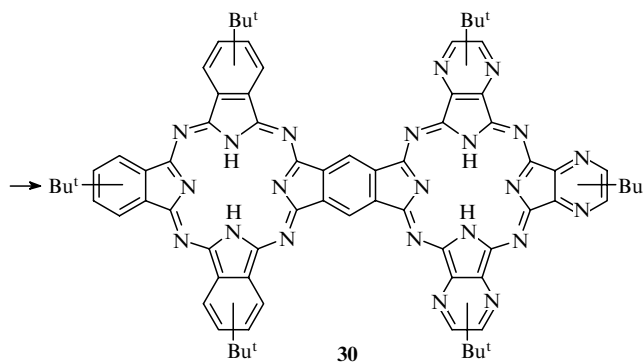
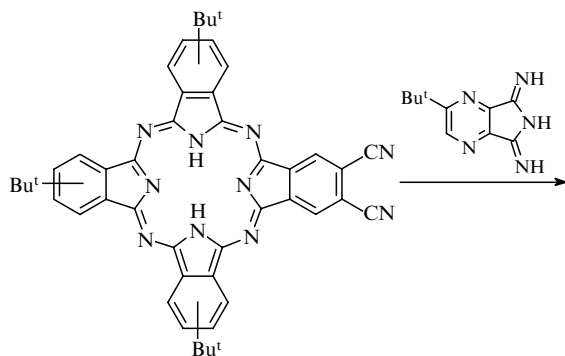
Таблица 2 (окончание).

$R^1 - R^4$	M^1, M^2	n	Со- еди- не- ние	Вы- ход, %	Ссыл- ки
$R^1 = R^2 =$ $= OCH_2CH(Et)Bu^n,$ $R_3 = R_4 = H$	$M^1 = Ni,$ $M^2 = Cu$ $M^1 = M^2 = Ni$	2 2	28a 28b	20 23	43 43
$R^1 = R^2 = R^3 =$ $= R^4 = Et$	$M^1 = M^2 = Zn$	1	29a	8	31, 57
$R^1 = R^2 = R^3 =$ $= R^4 = Bu^n$	$M^1 = M^2 = Zn$	1	29b	9	31, 57
$R^1 = R^2 = R^3 =$ $= R^4 = OPr^n$	$M^1 = M^2 = Zn$	1	29c	8	31, 57

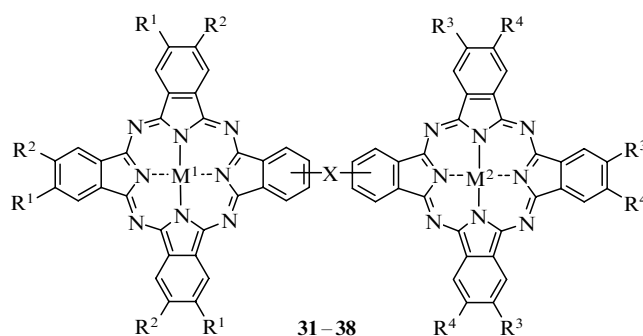
^a Приведены выходы металлокомплексов, полученных металлированием соответствующих лигандов.

Существуют и другие подходы к получению планарных биядерных фталоцианинов. Например, сульфозамещенный биядерный фталоцианин кобальта **26** был синтезирован сплавлением ангидрида пиромеллитовой кислоты, аммонийной соли 4-сульфоталевой кислоты, мочевины и $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (см.³⁶). Такое изменение природы фталогенов не привело к существенному увеличению выхода целевого продукта, кроме того, в этом случае потребовалось избегать сильно агрессивных сред.

В работе²¹ описано получение необычного планарного гетероядерного комплекса **30**. Его синтез аналогичен синтезу несимметричных биядерных фталоцианинов **17a–d**. В качестве исходных соединений авторы использовали несимметрично замещенный фталоцианин с активными CN-группами и 6*H*-пирроло[3,4-*b*]пирозин-5,7-диимин.



Начиная с 1997 г. испанскими исследователями ведутся масштабные работы по синтезу и изучению свойств планарных биядерных фталоцианинов, сочлененных с помощью различных спейсеров.^{58–68}



Обозначения см. в табл. 3.

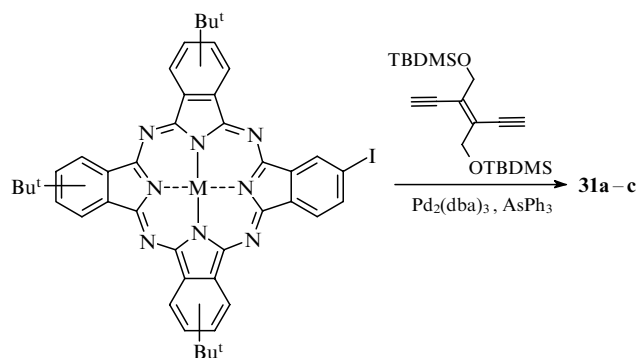
Сопряженная электронная система комплексов **31–38** привлекательна тем, что способствует электронному переносу. К настоящему времени получено большое количество разнообразных комплексов такого типа (табл. 3).^{58, 60, 63, 68–70} Основной подход к их синтезу заключается в кросс-сочетании несимметрично замещенных монофталоцианинов с бифункциональными соединениями, выполняющими роль ковалентного мостика.^{38, 58–60, 63} В качестве строительных блоков обычно используют функционально замещенные монофталоцианины, в которых одним из заместителей является атом галогена (чаще всего иод), а в качестве связующего ковалентного мостика — соединения, содержащие терминальные ацетиленовые фрагменты.²⁴ Таким путем были получены, например, комплексы **31a–c**.

Таблица 3. Планарные биядерные фталоцианины, макроциклы которых сочленены различными ковалентными мостиками.

$R^1 - R^4$	X	M^1, M^2	Соединение	Ссылки
$R^1 = R^3 = Bu^t, R^2 = R^4 = H$	 (TBDMS = $SiMe_2Bu^t$)	$M^1 = M^2 = Co$	31a	58
		$M^1 = M^2 = Zn$	31b	58
		$M^1 = Zn, M^2 = Co$	31c	58
$R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = Bu^t$		$M^1 = M^2 = Zn$	32	68

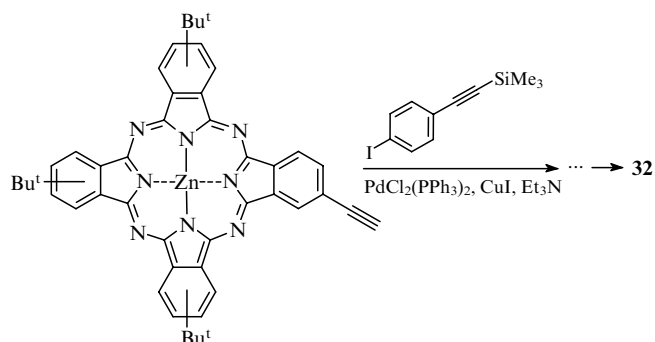
Таблица 3 (окончание).

R^1-R^4	X	M^1, M^2	Соединение	Ссылки
$R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = Bu^t$		$M^1 = M^2 = Zn$	33a	63
		$M^1 = Zn, M^2 = Ni$	33b	63
		$M^1 = M^2 = Zn$	34a	63
		$M^1 = M^2 = Ni$	34b	63
		$M^1 = M^2 = Zn$	35	60
$R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = OCH_2CH(Et)Bu^n$		$M^1 = M^2 = Ni$	36	63
		$M^1 = M^2 = Ni$	37	69
$R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = OC_8H_{17-n}$		$M^1 = M^2 = Ni$	37	69
$R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = OBu^n$		$M^1 = Zn, M^2 = Ni$	38	70



TBDMS — $SiMe_2Bu^t$, dba — *транс,транс*-дибензилиденацетон.

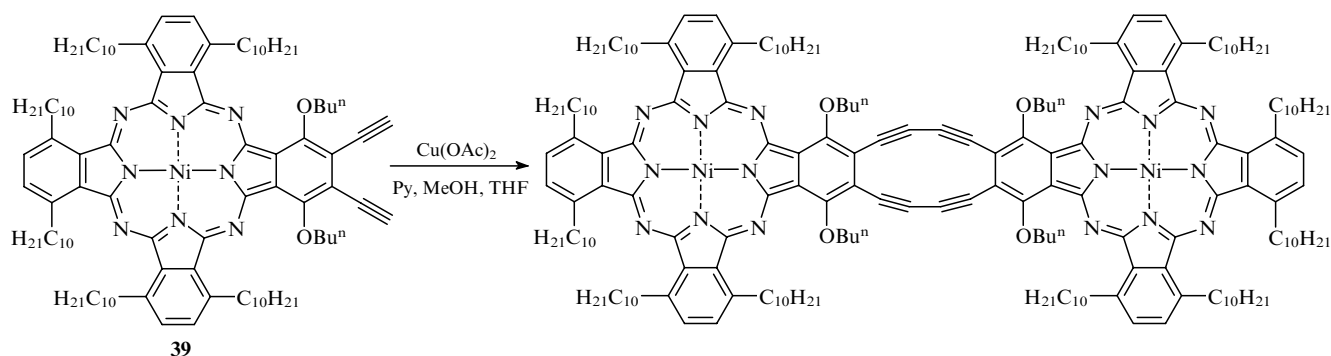
Реже используют фталоцианины, содержащие ацетиленовый фрагмент, и ковалентные мостики, содержащие атомы иода. Таким путем был получен биядерный фталоцианин **32**.⁶⁸ В этом случае синтез проводили в несколько стадий. После присоединения 4-(триметилсилилэтинил)иодбензола к монофталоцианину удаляли защитную Me_3Si -группу, после чего повторяли кросс-сочетание, добавляя сначала реагент, служащий мостиком, а затем исходный монофталоцианин.

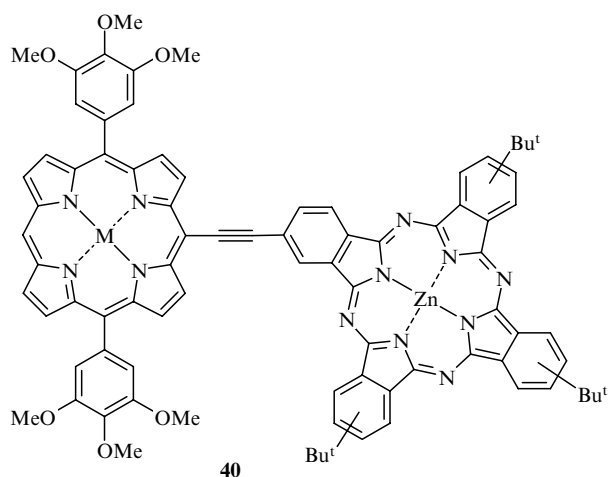


Интересный планарный биядерный фталоцианин образуется при димеризации несимметрично замещенного монофталоцианина **39**, содержащего в одном из бензольных колец два ацетиленовых заместителя в *орто*-положении друг к другу (схема 3).⁶¹

Реакцию кросс-сочетания используют и для получения различных гетероядерных комплексов,⁵⁹ например фталоцианин-порфириновых комплексов **40**.

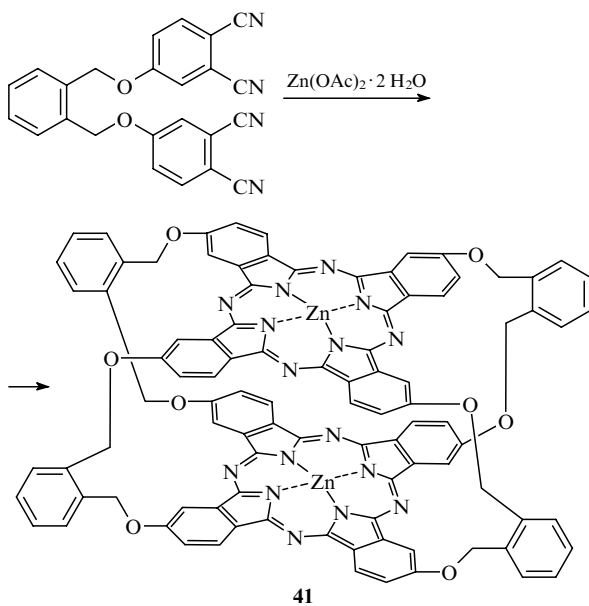
Схема 3





3. Биядерные фталоцианины типа «клубок»

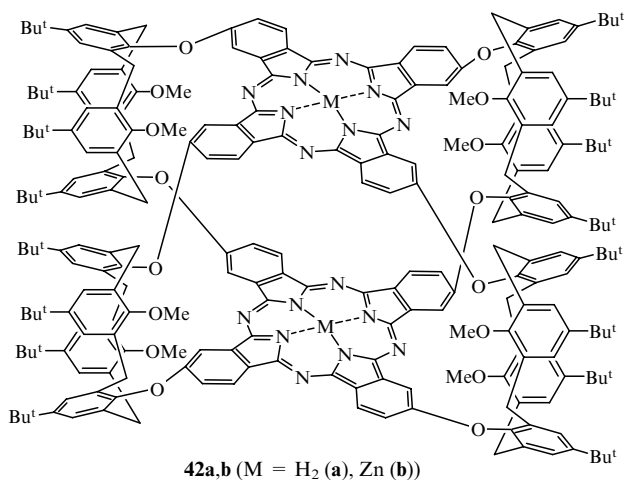
В 2002 г. нами был получен⁷¹ биядерный фталоцианин **41** нового типа, которому мы дали название «клубок» (ball). Макроциклы в этом типе биядерных фталоцианинов сочленены с внешних сторон четырьмя эквивалентными мостиками, в нашем случае 1,2-бис(оксиметил)бензольными.



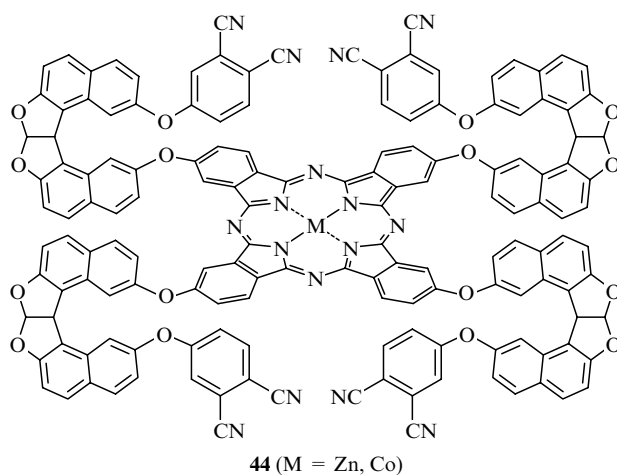
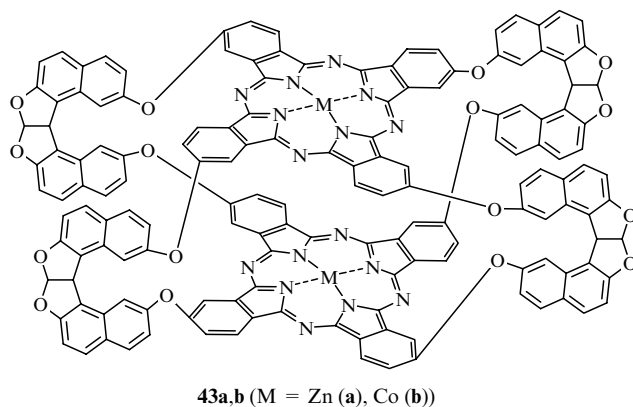
Комплекс **41** образуется в результате самоциклизации 1,2-бис(3,4-дицианофеноксиметил)бензола в присутствии ацетата цинка. Ранее самоциклизация бис(фталодинитрилов) использовалась для получения монофталоцианинов, сшитых с противоположных сторон двумя ковалентными мостиками, типа side-strapped,^{72–75} а также полимеров.^{76–80} Нами был предложен оптимальный[§] метод синтеза комплекса **41** сплавлением исходного бис(фталодинитрила) с большим избытком ацетата цинка. В этом случае удалось достичь 33%-ного выхода продукта. Позже были получены аналогичные по строению фталоцианины с меньшей длиной мостика.⁸¹

§ При использовании стандартных подходов целевой биядерный комплекс образовывался в следовых количествах, а основными продуктами реакции являлись фталоцианиновые полимеры и олигомеры.

Совсем недавно турецкими учеными^{19,44,45} были получены биядерные фталоцианины **42** и **43**, макроциклы в которых сочленены каликсареновыми и бис(нафтофурановыми) мостиками. Ссылаясь на нашу работу⁷¹, они также назвали эти соединения биядерными фталоцианинами типа клубок.



Авторы отмечают,¹⁹ что если тетрамеризацию бис(фталодинитрила) осуществлять в запаянной ампуле в присутствии избытка металлического лития, то биядерный лиганд **42a** можно получить с выходом 55%. Использование соли цинка вместо металлического лития снижает выход целевого комплекса **42b** более чем в 2 раза по сравнению с выходом соответствующего лиганда. При синтезе комплексов **43** в качестве побочных продуктов образуются монофталоцианины **44**, содержащие четыре фталодинитрильных фраг-



мента. По-видимому, их можно считать предшественниками биядерных фталоцианинов типа клубок.

На наш взгляд, фталоцианины **41–43** являются весьма перспективными соединениями в синтезе комплексов типа гость–хозяин. Управляя природой спейсеров и центральных атомов металлов, можно регулировать расстояние между макроциклами и помещать в полость между ними молекулы подходящего размера.

* * *

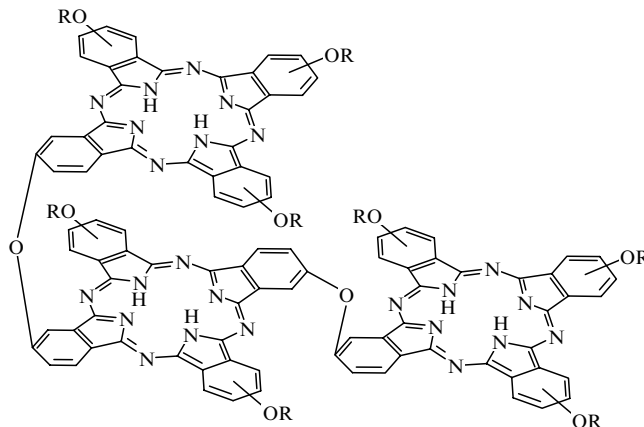
Выше нами были рассмотрены основные подходы к синтезу биядерных фталоцианинов различного строения: смешанная циклизация моно- и бис(1,3-дииминоизоиндолинов) или фталодинитрилов, реакции кросс-сочетания и самоциклизация бис(фталодинитрилов). Во всех случаях получение биядерных фталоцианинов — длительный и трудоемкий процесс, приводящий к целевым соединениям с суммарными выходами, как правило, не превышающими 30%. На наш взгляд, предпочтение все же следует отдать методу кросс-сочетания, позволяющему довольно легко получать различные несимметричные гетерометалльные, гетеролигандные фталоцианины и их аналоги. Это, действительно, уникальный вариант «сборки» биядерных фталоцианинов из готовых несимметрично замещенных монофталоцианинов, выступающих в роли «строительных блоков».

III. Методы синтеза полиядерных фталоцианинов

Помимо данных о синтезе биядерных фталоцианинов в литературе имеется немало сведений о синтезе и свойствах три-, тетра-, пента- и полиядерных фталоцианинов.

Триядерные фталоцианины впервые были зафиксированы в качестве побочных продуктов при синтезе биядерных фталоцианинов клешневидного типа.^{15, 17}

Эти соединения были обнаружены при помощи масс-спектрометрии, однако в индивидуальном состоянии их выделить не удалось. Позже было показано, что триядерные фталоцианины в большем количестве можно получать, используя кросс-циклизацию (например, бис(дииминоизоиндолинов) и фталодинитрилов).¹⁴



R = Bu^tCH₂.

Необычные фосфониевые соли [L_nPPh_{4-n}]⁺X[−] (n = 1–3), содержащие в качестве одного, двух или трех лигандов макроциклические фталоцианины цинка (L = ZnPc), были синтезированы испанскими исследователями.⁸² Они были получены из 2-иод-9,16,23-три(*tert*-бутил)фталоцианина цинка и трифенилфосфина в присутствии палладиевых катализаторов — Pd₂(dba)₃, Pd(PPh₃)₂Cl₂ или Pd(Ac)₂. При катализе комплексами Pd₂(dba)₃ и Pd(PPh₃)₂Cl₂ основным продуктом реакции является биядерный фталоцианин [(ZnPc)₂PPh₂]⁺I[−], который образуется из монофталоцианиновой соли [(ZnPc)PPh₃]⁺I[−] в результате обмена лигандов (схема 4), при катализе Pd(Ac)₂ в качестве побочного продукта был получен триядерный фталоцианин цинка

Схема 4

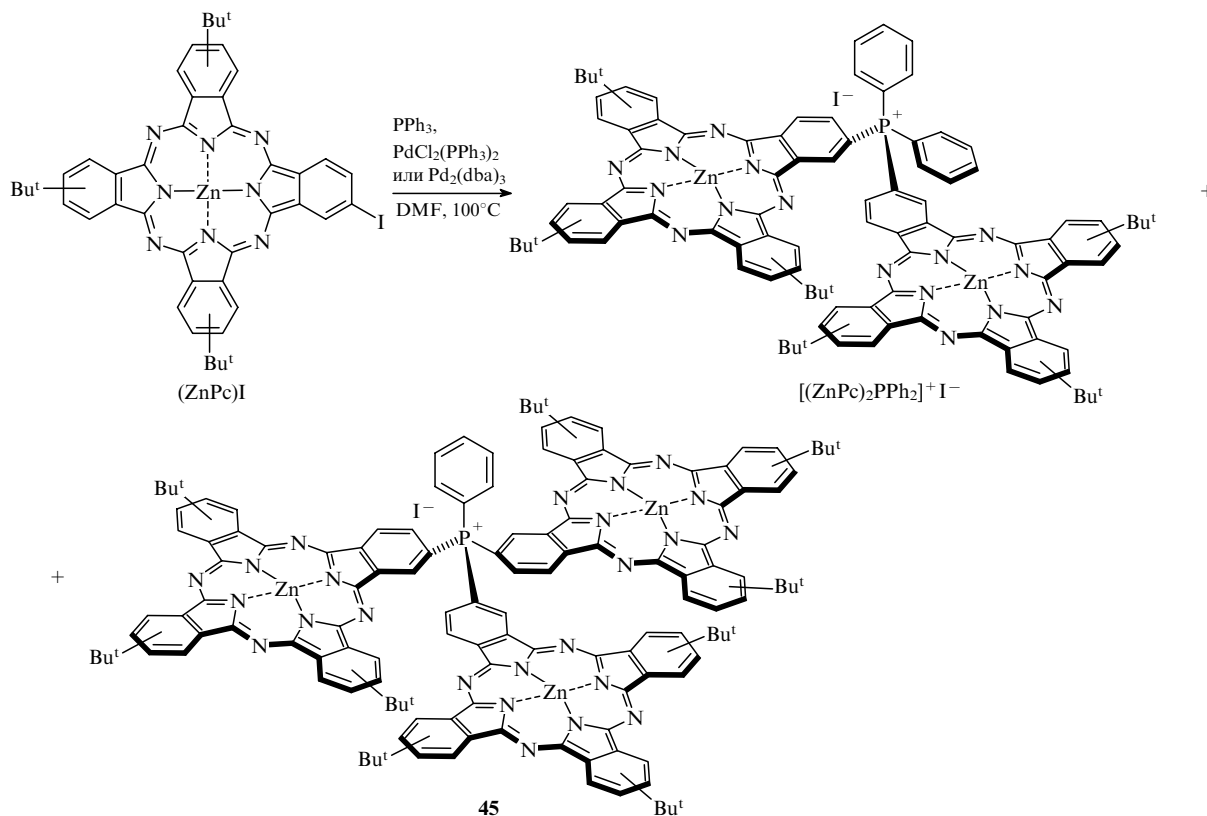
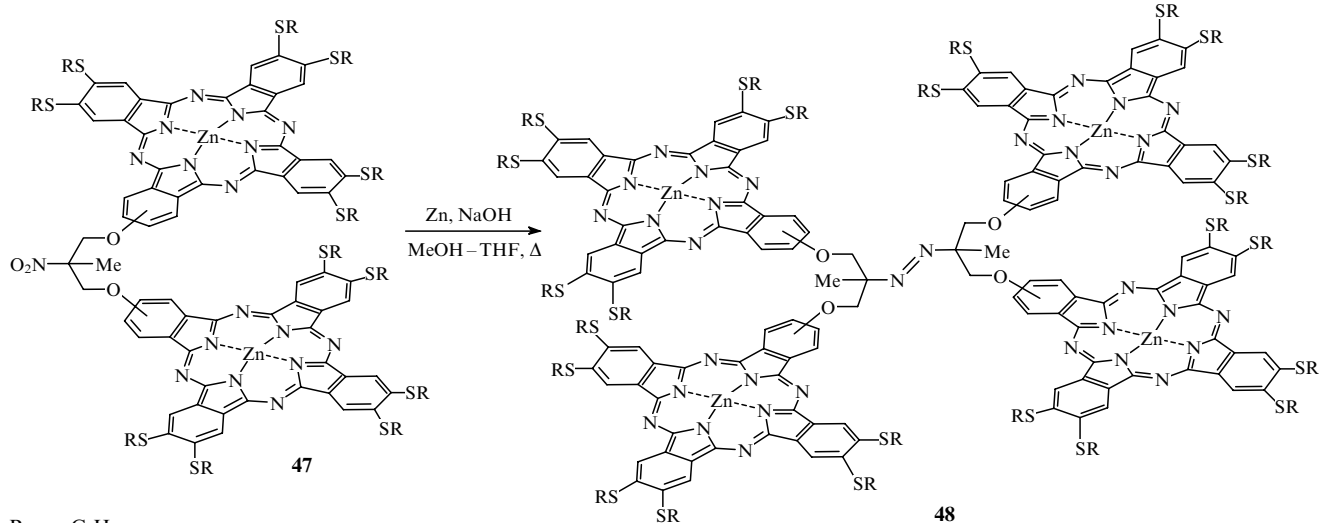
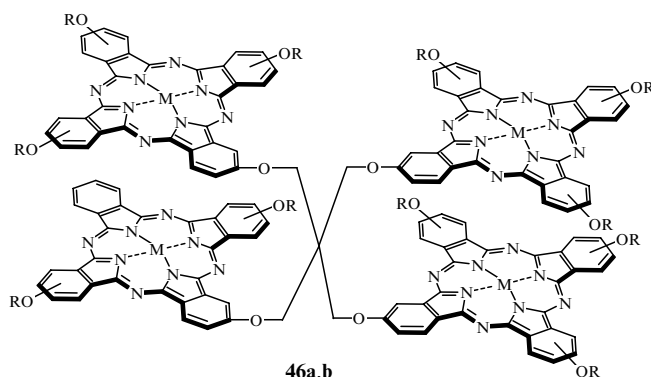


Схема 5



[(ZnPc)₃PPh]⁺I[−] (**45**, выход 3%). Последний образуется при взаимодействии основного продукта этой реакции — биядерного фталоцианина [(ZnPc)₂PPh₂]⁺I[−] — с монофталоцианином. Выход соединения **45** может быть увеличен до 10%, если в реакционную смесь добавить 2-иод-9,16,23-три(*трет*-бутил)фталоцианин цинка в стехиометрическом количестве по отношению к биядерному комплексу.

Безметалльный тетраядерный фталоцианин **46a** был получен с выходом 12% при статистической циклизации тетраакс(1,3-дииминоизоиндолина) — производного пентаэритрита — и 4-неопентилоксифталодинитрила.⁷ При металлизации лиганда **46a** безводным CoCl₂ образуется соответствующий комплекс **46b** с выходом 89%.



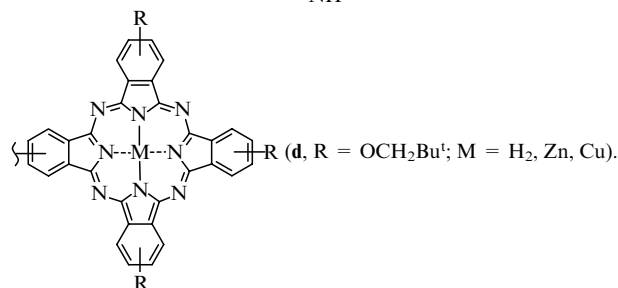
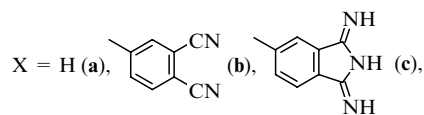
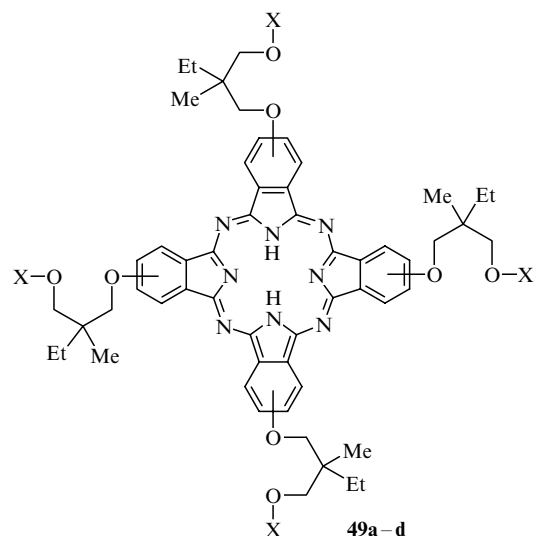
R = Bu^tCH₂; M = H₂ (a), Co (b).

Авторы рассматривают соединение **46** как ансамбль, состоящий из двух биядерных фталоцианинов клешневидного типа, соединенных через общий атом углерода.

Несколько необычный прием для получения тетраядерных фталоцианинов был предложен Сейханом и соавт.⁵² В качестве исходного соединения они использовали биядерный фталоцианин **47**, содержащий в ковалентном мостике нитрогруппу. Благодаря наличию последней стала возможной конденсация соединения **47**, приводящая с высоким выходом к тетраядерному комплексу **48** (схема 5).

При получении пентаядерного фталоцианина **49d** Лезнофф¹⁰ использовал несколько иной подход. Сначала действием 4-нитрофталодинитрила на симметричный моно-

фталоцианин **49a**, содержащий четыре OCH₂C(Et)(Me).CH₂OH-заместителя в бензольных кольцах, был получен фталоцианин **49b** с четырьмя фталодинитрильными фрагментами. Фталодинитрильные фрагменты в соединении **49b** были переведены в соответствующие 1,3-дииминоизоиндолиновые. Смешанная циклизация полученного таким путем производного **49c** с 5-неопентилокси-1,3-дииминоизоиндолином привела к пентаядерному фталоцианину **49d**.



Что касается фталоцианиновых полимеров и полиядерных фталоцианинов, то они как побочные продукты неизбежно образуются при синтезе биядерных фталоцианинов методом статистической циклизации.^{18, 47, 57} Такие полимеры не обладают упорядоченным строением и интереса не представляют. Для синтеза полиядерных фталоцианинов заданного строения разработаны специальные методики.^{83, 84}

IV. Особенности выделения и очистки би- и полиядерных фталоцианинов

Выделение би- и полиядерных фталоцианинов из реакционных масс — довольно трудоемкая процедура. В большинстве случаев при синтезе биядерных фталоцианинов в качестве растворителя используют ДМАЭ и 2-метоксиэтанол, неограниченно смешивающиеся с водой. После завершения реакции полученные смеси выливают в воду и образовавшиеся суспензии кипятят в течение нескольких часов.^{9, 11, 15, 17} Фталоцианиновые продукты отфильтровывают и промывают водой, метанолом или ацетонитрилом до обесцвечивания фильтратов.^{7, 10, 14}

Из-за использования в синтезе соединения **14** пентилата лития для выделения продукта потребовалась обработка реакционной массы смесью концентрированной соляной кислоты с метиловым и этиловым спиртами в соотношении 1:1:1. Такая обработка привела к деметаллированию и образованию свободного биядерного лиганда.

Для очистки би- и полиядерных фталоцианинов используют стандартную колоночную хроматографию. В качестве сорбента, как правило, применяют силикагель (см. ^{7, 14, 15, 17, 33, 58–64, 82}). Первоначально из реакционных масс выделяют более подвижные монофталоцианины, а затем, увеличивая полярность элюента, — целевые би- или полиядерные фталоцианины. Для более тщательной очистки иногда прибегают к тонкослойной хроматографии.¹⁰

В работах ^{9, 11, 15, 17} отмечается, что биядерные фталоцианины, полученные из несимметрично замещенных 1,3-диминоизоиндолинов, существуют в виде смеси большого числа геометрических изомеров. Эти изомеры невозможно разделить с помощью стандартной колоночной или тонкослойной хроматографии. Хроматографическое выделение целевых продуктов значительно облегчается, если при их синтезе использовались симметричные фталогены.³³

Часто для хроматографической очистки би- и полиядерных фталоцианинов приходится модифицировать стандартные подходы, например использовать флэш-хроматографию ^{9–11, 14, 15, 17} или вакуумную жидкостную хроматографию.^{9, 14, 15, 85} Один из наиболее перспективных методов очистки би- и полиядерных фталоцианинов заключается в применении гель-проникающей хроматографии. Для выделения би- (соединения **8–11**) ^{9–11} и тетраядерного (соединение **46a**) ⁷ фталоцианинов использовали носитель марки «BioBeads SX1», производимый фирмой «Bio-Rad», и элюент — тетрагидрофуран. Преимуществом данного метода перед абсорбционными, на наш взгляд, является то, что носитель легко регенерируется (достаточно промыть колонку тем же растворителем и ее можно использовать повторно). Однако, как отмечают авторы работ ^{7, 9–11}, для получения целевого фталоцианина в индивидуальном состоянии необходимо провести несколько циклов очистки (по меньшей мере три). Иногда гель-проникающую хроматографию дополняют обычными хроматографическими методами — колоночной хроматографией или ТСХ.

V. Поведение биядерных фталоцианинов в растворах

Среди огромного количества работ, посвященных синтезу биядерных фталоцианинов различного строения, встречаются отдельные публикации по изучению поведения этих соединений в растворах.^{16, 23, 24, 33, 86} Наиболее простым и доступным методом исследования поведения сложных молекул в растворе является электронная спектроскопия в видимой области.¹⁶ Действительно, характеристическое расположение полос в спектрах поглощения биядерных фталоцианинов, а главное, их чувствительность к различным изменениям служат надежным средством идентификации последних. Кроме того, по форме и характеру изменения электронных спектров поглощения (ЭСП) можно судить о строении биядерных фталоцианинов, степени их агрегации в растворах, а также о различных конформационных равновесиях.^{16, 33, 34}

Известно, что для монофталоцианинов и планарных биядерных фталоцианинов возможна только межмолекулярная агрегация,¹⁶ критериями обнаружения которой в растворах служат изменения в ЭСП, вызванные нарушением закона светопоглощения.^{34, 54} Для биядерных фталоцианинов клешневидного типа характерна не только межмолекулярная, но и внутримолекулярная агрегация,^{6, 7, 14–16, 22} последнюю связывают с взаимодействиями двух фталоцианиновых макроциклов. При разбавлении раствора силы межмолекулярного взаимодействия постепенно ослабевают, в то время как силы внутримолекулярного взаимодействия остаются неизменными.^{7, 16} Было показано, что взаимодействие фталоцианиновых макроциклов в таких биядерных молекулах определяется в первую очередь длиной ковалентного мостика, соединяющего макроциклы (см. ^{7, 9, 11, 15, 17, 33, 48}).

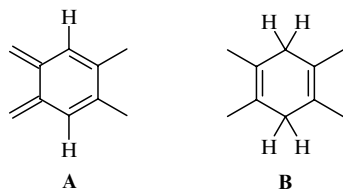
Для биядерных фталоцианинов клешневидного типа различают несколько типов конформаций: открытую, частично открытую и закрытую, или face-to-face-конформацию. Эти конформации обусловлены вращением фталоцианиновых колец вокруг C—C-связей мостика при отсутствии стерических препятствий.¹⁶ Так, фталоцианины **11** и **12** с жесткими мостиками могут существовать исключительно в открытой конформации; соединения **1, 4** и **6**, в которых расстояния между макроциклами составляют 4–5 узловых атомов, присутствуют в растворе в двух конформациях — частично открытой и закрытой, — между которыми существует равновесие. Соединения **2, 3** и **5** в данной классификации занимают промежуточное положение: для них реализуются все три типа конформаций.

Качественное обнаружение внутримолекулярного взаимодействия макроциклов возможно при помощи ЭСП. Характер электронных спектров биядерных фталоцианинов различных типов отличается от характера электронных спектров их моноядерных аналогов, и это различие тем сильнее, чем эффективнее взаимодействие между хромофорными центрами.^{16, 58–60} Различие в первую очередь проявляется в форме Q-полос, которые в спектрах биядерных фталоцианинов, как правило, уширены и не разрешены. В случае биядерных фталоцианинов клешневидного типа такое усложнение спектров объясняют наличием равновесия между различными конформациями. Следует подчеркнуть, что сложный характер спектров биядерных фталоцианинов клешневидного типа проявляется вне зависимости от концентрации растворов, что свидетельствует в пользу внутримолекулярного взаимодействия макроциклов в таких соединениях. При отсутствии взаимодействия между макро-

циклами в биядерных фталоцианинах клешневидного типа их ЭСП идентичны ЭСП соответствующих моноядерных аналогов.¹⁶

Ввиду сложности и неинформативности ЭСП безметалльных биядерных фталоцианинов в работе¹⁶ был проведен анализ спектров их дианионных форм. Авторы считают, что взаимодействие макроциклов в соединениях **1–6**, **11** и **12** зависит от длины ковалентного мостика. По изменению интенсивности полосы в эмиссионных спектрах в области 710 нм они судят о степени взаимодействия макроциклов.

Планарные биядерные фталоцианины и их аналоги, макроциклы которых связаны общим бензольным или нафталиновым кольцом, характеризуются расширенной π -системой. Последняя обеспечивает эффективное внутри-электронное сопряжение между двумя макроциклами (см.^{23, 24, 28, 36, 55, 87}). До последнего времени в литературе содержалась противоречивая информация относительно спектральных свойств таких фталоцианинов.^{20, 22, 25, 41} На основании электронных спектров планарных биядерных фталоцианинов, приводимых в различных публикациях (см., например,^{9, 25, 55, 69}), не было возможности четко отнести такие соединения к рассматриваемому типу. Так, в статье⁵⁵, опубликованной в 1992 г., при описании ЭСП биядерных фталоцианинов **25a,b** с расширенной π -сопряженной электронной системой Лелиевре и соавт. обнаружили, что полоса поглощения этих соединений находится в той же области, что и полоса поглощения родственного монофталоцианина $(2\text{-EtC}_6\text{H}_{12}\text{O})_8\text{PcCu}$, а именно, в области 670 нм. На основании этого они сделали вывод об отсутствии сопряжения между двумя фталоцианиновыми макроциклами. Позже²⁵ они указали на ошибочность отнесения полученных ими спектральных данных к планарным биядерным фталоцианинам. По их мнению, описанный ими в работе⁵⁵ электронный спектр характеризует не целевой планарный биядерный фталоцианин **25** с общим бензольным кольцом, а соединение, в котором фталоцианиновые макроциклы сочленены через общее циклогексадиеновое кольцо (тип **B**). Они отмечают, что при взаимодействии 4,5-бис(2-этилгексилоси)-1,2-фталодинитрила с 1,2-диминоизоиндолином образуются по крайней мере три продукта: бисфталоцианины с мостиками типа **A** и **B**, а также монофталоцианин. Данное предположение Лелиевре и соавт.²⁵ объясняют возможностью протонирования бензольного кольца при замыкании двух образующихся в ходе реакции тетрамерных фрагментов. Фталоцианины с протонированным бензольным кольцом уже не являются планарными, и как следствие, для них не наблюдается существенного bathochromic сдвига полосы поглощения в области 670 нм в ЭСП по сравнению с соответствующей полосой поглощения в спектре монофталоцианина.



Действительно, отличить псевдопланарный биядерный фталоцианин от истинно планарного на основании стандартных физико-химических данных весьма сложно. Мы полагаем, что ЯМР-исследования в этом случае также осложнены из-за экранирования протонов общего бензольного кольца двумя фталоцианиновыми макроциклами, в результате чего интенсивность сигналов этих протонов может быть существенно

занижена по сравнению с теоретическим значением. Поэтому решающая роль в ответе на вопрос о строении полиядерных фталоцианинов может принадлежать масс-спектрометрии. В работе⁴¹ четко отмечается, что в масс-спектре целевого соединения наблюдается исключительно пик $M+2$, принадлежащий, по-видимому, структуре **B**, поэтому с критическим замечанием Лелиевре и соавт.²⁵ можно согласиться.

Окончательно разрешить все сомнения удалось только в 2006 г., когда авторами работ^{57, 88} было обнаружено интенсивное поглощение в области 850 нм планарных биядерных фталоцианинов с общим бензольным кольцом. Важным фактором является также то, что в отличие от спектров биядерных фталоцианинов клешневидного типа, характер ЭСП планарных биядерных фталоцианинов сильно зависит от природы растворителя.⁵⁷ Так, в некоординирующих растворителях, таких как C_6H_6 , CHCl_3 , Et_2O , обнаруживается главным образом широкая полоса поглощения в области 600–900 нм. С увеличением полярности растворителя (диоксан, ТГФ) поглощение приобретает более четкий характер, и происходит постепенное увеличение интенсивности полосы в области 850 нм; в координирующих растворителях (пиридин) эта полоса смещается bathochromic еще на 14 нм (рис. 1).

Смещение Q-полосы поглощения планарных биядерных фталоцианинов с общим бензольным кольцом в ближнюю ИК-область по сравнению с ее положением в спектре соответствующих монофталоцианинов свидетельствует о высокой степени электронного сопряжения в биядерных фталоцианинах и о сильном внутримолекулярном взаимодействии макроциклов.

В последние годы стали появляться работы по исследованию биядерных фталоцианинов другими физико-химическими методами. Так, в работе²⁴ взаимодействие макроциклов биядерных фталоцианинов было обнаружено при помощи сканирующей туннельной микроскопии. Авторами этой работы на примере планарного фталоцианина **22c** было показано, что гетеровалентная форма $\text{PcCo(I)}\text{--PcCo(III)}$ энергетически более стабильна, чем форма $\text{PcCo(II)}\text{--PcCo(II)}$, и что соединение **22c** существует преимущественно в гетеровалентной форме. В результате такой асимметрии возникает дипольный момент, что приводит к внутримолекулярному переносу электрона. Атомы Co(I) и Co(III) в молекуле **22c** авторы рассматривают как донор и акцептор электронов соответственно, а бензольное кольцо — как

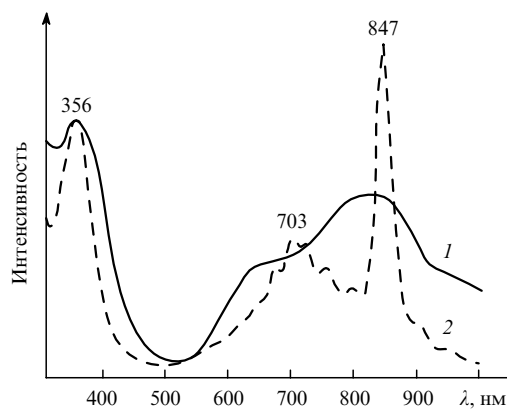


Рис. 1. Электронные спектры поглощения соединения **29b** в хлороформе (кривая 1) и ТГФ (кривая 2).⁵⁷

ковалентный мостик, обеспечивающий электронное взаимодействие макроциклов.

Количественно взаимодействие макроциклов биядерных фталоцианинов можно оценить методом ЭПР с быстрым разрешением по времени (Time Resolved EPR — TREPR). Авторами работы²³ изучены безметалльные 2,9,16,23-тетра-(*трет*-бутил)фталоцианин и биядерный фталоцианин **23a** в низшем возбужденном триплетном состоянии (T_1). Показано, что для соединения **23a**, в отличие от монофталоцианина, характерна делокализация электронной плотности в двух фталоцианиновых макроциклах в состоянии T_1 . Данный результат был подтвержден расчетом молекулярных орбиталей фталоцианинов. Была количественно определена величина энергии стабилизации ($D = -3F_z/2$) биядерного соединения, которая оказалась меньше значения D соответствующего монофталоцианина.²³

Реже для исследования биядерных фталоцианинов привлекаются методы ЯМР. Выше уже отмечалось, что спектры ЯМР биядерных фталоцианинов далеко не всегда информативны.^{9, 11, 14, 15, 17} Однако авторам работы³³ при исследовании симметричного додеказамещенного безметалльного фталоцианина **14** удалось найти подходящие параметры регистрации и получить весьма удовлетворительный спектр ЯМР ^1H этого соединения. В ходе исследований было обнаружено, что характер спектра ЯМР ^1H находится в тесной взаимосвязи с концентрацией и температурой раствора фталоцианина **14**. Так, показано, что хорошее разрешение наблюдается лишь при высоких температурах (более 360 K) или при низких концентрациях растворов ($\sim 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$).

Авторы отмечают различие спектров ЯМР ^1H биядерного фталоцианина **14** и соответствующего моноядерного аналога. Если при постепенном разбавлении раствора монофталоцианина сигналы внутренних NH-протонов плавно смещаются в слабое поле, то в случае биядерного аналога наблюдается явление насыщения, т.е. сдвиг сигналов NH-протонов происходит только до определенной степени разбавления, после чего дальнейшее разбавление не приводит к изменению спектра. Подобное явление наблюдается и при повышении температуры. Определенное смещение характерно и для сигналов некоторых ароматических протонов, в то время как положение сигналов алифатических протонов не изменяется ни в одном из приведенных случаев.

Наблюдаемые явления авторы работы³³ связывают с внутримолекулярной агрегацией биядерного фталоцианина. Так, при высоких концентрациях растворов для биядерных фталоцианинов характерны как внутри-, так и межмолекулярная агрегации. Разбавление приводит к увеличению расстояния между макромолекулами и ослаблению межмолекулярных взаимодействий между макроциклами. Начиная с некоторой предельной концентрации, в растворе присутствуют уже только отдельные биядерные молекулы, в которых проявляются исключительно внутримолекулярные взаимодействия. Об этом свидетельствуют и ЭСП.³³

Таким образом, исследование поведения биядерных фталоцианинов в растворах — весьма важная задача, решение которой может привести к направленной разработке новых катализаторов, в частности мультиэлектронных окислительно-восстановительных катализаторов для изучения процессов превращения энергии в биологических системах.^{16, 33}

VI. Применение би- и полиядерных фталоцианинов

Порфирины являются уникальными катализаторами многочисленных окислительно-восстановительных реакций, протекающих в биологических системах. Так, в процессе восстановления кислорода до воды на каждую молекулу кислорода требуется две молекулы порфирина железа(II), при этом каталитической частицей выступает комплекс состава порфирин—O—порфирин, имеющий *face-to-face*-конформацию.⁸⁹ Кольманом и сотр.^{90, 91} было показано, что при использовании биядерных порфиринов кобальта и серебра процесс восстановления становится более эффективным, так как для его осуществления требуется только одна молекула порфирина на одну молекулу кислорода. В этом случае не происходит также образования пероксида водорода — побочного продукта двухэлектронного восстановления кислорода. Однако со временем порфириновые катализаторы теряют свою активность из-за постепенного разрушения, поэтому стали искать им замену. Известно, что фталоцианиновое кольцо термически и химически более стабильно, чем порфириновое. Именно этот факт и дал начало интенсивным исследованиям биядерных фталоцианинов клешневидного типа.

Для проявления биядерной макроциклической молекулой каталитических свойств необходимо, чтобы макроциклы в ней имели *face-to-face*-конформацию.^{9, 11, 17} Лезноффом и сотр.^{9, 10, 11, 14, 15, 17} были синтезированы и исследованы разнообразные клешневидные биядерные фталоцианины с различными заместителями, металлами и мостиками, а также несимметричные биядерные комплексы. Практически во всех случаях удалось обнаружить взаимодействие макроциклов, что косвенно подтверждалось электронными и эмиссионными спектрами, однако это взаимодействие было недостаточным для того, чтобы комплексы приняли конформацию закрытой раковины. Возможно, поэтому при их использовании наблюдалось только двухэлектронное восстановление кислорода до H_2O_2 . Многочисленные попытки с помощью структурных модификаций получить биядерные фталоцианины с конформацией закрытой раковины, а также направленный синтез три-,¹⁴ тетра-⁷ и пентадерных фталоцианинов¹⁰ не привели к желаемому результату.

Основоположник исследований в области создания катализаторов на основе биядерных фталоцианинов для электро- и фотокаталитических процессов Левер на 2-й Международной конференции по порфиринам и фталоцианинам (International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, ICPP-2) отметил, что хотя биядерные фталоцианины клешневидного типа чрезвычайно перспективны, однако их получение в достаточных количествах требует значительных затрат. По-видимому, именно этот факт послужил причиной прекращения исследователями группы Лезноффа работ в этом направлении.

Вместе с тем нельзя не отметить, что, управляя взаимным расположением макроциклов и количеством ковалентных сшивок, можно регулировать степень взаимодействия фталоцианиновых циклов в биядерных фталоцианинах клешневидного типа. Увеличивая количество мостиков, можно жестко закрепить макроциклы в пространстве и повысить селективность их связывания с дитопными молекулами, что весьма важно при разработке ион-селективных электродов.

В 2003 г. появилась работа Бликовой и соавт.,⁸¹ посвященная синтезу и исследованию биядерных фталоцианинов в качестве анион-селективных электродов для распознавания и специфического связывания малеиновой и терефталевой кислот. Авторы предположили, что для ион-селективных электродов не столь обязательна строгая face-to-face-конформация биядерных фталоцианинов, достигаемая введением нескольких мостиков, гораздо более важна природа центральных ионов металлов, поскольку основным принципом связывания анионов является образование устойчивого в заданных условиях комплекса гость–хозяин (рис. 2).

Авторы работы⁸¹ считают, что биядерные фталоцианины, макроциклы которых сочленены только с одной стороны, благодаря наличию большого количества конформаций будут обладать большими возможностями для реализации структурного соответствия с определяемым анионом, а следовательно, они могут найти применение в качестве анион-селективных электродов.

Планарные биядерные фталоцианины **22–29** и **31–37** привлекают внимание исследователей своими необычными спектральными свойствами.^{58–64} Уже сейчас с уверенностью можно сказать, что комплексы этого типа — новые перспективные материалы для нелинейной оптики.^{20–31} Если в клешневидных фталоцианинах **1–12**^{9, 11, 14, 15, 17} взаимодействие между макроциклами недостаточно сильное и происходит, главным образом, через пространство между ними,¹⁶ то в планарных биядерных комплексах взаимодействие между макроциклами осуществляется через ненасыщенный ковалентный мостик. Следствием этого является bathochromное смещение Q-полосы в ЭСП, что приводит к необычным оптическим свойствам таких соединений.^{57, 88}

В работе⁸⁷ сообщается о возможности использования планарного биядерного фталоцианина **23b** в качестве сенсора на бензол и циклогексан. Данные рентгеновского исследования пленок Ленгмюра–Блоджетт на основе этого комплекса позволили ученым сделать вывод о механизмах взаимодействия пленок с такими углеводородами. Были предложены два механизма — молекулярный (при котором молекулы газообразных бензола и циклогексана конденсируются на активных центрах) и супрамолекулярный (при котором анализируемые молекулы проникают вглубь макроциклических ансамблей). Установлено, что чувствительность сенсора на основе фталоцианина **23b** к бензолу гораздо выше, чем к циклогексану, что немаловажно ввиду высокой токсичности первого.

Полиядерные фталоцианины, особенно сетчатого строения, представляют интерес в качестве новых полупроводниковых материалов.^{78–80} В работе⁷⁸ сплавлением 1,2,4,5-тетрацианобензола с Cu_2Cl_2 был получен полифтало-

цианин и изучена его проводимость p- и n-типов, а в работах^{79, 80} исследованы полупроводниковые материалы полимерных фталоцианинов меди, никеля, кобальта, цинка и железа, полученных при полимеризации бис(фталодинитрилов) с различными связующими мостиками.

Показана³⁹ возможность использования биядерного фталоцианина **13** клешневидного типа в качестве предшественника в синтезе моногидроксизамещенного фталоцианина.[†]

* * *

В настоящем обзоре рассмотрены подходы к синтезу би- и полиядерных фталоцианинов различного строения. Среди широкого круга биядерных фталоцианинов особое внимание уделяется биядерным фталоцианинам клешневидного типа как перспективным катализаторам фото- и электрокаталитических процессов. Однако число работ, посвященных планарным би- и полиядерным фталоцианинам, также растет. В ближайшем будущем можно ожидать, что такие системы найдут широкое применение в лазерной технике нового поколения. Это связано с тем, что плоское сочленение макроциклов в таких системах обеспечивает максимальное взаимодействие последних и приводит к расширению электронной системы.

Литература

1. S.V.Kudrevich, H.Ali, J.E.van Lier. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2767 (1994)
2. A.Hirth, A.K.Sobbi, D.Wöhrle. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1**, 275 (1997)
3. E.G.Kogan, A.V.Ivanov, L.G.Tomilova, N.S.Zefirov. *Mendeleev Commun.*, 54 (2002)
4. В.Е.Пушкарев, М.О.Бреусова, Е.В.Шулищев, Ю.В.Томилов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2024 (2005)
5. C.C.Leznoff, S.Greenberg, B.Khouw, A.B.P.Lever. *Can. J. Chem.*, **65**, 1705 (1987)
6. W.Liu, M.R.Hempstead, W.A.Nevin, M.Melnik, A.B.P.Lever, C.C.Leznoff. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2511 (1987)
7. W.A.Nevin, W.Liu, S.Greenberg, M.R.Hempstead, S.M.Marcuccio, M.Melnik, C.C.Leznoff, A.B.P.Lever. *Inorg. Chem.*, **26**, 891 (1987)
8. W.A.Nevin, M.R.Hempstead, W.Liu, C.C.Leznoff, A.B.P.Lever. *Inorg. Chem.*, **26**, 570 (1987)
9. H.Lam, S.M.Marcuccio, P.I.Svirskaya, S.Greenberg, A.B.P.Lever, C.C.Leznoff, R.L.Cerny. *Can. J. Chem.*, **67**, 1087 (1989)
10. C.C.Leznoff, P.I.Svirskaya, B.Khouw, R.L.Cerny, P.Seymour, A.B.P.Lever. *J. Org. Chem.*, **56**, 82 (1991)
11. S.Vigh, H.Lam, P.Janda, A.B.P.Lever, C.C.Leznoff, R.L.Cerny. *Can. J. Chem.*, **69**, 1457 (1991)
12. C.C.Leznoff, A.M.D'Ascanio, S.Z.Yildiz. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **4**, 103 (2000)
13. C.C.Leznoff. *Can. J. Chem.*, **78**, 167 (2000)
14. S.Greenberg, S.M.Marcuccio, C.C.Leznoff. *Synthesis*, 406 (1986)
15. S.M.Marcuccio, P.I.Svirskaya, S.Greenberg, A.B.P.Lever, C.C.Leznoff, K.B.Tomer. *Can. J. Chem.*, **63**, 3057 (1985)
16. E.S.Dodsworth, A.B.P.Lever, P.Seymour, C.C.Leznoff. *J. Phys. Chem.*, **89**, 5698 (1985)

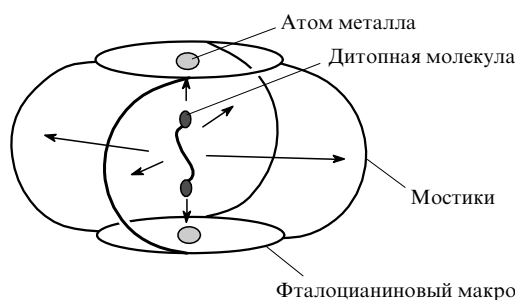


Рис. 2. Схематическое изображение комплекса «биядерный фталоцианин – дитопная молекула».⁸¹

[†] С нашей точки зрения, такой подход к получению несимметрично замещенных монофталоцианинов использовать нецелесообразно.

17. C.C.Leznoff, S.M.Marcuccio, S.Greenberg, A.B.P.Lever, K.B.Tomer. *Can. J. Chem.*, **63**, 623 (1985)
18. A.Yu.Tolbin, A.V.Ivanov, L.G.Tomilova, N.S.Zefirov. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **7**, 162 (2003)
19. T.Ceyhan, A.Altindal, A.R.Özkaya, Ö.Çelikbiçak, B.Salih, M.K.Erbil, Ö.Bekaroğlu. *Polyhedron*, **26**, 4239 (2007)
20. N.Kobayashi, M.Numao, R.Kondo, S.Nakajima, T.Osa. *Inorg. Chem.*, **30**, 2241 (1991)
21. N.Kobayashi, Y.Higashi, T.Osa. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1785 (1994)
22. C.C.Leznoff, H.Lam, S.M.Marcuccio, W.A.Nevin, P.Janda, N.Kobayashi, A.B.P.Lever. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 699 (1987)
23. K.Ishii, N.Kobayashi, Y.Higashi, T.Osa, D.Lelièvre, J.Simon, S.Yamauchi. *Chem. Commun.*, 969 (1999)
24. Y.J.Zhang, Y.Li, Q.Liu, J.Jin, B.Ding, Y.Song, L.Jiang, X.Du, Y.Zhao, T.J.Li. *Synth. Met.*, **128**, 43 (2002)
25. D.Lelièvre, O.Damette, J.Simon. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 939 (1993)
26. T.Fukuda, T.Ishiguro, N.Kobayashi. *Tetrahedron Lett.*, **46**, 2907 (2005)
27. S.Makhseed, A.Bumajdad, B.Ghanem, K.Msayib, N.B.McKeown. *Tetrahedron Lett.*, **45**, 4865 (2004)
28. N.Kobayashi, H.Lam, W.A.Nevin, P.Janda, C.C.Leznoff, T.Koyama, A.Monden, H.Shirai. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 879 (1994)
29. F.Cataldo. *Dyes Pigm.*, **34**, 75 (1997)
30. A.Yu.Maksimov, A.V.Ivanov, Yu.N.Blikova, L.G.Tomilova, N.S.Zefirov. *Mendeleev Commun.*, 70 (2003)
31. A.Yu.Tolbin, V.E.Pushkarev, L.G.Tomilova, N.S.Zefirov. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **10**, 900 (2006)
32. N.Kobayashi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1203 (1991)
33. H.Isagot, D.S.Terekhov, C.C.Leznoff. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1**, 135 (1997)
34. W.A.Nevin, W.Liu, A.B.P.Lever. *Can. J. Chem.*, **65**, 855 (1987)
35. N.Kobayashi, H.Lam, W.A.Nevin, P.Janda, C.C.Leznoff, A.B.P.Lever. *Inorg. Chem.*, **29**, 3415 (1990)
36. Y.J.Zhang, L.S.Li, J.Jin, S.Jiang, Y.Zhao, T.J.Li, X.Du, S.Yang. *Langmuir*, **15**, 2183 (1999)
37. X.Li, S.Zhao, M.Yang, C.Sun, L.Guo. *Thin Solid Films*, **478**, 310 (2005)
38. M.Tian, Y.Zhang, T.Wada, H.Sasabe. *Dyes Pigm.*, **58**, 135 (2003)
39. C.C.Leznoff, S.Greenberg. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 5555 (1989)
40. N.Kobayashi, M.Opallo, T.Osa. *Heterocycles*, **30**, 389 (1990)
41. J.Yang, M.R.Van De Mark. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 5223 (1993)
42. X.-J.Chen, P.Cheng, X.-W.Liu, S.-P.Yan, W.-M.Bu, D.-Z.Liao, Z.-H.Jiang. *Chem. Lett.*, **32**, 118 (2003)
43. M.Calvete, M.Hanack. *Eur. J. Org. Chem.*, 2080 (2003)
44. T.Ceyhan, A.Altindal, A.R.Özkaya, M.K.Erbil, B.Salih, Ö.Bekaroğlu. *Chem. Commun.*, 320 (2006)
45. Z.Odabas, A.Altindal, A.R.Özkaya, M.Bulut, B.Salih, Ö.Bekaroğlu. *Polyhedron*, **26**, 3505 (2007)
46. А.Ю.Толбин, Л.Г.Томилова, Н.С.Зефирова. *Успехи химии*, **76**, 732 (2007)
47. A.Yu.Tolbin, V.E.Pushkarev, E.V.Shulishov, A.V.Ivanov, L.G.Tomilova, N.S.Zefirov. *Mendeleev Commun.*, 24 (2005)
48. A.González, P.Vázquez, T.Torres. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 3263 (1999)
49. Б.И.Харисов, М.А.Мендес-Рохас, Е.А.Ганич. *Коорд. химия*, **26**, 323 (2000)
50. F.Braumann, B.Bienert, G.Rösch, H.Vollmann, W.Wolf. *Angew. Chem.*, **68**, 133 (1956)
51. T.J.Harley, M.A.Robinson, S.I.Trotz. *Inorg. Chem.*, **6**, 389 (1967)
52. T.Ceyhan, A.Altindal, M.K.Erbil, Ö.Bekaroğlu. *Polyhedron*, **25**, 737 (2006)
53. Y.Asano, N.Kobayashi. *Tetrahedron Lett.*, **45**, 9577 (2004)
54. Б.Д.Березин. *Координационные соединения порфиринов и фталоцианина*. Наука, Москва, 1978
55. D.Lelièvre, L.Bosio, J.Simon, J.J.André, F.Bensebaa. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 4475 (1992)
56. G.Torre, M.V.Martínez-Díaz, T.Torres. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **3**, 560 (1999)
57. А.Ю.Толбин, В.Е.Пушкарев, Л.Г.Томилова, Н.С.Зефирова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1112 (2006)
58. E.M.Maya, P.Vázquez, T.Torres, L.Gobbi, F.Diederich, S.Pyo, L.Echegoyen. *J. Org. Chem.*, **65**, 823 (2000)
59. J.M.Sutton, R.W.Boyle. *Chem. Commun.*, 2014 (2001)
60. A.Gouloumis, S.-G.Liu, P.Vázquez, L.Echegoyen, T.Torres. *Chem. Commun.*, 399 (2001)
61. M.J.Cook, M.J.Heeney. *Chem. Commun.*, 969 (2000)
62. E.M.Maya, P.Vázquez, T.Torres. *Chem. Commun.*, 1175 (1997)
63. K.H.Schweikart, M.Hanack. *Eur. J. Org. Chem.*, 2551 (2000)
64. H.Ali, J.E.van Lier. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 1157 (1997)
65. R.Jung, K.-H.Schweikart, M.Hanack. *Eur. J. Org. Chem.*, 1687 (1999)
66. E.M.Maya, P.Vázquez, T.Torres. *Chem. – Eur. J.*, **5**, 2004 (1999)
67. E.M.García-Frutos, F.Fernández-Lázaro, E.M.Maya, P.Vázquez, T.Torres. *J. Org. Chem.*, **65**, 6841 (2000)
68. A.González-Cabello, P.Vázquez, T.Torres. *J. Organomet. Chem.*, **637**, 751 (2001)
69. B.Hauschel, R.Jung, M.Hanack. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 693 (1999)
70. A.de la Escosura, M.V.Martínez-Díaz, P.Thordarson, A.E.Rowan, R.J.M.Nolte, T.Torres. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 12300 (2003)
71. A.Yu.Tolbin, A.V.Ivanov, L.G.Tomilova, N.S.Zefirov. *Mendeleev Commun.*, 96 (2002)
72. N.Kobayashi. *Chem. Commun.*, 487 (1998)
73. C.C.Leznoff, D.M.Drew. *Can. J. Chem.*, **74**, 307 (1996)
74. I.Seotsanyana-Mokhosi, T.Nyokong. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **8**, 1214 (2004)
75. H.Miwa, N.Kobayashi. *Chem. Lett.*, **28**, 1303 (1999)
76. S.Makhseed, N.B.McKeown. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **7**, 125 (2003)
77. A.Epstein, B.S.Wildi. *J. Phys. Chem.*, **32**, 324 (1960)
78. E.Agar, S.Sasmaz, I.Keskin, B.Karabulut. *Dyes Pigm.*, **35**, 269 (1997)
79. E.Agar, S.Sasmaz, I.Keskin, N.Akdemir. *Dyes Pigm.*, **36**, 249 (1998)
80. B.Archar, G.Fohlen, J.Parker. *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 353 (1984)
81. Ю.Н.Бликова, А.В.Иванов, Л.Г.Томилова, Н.В.Шведене. *Изв. АН. Сер. хим.*, 141 (2003)
82. G.Torre, A.Gouloumis, P.Vázquez, T.Torres. *Angew. Chem.*, **113**, 2979 (2001)
83. P.Stihler, B.Hauschel, M.Hanack. *Chem. Ber.*, **130**, 801 (1997)
84. M.Hanack, P.Stihler. *Eur. J. Org. Chem.*, 303 (2000)
85. N.M.Targett, J.P.Kilcoyne, B.Green. *J. Org. Chem.*, **44**, 4962 (1979)
86. L.Valkova, N.Borovkov, M.Pisani, F.Rustichelli. *Langmuir*, **17**, 3639 (2001)
87. L.Valkova, N.Borovkov, E.Maccioni, M.Pisani, F.Rustichelli, V.Erokhin, C.Pattemolli, C.Nicolini. *Colloids Surf., A*, **198**, 891 (2002)
88. S.Makarov, C.Litwinski, E.A.Ermilov, O.Suvorova, B.Röder, D.Wöhrle. *Chem. – Eur. J.*, **12**, 1468 (2006)
89. J.E.Baldwin, M.J.Crossley, T.Klose, E.A.O'Rear, M.K.Peters. *Tetrahedron*, **38**, 27 (1982)
90. J.P.Collman, F.C.Anson, C.E.Barnes, C.S.Bencosme, T.Geiger, E.R.Evitt, R.P.Kreh, K.Meier, R.B.Pettman. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2694 (1983)
91. J.P.Collman, P.Denisevich, Y.Konai, M.Marrocchio, C.Koval, F.S.Anson. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6027 (1980)

BI- AND POLYNUCLEAR PHTHALOCYANINES: SYNTHESIS AND STUDY OF PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES

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

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

Leninskie Gory, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)939–0290

Institute of Physiologically Active Compounds, Russian Academy of Sciences

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

Diverse approaches to the preparation of binuclear phthalocyanines of various types (clamshell, planar, ball) and their polynuclear analogues are considered. The attention is focused on the behaviour of binuclear phthalocyanines in solutions.

Bibliography — 91 references.

Received 6th December 2007