

Субфталоцианины и их аналоги: методы синтеза и модифицирование структуры

А.Ю.Толбин, Л.Г.Томилова

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

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
199991 Москва, Ленинские горы, 1, факс (495) 939–0290

Рассмотрены методы получения и модифицирования субфталоцианинов различного строения — моноядерных (состава A_3 и A_2B), планарных би- и триядерных. Представлены также структурные аналоги субфталоцианинов — субзапорфирины.

Библиография — 83 ссылки.

Оглавление

I. Введение	558
II. Методы синтеза субфталоцианинов и их аналогов	559
III. Селективность образования субфталоцианинов	566
IV. Модифицирование структуры субфталоцианинов и их аналогов	568

I. Введение

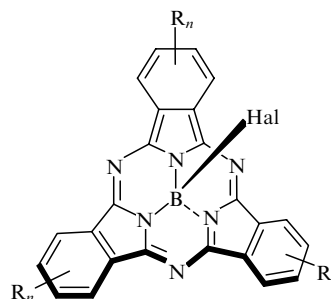
В 1972 г. немецкие ученые Меллер и Осско¹ при попытке получить фталоцианин бора впервые обнаружили, что самоциклизация фталодинитрила в присутствии галогенидов бора приводит к образованию макроциклических соединений, сильно отличающихся по физико-химическим свойствам от фталоцианинов. Эти соединения были названы субфталоцианинами.

Субфталоцианины (SubPc) — низшие гомологи фталоцианинов. Их структура включает три конденсированных изоиндольных фрагмента, а в качестве центрального иона-комплексобразователя выступает атом бора.

А.Ю.Толбин. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории фталоцианинов и их аналогов ИФАВ РАН. Телефон: (496)524–2566, e-mail: tolbin@newmail.ru
Область научных интересов: разработка направленных методов синтеза субфталоцианинов и функционально замещенных фталоцианинов, исследование свойств и поиск новых областей их применения.

Л.Г.Томилова. Доктор химических наук, профессор, заведующая той же лабораторией, профессор кафедры органической химии химического факультета МГУ. Телефон: (495)939–1243, e-mail: tom@org.chem.msu.ru
Область научных интересов: синтез и исследование фталоцианинов и их аналогов, в том числе функционально замещенных макроциклов; изучение влияния природы заместителей и металла-комплексобразователя на строение, спектральные и электрохимические свойства комплексов.

Дата поступления 29 ноября 2010 г.



R = Alk, Hal, Alkenyl и др.; Hal = F, Cl, Br, I.

Подобно фталоцианинам, субфталоцианины интенсивно поглощают в видимой области спектра (коэффициент поглощения (ϵ) $\sim 90\,000$ л·моль⁻¹·см⁻¹), а также характеризуются химической и термической устойчивостью.^{2,3} Эти макроциклы привлекают внимание исследователей не только своими уникальными оптическими и электронными свойствами, обусловленными 14 π -электронной системой сопряжения, но и необычной конусоподобной структурой, принадлежащей к группе симметрии C_3 (рис. 1).^{1–69} Благодаря своему специфическому строению субфталоцианины находят применение в качестве материалов для нелинейной оптики, светоизлучающих диодов, анионных сенсоров и используются как молекулярные системы переноса энергии, а также являются предметом многочисленных исследований в супрамолекулярной химии.^{43, 67, 68, 70–72} Высокая подвижность аксиального атома галогена в субфталоцианинах обеспечивает легкое модифицирование их структуры и позволяет получать разнообразные гетеролигандные комплексы, в том числе с порфиринами и фталоцианинами.^{8, 73} С момента

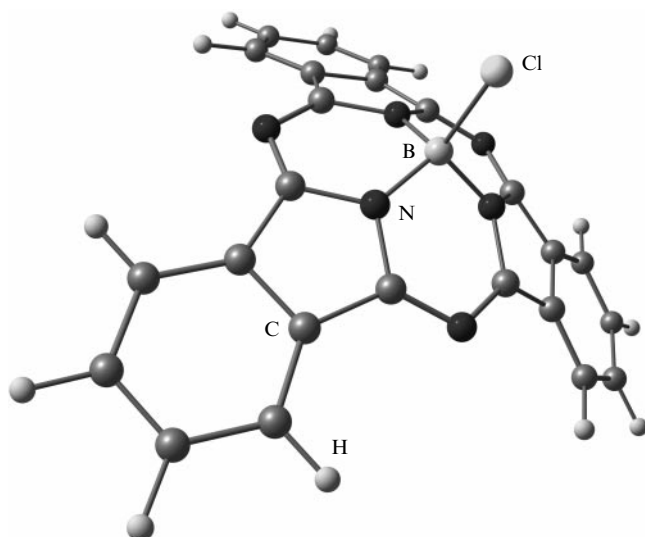


Рис. 1. Оптимизированная структура молекулы субфталочианина ($R_n = H$, $Hal = Cl$) (расчет методом DFT выполнен авторами).

открытия соединений с таким уникальным строением ученые пытаются синтезировать их различные производные.^{4, 16, 20, 66, 67}

Настоящий обзор посвящен методам синтеза субфталочианинов как симметричного, так и несимметричного строения, а также их ближайших структурных аналогов — субзапорфиринов. Отдельно рассмотрены подходы к структурному модифицированию субфталочианинов, включающие процессы, которые протекают не только с сохранением

числа π -электронов, но и с расширением субфталочианинового макроцикла.

II. Методы синтеза субфталочианинов и их аналогов

Субфталочианины образуются при тримеризации фталодинитрилов (фталогенов) под действием производных бора, преимущественно галогенидов.^{4, 10, 18, 27, 35, 44, 45, 48, 51–54, 58, 62, 64, 68} При использовании только одного фталогена образуются субфталочианины состава A_3 , в то время как смешанная циклизация фталодинитрилов различной природы открывает путь к синтезу несимметрично замещенных субфталочианинов A_2B -типа, а также их би- и триядерных аналогов.

1. Самоциклизация фталодинитрилов

Реакцию фталогенов с галогенидами бора обычно проводят в нафталине или α -хлорнафталине при температуре около 200°C, в результате получают субфталочианины **1–26** (табл. 1).

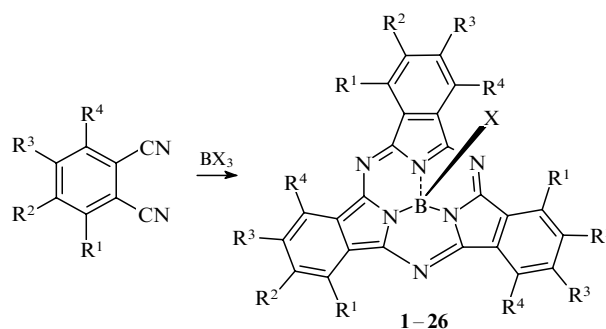
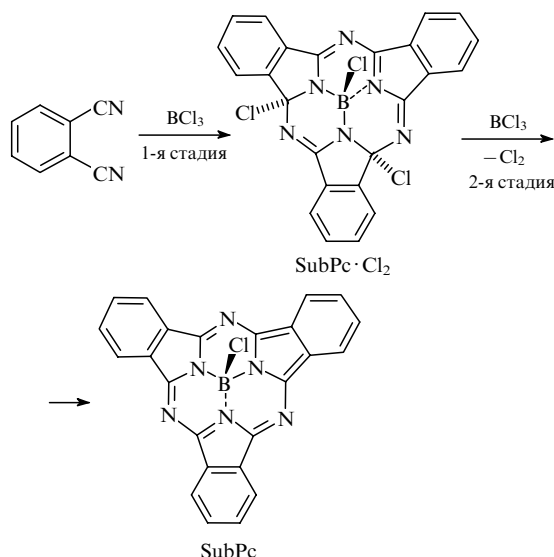


Таблица 1. Выходы борсодержащих субфталочианинов **1–26**.

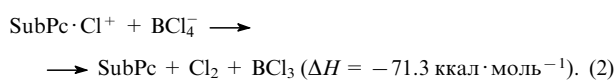
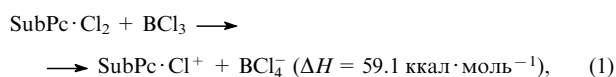
Соединение	$R^1 - R^4$	X	Выход, %	Ссылки	Соединение	$R^1 - R^4$	X	Выход, %	Ссылки
1	$R^1 = R^4 = H$, $R^2/R^3 = SO_2Cl/H^a$	Br	60	23	13	$R^1 = R^2 = H$, $R^3/R^4 = SO_2Pr^n/H$	Cl	15	58
2	$R^1 = R^4 = H$, $R^2/R^3 = NO_2/H$	Br	77	53	14	$R^1 = R^4 = H$, $R^2/R^3 = NO_2/H$	Cl	88	62
3	$R^1 = R^4 = H$, $R^2/R^3 = OC_5H_{11}\text{-neo}/H$	Br	23	53	15	$R^1 = R^4 = H$, $R^2/R^3 = I/H$	Cl	70	62
4	$R^1 = R^4 = H$, $R^2/R^3 = OPr^i/H$	Br	19	53	16	$R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = H$	Cl	85	62
5	$R^1/R^4 = OPr^i/H$, $R^2 = R^3 = H$	Br	13	53	17	$R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = F$	Cl	74	62, 69
6	$R^1/R^4 = OC_5H_{11}\text{-n}/H$, $R^2 = R^3 = H$	Br	19	31	18	$R^1 = R^4 = H$, $R^2 = R^3 = SC_8H_{17}\text{-n}$	Cl	51	62
7	$R^1 = R^4 = H$, $R^2/R^3 = Me/H$	Cl	60	44	19	$R^1 = R^4 = H$, $R^2 = R^3 = SO_2C_8H_{17}\text{-n}$	Cl	64	62
8	$R^1 = R^4 = H$, $R^2/R^3 = Bu^t/H$	Cl	58	44	20	$R^1 = R^4 = H$, $R^2 = R^3 = OMe$	Cl	21	64
9	$R^1 = R^4 = H$, $R^2/R^3 = SC_6H_4Me\text{-4}/H$	Cl	13 (C_3) + + 35 (C_1) ^b	45	21	$R^1 = R^4 = H$, $R^2 = R^3 = Bu^n$	Cl	88	75
10	$R^1/R^2 = SC_6H_4Me\text{-4}/H$, $R^3 = R^4 = H$	Cl	11 (C_3) + + 3 (C_1) ^b	45	22	$R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = H$	F	20	1
11	$R^1 = R^4 = H$, $R^2/R^3 = OPy\text{-2}/H$	Cl	19	52	23	$R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = H$	Ph	10	4
12	$R^1 = R^2 = H$, $R^3/R^4 = SPr^n/H$	Cl	1	58	24	$R^1 = R^4 = H$, $R^2 = R^3 = Me$	Ph	3	2
					25	$R^1 = R^4 = H$, $R^2 = R^3 = n\text{-C}_5H_{11}$	Ph	5	2
					26	$R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = H$	Bu ⁿ	1	2

^a Здесь и далее знак / («slash») обозначает пару взаимозаменяемых заместителей; ^b в скобках указана симметрия комплекса (см. раздел III).

Процесс протекает в две стадии, которые можно проиллюстрировать на примере взаимодействия фталодинитрила с BCl_3 . Первоначально образуется ассоциат — донорно-акцепторный комплекс, — который при нагревании дает промежуточное соединение $\text{SubPc} \cdot \text{Cl}_2$ (1-я стадия). По данным квантово-химических расчетов (DFT/B3LYP/6-31G*), этот интермедиат имеет искаженную геометрию макроцикла и, будучи неустойчивым, легко превращается в целевой продукт.⁷⁴



Вторую стадию процесса образования субфталоцианина следует рассматривать как комбинацию двух реакций — элиминирования хлорид-аниона и самопроизвольного выброса катиона Cl^+ :



Отсюда следует, что на второй стадии BCl_3 выступает в роли катализатора, а не реагента. Это подтверждено экспериментально путем проведения циклотримеризации фталодинитрила под действием BCl_3 при различных соотношениях реагентов.⁷⁴

На выход целевых субфталоцианинов большое влияние оказывает природа борсодержащих реагентов, реакционная способность которых по отношению к фталодинитрилам увеличивается в ряду $\text{BAlk}_2\text{Br} < \text{BPh}_3 < \text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3$. Однако выбор реагента связан также с устойчивостью промежуточно образующегося комплекса.

Трибромид бора достаточно легко реагирует с фталодинитрилами, давая соединения **1–6** с выходами от 20 до 60%.^{23, 53} Этот реагент является коммерчески доступным и используется в основном в виде 1 М раствора в гептане или хлористом метиле. Однако, как отмечается в цитируемых работах, стабильность субфталоцианинов с аксиальным атомом брома невысока. Кроме того, атом брома легко подвергается нуклеофильному замещению, что осложняет хроматографическую очистку таких комплексов.

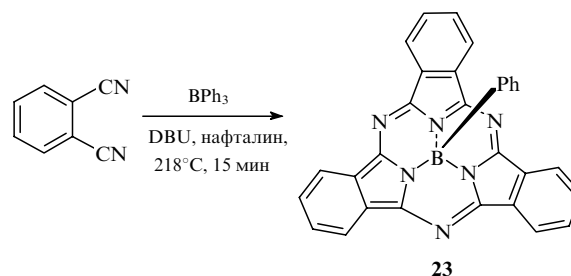
Количество работ, в которых для получения субфталоцианинов применяют BCl_3 , значительно больше, чем исследований по другим производным бора. Так же, как и BBr_3 ,

трихлорид бора — коммерчески доступный реагент и используется в виде 1 М раствора в гексане или 10%-ного раствора в хлористом метиле. Выходы целевых продуктов **7–21** иногда достигают 80%, но в целом зависят от природы заместителей во фталогене.^{44, 45, 52, 58, 62, 64} При использовании BCl_3 в качестве комплексообразующего реагента необходимо уделять особое внимание природе растворителя. Обнаружено, что в случае менее реакционноспособного фталогена требуется более высокая температура, поэтому процесс проводят в высококипящем растворителе. Из опубликованных данных, однако, трудно выявить однозначную корреляцию между реакционной способностью фталодинитрила и природой заместителей в нем.

Хлорсубфталоцианины стабильны в твердом состоянии, но в растворах, особенно на свету, разлагаются в течение нескольких суток. Их относительная стабильность также зависит от природы периферийных заместителей. Так, триодзамещенный субфталоцианин **15** проявляет большую стабильность,⁶² чем его аналоги с другими заместителями. Следует также отметить устойчивость хлорсодержащих субфталоцианинов к анионным реагентам по сравнению с соответствующими бромзамещенными аналогами, что позволяет использовать для их очистки хроматографические методы.

Трифторид бора относится к числу редко используемых реагентов для получения субфталоцианинов. Это связано с его относительно низкой реакционной способностью. Однако, как отмечается в работе⁶⁹, устойчивость субфталоцианина **22** выше, чем соответствующих бром- и хлорзамещенных аналогов.

Из-за высокой реакционной способности галогенидов бора часто протекают побочные процессы. Так, в реакционных смесях после завершения реакций наряду с целевыми макроциклическими соединениями с помощью ВЭЖХ обнаруживали продукты электрофильного замещения.² Избежать галогенирования периферийного заместителя можно введением в ароматическую систему акцепторных заместителей⁶² или использованием BPh_3 вместо галогенидов бора.⁴ Так, при тримеризации 4-нитрофталодинитрила в присутствии BBr_3 и BCl_3 образуются комплексы **2** и **14** с выходами 77 и 88% соответственно. При использовании BPh_3 необходимо учитывать меньшую активность реагента, что приводит к резкому уменьшению выходов целевых субфталоцианинов.^{2, 4} Рошнабель и Ханак⁴ синтезировали субфталоцианин **23** с небольшим выходом взаимодействием незамещенного фталодинитрила с BPh_3 в нафталине в довольно жестких условиях в присутствии стехиометрического количества 1,8-дизабицикло[5.4.0]ундец-7-ена (DBU).



Благодаря отсутствию побочных продуктов периферийного галогенирования авторам работы⁴ удалось получить кристаллы целевого субфталоцианина **23** для рентгеноструктурного анализа (рис. 2). Особенностью строения фенилзамещенного субфталоцианина является искажение

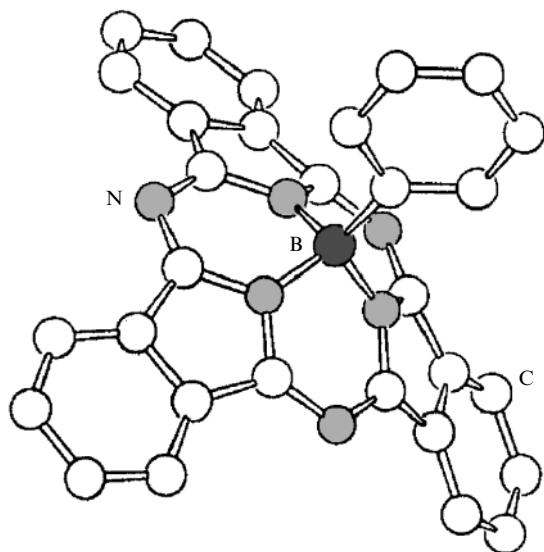
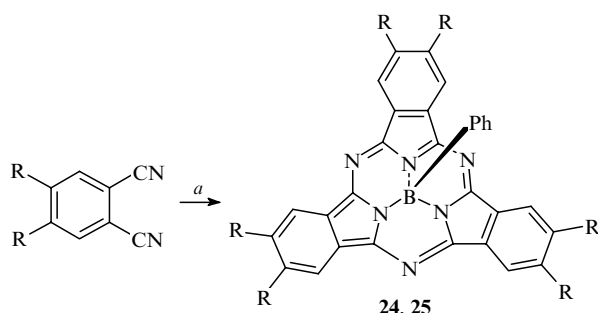


Рис. 2. Кристаллическая структура соединения **23** (атомы H для простоты не указаны).⁴

планарности с приобретением формы «блюдца» вследствие координации центрального атома бора. Обнаружено, что наличие аксиального фенильного заместителя приводит к увеличению растворимости целевого комплекса и облегчает его хроматографическую очистку. Искаженная геометрия характерна также для субфталоцианинов с другими аксиальными заместителями.^{3, 5, 7}

Впоследствии для получения соединения **23** была использована соль $\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{BPh}_4^-$.⁶⁹ Усиление нуклеофильности реагента привело лишь к незначительному увеличению выхода целевого продукта, однако позволило провести реакцию в мягких условиях.

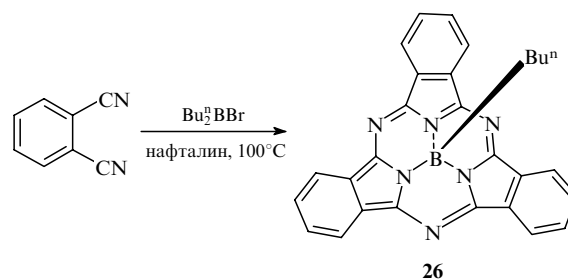
Следует отметить, что тримеризация диалкилзамещенных фталогенов под действием BPh_3 не приводит к целевым фенилсубфталоцианинам. Гейеру и соавт.² удалось получить соединения **24** и **25** только в присутствии супероснования — [1-трет-бутил-4,4,4-трис(диметиламино)-2,2-бис[трис(диметиламино)]фосфоранилиденамино]-2λ⁵,4λ⁵-катенади(фосфазина)] ($\text{P}_4\text{-Bu}^t$).⁷⁶



$\text{R} = \text{Me}$ (**24**), $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ (**25**); a — BPh_3 , $\text{P}_4\text{-Bu}^t$, нафталин, 190°C, 12 ч.

Была предпринята попытка синтеза субфталоцианинов **24** и **25** из 1,3-диаминоизоиндолинов и BPh_3 . Однако, как отмечают авторы работы², такой подход не является универсальным и не может быть использован в случае любых борсодержащих реагентов.

Триалкилбораны не дают продуктов тримеризации фталодинитрилов даже в присутствии избытка DBU. Для синтеза субфталоцианина **26** Гейер с соавт.² вводил в реакцию смешанный реагент — Bu^nBBr .



Процесс начинается только при 100°C, а при температурах выше 120°C наблюдается деструкция целевого комплекса. Хроматографическая очистка аксиально замещенного бутилсубфталоцианина весьма трудоемка, в связи с чем выход соединения **26** не превышал 1%.

Смешанные галогениды бора представляют собой важные реагенты для синтеза субфталоцианинов. Упомянутая выше проблема периферийного галогенирования при формировании субфталоцианинового макроцикла может быть решена не только снижением основности макроциклической π-системы или подавлением активности комплексообразующего реагента, но и путем уменьшения в последнем числа атомов галогена. Действительно, в случае смешанных реагентов бора, таких как Ph_2BBr , Bu^nBBr_2 , PhBCl_2 , фенильный или алкильный заместитель, будучи плохой уходящей группой, входит в аксиальное положение субфталоцианинового макроцикла, в то время как галогенид-ионы элиминируются, практически не затрагивая периферии макроцикла.²⁰ Тем не менее замена реагента не приводит к существенному увеличению выходов целевых продуктов.

На наш взгляд, основное внимание следует уделять изучению процесса образования и факторов устойчивости промежуточных комплексов фталодинитрила с BX_3 . Эти комплексы представляют собой донорно-акцепторные соединения, в которых роль основания играют CN-группы фталодинитрила, а роль кислоты — BX_3 . Нами обнаружено, что предварительное выделение такого комплекса и последующее быстрое нагревание его до 180°C в *o*-дихлорбензоле (DCB) позволяет синтезировать субфталоцианины с выходами около 90%,⁷⁵ причем побочные продукты периферийного галогенирования отсутствуют. В то же время медленное нагревание вызывает деструкцию интермедиата, а образующийся субфталоцианин содержит примеси продуктов побочного галогенирования.

Наличие 14π-электронного внутримолекулярного сопряжения обуславливает интенсивную полосу поглощения субфталоцианинов в видимой области спектра (рис. 3).² Вид электронного спектра поглощения незначительно отличается от спектров соответствующих фталоцианиновых аналогов, наблюдается лишь относительное гипсохромное смещение Q-полосы приблизительно на 100 нм.⁷⁵ Субфталоцианины окрашены в интенсивный пурпурный цвет и хорошо растворимы в умеренно полярных органических растворителях. Введение алкильных групп в качестве аксиальных или донорных периферийных заместителей приводит также к повышению растворимости комплексов в гексане и петролейном эфире.^{1, 2} В противоположность фталоцианинам, субфталоцианины не агрегируют в растворах вплоть до

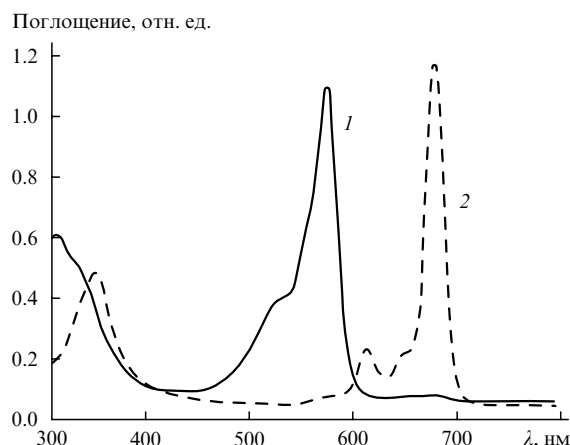
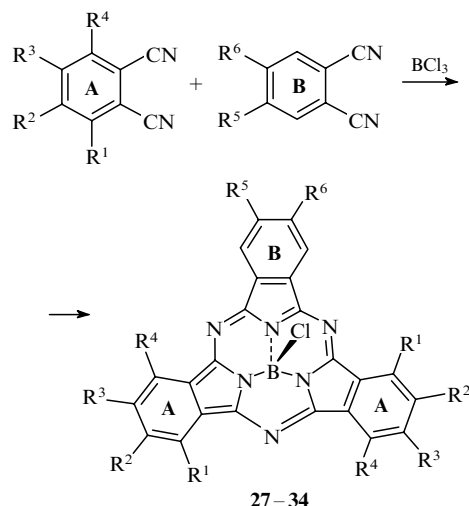


Рис. 3. Электронные спектры поглощения соединения **21** (1) и 2,3,9,10,16,17,23,24-октабутилфталочланина цинка (2) в ТГФ.⁷⁵

концентрации 10^{-1} моль $\cdot$ л $^{-1}$, что позволяет применять для исследования их структуры спектроскопию ЯМР.

2. Смешанная циклизация фталодинитрилов

При статистической циклизации различных фталодинитрилов (**A** и **B**) в присутствии галогенидов бора образуются несимметрично замещенные субфталочланины состава **A₂B** и **AB₂**.^{25,45,48,68} Выходы целевых продуктов несимметричного строения, например соединений **27–34**, редко превышают 30% (табл. 2).

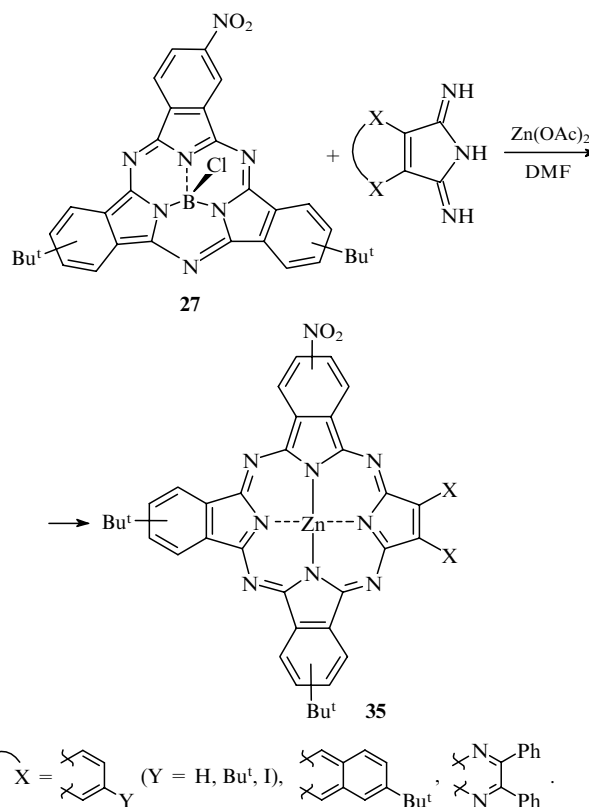


На состав образующихся продуктов сильно влияет не только соотношение исходных фталогенов, но так же, как и в синтезе фталочланинов,⁷⁷ температура реакции. Так, Али и соавт.²⁵ отмечают, что при статистической циклизации 4-*трет*-бутилфталодинитрила (цикл **A**) и 4-нитрофталодинитрила (цикл **B**) при 220°C образуется смесь субфталочланинов составов **A₂B** (45%), **AB₂** (45%) и **B₃** (10%). Понижение температуры приводит к увеличению содержания тринитрозамещенного субфталочланина (**B₃**). Исследователи также обращают внимание на легкость выделения продуктов смешанной циклизации хроматографическими методами благодаря наличию полярных NO₂-групп.

Таблица 2. Выходы несимметрично замещенных субфталочланинов **27–34**.

Соединение	R ¹ –R ⁴	R ⁵ , R ⁶	Выход, %	Ссылки
27	R ¹ = R ⁴ = H, R ² /R ³ = Bu ^t /H	R ⁵ /R ⁶ = NO ₂ /H	45	25
28	R ¹ = R ² = R ³ = R ⁴ = H	R ⁵ /R ⁶ = = SC ₆ H ₄ Me-4/H	12	45
29	R ¹ = R ² = R ³ = R ⁴ = H	R ⁵ = R ⁶ = I	11	48, 68
30	R ¹ = R ² = R ³ = R ⁴ = F	R ⁵ = R ⁶ = I	27	48
31	R ¹ = R ² = R ³ = R ⁴ = F	R ⁵ = R ⁶ = CN	16	49
32	R ¹ = R ² = H, R ³ = R ⁴ = SC ₈ H ₁₇ -n	R ⁵ = R ⁶ = I	21	68
33	R ¹ = R ⁴ = H, R ² /R ³ = NO ₂ /H	R ⁵ = R ⁶ = I	6	68
34	R ¹ = R ² = H, R ³ = R ⁴ = SO ₂ C ₈ H ₁₇ -n	R ⁵ = R ⁶ = I	22	68

Синтез несимметрично замещенных субфталочланинов рассматривается как первая стадия уникального подхода к получению монофталочланинов состава **A₂BC** (**35**), которые практически невозможно синтезировать другими методами.



3. Би- и полициклические системы на основе субфталочланинов

Из функционально замещенных субфталочланинов **A₂B**-типа можно получать би- и полиядерные планарные структуры с необычными свойствами.⁴⁸ Использование реакций сочетания иодзамещенных субфталочланинов (например, соединений **29**, **30**) позволяет синтезировать различные димеры и

Схема 1

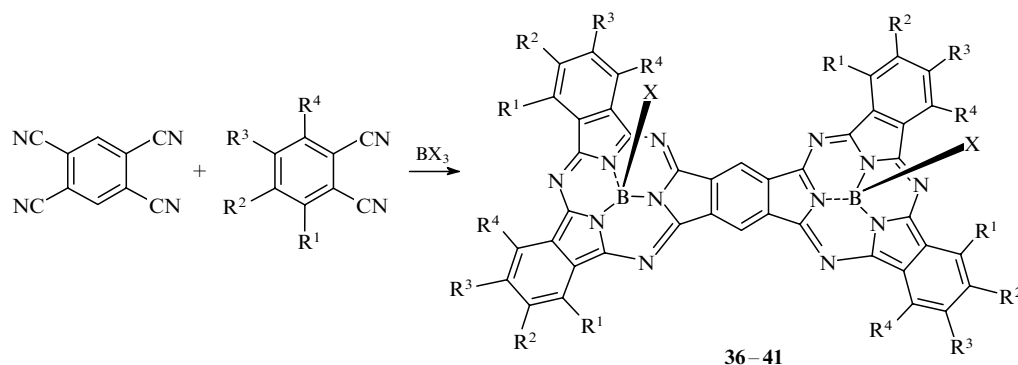


Таблица 3. Выходы биядерных субфталозианинов 36–41.

Соединение	R ¹ –R ⁴	X	Выход, %	Примечания	Ссылки
36	R ¹ = R ⁴ = H, R ² /R ³ = Bu ^t /H	Br	2.8		24
37	R ¹ = R ² = R ³ = R ⁴ = F	Cl	—	<i>син</i> : <i>анти</i> = 9 : 11	7, 26, 49
38	R ¹ = R ² = R ³ = R ⁴ = H	Cl	14		49
39	R ¹ = R ⁴ = H, R ² /R ³ = I/H	Cl	Следы	Низкая растворимость	49
40	R ¹ = R ⁴ = H, R ² = R ³ = SC ₈ H _{17-n}	Cl	Следы	Малая устойчивость	49
41	R ¹ = R ⁴ = H, R ² = R ³ = SC ₆ H ₁₁ -cyclo	Cl	28		31

тримеры, в которых субфталозианиновые макроциклы соединены с помощью линейных спейсеров (см. ниже).

Если в качестве одного из компонентов статистической циклизации фталодинитрилов в присутствии галогенидов бора выступает 1,2,4,5-тетрацианобензол, то в результате образуются биядерные планарные субфталозианины 36–41, содержащие общее бензольное кольцо (схема 1, табл. 3).^{7, 24, 26, 31, 49}

Впервые расширение субфталозианиновой π -системы (соединение 36) было осуществлено Кобаяси²⁴ в 1991 г. смешанной циклизацией 1,2,4,5-тетрацианобензола и 4-*трет*-бутилфталодинитрила. Впоследствии в группе Торреса⁷ был синтезирован полностью фторированный биядерный субфталозианин 37. При этом исследователи обнаружили, что описываемые соединения существуют в виде топоизомеров *син*- и *анти*-конфигураций, которые удалось разделить хроматографическими методами (рис. 4).

Сходство геометрических параметров моноядерного и полиядерных субфталозианинов⁴ свидетельствует о том, что при образовании биядерных производных молекула субфталозианина выступает в качестве ароматического супрамолекулярного C₃-синтона. Следовательно, моноядерный субфталозианин может служить «строительным блоком» для синтеза наноразмерных ароматических гетерофуллероидов.²⁰

Обычно побочными продуктами при получении биядерных субфталозианинов планарного типа являются несимметрично замещенные аналоги состава A₂B, содержащие CN-группы (например, соединение 31) или фталимидный фрагмент на периферии.⁴⁹ Этот результат полностью согласуется с нашими данными⁷⁸ по синтезу биядерных фталозианинов, что говорит в пользу родственных механизмов образования как фталозианиновых макроциклов, так и субфталозианиновых, по крайней мере на первых стадиях.

В работах^{7, 49} отмечается, что наряду с биядерными субфталозианинами 37–40 в качестве примеси иногда образуются триядерные аналоги (соединения 42a–d). Наличие в

таких молекулах трех субфталозианиновых макроциклов приводит к существованию трех изомеров с конфигурациями *син*–*син*, *син*–*анти* и *анти*–*анти*. Как показывают расчеты, различие в энергиях топоизомеров би- и триядерных субфталозианинов не превышает 1 ккал·моль^{–1}, т.е. их устойчивость примерно одинакова. В то же время стабильность моноядерных аналогов, как показали расчеты относительных энтальпий образования, выше стабильности полиядерных макроциклов примерно на 17–20 ккал·моль^{–1}.

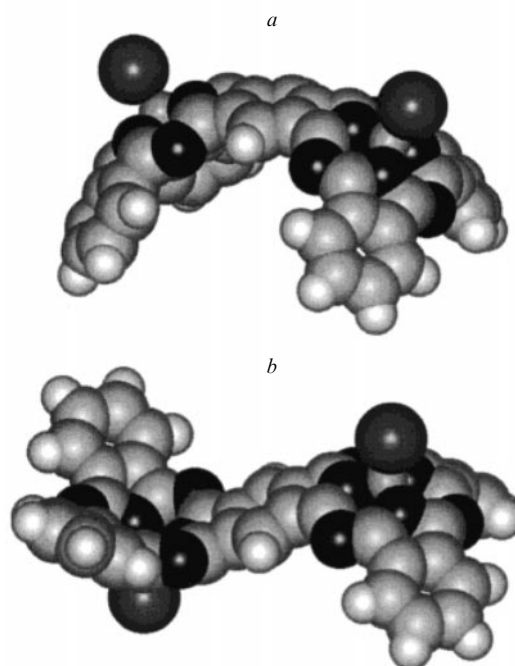
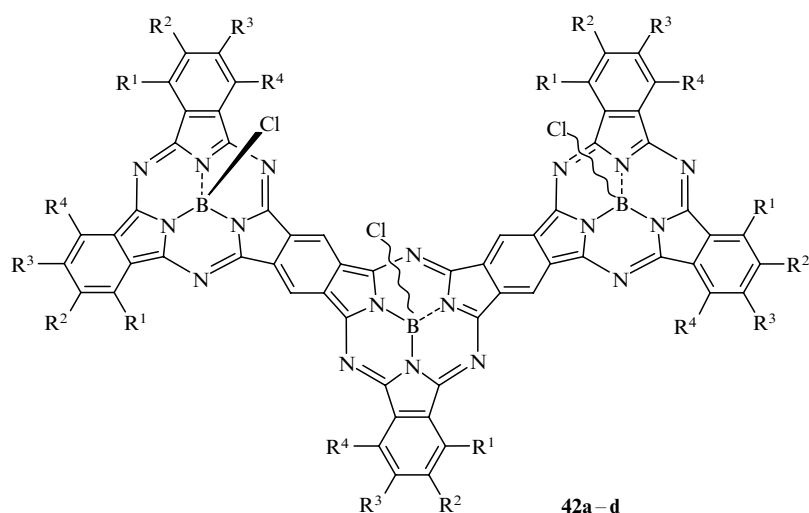


Рис. 4. Структуры изомерных биядерных субфталозианинов 37 *син*- (a) и *анти*-конфигураций (b).⁷

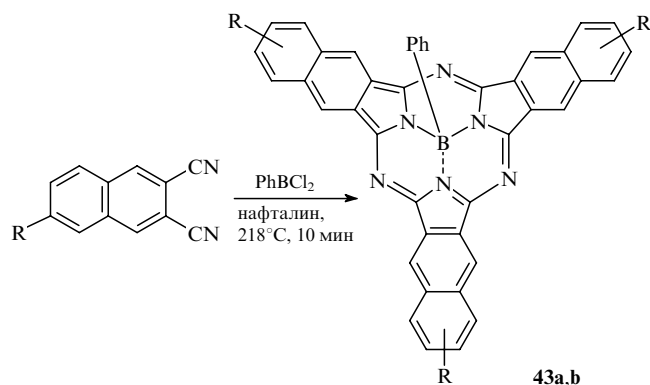


$R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = F$ (a), H (b); $R^1 = R^4 = H$; $R^2 = R^3 = I$ (c), SC_8H_{17-n} (d).

Показано, что устойчивость фторзамещенных субфталозианинов значительно выше, чем устойчивость аналогов, не замещенных или содержащих донорные заместители. Различия в относительной энергии и симметрии граничных орбиталей мооядерных субфталозианинов по сравнению с би- и триядерными комплексами свидетельствует о расширении π -системы последних. Следствием этого является bathochromное смещение Q-полосы в спектрах поглощения примерно на 120 и 180 нм соответственно.⁴⁹

4. Синтез аналогов субфталозианина

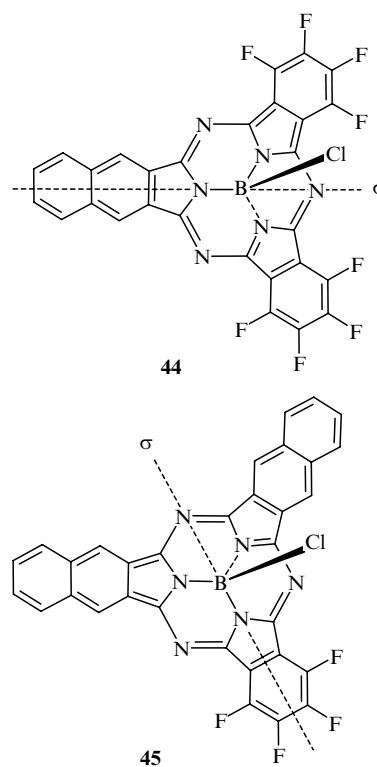
Первый аналог субфталозианина — субнафталозианин (**43a**) — был получен Ханак и Рошнабелем^{4,28} при самоциклизации 2,3-нафтодинитрила в присутствии $PhBCl_2$. Исследователи отмечают, что при использовании BPh_3 ввиду его низкой активности получить целевые продукты **43a,b** не удалось.



$R = H$ (a), Bu^t (b).

Выше уже был приведен ряд фактов успешного применения в аналогичной реакции смешанных реагентов бора. Выходы целевых субнафталозианинов **43a,b** не превышали 1%, что, на наш взгляд, связано с низкой устойчивостью комплексов по отношению к кислороду воздуха (по аналогии с соответствующими нафталозианинами). Наличие объемного *трет*-бутильного заместителя в субнафталозианине **43b** увеличивает его растворимость в органических растворителях, что весьма важно для практических целей.

При смешанной циклизации 2,3-нафтодинитрила с перфторфталодинитрилом Сторксом с соавт.⁶ впервые были получены несимметрично замещенные субнафталозианины **44** и **45** состава AB_2 и A_2B соответственно с суммарным выходом около 20% (σ — плоскость симметрии).



Обе молекулы принадлежат к группе симметрии C_s , что делает ряд атомов водорода магнитно эквивалентными. Именно этот факт и позволил легко различить полученные изомеры при помощи спектров ЯМР 1H .⁶ Для соединения **44** получены также рентгеноструктурные данные, которые свидетельствуют о большем нарушении планарности молекул смешанного строения по сравнению с SubPc (рис. 5).

Несимметрично замещенные субфталозианины, содержащие фрагменты нафталена, проявляют необычные спектральные свойства. Изменяя число нафталиновых фрагмен-

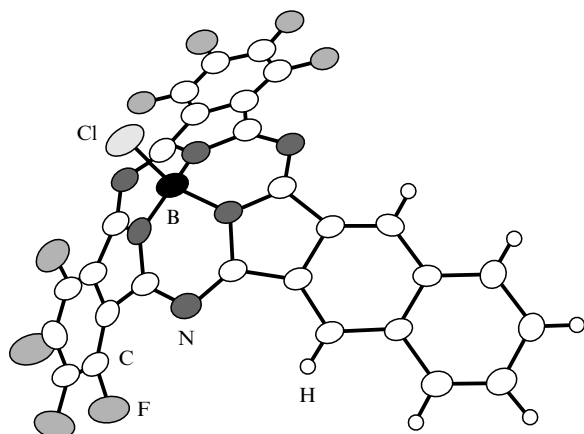


Рис. 5. Структура субфталоцианина **44** по данным РСА.⁶

тов, можно влиять на положение максимумов основных полос поглощения в электронных спектрах. В частности, для полностью фторированного субфталоцианина **17** Q-полоса наблюдается при 570 нм, в то время как для соединений с одним и двумя нафталиновыми фрагментами (**44** и **45**) Q-полоса смещается в область 617 и 640 нм соответственно.⁶ Кроме того, ввиду нарушения симметрии молекул Q-полоса имеет расщепленную форму (рис. 6).

При самоциклизации неароматических динитрилов в присутствии галогенидов бора образуются уникальные аналоги субфталоцианинов — субзапорфирины. Впервые соединение **46a** было синтезировано Рошнабелем⁴ в 1995 г. Исходный динитрил **47** получали превращением коммерчески доступного 4-*tert*-бутилбензилбромида в нитрильный аналог с последующей окислительной димеризацией.⁷⁹

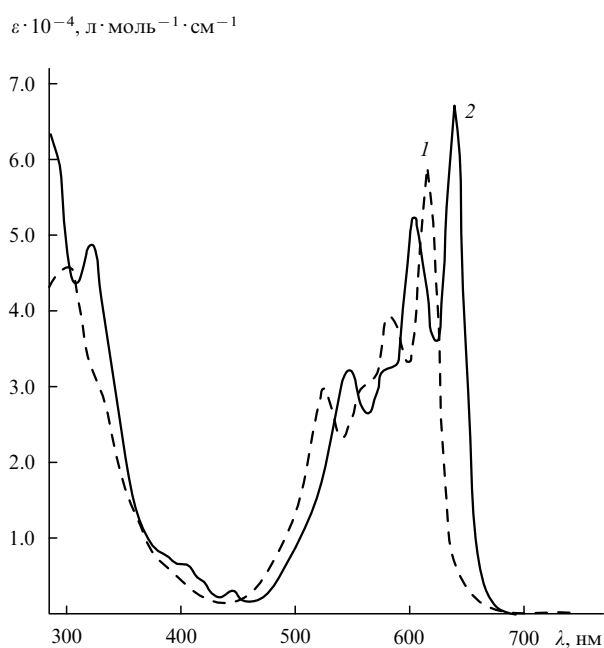
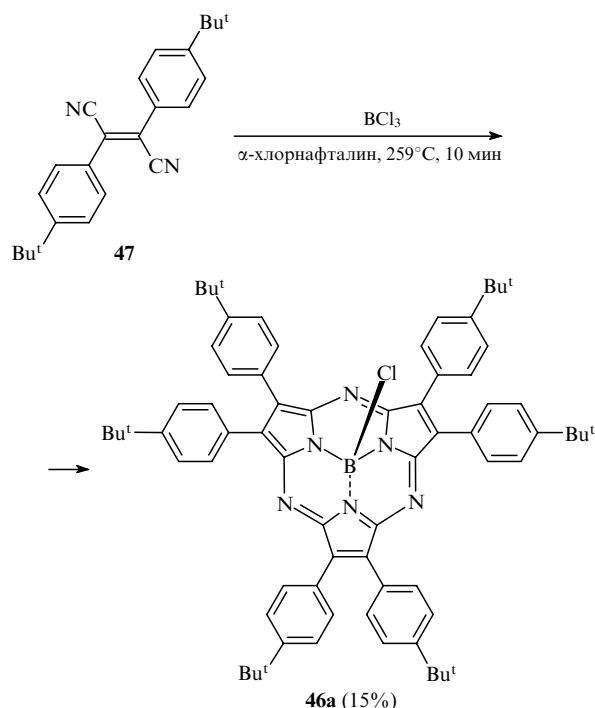
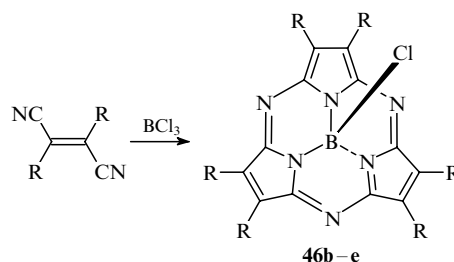


Рис. 6. Электронные спектры поглощения соединений **44** (1) и **45** (2) в CH_2Cl_2 .⁶



В настоящее время описаны аналогичные макроциклические соединения, обладающие уникальными физико-химическими свойствами.^{16, 66, 67} Субзапорфирины интенсивно фосфоресцируют и образуют устойчивые анион- и катион-радикалы. Как и в случае субфталоцианинов, субзапорфирины переходят из синглетного возбужденного состояния (время жизни ($^1\tau_s$) составляет ~ 3 нс) в долгоживущее триплетное возбужденное состояние ($^3\tau_s \approx 100$ мкс), что сопровождается большим квантовым выходом фосфоресценции (0.25). На основании этого предполагают, что субзапорфирины можно использовать в качестве электро- и фотоактивных материалов для молекулярных фотоэлектронных устройств. Кроме того, искажение планарности структуры приводит к появлению у таких систем необычных оптических свойств.

Субзапорфирины **46b–e** синтезированы тримеризацией соответствующих замещенных фумаронитрилов.⁶⁶



$\text{R} = \text{Pr}^n$ (**b**), $\text{SC}_5\text{H}_{11-n}$ (**c**), $\text{SC}_{12}\text{H}_{25-n}$ (**d**), $\text{SC}_{18}\text{H}_{37-n}$ (**e**).

Субзапорфирины, как и субфталоцианины, имеют 14π-электронную систему и конусоподобную форму. Удаление трех конденсированных бензольных колец из субфталоцианинового скелета приводит к гипсохромному смещению Q-полосы в спектре поглощения на 75–80 нм.

Торрес с соавт.⁶⁶ обнаружил необычные оптические свойства соединений **46c–e** (рис. 7), которые связаны с появлением интенсивной гипсохромной полосы (π–π*-переход). Расширение π-сопряжения (донирование электронов от

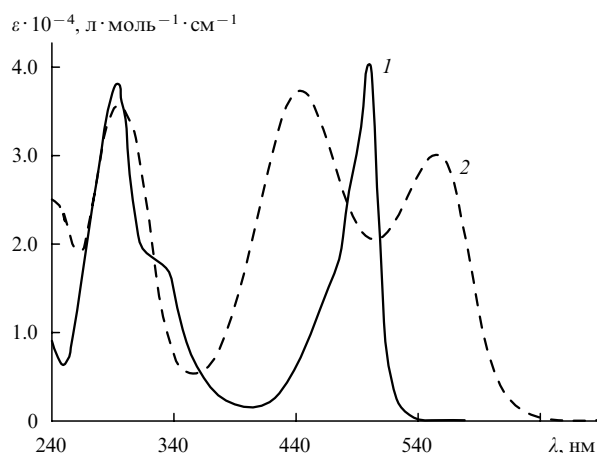


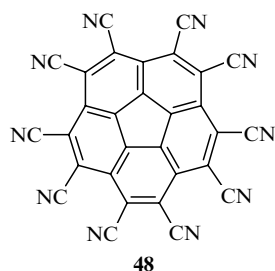
Рис. 7. Электронные спектры поглощения субзапорфиринов **46b** (1) и **46e** (2) в CHCl_3 .⁶⁶

атомов серы) приводит к расщеплению Q-полосы. Эти свойства обусловлены присутствием шести тиоэфирных групп в непосредственной близости от пиррольных циклов.

В отличие от субзапорфиринов **46c–e**, алкилзамещенный аналог **46b** имеет электронный спектр, близкий по характеру спектру субфталоцианина **21** (см. рис. 3).

Тиоалкилзамещенные субзапорфирины **46c–e** проявляют также мезоморфные свойства, образуя в жидкокристаллической фазе упорядоченные «стопки».^{66,67} Обнаружено, что на супрамолекулярную агрегацию существенное влияние оказывает природа аксиального заместителя. В частности, замена в соединениях **46c–e** атома хлора на гидроксильную группу расширяет температурные пределы устойчивости агрегатов.⁶⁶ Впоследствии авторам удалось получить субзапорфирины, содержащие в качестве аксиального заместителя атом фтора.⁶⁷ Показано, что высокий дипольный момент связи B–F приводит к спонтанной агрегации молекул в твердой фазе с образованием ансамблей стэкингвого типа («стопок»).

Предполагают, что необычный наноразмерный ароматический молекулярный ансамбль может образоваться при взаимодействии декацианокоранулена **48** с BCl_3 .²⁰



Продукт реакции должен содержать 20 субфталоцианиновых макроциклов (рис. 8). Это уникальный гетерофуллереноид пока не синтезирован.

Таким образом, разработка методов синтеза субфталоцианинов и их аналогов различного строения является актуальной задачей химии макроциклов. Исследование физико-химических свойств модифицированных субфталоцианинов

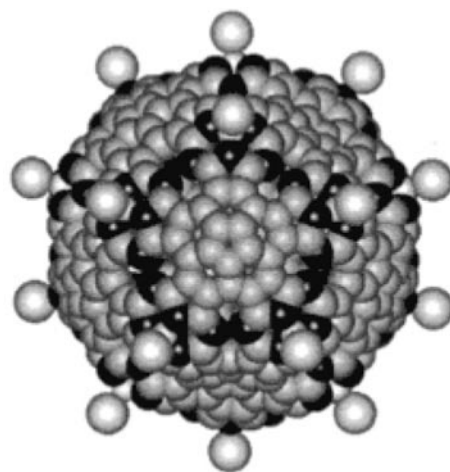
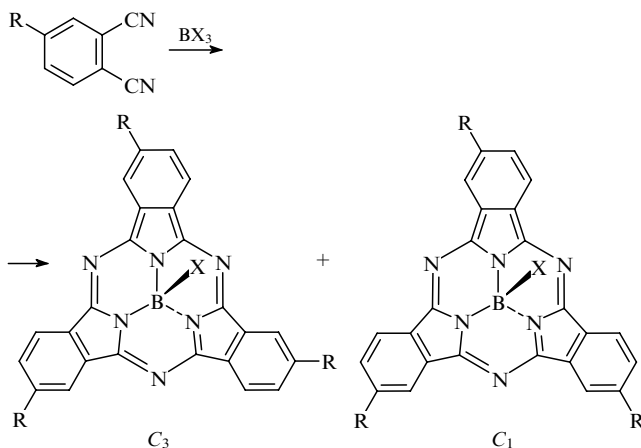


Рис. 8. Гипотетический гетерофуллероид, образующийся при циклизации соединения **48** с BCl_3 .²⁰

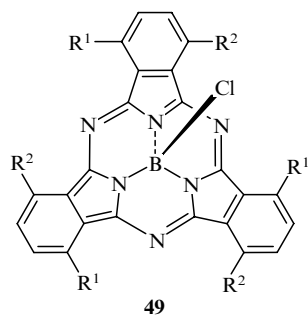
открывает перспективы для получения материалов с уникальными свойствами.

III. Селективность образования субфталоцианинов

Если исходный фталодинитрил не принадлежит к группе симметрии C_{2v} , то из него образуются субфталоцианины в виде смеси изомеров, относящихся к группам симметрии C_1 и C_3 (соединения **1–15**) (см. ^{23, 44, 45, 52, 53, 58, 62}).



Разделение C_1 - и C_3 -изомеров субфталоцианина **8** ($R = \text{Bu}^t$, $X = \text{Ph}$) было впервые осуществлено методом высокоэффективной газо-жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).² Впоследствии подобные изомеры соединений **14**, **15**, **19** удалось разделить препаративной колоночной хроматографией на силикагеле.⁶² Установлено, что соотношение структурных изомеров определяется главным образом положением периферийных заместителей (α или β по отношению к пиррольному циклу).^{34, 58} В случае β -замещенных субфталоцианинов (соединения **1–15**) соотношение изомеров $C_1:C_3$ близко к 1:3, что строго согласуется со статистическим распределением. Для α -замещенного субфталоцианина **49** это соотношение равно $\sim 1:9$. Данный экспериментальный результат был объяснен Клаессеном и



$R^1/R^2 = \text{SO}_2\text{Pr}^n/\text{H}$.

Торресом⁵⁸ стерическим эффектом объемного заместителя, находящегося в непосредственной близости к макроциклу. В основе такого предположения лежал гипотетический факт взаимодействия двух интермедиатов, представляющих собой пару азасочлененных изоиндолных предшественников.

В отличие от фталоцианинов, субфталоцианины не могут иметь центра симметрии. Нарушение планарности системы лишает эти молекулы плоскости симметрии, совпадающей с макроциклом. В результате при соответствующем замещении, когда отсутствуют вертикальные плоскости симметрии, молекула может стать хиральной. Каждый из образующихся изомеров представляет собой рацемическую смесь (рис. 9). Оптические изомеры соединения **15** удалось разделить при помощи ВЭЖХ на колонке с хиральным носителем.³⁴

Для несимметрично замещенных субфталоцианинов количество возможных структурных и оптических изомеров увеличивается. Так, смешанная циклизация двух разных фталодинитрилов приводит к смеси субфталоцианинов, различающихся положением периферийных заместителей (схема 2). Соотношение изомеров в данном случае зависит как от стерических факторов, так и от относительной реакционной способности фталогенов. В частности, смешанная циклизация 4-нитрофталодинитрила с 4-*трет*-бутилфталодинитрилом, взятых в соотношении 6 : 1, приводит к продук-

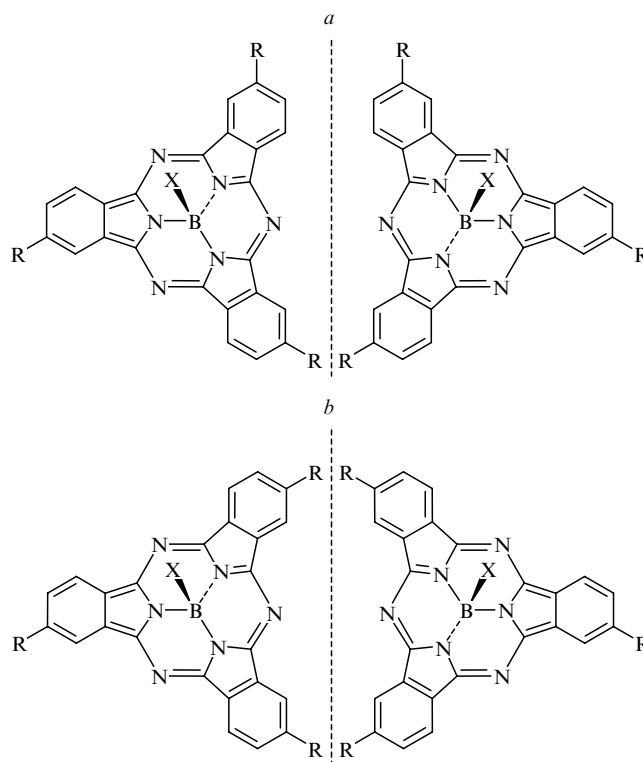
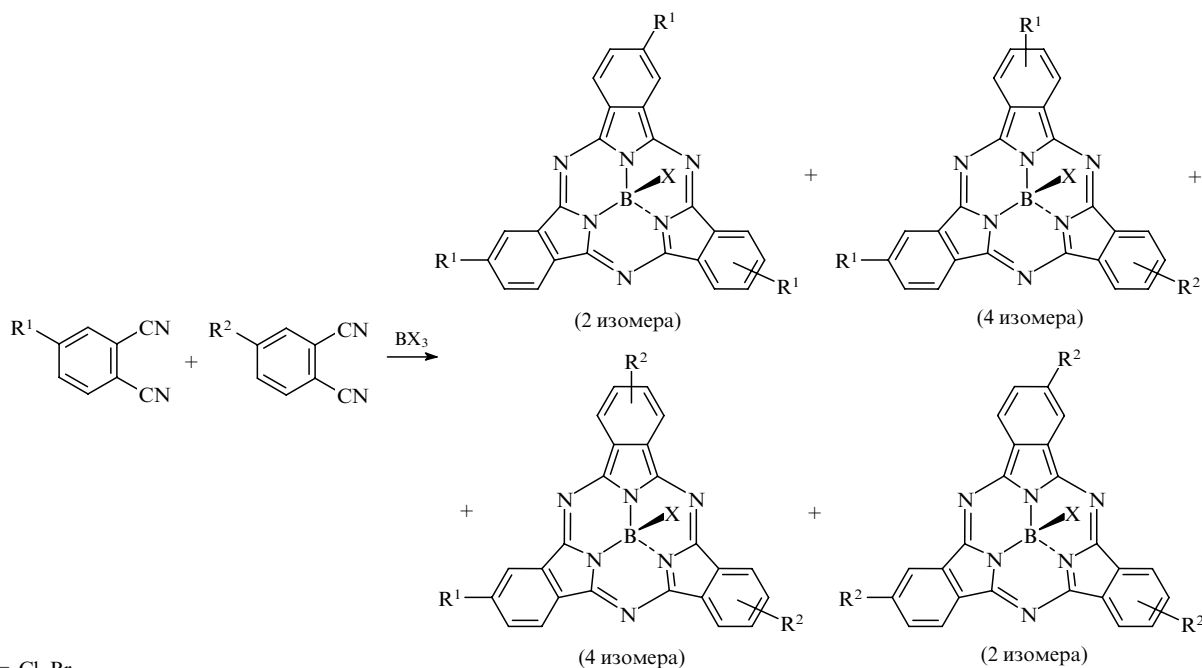


Рис. 9. Схематическое изображение структурных и оптических изомеров субфталоцианина, полученного из несимметрично замещенного фталодинитрила: *a* — симметрия C_3 , *b* — симметрия C_1 .

там AB_2 -, A_2B - и A_3 -типов в соотношении 45:45:10 (суммарно 12 изомеров).²⁵ В то же время при взаимодействии 2,3-нафтодинитрила с тетрафторзамещенным или незамещенным фталодинитрилом образуется только 4 изомера.

Схема 2



$X = \text{Cl}, \text{Br}$.

Таким образом, задача селективного синтеза субфталоцианинов является достаточно сложной. Избежать образования большого количества изомеров можно только путем использования фталодинитрилов симметричного строения.

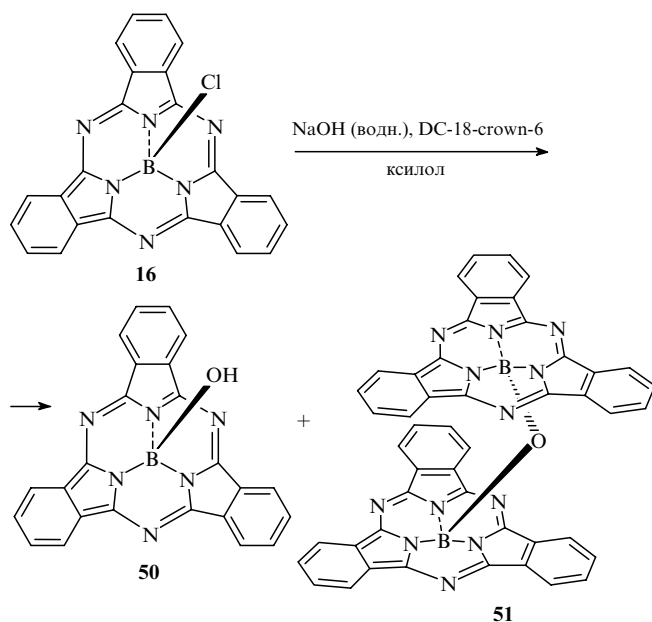
IV. Модифицирование структуры субфталоцианинов и их аналогов

Высокая реакционная способность галогенидов бора сильно ограничивает разнообразие исходных фталогенов и препятствует введению функциональных групп на стадии тримеризации.²⁰ Именно поэтому синтез субфталоцианинов и их аналогов с требуемыми свойствами осуществляется как минимум в две стадии — за циклизацией следует модифицирование структуры. Можно выделить три основных направления модифицирования — замещение аксиального атома галогена,^{3, 7, 9–11, 15, 17–19, 46, 47, 49–51, 56, 57, 59, 62} реакции с участием периферийных заместителей^{18, 45, 48, 50, 64, 68} и расширение субфталоцианинового макроцикла.^{2, 20, 77} Два первых направления не сопровождаются изменением количества π-электронов в макроциклической системе, в то время как расширение цикла приводит не только к изменению системы сопряжения, но и к повышению симметрии молекулы.

1. Нуклеофильное замещение аксиального атома галогена

Высокая подвижность аксиального атома галогена существенно осложняет выделение и хроматографическую очистку целевых продуктов. Например, при синтезе бромзамещенных соединений **1–6** образуются побочные продукты, содержащие в аксиальном положении OH-группу.^{23, 53} В случае субфталоцианинов **7–21** с аксиальным атомом хлора такое замещение происходит в меньшей степени, что связано с большей полярностью связи B—Cl. Показано, что на устойчивость к нежелательным процессам нуклеофильного замещения в ходе хроматографической очистки продуктов существенное влияние оказывает природа периферийных заместителей. Электроноакцепторные заместители (F, NO₂) препятствуют гидролизу субфталоцианинов, а донорные (Alk, SAlk), наоборот, способствуют данной реакции.^{2, 25}

Схема 4



Гейером и соавт.² впервые синтезирован макроцикл **50** путем гидролиза незамещенного субфталоцианина **16** с аксиальным атомом хлора (схема 4). Нуклеофильное замещение осуществляли в щелочной среде в присутствии межфазного катализатора — дициклогексил-18-краун-6-эфира (DC-18-crown-6). Наряду с целевым продуктом **50** авторы зафиксировали μ-оксокомплекс **51** (аналогичные комплексы известны для фталоцианина железа⁸⁰). Оказалось, что при длительном контакте исходного субфталоцианина с NaOH происходит увеличение содержания соединения **51** в реакционной смеси, из чего исследователи сделали вывод о том, что комплекс **50** является интермедиатом. Субфталоцианиновые μ-оксокомплексы имеют аналогичные с биядерными фталоцианинами clamshell-типа⁸¹ спектральные свойства — уширение и гипсохромное смещение Q-полосы.²

Интерес к субфталоцианинам димерного строения сильно возрос в последнее время. В работах^{3, 11} описаны близкие по строению соединения **52** и **53**. В комплексе **52** (рис. 10) субфталоцианиновые фрагменты объединены связью B—B, а в макроцикле **53** в качестве спейсера выступает дианион бинафтола.

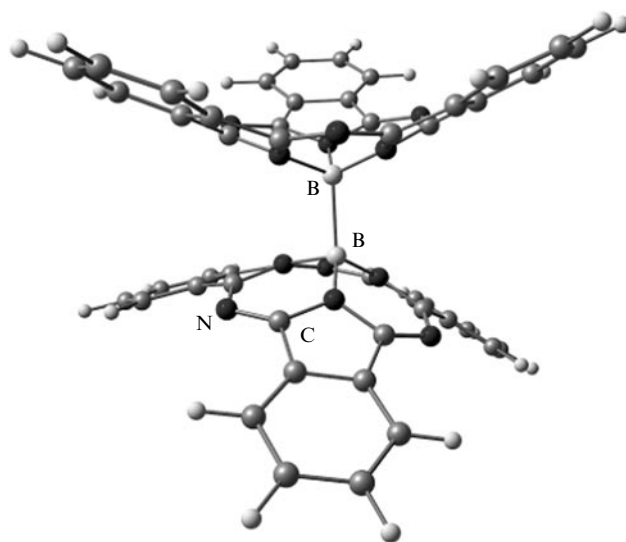
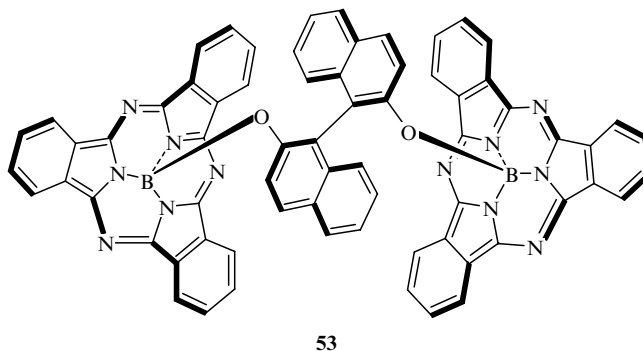
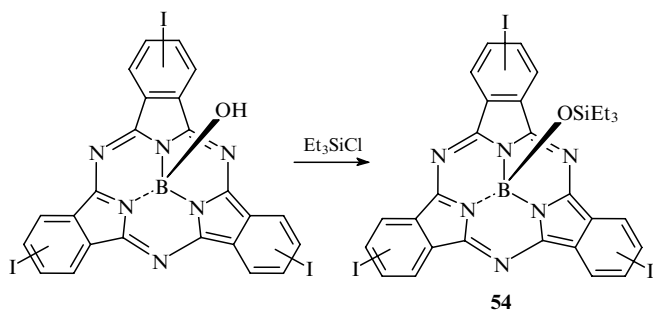


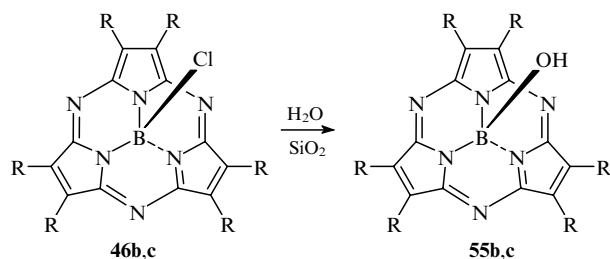
Рис. 10. Структура субфталоцианинового комплекса **52**.³



Субфталоцианины типа **50** часто используют как исходные соединения для получения кремнийсодержащих производных (например, соединения **54**), которые другими методами синтезировать не удается.²



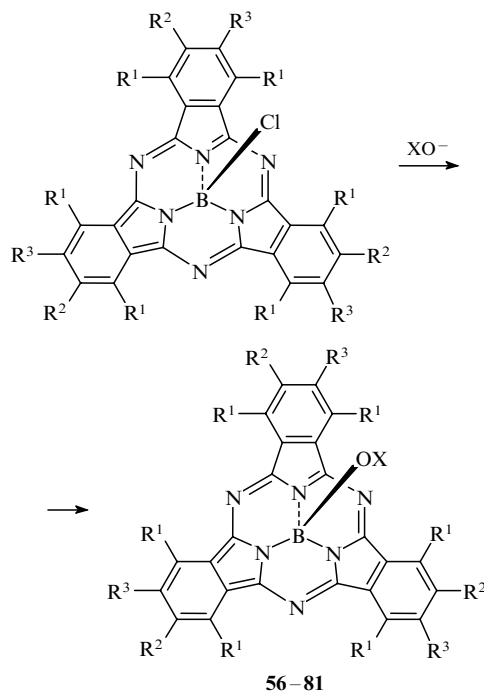
Гидролиз аксиального атома хлора с целью получения гидроксильных аналогов успешно осуществлен Торресом и соавт.^{16,66} на примере субзапорфиринов **46b,c**. Процесс протекает под действием SiO_2 в присутствии воды, однако выходы соединений **55b,c** не превышали 10%. Исследователи связывают это с меньшей стабильностью субзапорфиринового макроцикла по сравнению с субфталоцианиновым.



$R = \text{Pr}^n$ (**b**), $\text{SC}_5\text{H}_{11-n}$ (**c**).

В качестве традиционных нуклеофилов для синтеза аксиальных производных субфталоцианинов и их аналогов часто используют алифатические или ароматические спирты.^{9,46,50,51,56,59} К настоящему времени синтезированы

разнообразные производные субфталоцианинов **56–81** (табл. 4), что позволяет считать субфталоцианиновый макроцикл удобным «строительным блоком» для получения наноразмерных молекул.

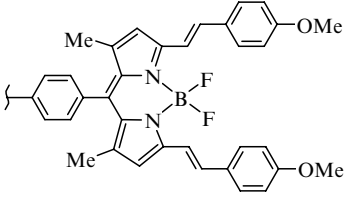
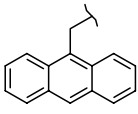
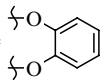


Благодаря наличию альдегидной группы в составе аксиального заместителя соединений **57**, **58**, **73** и **81** на их основе были получены гибридные структуры, содержащие фрагменты субфталоцианина и фуллерена, например соединение **82** (см.^{10,18,46}).

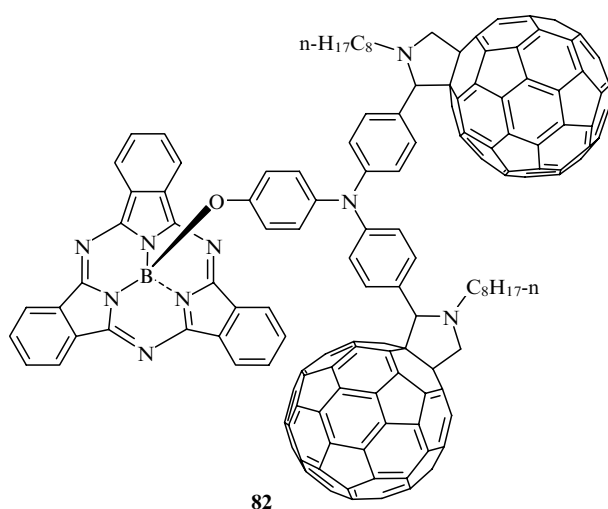
Таблица 4. Выходы субфталоцианинов **56–81**.

Соединение	$R^1 - R^3$	X	Выход, %	Ссылки
56	$R^1 = R^2 = R^3 = \text{H}$	H	82	51
57	$R^1 = R^2 = R^3 = \text{H}$		64	46
58	$R^1 = R^2 = R^3 = \text{H}$		94	46
59	$R^1 = R^2 = R^3 = \text{H}$		90	9

Таблица 4 (окончание).

Соединение	R ¹ –R ³	X	Выход, %	Ссылки
60	R ¹ = R ² = R ³ = H		90	9
61	R ¹ = R ² = R ³ = H	CH ₂ CH ₂ NMe ₂	35	17
62	R ¹ = R ² = R ³ = H	C ₆ H ₄ CO ₂ H-4	27	17
63	R ¹ = R ² = R ³ = H	Py-3(4)	См. ^a	17
64	R ¹ = R ² = R ³ = H		25	19
65	R ¹ = R ² = R ³ = H	Bn	79	19
66	R ¹ = R ² = R ³ = H	Ph	84	19
67	R ¹ = R ² = R ³ = H	CH ₂ C ₆ H ₃ Me ₂ -3,5	83	19
68	R ¹ = R ² = R ³ = H	C ₆ H ₃ Me ₂ -3,5	79	19
69	R ¹ = R ² = R ³ = H	CH ₂ C ₆ H ₄ Me-4	84	19
70	R ¹ = R ² = R ³ = H	C ₆ H ₄ Me-4	79	19
71	R ¹ = R ² = R ³ = F	C ₆ H ₄ (C ₆ H ₄ NPh ₂ -4)-4	45	56
72	R ¹ = R ² = R ³ = F	C ₆ H ₄ CO ₂ H-4	56	59
73	R ¹ = R ² = R ³ = F	C ₆ H ₄ CHO-3	76	62
74	R ¹ = R ² = R ³ = F	Ph	34	7
75	R ¹ = H, R ² /R ³ = I/H	Ph	24 ^b	50
76	R ¹ = H, R ² /R ³ = I/H	C ₆ H ₃ Bu ₂ ¹ -3,5	12	10
77	R ¹ = H, R ² /R ³ = OPy-3/H	3-Py	63	50
78	R ¹ = H, R ² /R ³ = OPy-3/H	Ph	80	50
79	R ¹ = H, R ² /R ³ = NO ₂ /H	Ph	58	51
80	R ¹ = H, R ² /R ³ = OPh/H	Ph	80	51
81	R ¹ = H, R ² –R ³ = 	C ₆ H ₄ CHO-2	39	10

^a Выход 3-изомера 54%, 4-изомера 24%; ^b суммарный выход с учетом стадии образования субфталочианина.



Подобные фуллереновые производные известны также и для биядерных субфталочианинов с общим бензольным кольцом.^{47,57} Субфталочианиновые молекулы, содержащие фуллерен или боропиррольные фрагменты (например, соединения **59**, **60**), являются удобными моделями для изучения процесса переноса энергии.^{9,10}

Особый интерес представляют гетероядерные комплексы субфталочианинов с другими макрогетероциклическими соединениями. Так, взаимодействием соединения **26** с функционально замещенными фталочианинами авторы обзора синтезировали комплексы **83a,b**, содержащие субфталочианиновый и фталочианиновый макроциклы (рис. 11).⁷⁵

Благодаря специфической ориентации макроциклов в данных комплексах происходит нарушение традиционного процесса агрегации. Следствием этого является высокая растворимость соединений **83a,b** в органических растворителях (от петролейного эфира до спиртов, ДМФА, ДМСО).

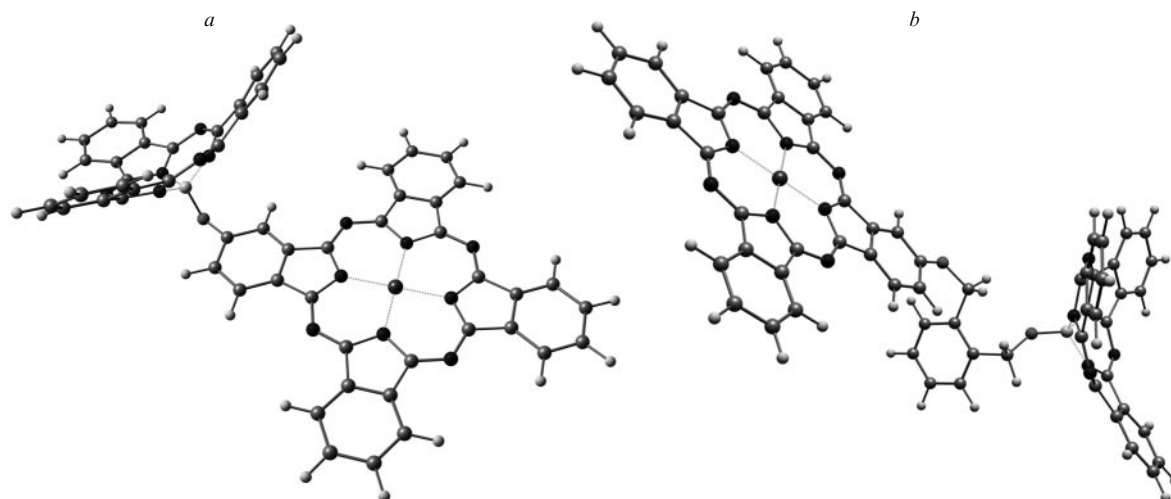
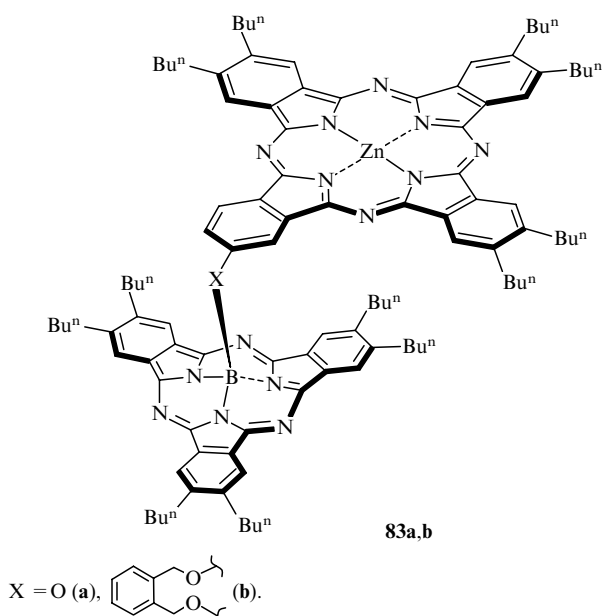
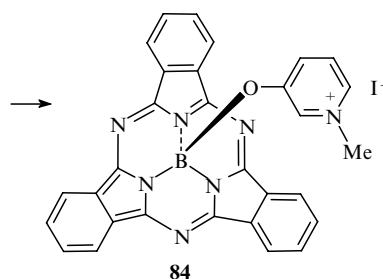
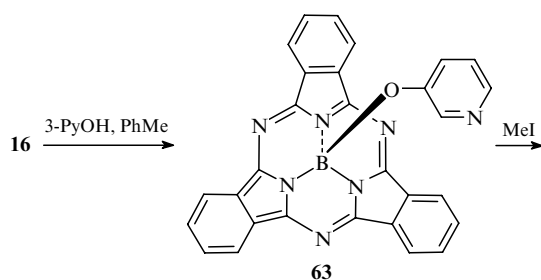


Рис. 11. Оптимизированные структуры (DFT/PBE/3z) гетероядерных комплексов типа **83a** (a) и **83b** (b) (для простоты расчет выполнен для незамещенных соединений).

Наличие в одной молекуле макроциклов разной природы обуславливает необычные физико-химические свойства комплексов **83a,b**, которые интенсивно исследуются в настоящее время.



В ряде случаев введение определенных аксиальных заместителей позволяет обеспечить растворимость субфталоцианинов в воде (например, при кватернизации соединения **63** образуется водорастворимый иодметилат **84**).^{17, 50}



Гидрофильность субфталоцианинов необходима для дальнейшего изучения их в качестве фотосенсибилизирующих средств с целью применения в фотодинамической терапии рака.

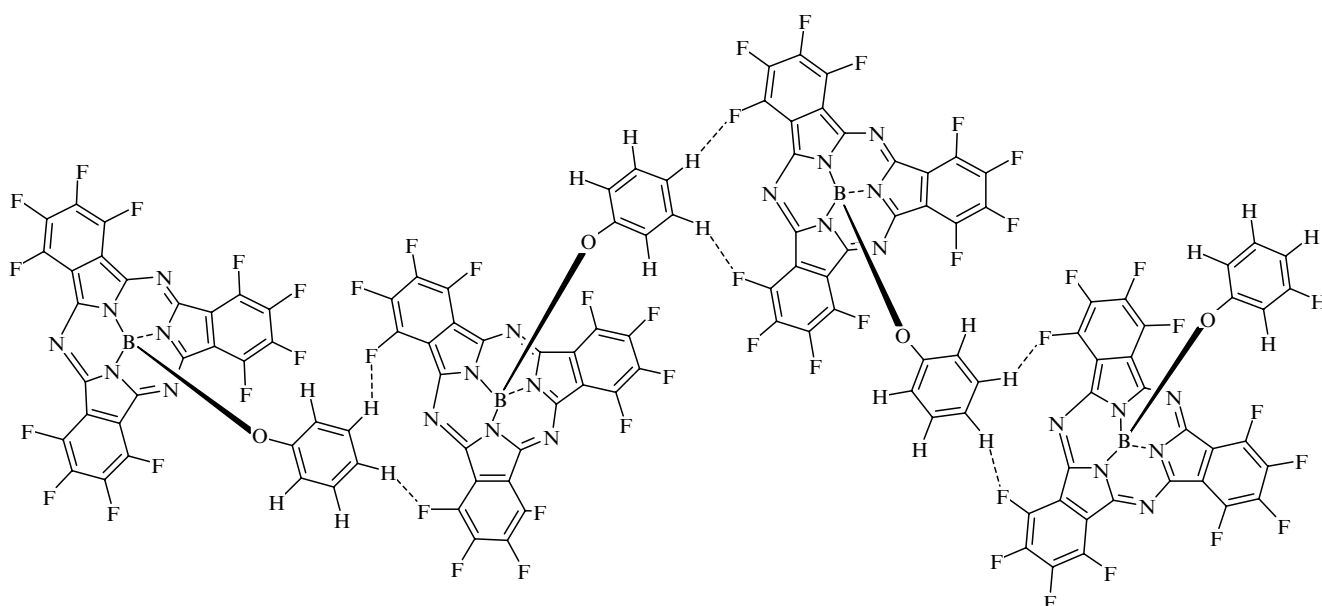
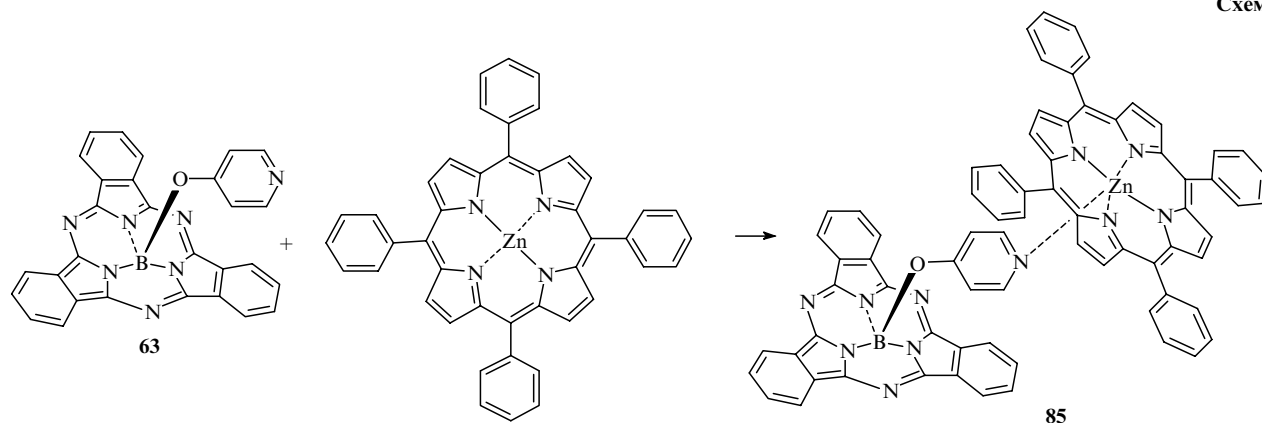
Включение фрагмента пиридина в состав аксиального заместителя субфталоцианина позволяет также получать на его основе надмолекулярные структуры. Так, образование координационной связи между атомом азота пиридина соединения **63** и ионом металла в составе порфиринового комплекса приводит к структуре **85** (схема 3).⁸

Говоря о межмолекулярной координации, нельзя не упомянуть работу Клаессенса и Торреса⁷, в которой впервые при помощи рентгеноструктурного анализа показана специфическая упаковка субфталоцианиновых молекул **74** в твердой фазе посредством образования водородной связи $H \cdots F$ (рис. 12).

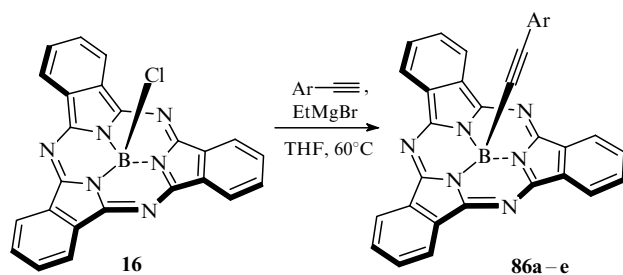
Как уже отмечалось выше, замещение аксиального атома галогена спиртами и алкоголями является самым распространенным методом модифицирования структуры субфталоцианинов. Однако встречаются примеры аналогичной реакции нуклеофильного замещения с использованием нуклеофилов другой природы — солей карбоновых кислот и некоторых C-нуклеофилов.^{2, 69}

При введении в аналогичную реакцию избытка фениллития с целью получения субфталоцианина **23** Гейер и соавт.² обнаружили нарушение целостности макроцикла. Исследователями было выдвинуто предположение, что продукты такой деструкции могут иметь строение «раскрытого» субфталоцианина. Позднее это предположение было подтверждено на практике и легло в основу разработки нового метода синтеза несимметрично замещенных монофталоцианинов состава A_3B (см. раздел IV.3). В то же время использование

Схема 3

Рис. 12. Схематическая структура массива водородных связей в кристаллах молекул **74**.⁷

стехиометрических количеств реактивов Гриньяра позволило Камерелю и соавт.¹⁵ получить целевые продукты **86a–e** с выходами 22–74%.



Ar = R_nC₆H_{5–n} (R_n = 4-Me (**a**), 4-I (**b**), 3,4,5-(n-C₁₆H₃₃O)₃ (**c**),

4-Bu₂N (**d**));
 (**e**).

Исследование физико-химических свойств этинилзамещенных субфталочианинов **86c,e**, содержащих фрагменты эфира пирогаллола, которые сопряжены с макроциклом, продемонстрировало, что их можно использовать в качестве перспективных флуорофоров.

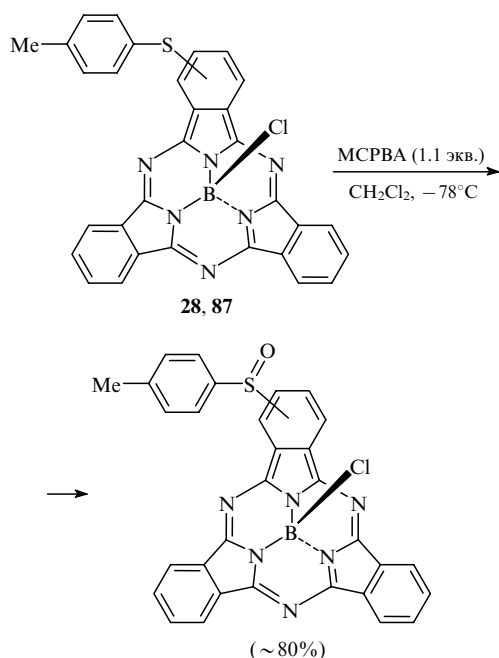
Примечателен тот факт, что присутствие донорной группы (соединение **86d**) значительно увеличивает квантовый выход флуоресценции. В то же время протонирование фрагмента Bu₂N (титрованием HClO₄) препятствует переносу электрона с арильного фрагмента на субфталочианиновый макроцикл. Многократное протонирование–депротонирование не приводит к разрушению вещества, и этот процесс можно осуществлять циклически. Аксиальное модифицирование субфталочианинов с использованием алкинильных C-нуклеофилов является, по нашим предположениям, путем к созданию новых материалов для фотозлектроники.

Таким образом, благодаря высокой подвижности аксиального атома галогена стало возможным получение различных супрамолекулярных структур, в том числе конъюгатов типа «субфталочианин–фуллерен» и гетеролигандных комплексов с уникальными свойствами.⁷⁵

2. Модифицирование периферии макроцикла

В литературе описаны реакции субфталоцианинов, в которых основной скелет и аксиальный заместитель не затрагиваются, а участвуют только периферийные заместители в бензольных кольцах. Такие реакции известны для субфталоцианинов как несимметричного, так и симметричного строения.

В некоторых случаях положение заместителя в молекуле влияет на селективность процесса. Примером может служить окисление *m*-хлорпероксибензойной кислотой (MCPBA) несимметрично замещенных субфталоцианинов **28** и **87**, полученных циклизацией в присутствии BCl_3 девятикратного избытка незамещенного фталодинитрила с 3- и 4-(*n*-толилтио)фталодинитрилами соответственно. Так, при окислении субфталоцианина **87** с 4-MeC₆H₄S-группой в α -положении образуется смесь диастереомерных продуктов в соотношении 95:5, что было показано при помощи спектроскопии ЯМР ¹H. В то же время соединение **28**, содержащее заместитель в β -положении, в аналогичной реакции дает эквимолярную смесь диастереомеров.⁴⁵



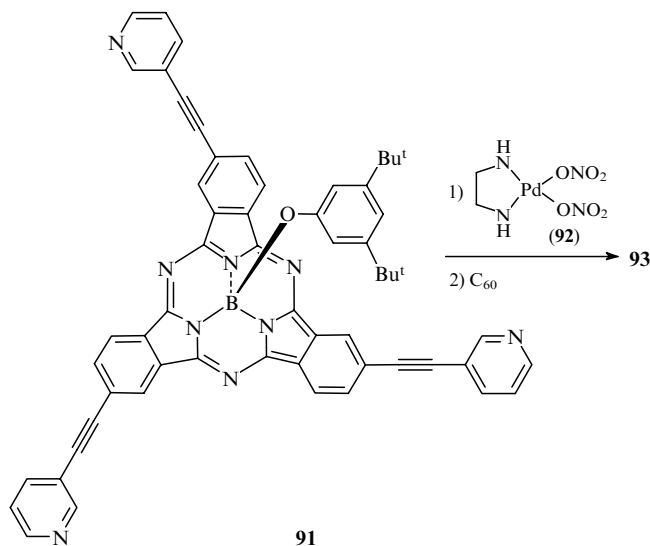
Изомеры: α (**87**), β (**28**).

Использование алкинильных реагентов позволяет проводить модифицирование субфталоцианинового макроцикла с участием периферийных заместителей путем реакций кросс-сочетания. Таким способом в структуру субфталоцианина можно ввести необходимые функциональные группы для придания целевым продуктам определенных свойств (см. 10, 18, 45, 48, 50, 64, 68). В то же время следует отметить, что круг исходных соединений резко ограничен, поскольку обязательным условием является наличие в молекуле атомов иода. Эти субфталоцианины получают циклизацией 4-иод- (см.⁵⁰) либо 4,5-диодзамещенных⁴⁸ фталодинитрилов или социклизацией упомянутых фталогенов с другими замещенными фталодинитрилами. Так, Торресом с соавт.⁵⁰ разработана методология получения замещенных субфталоцианинов, в том числе водорастворимых, представленная на схеме 5.

Кросс-сочетание трииодзамещенного субфталоцианина с 3-этилпиридином, проведенное в присутствии палладиевого катализатора, приводит к целевому продукту **88** с

выходом 42%. После каталитического гидрирования тройных связей с последующей кватернизацией продукта **89** метилиодидом образуется водорастворимый субфталоцианин **90**. Кватернизация субфталоцианина **89** приводит к существенным изменениям электронных спектров поглощения, которые выражаются не только в уменьшении интенсивности Q-полосы, но и в ее уширении. Это согласуется с нашими исследованиями по изучению внутримолекулярных взаимодействий в биядерных фталоцианинах мостикового строения,⁷⁷ однако в данном случае речь идет об образовании межмолекулярных «стопок», обусловленных сильно полярной средой (водой). Примечательно, что субфталоцианиновое макрокольцо, менее устойчивое по сравнению с фталоцианиновым, практически не разрушается в условиях реакции кросс-сочетания. Разработка этого непростого подхода была обусловлена тем, что субфталоцианин **89** невозможно получить из 4-[2-(3-пиридил)этил]фталодинитрила.⁵⁰

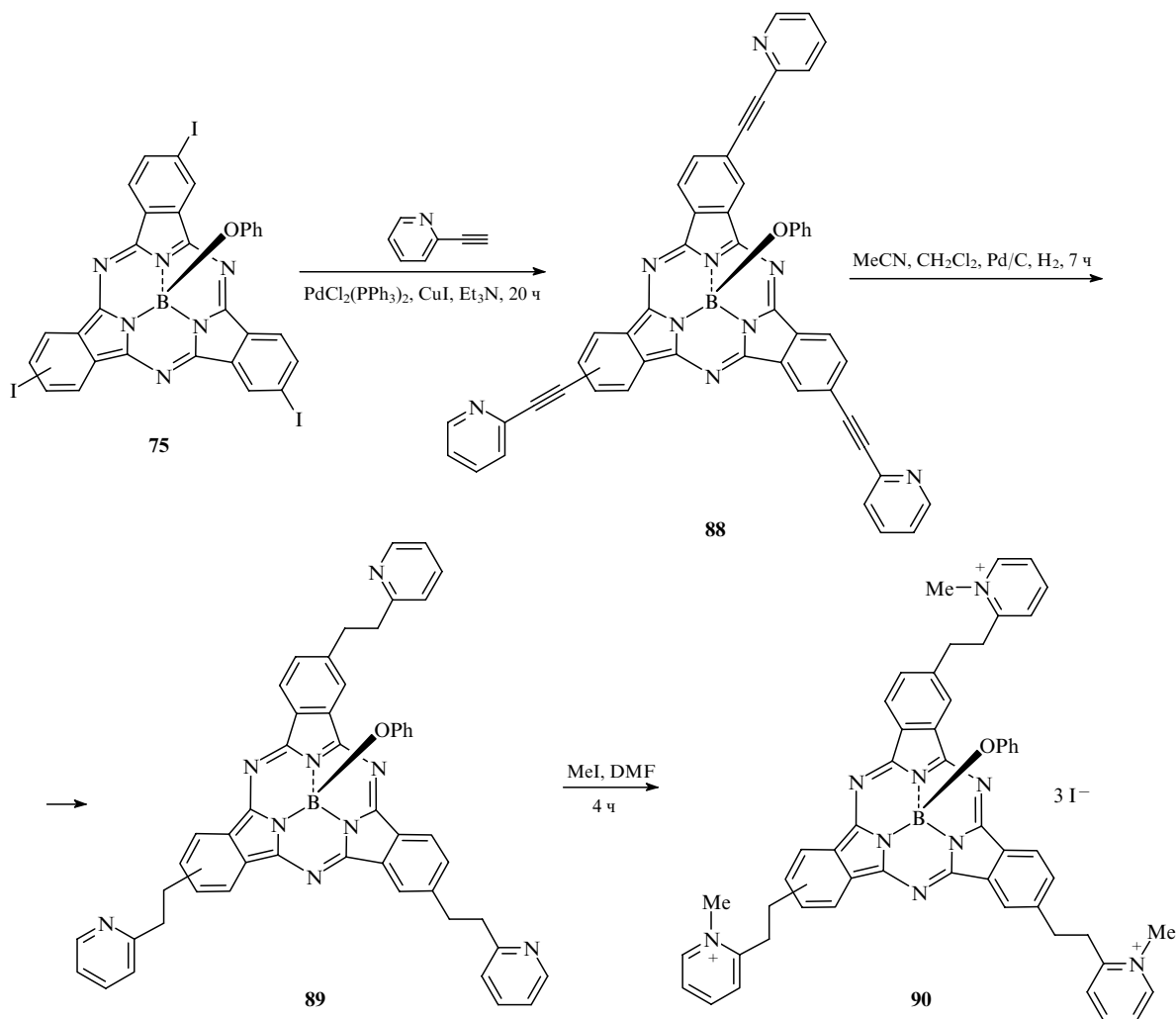
Аналоги соединения **88** представляют также интерес с точки зрения синтеза наноразмерных макромолекул.¹⁰ Так, при взаимодействии субфталоцианина **91** с палладиевым комплексом **92** образуется макромолекула, имеющая форму клетки, внутри которой может разместиться молекула фуллерена C₆₀.



Такая супрамолекулярная капсула может селективно экстрагировать молекулу фуллерена C₆₀ из твердой фазы и стабилизировать ее между двумя выпуклыми поверхностями субфталоцианиновых макроциклов с образованием структуры **93** (рис. 13), что, по существу, представляет собой новый метод выделения ценного продукта. Декапсулирование фуллерена осуществляется обработкой супрамолекулы **93** солью NH₄PF₆.⁵⁵

Наличие двух атомов иода в *орто*-положениях одного из изоиндолных фрагментов субфталоцианинов позволяет синтезировать би- и полиядерные макроциклы (схема 6).⁴⁸ Так, замещенные субфталоцианины **94a,b** были получены в две стадии из соединений **29** и **30** с суммарными выходами около 30%. Для их превращения в дегидроаннуленовые тримеры **95a,b**, как отмечают Иглесиас и соавт.,⁴⁸ стандартные условия сшивки не подходят из-за необходимости использования сильных оснований, вызывающих раскрытие субфталоцианинового макроцикла. Поэтому было отдано предпочтение мягким условиям тримеризации в присутствии палладиевого катализатора и слабого нуклеофила — 1,4-диазабисцикло[2.2.2]октана (DABCO). Это позволило получить целевые тримеры **95a,b** с выходами ~20%. Наряду с

Схема 5



соединениями **95a,b** авторы ожидали образования димеров с общим тетраиновым циклом, как в случае аналогичных производных фталоцианина,⁸² однако зафиксировали лишь субфталоцианины **96a,b** в следовых количествах. Предполагают, что соединения **95a,b** должны образовываться в виде

смеси топоизомеров, однако этого не удалось подтвердить экспериментально. По данным спектроскопии ЯМР ¹H, для них характерна единственная «закрытая» конформация, в то время как димеры **96a,b** существуют в «открытой» форме. Благодаря расширению системы электронного сопряжения максимум поглощения в электронных спектрах субфталоцианинов **95a,b** смещается bathochromно на ~40 нм по сравнению со спектрами исходных соединений **29** и **30**. Обнаружена также высокая электроактивность соединений **95a,b** по сравнению с их мономерными аналогами, что представляет собой отдельную исследовательскую тему.

Описаны⁶⁴ и другие реакции сочетания с участием периферийных атомов иода, в результате которых из соединения **75** с высокими выходами образуются субфталоцианины **97–102** с различными функциональными группами (табл. 5). Все проведенные процессы (реакции Стилле и Сузуки, аминирования и борирования) катализируются комплексами палладия.

Синтез соединений **97–102** представляет собой пример получения различных наноразмерных структур и супрамолекулярных ансамблей. Примечательно, что приведенные в данном разделе реакции кросс-сочетания позволяют легко модифицировать структуру субфталоцианинового макроцикла, не вызывая его деструкции. Некоторое снижение выходов целевых продуктов объясняется частичным раскрытием цикла вследствие использования в данных реакциях оснований и реагентов основной природы.

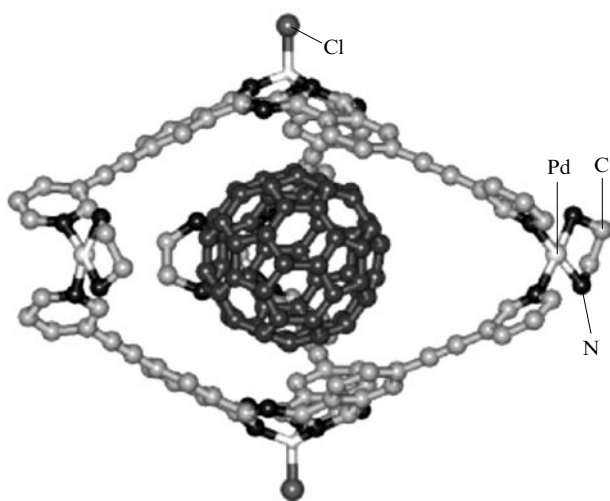
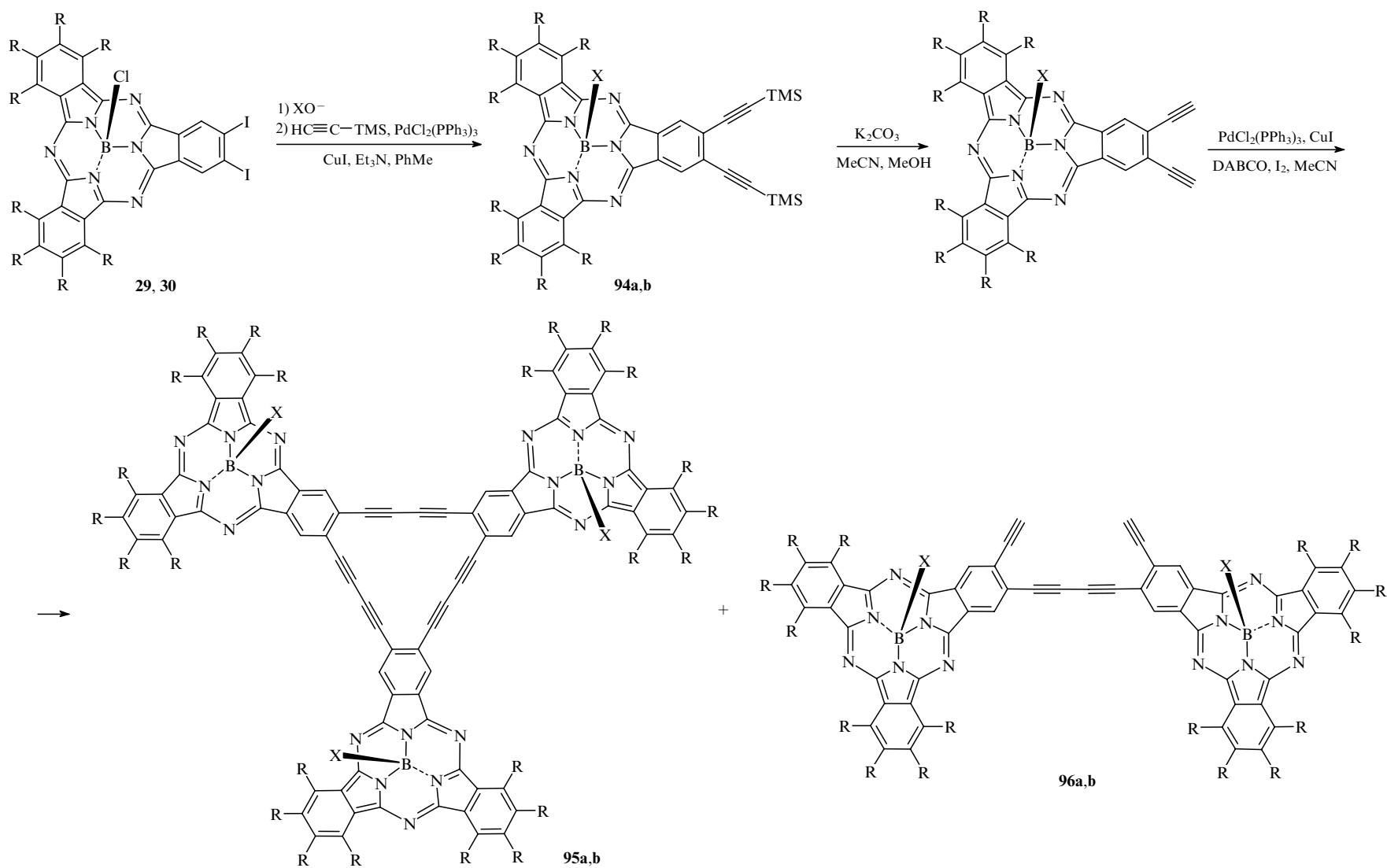


Рис. 13. Структура макромолекулы **93** с включенным фуллереном C₆₀ (расчет выполнен для незамещенного аналога с аксиальным атомом Cl).¹⁰



Для соединений **94**–**96**: $\text{R} = \text{H}$, $\text{X} = \text{Ph}$ (**a**); $\text{R} = \text{F}$, $\text{X} = \text{C}_6\text{H}_3\text{Bu}_2^1\text{-3,5}$ (**b**); TMS — триметилсилил.

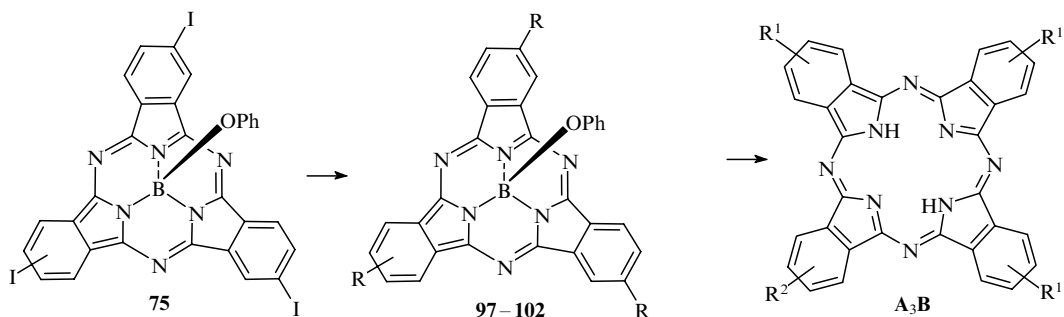


Таблица 5. Продукты модифицирования субфталоцианина **75** с участием периферийных атомов иода.

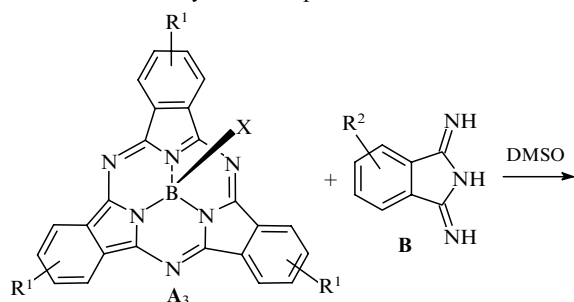
Соединение	R	Условия и реагенты	Выход, %
97	CH=CH ₂	Bu ₃ SnCH=CH ₂ , Pd(PPh ₃) ₄ , PhMe, Δ	72
98	C≡CH	Bu ₃ S≡CH, Pd(PPh ₃) ₄ , PhMe, Δ	64
99	Ph	PhB(OH) ₂ , Pd(PPh ₃) ₄ , CsF, DME, Δ	87
100	NPh ₂	Ph ₂ NH, Pd ₂ (dba) ₃ , BINAP, Cs ₂ CO ₃ , PhMe, Δ	87
101	N(CH ₂) ₅	(CH ₂) ₅ NH, Pd ₂ (dba) ₃ , BINAP, Cs ₂ CO ₃ , PhMe, Δ	74
102		 PdCl ₂ (dppf), KOAc, DMSO, 70°C	62

Примечание. DME — 1,2-диметоксигетан, dba — дибензиденацетон, BINAP — 2,2'-бис(дифенилфосфино)-1,1'-бинафтил, dppf — 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен.

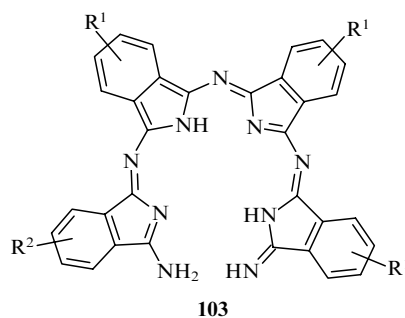
3. Расширение субфталоцианинового макроцикла

Выше были описаны реакции нуклеофильного замещения и кросс-сочетания с участием периферийных фрагментов субфталоцианинов. Как уже отмечалось, такие процессы не приводят к суммарному изменению числа π-электронов макроциклической системы. Однако благодаря частичному снижению ароматичности вследствие нарушения планарности субфталоцианинов становится возможным осуществление реакций, в результате которых происходит расширение макроцикла.² В предыдущем обзоре⁷⁷ мы упоминали о таких превращениях, в результате которых были синтезированы несимметрично замещенные монофталоцианины состава **A₃B**.

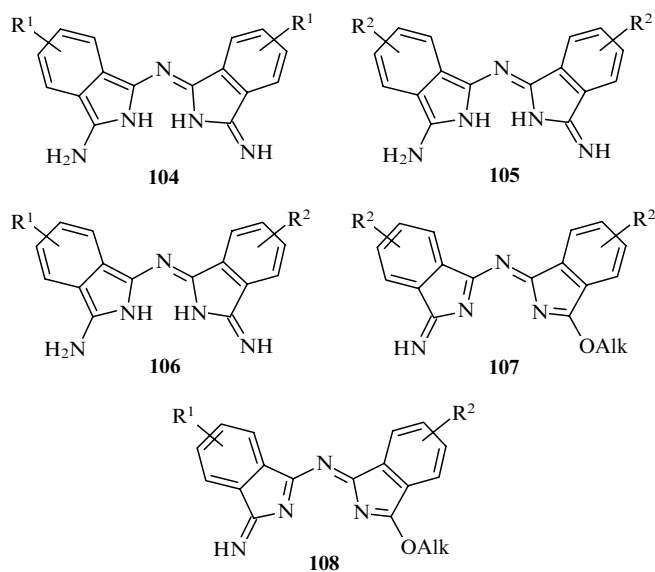
Общая схема расширения субфталоцианинового макроцикла выглядит следующим образом:²



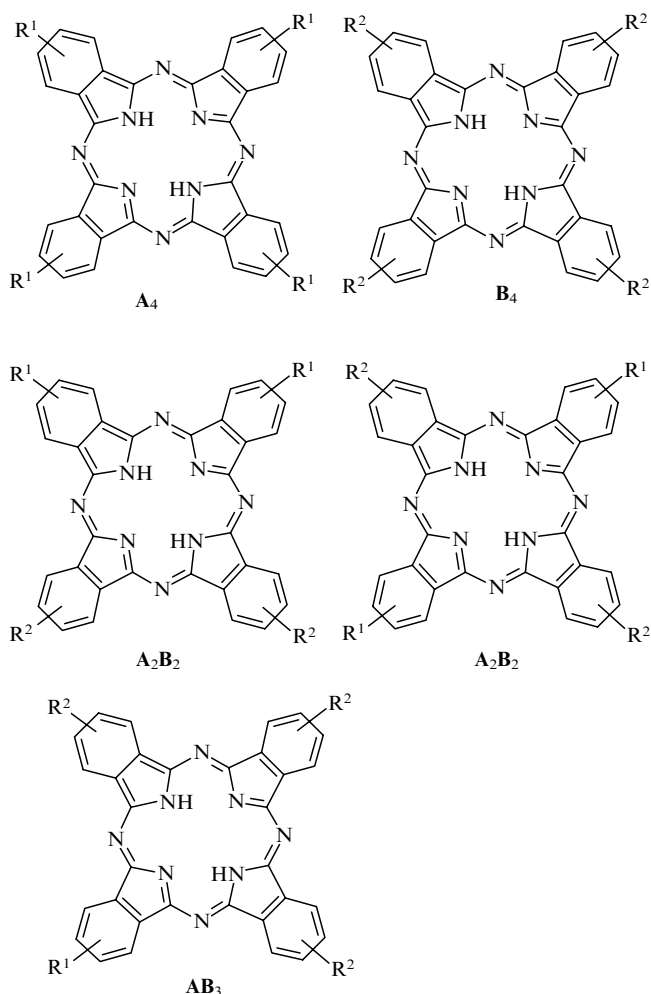
На селективность процесса и выход целевых фталоцианинов особое влияние оказывает природа 1,3-диимино-изоиндолинового компонента **B**. При наличии донорных заместителей в составе реагента **B** или акцепторных заместителей в субфталоцианине **A₃** увеличиваются выходы фталоцианина **A₃B**. В ходе взаимодействия может происходить термическое раскрытие субфталоцианинового макроцикла с последующей реакцией промежуточного тримера с компонентом **B**. В результате образуется «раскрытый» фталоцианин **103**,^{44, 83} который затем «закрывается».



Однако нельзя исключать и альтернативные пути протекания процесса, в частности фрагментацию с образованием интермедиатов **104–106**, а в присутствии алколюлятов — еще и эфиров **107, 108**.



В результате кроме соединения **A₃B** могут получаться другие фталоцианины как симметричного (**A₄**, **B₄**), так и несимметричного строения (**AB₃**, **A₂B₂**), что нередко и наблюдается на практике.



В 2009 г. авторам работы⁴⁴ удалось оптимизировать условия расширения субфталочиаинового макроцикла путем проведения реакции в ионных жидкостях. В качестве таких сред были использованы четвертичные аммониевые

соли — продукты взаимодействия *N,N*-диметиламиноэтанола с алкилбромидом (схема 7).

При их взаимодействии с DBU первоначально образуются цвиттер-ионы, которые атакуют атом углерода CN-группы фталодинитрила. Последующая нуклеофильная атака проходит по одному из ненасыщенных центров субфталочиаинона, что приводит в результате к их раскрытию с формированием интермедиатов **109**. Заключительной стадией является замыкание макроцикла с образованием целевых несимметрично замещенных фталочиаинов **110**. Исследователи отмечают стабильность интермедиатов **109** в условиях проведения реакции. Как следствие, выходы целевых монофталочиаинов составляют в среднем 60%. Кроме того, ионные жидкости могут использоваться в качестве реакционной среды многократно практически без ухудшения результата расширения цикла.

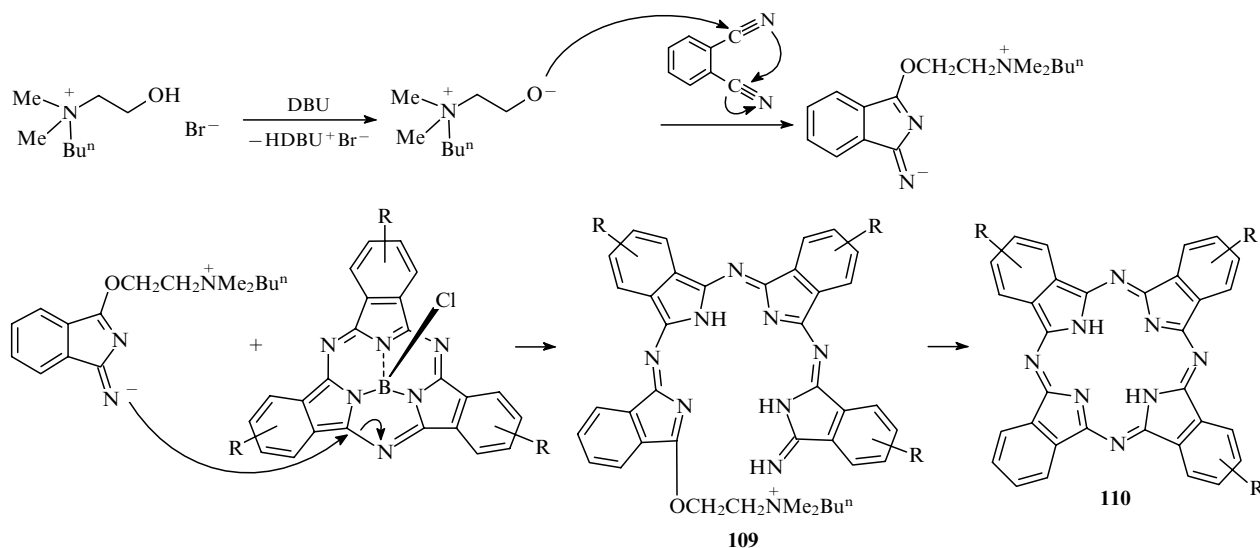
Однако стоит отметить, что расширение субфталочиаиновых макроциклов все же следует относить к необычным процессам, а не к препаративному методу синтеза несимметрично замещенных монофталочиаинов. Во-первых, для этого необходимо получить сами субфталочиаины, а во-вторых — высокие выходы продуктов расширения цикла зафиксированы в весьма ограниченном числе случаев. В итоге монофталочиаины состава A_3B выгоднее и дешевле синтезировать реакцией смешанной циклизации фталогенов.

В целом, модифицирование структуры субфталочиаинового макроцикла открывает большие перспективы для синтеза на их основе наноразмерных и супрамолекулярных макрогетероциклических структур.

* * *

В настоящем обзоре рассмотрены методы синтеза субфталочиаинов различного строения, а также их порфириновых аналогов. Наличие функциональных заместителей в структуре таких макрогетероциклических соединений открывает возможность получения уникальных полиядерных структур. Многочисленные физико-химические исследования субфталочиаинов и их аналогов позволяют заключить, что данные соединения являются многообещающими фото- и электроактивными «строительными блоками». Бла-

Схема 7



R = H, Me, Bu^t, NO₂; M = H₂, Zn.

годаря специфической геометрии субфталозианинового макроцикла на их основе создаются мультикомпонентные ансамбли, включающие, в частности, фуллереновые фрагменты. Можно надеяться, что в ближайшем будущем субфталозианинсодержащие системы найдут широкое применение в производстве современных материалов для оптоэлектроники, а также мультитерабитных носителей информации.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской академии наук (www.jssc.ru) за предоставленные вычислительные ресурсы.

Литература

1. A.Meller, A.Ossko. *Monatsh. Chem.*, **103**, 150 (1972)
2. M.Geyer, F.Plenzig, J.Rauschnabel, M.Hanack, B.del Rey, A.Sastre, T.Torres. *Synthesis*, 1139 (1996)
3. T.Fukuda, M.M.Olmstead, W.S.Durfee, N.Kobayashi. *Chem. Commun.*, 1256 (2003)
4. J.Rauschnabel, M.Hanack. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 1629 (1995)
5. K.Kasuga, T.Idehara, M.Handa, Y.Ueda, T.Fujiwara, K.Isa. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 2559 (1996)
6. J.R.Stork, R.J.Potucek, W.S.Durfee, B.C.Noll. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 8055 (1999)
7. C.G.Claessens, T.Torres. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 2561 (2002)
8. H.Xu, D.K.P.Ng. *Inorg. Chem.*, **47**, 7921 (2008)
9. J.Y.Liu, H.S.Yeung, W.Xu, X.Li, D.K.P.Ng. *Org. Lett.*, **10**, 5421 (2008)
10. C.G.Claessens, D.Gonzalez-Rodriguez, R.S.Iglesias, T.Torres. *C. R. Chimie*, **9**, 1094 (2006)
11. A.K.Eckert, M.S.Rodriguez-Morgade, T.Torres. *Chem. Commun.*, 4104 (2007)
12. C.G.Claessens, T.Torres. *Chem. Commun.*, 1298 (2004)
13. T.Fukuda, J.R.Stork, R.J.Potucek, M.M.Olmstead, B.C.Noll, N.Kobayashi, W.S.Durfee. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 2565 (2002)
14. V.R.Ferro, L.A.Poveda, C.G.Claessens, R.H.Gonzalez-Jonte, J.M.Garcia de la Vega. *Int. J. Quantum Chem.*, **91**, 369 (2003)
15. F.Camerel, G.Ulrich, P.Retailleau, R.Ziessel. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 8876 (2008)
16. G.M.A.Rahman, D.Luders, M.S.Rodriguez-Morgade, E.Caballero, T.Torres, D.M.Guldi. *ChemSusChem*, **2**, 330 (2009)
17. H.Xu, D.K.P.Ng. *Chem. Asian J.*, **4**, 104 (2009)
18. D.Gonzalez-Rodriguez, T.Torres, M.A.Herranz, L.Echegoyen, E.Carbonell, D.M.Guldi. *Chem. – Eur. J.*, **14**, 7670 (2008)
19. K.Adachi, H.Watarai. *Chem. – Eur. J.*, **12**, 4249 (2006)
20. C.G.Claessens, D.Gonzalez-Rodriguez, T.Torres. *Chem. Rev.*, **102**, 835 (2002)
21. A.Weitmeyer, H.Kliesch, D.Woehle. *J. Org. Chem.*, **60**, 4900 (1995)
22. N.Kobayashi, R.Kondo, S.Nakajima, T.Osa. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9640 (1990)
23. S.V.Kudrevich, S.Gilbert, J.E.van Lier. *J. Org. Chem.*, **61**, 5706 (1996)
24. N.Kobayashi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1203 (1991)
25. H.Ali, S.K.Sim, J.E.van Lier. *J. Chem. Res. (S)*, 496 (1999)
26. T.Fukuda, J.R.Stork, R.J.Potucek, M.M.Olmstead, B.C.Noll, N.Kobayashi, W.S.Durfee. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 2565 (2002)
27. E.Ohno-Okumura, K.Sakamoto, T.Kato, T.Hatano, K.Fukui, T.Karatsu, A.Kitamura, T.Urano. *Dyes Pigm.*, **53**, 57 (2002)
28. P.Chen, X.Wang, D.Tang, Z.Zhen, J.Zhang, X.Liu. *Dyes Pigm.*, **48**, 85 (2001)
29. B.del Rey, T.Torres. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 5351 (1997)
30. E.Musluoglu, A.Gurek, V.Ahsen, A.Gul, O.Bekaroglu. *Chem. Ber.*, **125**, 2337 (1992)
31. S.Dabak, A.Gul, O.Bekaroglu. *Chem. Ber.*, **127**, 2009 (1994)
32. A.Sastre, B.del Rey, T.Torres. *J. Org. Chem.*, **61**, 8591 (1996)
33. A.Sastre, T.Torres, M.Hanack. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 8501 (1995)
34. C.G.Claessens, T.Torres. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 6361 (2000)
35. P.Matlaba, T.Nyokong. *Polyhedron*, **21**, 2463 (2002)
36. M.A.Diaz-Garcia, F.Agullo-Lopez, A.Sastre, T.Torres. *J. Phys. Chem.*, **99**, 14988 (1995)
37. G.Rojo, A.Hierro, M.A.Diaz-Garcia, T.Torres. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 1802 (1997)
38. B.Rey, U.Keller, T.Torres, G.Rojo, F.Agullo-Lopez, S.Nonell, C.Marti, S.Brasslet, I.Ledoux, J.Zyss. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 12808 (1998)
39. D.Gonzalez-Rodriguez, T.Torres, D.M.Guldi, J.Rivera, L.Echegoyen. *Org. Lett.*, **4**, 335 (2002)
40. Y.Wang, D.Gu, F.Gan. *Optics Commun.*, **183**, 445 (2000)
41. C.G.Claessens, T.Torres. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 14522 (2002)
42. W.M.Sharman, J.E.van Lier. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **9**, 651 (2005)
43. D.D.Diaz, H.J.Bolink, L.Cappelli, C.G.Claessens, E.Coronado, T.Torres. *Tetrahedron Lett.*, **48**, 4657 (2007)
44. S.M.S.Chauhan, P.Kumari. *Tetrahedron*, **65**, 2518 (2009)
45. D.Gonzalez-Rodriguez, T.Torres. *Tetrahedron Lett.*, **50**, 860 (2009)
46. M.E.El-Khouly, S.H.Shim, Y.Araki, O.Ito, K.Y.Kay. *J. Phys. Chem. B*, **112**, 3910 (2008)
47. R.S.Iglesias, C.G.Claessens, A.Rahman, A.Herranz, D.M.Guldi, T.Torres. *Tetrahedron*, **63**, 12396 (2007)
48. R.S.Iglesias, C.G.Claessens, M.A.Herranz, T.Torres. *Org. Lett.*, **9**, 5381 (2007)
49. R.S.Iglesias, C.G.Claessens, T.Torres, M.Herranz, V.R.Ferro, J.M.Garcia de la Vega. *J. Org. Chem.*, **72**, 2967 (2007)
50. L.Lapok, C.G.Claessens, D.Wohrle, T.Torres. *Tetrahedron Lett.*, **50**, 2041 (2009)
51. D.Gonzalez-Rodriguez, T.Torres, E.L.G.Denardin, D.Samios, V.Stefani, D.S.Correa. *J. Organomet. Chem.*, **694**, 1617 (2009)
52. M.B.Spesia, E.N.Durantini. *Dyes Pigm.*, **77**, 229 (2008)
53. W.F.Cao, H.Y.Tu, J.Wang, H.Tian, Y.Wang, D.Gu, F.Gan. *Dyes Pigm.*, **54**, 213 (2002)
54. Z.Chen, C.Xia, Y.Wu, X.Zuo, Y.Song. *Inorg. Chem. Commun.*, **9**, 187 (2006)
55. C.G.Claessens, M.J.Vicente-Arana, T.Torres. *Chem. Commun.*, 6378 (2008)
56. A.Medina, C.G.Claessens, G.M.A.Rahman, A.M.Lamsabhi, O.Mo, M.Yanez, D.M.Guldi, T.Torres. *Chem. Commun.*, 1759 (2008)
57. R.S.Iglesias, C.G.Claessens, T.Torres, G.M.A.Rahman, D.M.Guldi. *Chem. Commun.*, 2113 (2005)
58. C.G.Claessens, T.Torres. *Eur. J. Org. Chem.*, 1603 (2000)
59. E.Palomares, M.V.Martinez-Diaz, T.Torres, E.Coronado. *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 1166 (2006)
60. R.Ziessel, G.Ulrich, K.J.Elliott, A.Harriman. *Chem. – Eur. J.*, **15**, 4980 (2009)
61. H.Gommans, D.Cheyns, T.Aernouts, C.Girotto, J.Poortmans, P.Heremans. *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 2653 (2007)
62. C.G.Claessens, D.Gonzalez-Rodriguez, B.del Rey, T.Torres, G.Mark, H.-P.Schuchmann, C.von Sonntag, J.G.McDonald, R.S.Nohr. *Eur. J. Org. Chem.*, 2547 (2003)
63. Y.Wang, D.Gu, F.Gan. *Phys. Status Solidi A*, **186**, 71 (2001)
64. D.Gonzalez-Rodriguez, T.Torres. *Eur. J. Org. Chem.*, 1871 (2009)
65. T.Kato, F.S.Tham, P.D.W.Boyd, C.A.Reed. *Heteroat. Chem.*, **17**, 209 (2006)
66. M.S.Rodriguez-Morgade, S.Esperanza, T.Torres, J.Barbera. *Chem. – Eur. J.*, **11**, 354 (2005)
67. M.S.Rodriguez-Morgade, C.G.Claessens, A.Medina, D.Gonzalez-Rodriguez, E.Gutierrez-Puebla, A.Monge, I.Alkorta, J.Elguero, T.Torres. *Chem. – Eur. J.*, **14**, 1342 (2008)

68. D.Gonzalez-Rodriguez, C.G.Claessens, T.Torres, S.Liu, L.Echegoyen, N.Vila, S.Nonell. *Chem. – Eur. J.*, **11**, 3881 (2005)
69. R.Potz, M.Goldner, H.Huckstadt, U.Cornelissen, A.Tutab, H.Homborg. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **626**, 588 (2000)
70. A.Sastre, T.Torres, M.A.Diaz-Garcia, F.Agullo-Lopez, C.Dhenaut, S.Brassellet, I.Ledoux, J.Zyss. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 2746 (1996)
71. C.G.Claessens, D.Gonzalez-Rodriguez, T.Torres, G.Martin, F.Agullo-Lopez, I.Ledoux, J.Zyss, V.R.Ferro, J.M.Garcia de la Vega. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 3800 (2005)
72. D.Gonzalez-Rodriguez, T.Torres, M.M.Olmstead, J.Rivera, M.A.Herranz, L.Echegoyen, C.Atienna-Castellanos, D.M.Guldi. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 10680 (2006)
73. P.C.Lo, X.Leng, D.K.P.Ng. *Coord. Chem. Rev.*, **251**, 2334 (2007)
74. R.S.Nohr, C.V.McCallum, H.-P.Schuchmann. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **14**, 271 (2010)
75. А.Ю.Толбин, М.О.Бреусова, В.Е.Пушкарев, Л.Г.Томилова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2020 (2005)
76. R.Schwesinger, H.Schlemper. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **26**, 1167 (1987)
77. А.Ю.Толбин, Л.Г.Томилова, Н.С.Зефилов. *Успехи химии*, **76**, 732 (2007) [*Russ. Chem. Rev.*, **76**, 681 (2007)]
78. А.Ю.Толбин, А.В.Иванов, Л.Г.Томилова, Н.С.Зефилов. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **7**, 162 (2003)
79. M.Hanack, G.Renz. *Chem. Ber.*, **123**, 1105 (1990)
80. I.M.Geraskin, M.W.Luedtke, H.M.Neu, V.N.Nemykin, V.V.Zhdankin. *Tetrahedron Lett.*, **49**, 7410 (2008)
81. А.Ю.Толбин, Л.Г.Томилова, Н.С.Зефилов. *Успехи химии*, **77**, 460 (2008) [*Russ. Chem. Rev.*, **77**, 435 (2008)]
82. M.J.Cook, M.J.Heeney. *Chem. Commun.*, 969 (2000)
83. R.Jung, K.H.Schweikart, M.Hanack. *Eur. J. Org. Chem.*, 1687 (1999)

SUBPHthalOCYANINES AND THEIR ANALOGUES: METHODS FOR THE SYNTHESIS AND STRUCTURE MODIFICATION

A.Yu.Tolbin, L.G.Tomilova

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

1, Leninskie Gory, 119991 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

Methods for the preparation and modification of subphthalocyanines of different structure: mononuclear (with the composition A_3 and A_2B) and planar bi- and trinuclear are considered. Structural analogues of subphthalocyanines — subazaporphyrins — are also presented.

Bibliography — 83 references.

Received 29th November 2010