

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/323425027>

Conjugated Dimeric and Trimeric Phthalocyanines (in Russian)

Thesis · December 2006

CITATION

1

READS

238

1 author:



[Sergey Makarov](#)

Russian Academy of Sciences

36 PUBLICATIONS 892 CITATIONS

SEE PROFILE

**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМЕНИ Г.А. РАЗУВАЕВА**

На правах рукописи

МАКАРОВ СЕРГЕЙ ГЕННАДЬЕВИЧ

**СОПРЯЖЕННЫЕ ДИМЕРНЫЕ И ТРИМЕРНЫЕ
ФТАЛОЦИАНИНЫ**

02.00.04 – физическая химия
02.00.03 – органическая химия

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Научные руководители:

**член-корр. РАН, профессор
Домрачев Георгий Алексеевич**

**канд. хим. наук
Суворова Ольга Николаевна**

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
Список сокращений.....	8
ГЛАВА 1.	
Литературный обзор.....	9
1.1. Общая информация о фталоцианинах.....	9
1.2. Электронное строение фталоцианинов. Электронные спектры поглощения.....	18
1.3. Люминесцентные свойства.....	22
1.4. Фотосенсибилизация кислорода, фотокатализ, фотодинамическая терапия.....	23
1.4.1. Основные свойства синглетного кислорода.....	24
1.4.2. Генерация $^1\text{O}_2$	25
1.4.3. Методы определения квантового выхода $^1\text{O}_2$	27
1.4.4. Типы фотосенсибилизаторов.....	29
1.4.5. Применения фотосенсибилизированного синглетного кислорода.....	32
1.4.5.1. Фотокатализ.....	32
1.4.5.2. Синглетный кислород в фотодинамических процессах.....	33
1.5. Окислительно-восстановительные свойства фталоцианинов.....	37
1.6. Модификация электронного строения фталоцианинов.....	41
1.6.1. Моноядерные фталоцианины.....	41
1.6.2. Системы, содержащие два и более фталоцианиновых макроцикла.....	44
1.6.2.1. Ассоциаты, кристаллы, жидкие кристаллы.....	45
1.6.2.2. Экситонное взаимодействие.....	48
1.6.2.3. Димерные, олигомерные, полимерные фталоцианины.....	49

1.6.2.3.1. Димерные фталоцианины, связанные через металл.....	50
1.6.2.3.2. Димерные фталоцианины, связанные через лиганд.....	53
1.6.2.3.3. Сопряженные олигомерные фталоцианины.....	55
1.6.2.3.4. Супрамолекулярные олигомерные фталоцианины.....	58
1.6.2.3.5. Полимерные фталоцианины.....	60
1.6.2.4. Окисленные формы олигофталоцианинов.....	61

ГЛАВА 2.

Обсуждение результатов.....	66
2.1. Синтез фталоцианинов.....	66
2.1.1. Синтез фталонитрилов.....	66
2.1.2. Синтез димерных и тримерных фталоцианинов.....	67
2.2. Электронные спектры поглощения.....	77
2.3. Анализ спектров поглощения на основе орбитальной модели.....	83
2.4. Основные фотофизические свойства, фотоокислительная стабильность.....	91
2.5. Окисленные формы димерных фталоцианинов.....	95

ГЛАВА 3.

Экспериментальная часть.....	104
3.1. Методы.....	104
3.2. Материалы.....	107
3.3. Синтезы.....	107
Выводы.....	115
Благодарности.....	117
Список литературы.....	118

Введение

Актуальность работы. Фталоцианины и их аналоги находят широкое применение в технике. С фотофизическими свойствами фталоцианинов связано большинство областей их применения, такие как: красители, фотопроводники в лазерных принтерах, фотосенсибилизаторы в фотодинамической терапии опухолей и фотоокислительном разрушении ряда опасных загрязнителей окружающей среды. Они интенсивно изучаются в качестве потенциальных компонентов новых гибридных материалов для солнечной энергетики. Разнообразие свойств, лежащих в основе этих применений (поглощение видимого света с высокими коэффициентами экстинкции, фотосенсибилизация, фотопроводимость, фотоиндуцированный перенос заряда) связано с уникальной 18π -электронной ароматической системой, аналогичной порфириновой. В связи с этим модификация фотофизических свойств фталоцианинов и их аналогов путем введения различных заместителей, сильно взаимодействующих с фталоцианиновой π -электронной системой, является актуальной задачей. Известно, что расширение системы сопряжения хромофора в большинстве случаев приводит к углублению окраски, что в случае фталоцианинов означает сдвиг длинноволновой полосы поглощения в ближнюю ИК-область, что также актуально в связи с возросшим интересом к красителям, поглощающим в ближней ИК-области. Известный эффективный способ расширения системы сопряжения за счет замены бензольных фрагментов на нафталиновые (нафталоцианины) или антраценовые (антракоцианины) приводит к резкому падению (фото)стабильности, что препятствует их дальнейшему изучению и практическому применению. Другой эффективный способ модификации электронного строения связан с построением димерных систем, хорошо известных среди порфиринов, но очень малоизученных среди фталоцианинов, обладающих, в отличие от порфиринов, интенсивной длинноволновой полосой поглощения, чувствительной к изменениям π -

системы. Подобные соединения интересны в качестве потенциальных материалов для оптики и электроники.

Цель работы. Синтез новых сопряженных димерных и тримерных фталоцианинов, изучение их электронных спектров поглощения и фотофизических свойств в сравнении с мономерными и несопряженными димерными аналогами, теоретический анализ полученных закономерностей.

Объектами исследования являлись замещенные фталонитрилы и бисфталонитрилы, безметалльные и цинковые замещенные мономерные, сопряженные димерные и тримерные, и несопряженные димерные фталоцианины.

Методы исследования. Электронная спектроскопия поглощения и испускания, ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия, ЭПР-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, фотофизический и фотохимический методы измерения квантового выхода синглетного кислорода, циклическая вольтамперометрия, квантовохимические расчетные методы MM+ и ZINDO/s.

Научная новизна и практическая ценность работы заключается в следующем:

- Синтезированы сопряженные димерные фталоцианины, обладающие интенсивными полосами поглощения в ближней ИК-области (~ 850 нм); впервые изучены их основные фотофизические свойства в сравнении с мономерными аналогами, показана их способность к фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода.
- Впервые получены изомерные D_{2h} - и C_{2v} -симметричные сопряженные тримерные фталоцианины и исследованы их электронные спектры поглощения и флуоресценции.

- Впервые получены окисленные формы сопряженных димерных фталоцианинов, обладающие интенсивными полосами поглощения в ближней ИК-области (~ 1200 нм).
- Синтезированы несопряженные димерные фталоцианины нового типа, являющиеся близкими аналогами сопряженных димеров, исследуемых в данной работе; сравнение их электронных спектров позволяет оценить роль сопряжения в интрамолекулярном взаимодействии фталоцианиновых фрагментов.
- Электронное строение полученных фталоцианинов было исследовано с помощью полуэмпирических квантовохимических расчетов.
- Полученные результаты могут быть использованы для разработки новых молекулярных материалов для оптики и электроники, фотосенсибилизаторов в ближней ИК-области для фотокатализа и фотодинамической терапии.

На защиту выносятся следующие положения:

- Синтез сопряженных димерных и тримерных фталоцианинов.
- Сравнительный анализ электронных спектров мономерных, димерных и тримерных фталоцианинов.
- Флуоресцентные свойства димерных и тримерных фталоцианинов.
- Фотосенсибилизация кислорода и фотоокислительная стабильность фталоцианинов.
- Окислительно-восстановительные свойства димерных фталоцианинов, спектры окисленных форм и их интерпретация.
- Сравнительный анализ электронных спектров сопряженных и несопряженных димерных фталоцианинов.

Апробация работы: Результаты исследований были представлены на международных конференциях «9th International Conference on Methods and Applications of Fluorescence. Spectroscopy, Imaging and Probes» (Lisbon,

Portugal 2005), «International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines» (Rome, Italy 2006 г.), конференции «X Нижегородская сессия молодых ученых. Естественнонаучные дисциплины» (Нижний Новгород, апрель 2005).

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 5 статьях и 3 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ НШ-1652.2003.3 и НШ-8017.2006.3, ФЦНТП (контракты № 02.442.11.7286 и № 02.445.11.7365), немецкого научно-исследовательского общества (Deutsche Forschungsgemeinschaft, проект WO 237/32-3), фонда Фольксваген (проект I/78 204).

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 157 наименований. Работа изложена на 134 страницах печатного текста и содержит 10 таблиц и 28 рисунков.

Во введении обоснованы актуальность темы, выбор объектов исследования, сформулированы цели работы. В главе 1 кратко приведены общие сведения о фталоцианинах, их электронном строении и спектральных свойствах; способах их модификации, в том числе путем дизайна олигофталоцианиновых систем. Глава 2 содержит обсуждение полученных результатов. В главе 3 представлены методики экспериментов.

Список сокращений

- Pc** – фталоцианин
- Nc** – нафталоцианин
- Ac** – антракоцианин
- Pz** – порфиразин (тетраазапорфирин)
- SPc** – суперфталоцианин
- SubPc** – субфталоцианин
- ЭСП** – электронный спектр поглощения
- B3MO** – высшая занятая молекулярная орбиталь
- HCMO** – низшая свободная молекулярная орбиталь
- PMX** – расширенный метод Хюккеля
- ППП** – метод Паризера-Парра-Попла
- ZINDO** – метод частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием, модификация Зернера
- ТФП** – теория функционала плотности
- МКД** – магнитный круговой дихроизм
- SOLM** – метод люминесценции синглетного кислорода
- ФДТ** – фотодинамическая терапия
- ПЗМО** – полузаполненная молекулярная орбиталь
- BMO** – теория возмущений молекулярных орбиталей
- ESI** – электроспрей-ионизация
- ЭУ** – ионизация электронным ударом
- DPBF** – 1,3-дифенилизобензофуран (ловушка синглетного кислорода)

1. Литературный обзор.

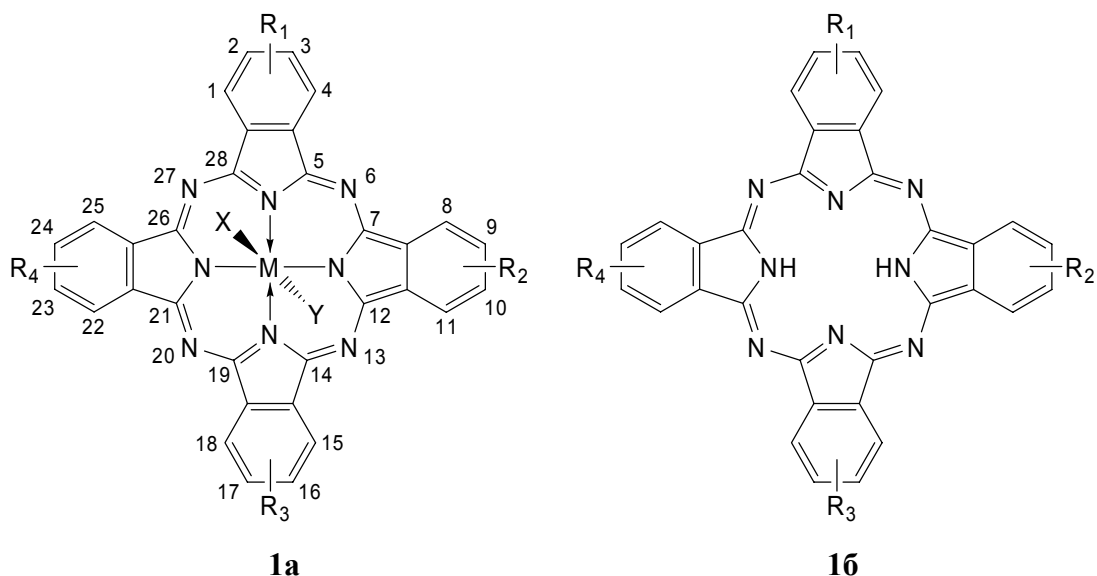
1.1. Общая информация о фталоцианинах.

Фталоцианины (Pc), или тетрабензотетраазапорфирины (формула 1) – синтетические аналоги широко распространенных в природе порфиринов 2, входящих, в частности, в состав хлорофилла, гемоглобина, цитохромов, роль которых в биологических процессах трудно переоценить.

Сами фталоцианины в природе не встречаются. Впервые фталоцианин был получен случайно в 1907 г. при нагревании спиртового раствора *o*-цианбензамида в виде нерастворимого голубого вещества. Двадцатью годами позже из *o*-дибромбензола и CuCN был получен фталоцианин меди. Строение фталоцианина было установлено Линстедом в 30-е гг. рентгеноструктурным методом. Ему же принадлежит серия ставших классическими работ по методам синтеза, строению и свойствам ряда фталоцианинов с различными металлами и заместителями – первое систематическое исследование данного класса соединений [1–3]. В последующие годы фталоцианины достаточно интенсивно изучались [4–6] и нашли большое количество практических применений. Несмотря на «возраст», интерес исследователей к фталоцианинам и их аналогам продолжает расти, как с теоретической точки зрения благодаря уникальному электронному строению (см. разд. 1.2), так и с позиций потенциальных применений в качестве новых материалов, моделирования фотосинтеза и др. (см. ниже). Подтверждением тому является общество порфиринов и фталоцианинов, издающее журнал *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, и недавно вышедший справочник *The Porphyrin Handbook* в 20 т., 6 из которых посвящены фталоцианинам.

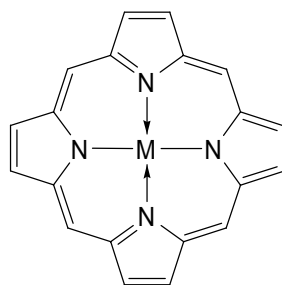
Рассмотрим эту уникальную молекулу поближе. Несомненно, живой интерес исследователей к фталоцианинам имеет во многом эстетическое начало. Молекулы большинства фталоцианинов имеют практически плоское строение. Симметрия молекул простейших PcM близка к D_{4h} , необычной для органических соединений. Симметрия фталоцианин-лиганда PcH₂ близка к D_{2h} . Эта информация доступна из данных рентгеноструктурных исследова-

ний [7], берущих начало в ранних работах Линстеда. Есть также сведения о молекулярной структуре Рс, полученные методом газовой электронографии [8]. Считается, что в газовой фазе и в растворе молекулы простейших Рс обладают идеальной симметрией (D_{4h} для РсМ, D_{2h} для РсН₂), нарушающейся в кристалле. Об этом свидетельствуют данные электронных спектров и квантовохимических расчетов [9–11].

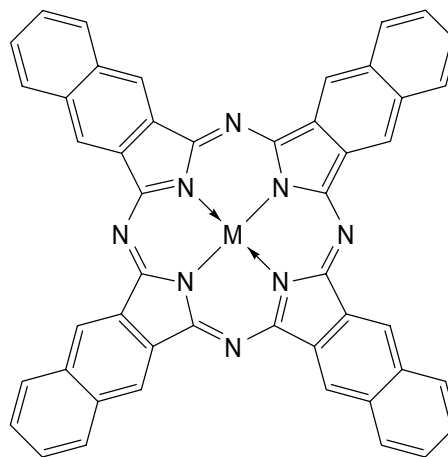


Естественно, при введении заместителей, а также в зависимости от центрального атома металла, симметрия может снижаться. При этом проявляется другая особенность строения фталоцианинов – широкая возможность структурной модификации за счет центрального атома металла и заместителей. Так, фталоцианиновые комплексы известны практически для всех металлов периодической системы Д.И. Менделеева [5, 12]; 16 положений на периферии молекулы могут содержать различные заместители. Кроме того, возможно присоединение одного, двух или более аксиальных лигандов к центральному атому металла. В зависимости от ионного радиуса металла, а также наличия аксиальных заместителей, металл может находиться как в плоскости кольца, так и выходить из нее. Расстояние М–N в плоских комплексах 1.8 – 2.0 Å [5,7]. Формальный заряд Рс лиганда равен –2, что обусловлено ароматической стабилизацией (правило Хюккеля $4n+2$). Поэтому нейтральные комплексы содержат в центре атом двухвалентного металла, два атома одновалентного металла или два атома водорода. Для фталоцианинов метал-

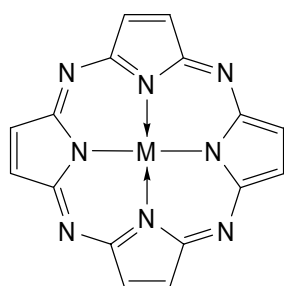
лов высших степеней окисления требуется наличие аксиальных лигандов. Таким образом, разнообразие фталоцианиновых комплексов очень велико. Следует заметить, что для подавляющего большинства известных комплексов заместители при разных бензольных кольцах одинаковы. Чаще всего тетразамещенные фталоцианины такого типа получены лишь в виде смеси 4 изомеров, получаемых путем перестановки положений 8 и 11 (9 и 10), 15 и 18 (16 и 17), 22 и 25 (23 и 24) [12]. Это, с одной стороны, увеличивает растворимость, с другой – делает стандартные методы характеристики менее информативными. Фталоцианины с различным набором заместителей на разных бензольных кольцах значительно менее изучены (в основном из-за отсутствия подходящих методов синтеза), но актуальны благодаря более широким возможностям модификации строения и свойств [13]. К замещенным фталоцианинам формально относятся их димеры и олигомеры [14], взаимодействие (как правило, сильное) Рс фрагментов в которых приводит к новым интересным свойствам. Однако подобные системы еще менее исследованы (по той же причине). Известен ряд фталоцианиновых аналогов, содержащих вместо бензольных колец полициклические ароматические углеводородные (напр., 2,3-нафтоцианины, Nc **3**), а также гетероциклические фрагменты [15–17]; тетраазапорфирины **4** (порфиразины, Pz) [18], тетрабензопроизводными которых являются собственно фталоцианины; субфталоцианины (SubPc, **5**) [19] и суперфталоцианины (SPc, **6**) [20].



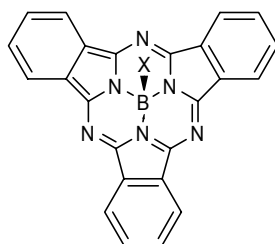
2



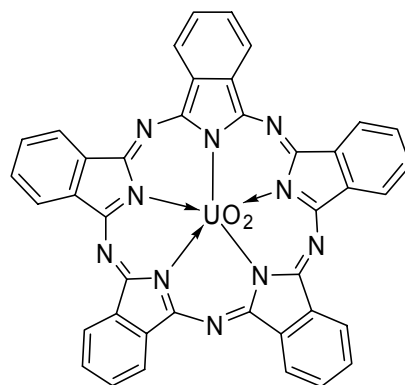
3



4



5



6

Общие свойства фталоцианинов достаточно подробно изложены в [4, 5]. Фталоцианины представляют собой кристаллические вещества темно-синего, сине-зеленого или фиолетового цвета в зависимости от металла, заместителей и кристаллической модификации. Возгоняются в вакууме при 350 – 400 °С. Растворяются в концентрированной серной кислоте, в небольших количествах – при нагревании в высококипящих органических растворителях (хлорнафталин, трихлорбензол, хинолин и т. п.), нерастворимы в воде. Замещенные фталоцианины обладают растворимостью в различных растворителях. В работе [21] описывается получение тетра-трет-бутилфталоцианинов, обладающих растворимостью в предельных углеводородах, что позволило изучить коротковолновую часть электронного спектра фталоцианинов, недоступную при использовании других растворителей. Фталоцианины с длинными углеводородными цепочками в качестве заместителей при плавлении переходят в жидкокристаллическое состояние [8]. Фталоцианины, содержащие полярные или ионные группы ($-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{NR}_3^+$ и т. п.) обладают растворимостью в воде [12]. В растворах обладают склонностью к образованию ассоциатов (стопок типа «плоскость к плоскости» с периодом 3–4 Å) [23], что сопровождается уширением и сильным гипсохромным сдвигом полос поглощения в электронных спектрах. Причиной тому является дисперсионное взаимодействие π -систем большой площади с большой поляризуемостью [24]; в водных растворах добавляется гидрофобное взаимодействие. Образование ассоциатов частично подавляется введением объемистых заместителей [21, 25], в т.ч. аксиальных [26], использованием ПАВ (для водорас-

творимых фталоцианинов) [27], координирующих (пиридин, тетрагидрофуран, диметилформамид) или ароматических растворителей с большой поляризуемостью (1,2-дихлорбензол, 1-хлорнафталин); более характерно для фталоцианинов с электроноакцепторными заместителями, а также их расширенных аналогов (напр., нафталоцианинов). Важнейшими физическими свойствами, ответственными за большую часть реальных и потенциальных применений являются электронные спектральные и фотофизические свойства, проводимость и фотопроводимость, которые будут рассмотрены более подробно.

Химические свойства фталоцианинов не столь многообразны [4, 5].

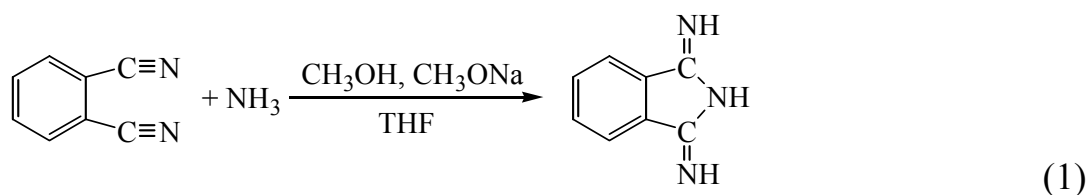
1. Фталоцианины способны к протонированию мезо-атомов азота, чем отличаются от порфиринов. Протонирование сопровождается сильным батохромным сдвигом длинноволновой полосы поглощения. Безметалльные фталоцианины способны отщеплять внутренние протоны под действием оснований. Эти свойства достаточно подробно изложены в [4].
2. Фталоцианины обладают исключительной термической и химической стойкостью. Большинство РсМ не разрушаются при нагревании на воздухе до 400 – 500 °С, а в вакууме – до 900 °С. Не взаимодействуют с сильными кислотами (концентрированная серная кислота) и основаниями и разрушаются только под действием сильных окислителей (бихроматы, соли Ce^{4+}).
3. Обладают свойствами ароматических соединений. Атомы Н бензольных колец подвергаются электрофильному замещению (галогенирование, сульфирование). Эти реакции используются для получения фталоцианиновых красителей.
4. Фталоцианины различных металлов обладают различной способностью к деметаллированию. Комплексы щелочных и щелочноземельных металлов, а также Mn, Pb и некоторых других металлов легко деметаллируются в кислой среде; их называют лабильными. Комплексы Pd, Pt, Cu, Zn, Fe, Co, Ni и др. называются стабильными; они отдают свой металл лишь при раз-

рушении макроцикла (например, при действии окислителей). PcH_2 и особенно фталоцианины щелочных металлов легко металлируются (переметаллируются) солями различных металлов, что является одним из важнейших методов синтеза PcM .

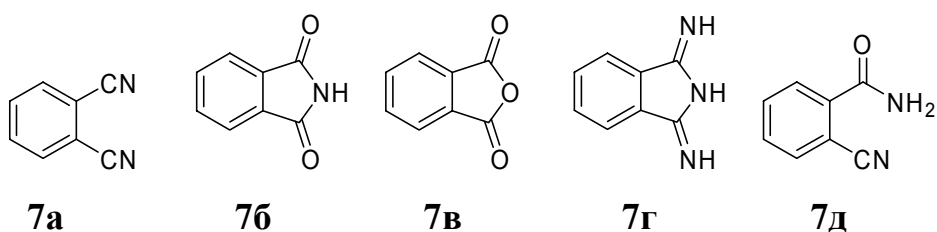
5. Важным свойством фталоцианинов является склонность к окислительно-восстановительным реакциям. При химическом и электрохимическом восстановлении образуются анион-радикал, затем дианион и полианионы, при окислении – катион-радикал и дикатион. При деструктивном окислении (конц. HNO_3 , $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, Ce^{4+} , синглетный кислород) образуются соль соответствующего металла и фталимид **7б**.
6. Фталоцианины ряда металлов (Zn, Co, Fe и др.) обладают склонностью к присоединению дополнительных лигандов в аксиальные положения с образованием соединений типа $PcMX$ и $PcMX_2$, в т. ч. с изменением степени окисления металла. Подобные реакции с участием молекулярного кислорода обуславливают каталитическую активность фталоцианинов в реакциях окисления различных субстратов. В этом отношении они близки к своим природным аналогам – порфиринам, входящим в состав важнейших переносчиков кислорода, таких как гемоглобин и цитохромы.

Общие методы синтеза фталоцианинов описаны в [12]. Чаще всего их получают темплатным методом из производных фталевой кислоты: фталонитрила **7а**, фталимида **7б**, фталевого ангидрида **7в**, дииминоизоиндолина **7г**, *о*-цианбензамида **7д**. Использование **7б** или **7в** требует наличия дополнительного аминирующего средства (мочевины) и катализатора (например, молибдата аммония или борной кислоты). В качестве темплатного реагента могут использоваться металлы, их оксиды, соли, а также карбонилы и МОС. В случае солей наличие анионов приводит к побочным процессам окисления и распада. Синтез проводится при температуре 150 – 300 °С в зависимости от реакционной способности исходных веществ. Применяют как метод сплавления исходных реагентов, так и растворный метод (в высококипящих рас-

творителях, таких как трихлорбензол, хлорнафталин и др.). Из указанных производных фталевой кислоты в наиболее мягких условиях реагируют дииминоизоиндолины **7г**, легко получающиеся из фталонитрила по реакции:



Замещенные фталоцианины получают из соответствующих производных фталонитрила. Производные малеодинитрила реагируют аналогично с образованием соответствующих тетраазапорфиринов **4**, описанных, например, в [18].

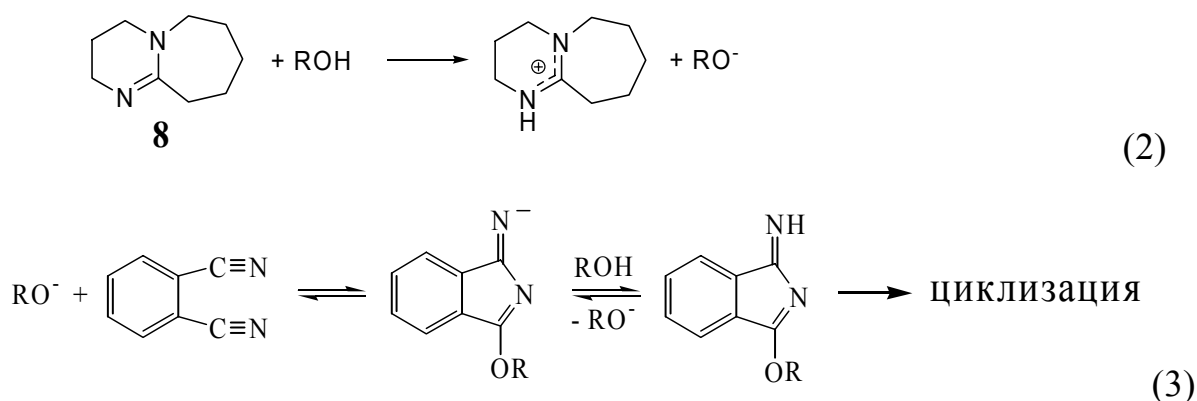


Темплатный синтез заключается в полимеризации исходных фрагментов макрогетероциклического лиганда (т. наз. лигсонов) в координационной сфере металла (темплата) и применяется для получения многих макрогетероциклических соединений. Основные принципы и применение методов темплатного синтеза изложены в [28]. В данном случае темплатом является атом или ион металла, лигсоном – молекула фталонитрила, взятого в качестве исходного реагента или получающегося *in situ* из других производных фталевой кислоты. Предполагаемые механизмы темплатного синтеза фталоцианинов рассмотрены в литературе [12]; носят в основном умозрительный характер.

Синтез фталоцианинов щелочных и щелочноземельных металлов может быть осуществлен посредством нагревания фталонитрила с алкоголями металлов в безводном амиловом спирте (135 °С). Полученный таким образом PcLi_2 является одним из немногих фталоцианинов, растворимых в холодных органических растворителях (этанол, амиловый спирт, ацетон) и находит широкое применение для получения фталоцианинов многих металлов из их

солей по реакции $\text{PcLi}_2 + \text{MX}_2 \rightarrow \text{PcM} + 2 \text{LiX}$. Этим способом были синтезированы фталоцианины, содержащие аксиальные заместители, типа PcMX и PcMX_2 , а также "сэндвичи" типа Pc_2M . Гидролизом PcLi_2 легко может быть получен PcH_2 , который обычно получают нагреванием раствора дииминоизоиндоленина в алкилалканоламине. PcH_2 также может быть использован для получения PcM .

Удобный метод синтеза PcH_2 и PcM в мягких условиях, аналогичных описанному литий-пентанолятному методу (кипящий амиловый спирт) предложен в [29]. В данном случае вместо агрессивного алкоголята используются относительно мягкие реагенты – сильные ненуклеофильные основания, такие 1,8-диазацикло[5.4.0]ундец-7-ен (DBU) **8**. Механизм их действия связан с генерацией по уравнению (2) алкоксид-аниона в малых концентрациях, который далее реагирует с фталонитрилом, активируя его, аналогично литий-пентанолятному методу, по схеме (3):



В отсутствие источников металла образуется PcH_2 , в присутствие солей и комплексов (например, ацетилацетонатов) металлов, образуется фталоцианин соответствующего металла. Преимуществом метода является относительно низкая концентрация сильного нуклеофила RO^- , что позволяет использовать нитрилы с электроноакцепторными заместителями, склонные к реакциям нуклеофильного замещения (например, 4-нитрофталодинитрил).

Синтез несимметрично замещенных фталоцианинов (хотя бы один из $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$ отличен от остальных) затруднен; систематические подходы практически отсутствуют [13]. Наиболее изучены фталоцианины типа $\text{R}_1 \neq \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_4$, получающиеся в основном реакцией R_1 -замещенного производного

фталевой кислоты с избытком R_2 -замещенного с последующим хроматографическим разделением образующейся смеси фталоцианинов, основными компонентами которой являются искомым фталоцианин и симметричный фталоцианин, образующийся при гомоциклотетрамеризации R_2 -замещенного производного. Необходимым условием для успешной смешанной конденсации является соизмеримость реакционной способности различных производных фталевой кислоты, в противном случае преобладает раздельная конденсация. При отсутствии избытка одного из реагентов образуется сложная статистическая смесь фталоцианинов, разделение которой затруднительно. Для фталоцианинов данного типа существует, кроме того, изящный синтетический подход, основанный на расширении цикла R_2 -замещенного субфталоцианина при взаимодействии с R_1 -замещенным дииминоизоиндоленином. Однако побочные реакции приводят к образованию также других R_1, R_2 -замещенных фталоцианинов (в меньших количествах), что делает необходимым хроматографическое разделение. Кроме того, стадия синтеза субфталоцианина снижает общий выход, который оказывается сравнимым с выходом статистической смешанной конденсации [30].

Фталоцианины применяются в качестве красителей (мировое производство более 80 тыс. т в год) [31], фотопроводников в электрофотографии, копировальной технике и лазерных принтерах [32], перспективны в качестве альтернативных материалов для солнечных батарей [5, 33]. Являются эффективными катализаторами и фотокатализаторами в процессах сероочистки, окисления различных органических соединений [34]. Водорастворимые фталоцианины, способные селективно накапливаться в опухолях, применяют в медицине для фотодиагностики и фототерапии раковых заболеваний [35]. Перспективными с точки зрения потенциальных практических применений являются такие свойства фталоцианинов, как электрохромизм [36], проводимость в широком диапазоне [37], электрокаталитическая активность [38], нелинейные оптические [39] и жидкокристаллические [22] свойства.

1.2. Электронное строение фталоцианинов.

Электронные спектры поглощения.

Основной особенностью строения Рс молекул, определяющей разнообразие свойств и применений, является большая (40 р-орбиталей, 42 электрона) ароматическая π -сопряженная система, обладающая высокой симметрией (D_{4h}) и значительной энергией ароматической стабилизации. Реакции, сопровождающиеся ее разрушением, протекают с большим трудом. Первое свойство, буквально бросающееся в глаза при работе с фталоцианинами – исключительно интенсивная окраска, обусловленная π - π^* переходами. Интенсивность ее такова, что пленка толщиной в 3 нм (10 молекул, ориентированных параллельно подложке) видна невооруженным глазом [5]. Именно интенсивная окраска чистых синих и зеленых тонов (часто, в зависимости от кристаллической модификации и размера кристаллов, с красноватым металлическим блеском), обуславливает, наряду с высокой стабильностью, первое и наиболее масштабное применение Рс в качестве красителей и пигментов. Электронная спектроскопия поглощения в видимой и УФ-областях – главный метод изучения электронного строения Рс и родственных соединений [5, 9, 10].

В электронных спектрах поглощения (ЭСП) большинства фталоцианинов (Рис. 1) наблюдаются две очень интенсивные ($\varepsilon > 10^5$) полосы поглощения при 650 – 700 нм (полоса Q) и 300 – 400 нм (полоса Core или B). Окраска Рс определяется в основном первой из них, а также отчасти «хвостом» полосы Core. Высокий коэффициент экстинкции полосы Q определяет интенсивность, ее малая ширина – чистоту окраски. Для большинства РсМ полоса Q содержит один интенсивный пик с вибронными компонентами малой интенсивности с коротковолновой стороны. Наиболее интенсивный пик принадлежит 0–0 переходу, что связано с жесткостью структуры молекулы. В случае РсН₂ этот пик расщепляется на два вследствие более низкой симметрии (D_{2h}), снимающей вырождение с соответствующего электронного перехода. Для большинства фталоцианинов наблюдается также 3 полосы в УФ-области. Их обозначают N (275 нм), L (245 нм) и C (210 нм).

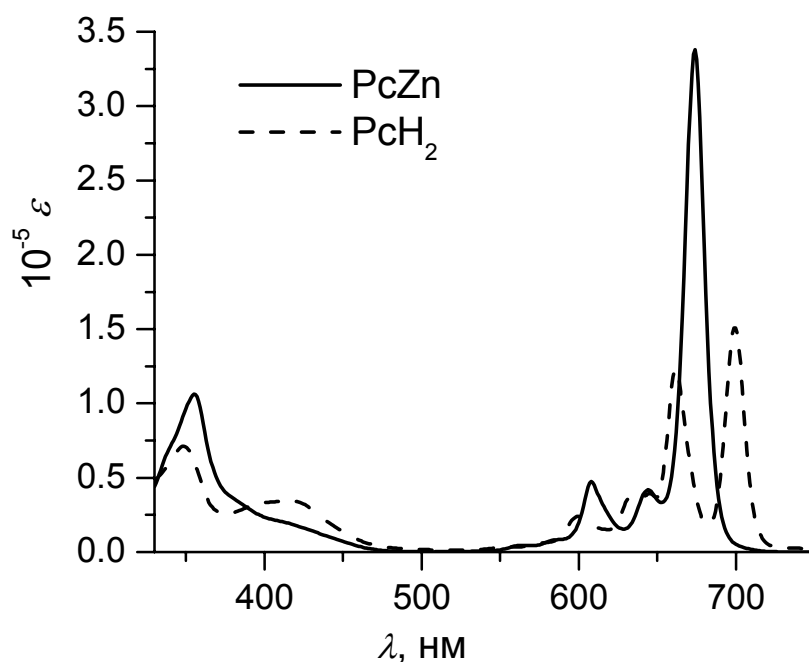


Рис. 1. Типичные электронные спектры фталоцианинов
(**37** в тетрагидрофуране).

Для понимания электронного строения Рс и интерпретации их спектров было предложено несколько моделей. Простейшая из них основана на представлении об электронном газе (модель Куна). Предполагается, что электроны могут свободно перемещаться по замкнутому кольцу макроцикла. Разница в энергиях между высшим занятым и низшим свободным состояниями равна:

$$\Delta E = (8mc / h)[(l_{cp}^2 / N_{\pi}) + 1] \quad (4)$$

l_{cp} – длина окружности, N_{π} – число π -электронов

Модели, основанные на методе молекулярных орбиталей, лучше описывают ситуацию. Широкое распространение получила четырехорбитальная модель Гутермана [40–42], аппроксимирующая порфириновую и аналогичную фталоцианиновую π -систему 16-членным 18-электронным полиеном (Рис. 2), с учетом особенностей строения молекулы (бензольные кольца, мезо-атомы азота и т.п.) в приближении Хюккеля. Модель π -систем порфиринов и фталоцианинов (Рис. 2) была впервые предложена акад. А.Н. Терени-

ным [43]. Для идеального [16]аннулена существует набор МО с магнитным квантовым числом $M_L = 0, \pm 1, \dots \pm 8$; при заселении 18 электронами пара вырожденных ВЗМО имеет $M_L = \pm 4$, а пара вырожденных НСМО — $M_L = \pm 5$. Между ними возможны 2 пары вырожденных переходов с изменением магнитного квантового числа $\Delta M_L = \pm 1$ (разрешенные) и ± 9 (запрещенные), соответственно, В и Q (Рис. 3а). Несмотря на свою простоту, достаточно хорошо описывает спектры порфиринов, в которых ВЗМО и НСМО в значительной степени сохраняют свою вырожденность (Рис. 3б). Для них характерна интенсивная полоса ок. 400 нм (В) и слабая ок. 550 нм (Q). Отнесение полос впоследствии подтверждено спектроскопией магнитного кругового дихроизма (МКД). В дальнейшем орбитальная модель совершенствовалась с привлечением расчетных методов: расширенного метода Хюккеля (PMX) [41], метода Паризера-Парра-Попла (ППП) [42], полуэмпирического метода ZINDO, оптимизированного для расчета электронных спектров [9, 44]; с развитием вычислительной техники и разработки соответствующих расчетных алгоритмов стали использоваться метод Хартри-Фока *ab initio* уровня [45] и теория функционала плотности (ТФП) [46]. В целом, результаты расчетов различными методами хорошо согласуются друг с другом, а расчетные электронные спектры — с экспериментальными. Качественная частичная диаграмма орбиталей для РсМ приведена на Рис. 3в. По сравнению с порфирином, замещение мезо-атомов углерода на азот и добавление конденсированных бензольных колец существенно нарушает вырожденность ВЗМО, в результате A_{1u} и A_{2u} орбитали существенно различаются по энергии, так что полоса Q наблюдается при 670 нм, В — около 350 нм. Это приводит к уменьшению смешивания возбужденных состояний, соответствующих переходам Q и В, так что слабая «запрещенная» полоса Q порфиринов становится очень интенсивной. В целом, ВЗМО (A_{1u}), пара НСМО (E_g^*) и переход между ними (полоса Q) достаточно близко соответствуют модели Гутермана. Однако вследствие набора других уровней, участвующих в конфигурационном взаимодействии, уже полоса В является смешанной. Основное состояние D_{4h} -симметричных

РсМ имеет симметрию ${}^1A_{1g}$, разрешенные по симметрии $\pi\text{-}\pi^*$ возбужденные состояния – 1E_u (поляризованные вдоль x или y пары вырожденных переходов).

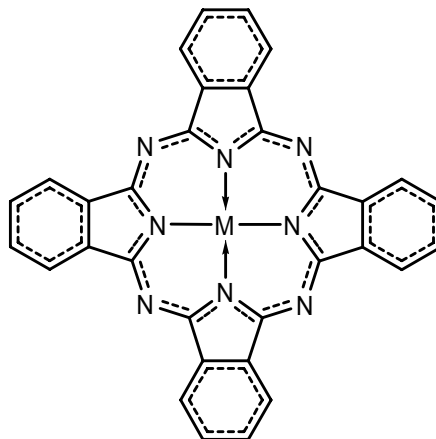


Рис. 2. Строение π -системы РсМ в соответствии с моделью Гутермана.

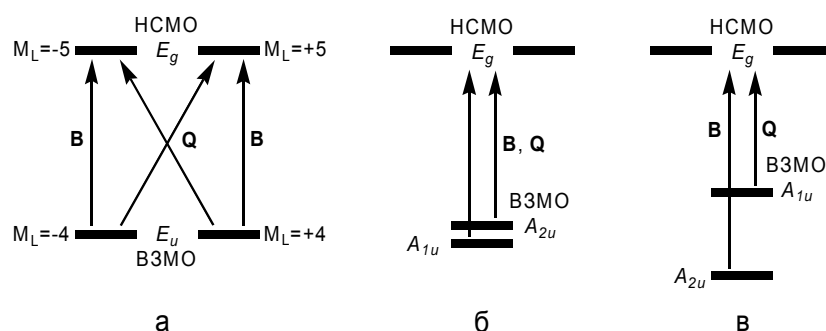


Рис. 3. Диаграмма орбиталей в рамках модели Гутермана (а), качественные частичные орбитальные диаграммы порфирина (б) и фталоцианина (в).

Достаточно подробно отнесение полос было сделано Стиллманом и др. в серии работ, путем деконволюции ЭСП и МКД в сочетании с расчетами ZINDO [9]. Основное отличие отнесения полос от модели Гутермана заключается в том, что полоса В является смесью переходов (с участием серии занятых орбиталей вблизи A_{2u}), один из которых – полоса В модели Гутермана. Эти полосы разрешаются в спектре только в присутствии определенных аксиальных лигандов, таких как CN^- . Кроме $\pi\text{-}\pi^*$, согласно расчетам, должен присутствовать z -поляризованный $n\text{-}\pi^*$ переход малой интенсивности, с орбиталей неподеленных электронных пар мезо-атомов азота. Относительно

его положения существуют разногласия. Полоса при 400–450 нм, часто наблюдающаяся для алкокси-замещенных фталоцианинов, связывается с $n\text{-}\pi^*$ переходами с участием неподеленных электронных пар атомов кислорода [47].

Понижение симметрии при переходе к PcH_2 (D_{2h}), приводит к расщеплению вырожденных уровней. Наиболее заметен этот эффект на полосе Q, содержащей 2 интенсивных пика 0–0 переходов в спектре PcH_2 , за счет расщепления E_g^* -НСМО PcM . Этот же эффект наблюдается для ряда несимметрично замещенных фталоцианинов. Для PzH_2 (4) расщепление значительно сильнее, для NcH_2 (3) очень слабое и не наблюдается в спектре.

1.3. Люминесцентные свойства.

Люминесцентные свойства фталоцианинов изучены достаточно подробно и являются важным источником информации о свойствах их возбужденных состояний [48, 49]. Фталоцианины легких металлов с заполненными оболочками характеризуются высокими квантовыми выходами флуоресценции (0.3–0.7) и очень слабой фосфоресценцией. Спектры флуоресценции PcM вполне соответствуют правилу зеркальной симметрии: наиболее интенсивна полоса флуоресценции 0–0, вибронные компоненты значительно слабее. Стоксов сдвиг очень мал ($\sim 100 \text{ см}^{-1}$), что свидетельствует о жесткости структуры. Фосфоресценция наблюдается около 1000 нм. Наблюдалась флуоресценция из второго возбужденного состояния, однако природа ее не ясна: вполне возможно, она связана со вторым триплетным состоянием. Для большинства фталоцианинов времена затухания флуоресценции составляют величины порядка наносекунд: 6.5 нс для PcH_2 , 7.2 нс для PcMg , для Pc более тяжелых металлов меньше. Времена затухания фосфоресценции сильно зависят от типа металла. Для легких металлов (Mg, Zn, Cd) величина достигает 0.3–1.1 мс. Для более тяжелых металлов τ_p порядка микросекунд, квантовый выход фосфоресценции возрастает за счет снижения квантового выхода флуоресценции. Квантовый выход фосфоресценции в большинстве случаев

крайне мал, тогда как сумма $\Phi_F + \Phi_T$, как правило, близка к 1. Это означает, что синглетное возбужденное состояние либо испускает фотон и возвращается в основное, либо переходит в триплет; основным механизмом релаксации триплетов является безызлучательный переход в основное состояние, либо, в присутствии, например, кислорода – физическое тушение (см. след. раздел).

Для фталоцианинов переходных металлов флуоресценция либо не наблюдается вообще, либо квантовые выходы очень малы. Это объясняется наличием низколежащих уровней энергии, связанных с d-орбиталями металла, через которые осуществляется безызлучательный переход в основное состояние. Фосфоресценция наблюдается для низкоспиновых Рс комплексов Ru, Pd, Pt, но не Ni.

1.4. Фотосенсибилизация кислорода, фотокатализ, фотодинамическая терапия.

1.4.1. Основные свойства синглетного кислорода.

Важнейшим фотофизическим свойством порфиринов, фталоцианинов и их аналогов является фотосенсибилизация молекулярного кислорода. Известно, что молекулярный кислород ($^3\Sigma_g^-$) имеет два низколежащих синглетных состояния, $^1\Delta_g$ и $^1\Sigma_g^+$, соответственно, на 95 и 158 кДж/моль выше основного триплетного. Их электронная конфигурация различается лишь структурой π^* -орбиталей, как изображено на Рис. 4 [50].

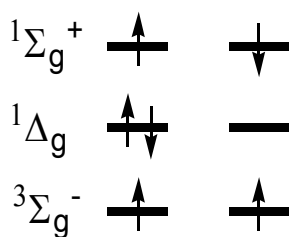


Рис. 4. Качественная диаграмма π^* -орбиталей различных состояний молекулярного кислорода.

Переход $^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g^-$ запрещен по спину, поэтому $^1\Delta_g$ – достаточно долгоживущая частица. Второе возбужденное состояние кислорода короткоживущее вследствие спин-разрешенного перехода в $^1\Delta_g$. Излучательное время жизни $O_2 (^1\Delta_g)$ и $(^1\Sigma_g^+)$ составляет 45 мин и 7–12 с в газовой фазе, $10^{-6} - 10^{-3}$ с и $10^{-11} - 10^{-9}$ с в растворе, соответственно. Фосфоресценция $O_2 (^1\Delta_g)$ наблюдается при 1268.7 нм. Спектральные характеристики подробно рассмотрены в [51].

Деактивация синглетного кислорода может происходить как путем излучательной/безызлучательной релаксации, так и путем тушения, осуществляемого двумя путями:

1. Физическое тушение $^1O_2 + A \xrightarrow{k_{ph}} ^3O_2 + A$ приводит только к деактивации синглетного кислорода при столкновении с частицей А без ее изменения и без поглощения кислорода.
2. Химическое тушение $^1O_2 + A \xrightarrow{k_{ch}} P$, при этом синглетный кислород реагирует с тушителем с образованием продукта.

Процессы химического тушения достаточно разнообразны, что связано с временем жизни, достаточным для взаимодействия с молекулой субстрата, и высокой реакционной способностью. Синглетный кислород примерно на 1 В более сильный окислитель, чем триплетный и является более сильным электрофилом. Он реагирует с непредельными соединениями, нейтральными нуклеофилами (сульфиды, амины), анионами, что делает его важным реагентом для органического синтеза [52]. Рассмотрим наиболее важные реакции.

[4+2]-Циклоприсоединение синглетного кислорода к 1,3-диенам, аналогично реакции Дильса-Альдера, в которой синглетный кислород выступает в роли диенофила. Примеры см. ниже. Синглетный кислород может также реагировать с олефинами, имеющими два или более аллильных заместителя, вызывая сдвиг двойной связи и образование аллилгидропероксида. Эта реакция может играть существенную роль при применении синглетного кислорода *in vivo*, где он может реагировать с остатками триптофана, гистидина и не-

насыщенных жирных кислот. Образование диоксетанов возможно при циклоприсоединении $^1\text{O}_2$ к олефинам с высокой π -электронной плотностью. Диоксетаны, стабильные лишь при низких температурах, распадаются с образованием карбонильных соединений. Синглетный кислород – сильный окислитель, окисляющий сульфиды, фенолы и амины. Реакция с фенолами приводит к образованию гидропероксидов, которые дегидратируются с образованием п-бензохинонов. В щелочной среде окисление проходит более глубоко – до малеиновой кислоты и карбоната (20). Сульфиды обычно окисляются до сульфоксидов, меркаптаны в щелочной среде – до сульфонов, неорганические сульфиды, тиосульфаты – до сульфата. Амины с низким потенциалом ионизации могут окисляться синглетным кислородом, возможно, через стадию переноса заряда. Возможно, что и другие реакции синглетного кислорода, например, окисление фенолов, проходят через стадию переноса электрона.

Фотодеструкция полимеров под действием синглетного кислорода – важная промышленная проблема. К примеру, пожелтение лигнина бумаги связывается с действием $^1\text{O}_2$. Он может генерироваться путем переноса энергии от примесей в полимере или специально добавленных красителей/оптических отбеливателей, способных работать как фотосенсибилизаторы, и реагировать с полимером с образованием гидроперекисей, диоксетанов, эндоперекисей, ведущих к дальнейшей деструкции полимера. Добавление тушителей $^1\text{O}_2$ может стабилизировать полимер.

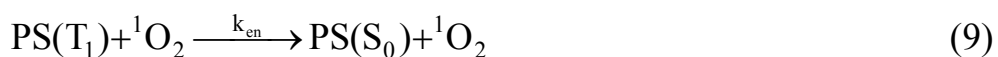
1.4.2. Генерация $^1\text{O}_2$.

Известно много методов получения $^1\text{O}_2$, наиболее важным из которых является фотосенсибилизация – простой и легко контролируемый метод генерации $^1\text{O}_2$, требующий лишь кислорода, освещения и фотосенсибилизатора, способного передавать кислороду энергию поглощенного света [50].

Фотосенсибилизатор в основном состоянии (S_0) возбуждается фотохимически в синглетное возбужденное состояние S_n , которое релаксирует в низшее возбужденное состояние S_1 . Интеркомбинационная конверсия (ISC) приводит к триплетному состоянию (T_1), время жизни которого больше (\sim мкс), чем у S_1 (\sim нс), что позволяет ему реагировать по двум основным направлениям (механизмы типа I и II). Механизм типа I включает перенос электрона с участием сенсибилизатора, кислорода и субстрата, что приводит к образованию радикалов:



Механизм типа II включает фотоиндуцированный перенос энергии от фотосенсибилизатора триплетному кислороду, приводя к образованию синглетного кислорода:



PS – фотосенсибилизатор, Sub – субстрат,
 k_{en} – константа скорости переноса энергии.

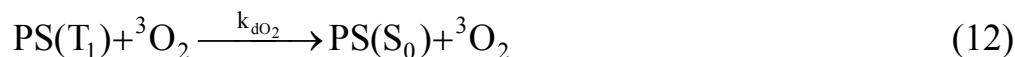
Молекула фотосенсибилизатора обычно способна произвести $10^3 - 10^5$ молекул 1O_2 , прежде чем будет разрушена его воздействием или каким-либо другим процессом.

Способность фотосенсибилизатора генерировать синглетный кислород выражается квантовым выходом Φ_{Δ} . Для его вычисления необходимо рассмотреть возможные фотохимические процессы, сопровождающие фотосенсибилизацию. С реакцией (9) конкурируют мономолекулярные излучательный и безызлучательный процессы:



k_r и k_{nr} – константы скорости излучательного и безызлучательного процессов деактивации $PS(T_1)$, соответственно.

Возможны также бимолекулярные реакции, такие как физическая деактивация молекулярным кислородом или перенос электрона:



Квантовый выход 1O_2 , с учетом уравнений (9–13), можно выразить как:

$$\Phi_{\Delta} = \Phi_T \phi_{en} = \Phi_T \frac{k_{en}[O_2]}{k_r + k_{nr} + k_q[O_2]}, \quad (14)$$

где Φ_T – квантовый выход триплетного состояния, ϕ_{en} – эффективность переноса энергии, $k_q = k_{en} + k_{dO_2} + k_{el}$ – сумма констант тушения $PS(T_1)$ кислородом.

1.4.3. Методы определения квантового выхода 1O_2 .

Для определения квантового выхода синглетного кислорода используются различные методы, которые можно подразделить на фотофизические и фотохимические [53]. Наиболее широко использующийся фотофизический метод – прямое измерение фосфоресценции 1O_2 ок. 1270 нм. Требуется специальное оборудование. Интенсивность люминесценции 1O_2 в стационарном режиме равна:

$$I = \gamma k_r \tau_{\Delta} \Phi_{\Delta} (1 - 10^{-A}) I_{ex}, \quad (15)$$

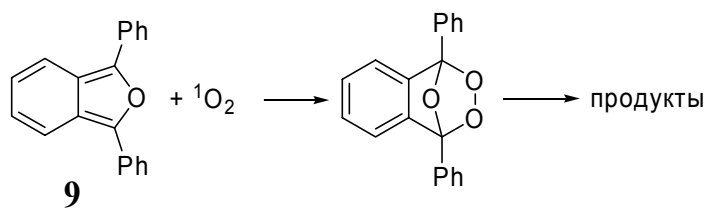
I_{ex} – интенсивность возбуждения, γ – константа, зависящая только от оборудования, τ_{Δ} – время жизни 1O_2 , A – оптическая плотность на длине волны возбуждения.

Очевидно, интенсивность в данном растворителе должна зависеть только от γ , Φ_{Δ} , A и I_{ex} . Последние два фактора легко контролируются и могут поддерживаться постоянными, γ зависит только от оборудования, т.о. интенсивности для образца и стандарта могут сравниваться непосредственно:

$$\Phi_{\Delta} = \frac{I}{I_{ref}} \Phi_{\Delta_{ref}}, \quad (16)$$

индекс gef относится к образцу сравнения.

Первая ступень в фотохимических методах – реакция $^1\text{O}_2$ ($^1\Delta_g$) с соединением, чувствительным к синглетному кислороду. Основное достоинство метода простота: специального оборудования не требуется. Раствор фотосенсибилизатора и ловушки, насыщенный кислородом, облучают, и спад концентрации ловушки отслеживают спектрофотометрически. Наиболее широко используемая ловушка в органических растворителях – 1,3-дифенилизобензофуран (DPBF **9**).



(16)

Основные требования к химической ловушке:

- 1) должна быстро реагировать с синглетным кислородом в отношении 1:1 без побочных реакций;
- 2) продукты реакции не должны влиять на измерение концентрации ловушки и/или реагировать с синглетным кислородом с заметной скоростью.

DPBF соответствует всем этим требованиям. Спад абсорбции при 415 нм легко отслеживается. Продукты его реакции с кислородом не поглощают при этих длинах волн и не реагируют с синглетным кислородом. Основным недостатком является способность DPBF реагировать со свободными радикалами и другими окислителями. Перекись водорода не реагирует с DPBF. Известно, что в особых условиях DPBF способен инициировать радикальные реакции в присутствии синглетного кислорода, изменяя стехиометрию процесса.

В работе [53] систематически исследовался фотохимический метод с использованием DPBF; измерены квантовые выходы $^1\text{O}_2$ для большого числа известных фотосенсибилизаторов, в т.ч. водорастворимых, в полярных растворителях и водных коллоидных растворах. В качестве основного растворителя использовался диметилформамид, растворяющий большинство фтало-

цианинов в неассоциированной форме. Полученные значения квантовых выходов сравнивались с более ранними литературными данными и выходами, измеренными в той же работе методом люминесценции синглетного кислорода (SOLM). Было показано:

- 1) ДМФА – лучший растворитель для измерения квантового выхода $^1\text{O}_2$ для фталоцианинов;
- 2) надежность метода: результаты хорошо согласуются с полученными методом SOLM;
- 3) $^1\text{O}_2$ – единственная активная форма кислорода, реагирующая с DPBF, отсутствуют цепные процессы (в органических растворителях, но не в водных коллоидных растворах).

1.4.4. Типы фотосенсибилизаторов.

Известно несколько типов молекул, поглощающих в УФ, видимой и ближней ИК областях и способных к фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода. Основные свойства, которыми должен обладать эффективный фотосенсибилизатор, следующие [50]:

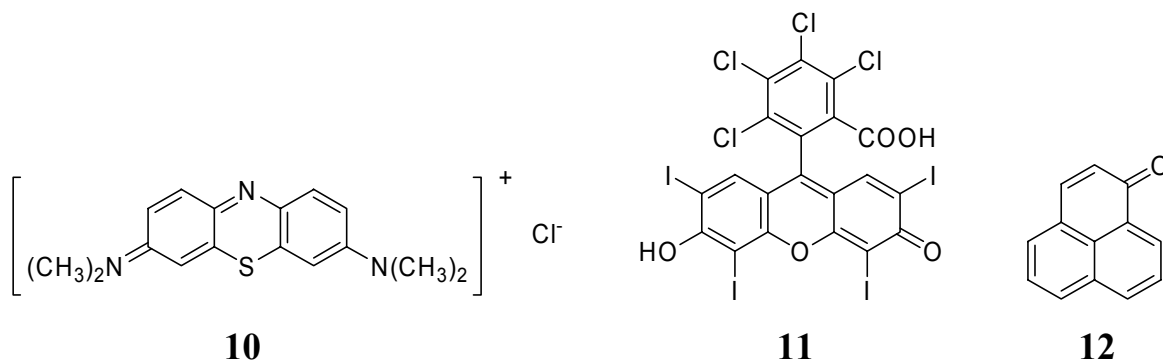
- 1) высокий коэффициент экстинкции в спектральной области возбуждающего света;
- 2) триплетное состояние с энергией $E_T > 0,97$ эВ для обеспечения эффективной передачи энергии кислороду;
- 3) высокий квантовый выход ($\Phi_T > 0.4$) и большое время жизни ($\tau_T > 1$ мс) триплетного состояния;
- 4) высокая фотостабильность.

Основными типами фотосенсибилизаторов являются:

- 1) органические красители и ароматические углеводороды;
- 2) комплексы переходных металлов.

Классическими фотосенсибилизаторами являются фенотиазониевый краситель метиленовый синий **10** и ряд красителей ксантенового ряда, самый известный из которых – бенгальский розовый **11** (галогенпроизводное флуо-

ресцеина; $\Phi_A = 0.75$ в воде). В последнем случае наличие тяжелых атомов иода увеличивает выход интеркомбинационной конверсии за счет спин-орбитального взаимодействия: для флуоресцеина $\Phi_A = 0.03$. Ароматические углеводороды являются эффективными фотосенсибилизаторами [54, 55]. Хиноны играют важную роль в биологических процессах и также исследуются в качестве фотосенсибилизаторов (например, для антрахинон-9,10-дисульфоната натрия $\Phi_A = 0.44$ в воде). Из более экзотических примеров следует отметить феналенон **12** [56] и фуллерен C_{60} [57], являющиеся, вопреки общепринятым представлениям о важной роли тяжелых атомов для эффективной интерконверсии, очень эффективными фотосенсибилизаторами ($\Phi_A \approx 1$).



Наиболее известным и активно изучаемым классом фотосенсибилизаторов являются порфирины, фталоцианины и их аналоги.

Биологическая роль порфиринов является предпосылкой для их использования для генерации синглетного кислорода *in vivo*. Как результат их биологической роли, эти фотосенсибилизаторы обычно обладают такой важной характеристикой как низкая цитотоксичность. Порфирины и их аналоги поглощают в видимой и/или ближней ИК области ($\epsilon \sim 10^4 - 10^5$) и обладают высокими квантовыми выходами $^1\text{O}_2$, в сочетании с широкими возможностями варьирования строения и свойств за счет заместителей и центрального атома металла. Фотоокислительная стабильность также может варьироваться в широких пределах: высокая фотостабильность фталоцианинов кремния делает их перспективными фотокатализаторами, тогда как для фотодинамической терапии наибольший интерес представляют фталоцианины цинка, обла-

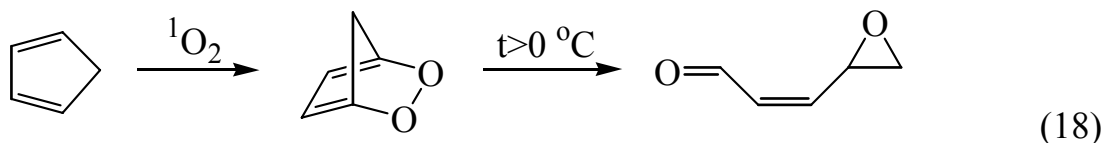
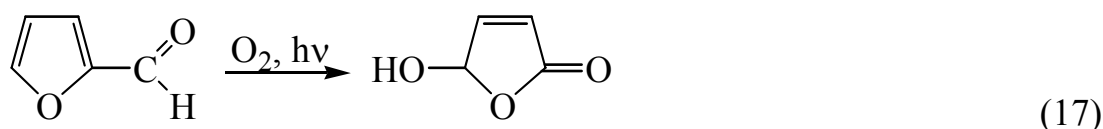
дающие умеренной стабильностью. По сравнению с порфиринами, преимуществом фталоцианинов является интенсивная длинноволновая полоса поглощения, что важно для фотодинамической терапии. Большие времена жизни и сравнительно высокие квантовые выходы триплетных состояний, необходимые для эффективной фотосенсибилизации, характерны для фталоцианинов диамагнитных металлов, в основном непереходных и постпереходных, а также, напр., Ru и Pd. Например, для $PcZn$ в ДМФА и $(t-Bu)_4PcH_2$ в бензоле $\Phi_A = 0.56$ [53] и 0.21 [58], соответственно. Комплексы парамагнитных металлов в подавляющем большинстве случаев неактивны. Энергия триплетного состояния фталоцианинов обычно составляет 1.0–1.2 эВ, что вполне достаточно для передачи энергии на кислород. Для нафталоцианинов эта энергия может быть ниже необходимых 0.97 эВ, что резко снижает Φ_A и приводит к необратимости процесса [59]. Основным недостатком фталоцианинов в качестве фотосенсибилизаторов, особенно в водных растворах, является их способность образовывать ассоциаты, что приводит к самотушению триплетных состояний. Эту проблему удастся решить добавлением ПАВ или введением периферийных/аксиальных заместителей. Другими известными порфириновыми аналогами, интенсивно изучающимися в качестве фотосенсибилизаторов, являются хлорины, бактериохлорины и тексафирины, обладающие аналогично фталоцианинам длинноволновыми полосами поглощения.

Некоторые комплексы переходных металлов проявляют себя в качестве фотосенсибилизаторов. Наиболее изучены комплексы Ru(II) с дипиридилом ($\Phi_A = 0.73$ в метаноле), фенантролином и их производными, обладающие полосами переноса заряда металл-лиганд в видимой области и большим временем жизни триплетного состояния. Аналогичные комплексы хрома и некоторых других металлов также являются фотосенсибилизаторами.

1.4.5. Применения фотосенсибилизированного синглетного кислорода.

1.4.5.1. Фотокатализ.

Синглетный кислород – перспективный экологически чистый реагент для органического синтеза, обладающий высокой регио- и стереоселективностью. Примером является окисление фурфурола (является одним из отходов переработки древесины) кислородом воздуха, продуктом которого является 5-гидрокси-5-гидрофуран-2-он (уравнение 17, выход 94%) и циклопентадиена до (Z)-4,5-эпоксипентен-2-оля (уравнение 18). Применение фталоцианинов в этих и других важных для органического синтеза реакциях исследуется в работах [34, 61]. Было показано, что тетрасульфопроизводные фталоцианинов алюминия и кремния в растворе и иммобилизованные на ионообменники сочетают такие качества, как стабильность и высокую активность и являются предпочтительным по сравнению с **10** и **11**.



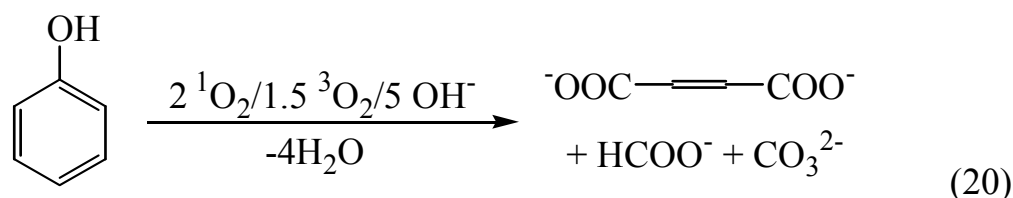
Другим возможным применением является очистка сточных вод и других источников загрязнения окружающей среды. Известно [34] фотоокисление меркаптанов в присутствии водорастворимых фталоцианинов цинка, алюминия и кремния. В отличие от каталитического окисления, конечным продуктом является не дисульфид, а сульфокислота:



Работа [27] посвящена фотоокислению сульфидов в присутствии тех же фотосенсибилизаторов. Как указывалось ранее, процесс окисления протекает до сульфата.

Не менее опасными загрязнителями окружающей среды являются фенол и его производные, особенно хлорированные, присутствующие в отходах предприятий целлюлозно-бумажной и других отраслей промышленности. В

работе [60] предлагается метод минерализации фенолов, связанный с фотоокислением в присутствии TiO_2 под действием ультрафиолетового света. Описано [34] фотоокисление фенола и моноклорфенолов под действием видимого света с использованием водорастворимых фталоцианинов цинка, алюминия и галлия. Продукты реакции идентифицировались методом хромато-масс-спектрометрии. Общее уравнение реакции имеет вид:



Интересными и перспективными фотокаталитическими системами являются описанные в [61] фталоцианиновые фотосенсибилизаторы, ионно связанные с носителем. Такие системы легко получают при взаимодействии водных растворов тетрасульфотфалоцианинов непереходных металлов с сильноосновными анионоинообменными смолами. Показано, что ионно связанные фталоцианины не уступают по активности гомогенным фотокатализаторам и превосходят их по светостабильности. Классический фотосенсибилизатор RB (rose bengal) **11** как в растворе, так и на ионообменнике, близок к фталоцианинам по активности, но значительно уступает им в стабильности. Опытная полупромышленная установка для очистки сточных вод посредством фотоокисления на солнечном свете с использованием ионно связанного фталоцианина кремния в качестве фотокатализатора недавно запущена компанией proSys GmbH (г. Бремен, Германия).

1.4.5.2. Синглетный кислород в фотодинамических процессах.

Фотосенсибилизированный $^1\text{O}_2$ используется [50] для стерилизации крови (Швейцарский и Немецкий Красный Крест). В качестве фотосенсибилизатора используется нетоксичный метиленовый синий, эффективно разрушающий внеклеточные вирусы. Основным недостатком является его восстановление клеточными ферментами в неокрашенную форму. Ведутся исследования (Нью-Йоркский Центр Крови) по возможному использованию фта-

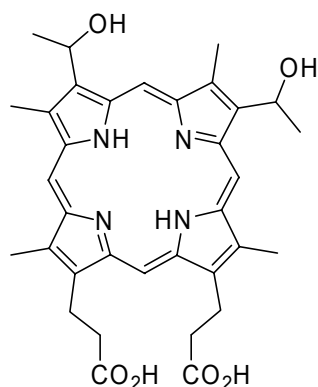
лоцианинов кремния в качестве фотосенсибилизаторов. В связи с выраженной способностью уничтожать вирусы при обеззараживании крови, ведутся исследования по фотодинамической антивирусной терапии.

Наиболее интенсивно изучаемым направлением применения фотосенсибилизированного $^1\text{O}_2$ является фотодинамическая терапия опухолей. Краткий обзор по известным типам фотосенсибилизаторов приведен в [35]. Метод применим для продолжительного контроля за ранними стадиями рака, и может использоваться как паллиативная мера на поздних стадиях. Процесс включает несколько стадий.

1. Раствор подходящего фотосенсибилизатора (0.5 – 5 мг/кг) систематически вводится путем инъекции (внутривенно, внутривенно, для рака кожи возможно локальное применение), затем дается время для накопления фотосенсибилизатора в опухоли. После 10–30 ч концентрация PS в опухоли часто выше, чем в соседних тканях. Флуоресценцию в УФ или видимой области при облучении коротковолновым светом малой интенсивности можно использовать для диагностики – определения расположения опухоли.
2. Облучение необходимой дозой света видимого или ближнего ИК диапазона приводит к фотовозбуждению фотодинамического красителя и последующим реакциям с компонентами опухолевой ткани. Разрушение клетки завершается в течение нескольких первых часов после фотодинамической обработки. Некроз и апоптоз считаются основными механизмами гибели клеток.
3. В течение 12–18 ч происходят глубокие изменения в клетках и сосудах. Через 2–3 недели происходит геморрагический некроз опухолевой ткани.

Большинство клинических применений ФДТ осуществляется с использованием в качестве фотосенсибилизатора смеси производных гематопорфирина **13**, известной под названием Photofrin II, и аналогичных препаратов (Photosan, Photohem, Photocarcinomin). Поскольку эти соединения имеют ряд недостатков (см. ниже), разработаны новые фотосенсибилизаторы, погло-

щающие при 675–800 нм. Некоторые из них проходят клинические испытания.



13

ФДТ поверхностных опухолей сводится к облучению требуемого участка кожи. Внутренние опухоли облучают с использованием световодов. В современной фотодинамической терапии используются лазеры. Поскольку метод освещения и светодоза определяются типом и размером опухоли, для успешной терапии необходим большой опыт.

Основными требованиями к фотосенсибилизаторам являются:

- 1) большое время жизни, энергия и квантовый выход триплетного состояния;
- 2) абсорбция в длинноволновом диапазоне ($\lambda > 630$ нм, предпочтительно > 680 нм), поскольку при увеличении длины волны возрастает прозрачность тканей, особенно сильно в диапазоне 600–670 нм;
- 3) ограниченная стабильность *in vivo* для быстрого выведения из опухоли и окружающих тканей;
- 4) селективное накопление в опухоли для уменьшения побочного воздействия на соседние ткани;
- 5) низкая темновая токсичность фотосенсибилизатора и продуктов его разложения;
- 6) доступность.

Считается, что фотодинамическая активность связана с реакциями типа I и II, основной механизм – II с участием $^1\text{O}_2$. В дополнение к этому, фототермальные эффекты вследствие безызлучательной деактивации фотосенсибилизатора также приводят к гибели опухолевых клеток.

Фотосенсибилизаторы, используемые или исследуемые для ФДТ, подразделяются на три поколения:

1. Первое поколение: производные гематопорфирина, Photofrin II (смеси PS). Наиболее широко используются. Основные недостатки:
 - 1) длинноволновая полоса поглощения при 630 нм с низким коэффициентом экстинкции; биологический эффект при этой длине волны достигается до глубины ~ 5 мм;
 - 2) неселективное накопление в опухолях (коэффициент распределения опухоль-кожа $\sim 2:1$);
 - 3) задерживается в кожных тканях на 2–3 месяца, что требует, чтобы пациент избегал яркого света;
 - 4) сложная и трудноразделимая смесь соединений не позволяет использовать только активные компоненты.
2. Второе поколение фотосенсибилизаторов. Некоторые из них проходят клинические испытания. Поглощают при 675–800 нм ($\epsilon > 5 \cdot 10^4$). Свет этих длин волн проникает на глубину 2–3 см. Интерпретация зависимостей доза – эффект проще вследствие их индивидуальности. Основные представители: фталоцианины, нафталоцианины, хлорины, бактериохлорины, бензопорфирины, пурпурины, порфицены, тексафирины. Для комплексов непереходных и постпереходных металлов $\Phi_A > 0.3$. Расстояние диффузии $^1\text{O}_2$ в клетке < 100 нм, что предполагает основную роль локальных повреждений. Т.о., фотодинамическая активность зависит не напрямую не от Φ_A , а от характера локализации PS в клетке. В целом, накопление в опухолях неселективное, однако в ряде случаев возможна некоторая селективность ($\sim 10:1$).
3. Третье поколение – фотосенсибилизаторы II поколения, химически связанные с носителями (напр., биотин) для селективного накопления в опухолях. Наиболее перспективны, интенсивно исследуются.

1.5. Окислительно-восстановительные свойства фталоцианинов.

В целом, фталоцианины достаточно стабильны к деструктивному окислению, однако под действием сильных окислителей (конц. HNO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , Ce^{4+}) разрушаются с образованием фталимида. Реакции деструктивного окисления обычны для органических соединений и не представляют особого интереса.

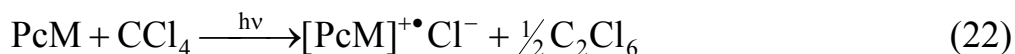
Наиболее интересной с теоретической и практической точек зрения является способность фталоцианинов легко отдавать и присоединять электроны без изменения строения (хотя и с некоторыми искажениями геометрии), с образованием относительно стабильных катионов и анионов, что связано с их большой сопряженной π -системой, делокализующей заряд и спиновую плотность, а также, для ряда Рс, наличием центрального атома металла с переменной степенью окисления, который также сопряжен с π -системой и находится под влиянием лиганда и его заместителей.

Различные состояния окисления фталоцианинов подробно изучались электрохимически и спектроэлектрохимически, а также методом ЭПР. Известно, что при электрохимическом окислении/восстановлении Рс-лиганд способен отдавать до двух (второй обычно необратимо), и принимать до четырех электронов [62, 63]. Удобным обозначением окисленных и восстановленных является указание формального заряда (степени окисления) Рс лиганда в скобках, например, $\text{Pc}(-2)\text{Zn}$, $\text{Pc}(-1)\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_2$ [9, 10]. Значения первых потенциалов окисления и восстановления, связанных с Рс-лигандом, могут различаться в зависимости от металла в широких пределах (~ 1 В). Так, для PcAlCl , PcZn , PcMg и PcHg первые потенциалы окисления и восстановления составляют 0.92 и -0.66 , 0.68 и -0.90 , 0.65 и -0.93 , 0.25 и -1.31 В, соответственно, относительно насыщенного каломельного электрода в ДМФА [64]; для сравнения, известный электрохимический стандарт – ферроцен – окисляется при 0.46 В в ДМФА. Электронодонорные заместители уменьшают потенциалы окисления и восстановления, акцепторные – увеличивают. Так, для 2,3,9,10,16,17,23,24-октабутокси- и октацианофталоцианинов цинка

в ДМФА потенциалы восстановления составляют -1.06 и -0.15 В, потенциал окисления первого 0.50 В. Разность между E_{OxI} и E_{RedI} , как правило, $1.5-1.8$ В, приблизительно соответствует энергии длинноволнового электронного перехода в эВ (~ 1.8). Близкое соответствие этих величин имеет общий характер: при окислении электрон удаляется с ВЗМО, при восстановлении – добавляется на НСМО, т.е. разность между первыми потенциалами окисления и восстановления соответствует расстоянию между граничными орбиталями, переход между которыми (если разрешен) отвечает за длинноволновую полосу поглощения в ЭСП. Существует линейная корреляция между E_{OxI} (E_{RedI}) и Z/r , где Z – заряд, r – ионный радиус металла, что говорит об определяющем влиянии поляризующей силы металла на редокс-потенциалы [64]. Из корреляции выпадают комплексы Hg, Pb(II) и Cd, ионы которых выходят из плоскости макроцикла. Для фталоцианинов металлов переменной степени окисления измерения методом ЭПР показали, что возможно окисление/восстановление с участием как металла, так и лиганда, в различной последовательности. Так, в PcFe, PcCo, PcMn первым окисляется металл до трехвалентного состояния; в некоординирующих растворителях (о-дихлорбензол, α -хлорнафталин) у PcCo первым окисляется лиганд. Для PcCu наблюдается окисление и восстановление лиганда, для PcNi – восстановление лиганда и одновременное окисление металла и лиганда. Электронодонорные и -акцепторные заместители оказывают существенное влияние на редокс-потенциалы, при этом разность $E_{OxI} - E_{RedI}$ остается приблизительно постоянной, равно как и $\lambda_{max}(Q)$ в электронном спектре, что можно интерпретировать как параллельное смещение ВЗМО и НСМО. Существует корреляция редокс-потенциалов с Гаммет-константами заместителей [65].

Для окисления и восстановления PcM используются различные химические реагенты. Так, двулитиевая соль бензофенона реагирует с PcM в тетрагидрофуране, образуя $(PcM)^{n-}$, где $n = 1 - 4$ [66]. Для получения катион-радикалов $(PcM)^{+}$ используются галогены, азотная кислота, металлы в высших степенях окисления, $(NO)BF_4$ и др. Интересен фотохимический метод

получения $(PcM)^{+}$, путем фотоиндуцированного переноса заряда на алкилгалогениды, наиболее распространенными из которых являются CCl_4 и CBr_4 . [10, 62, 67–69] Фотоиндуцированное восстановление до анион-радикалов возможно под действием гидразина [71].



Катион-радикалы $Pc(-1)$, как правило, устойчивы в растворах в течение нескольких часов – нескольких суток при комнатной температуре, соединения, содержащие электронодонорные заместители, более устойчивы. Анион-радикалы $Pc(-3)$ устойчивы в растворах в инертной атмосфере, неустойчивы на воздухе. Кристаллический $PcZnCl$ устойчив при комнатной температуре [72]. Многочисленные частично окисленные фталоцианиновые соли рассмотрены ниже.

Ряд окисленных $Pc(-1)$ и восстановленных $Pc(-3)$ форм PcM известны в виде нейтральных молекул [37, 73–81]. Такими являются соединения типа $Pc(-1)M^I$ и $Pc(-3)M^{III}$. Известные примеры: $Pc(-1)Li$, $Pc(-1)Co^{III}X_2$ ($X = Hal, CN$), $Pc(-1)Ln^{III}Pc(-2)$ (Ln – лантанид, известны также для актинидов), $Pc(-3)Al^{III}$. За исключением Pc_2Ln , получаемых обычным способом, все они получают химическим (например, $[Cr_2Fe]PF_6$, Na/Hg) или электрохимическим окислением/восстановлением соответствующих комплексов $Pc(-2)$. Большинство этих соединений, по сравнению с относительно малоустойчивыми в растворах катион-радикалами, стабильны в растворе и в твердом виде; для них применимы обычные для органических соединений методы очистки и идентификации, что является несомненным преимуществом. В связи с рядом уникальных свойств (разд. 1.6.2.4) окисленные и восстановленные формы Pc вызывают значительный интерес исследователей. Из них наиболее изучены $Pc(-1)$.

Электронное строение окисленных и восстановленных форм фталоцианинов существенно отличается от строения $Pc(-1)$: появляются новые заполненные/полузаполненные орбитали, неспаренный электрон, делокализо-

ванный по всей π -системе макроцикла. Можно говорить о потере макроциклической (но не бензоидной) ароматичности. Это приводит к существенному отличию спектральных и других свойств. Электронные спектры окисленных и восстановленных форм Рс содержат дополнительную информацию об их электронном строении, не содержащуюся в спектрах Рс(–2). Поскольку электронное строение лиганда не изменяется при окислении/восстановлении центрального атома металла, электронные спектры также существенно не меняются. Рассмотрим основные характеристики ЭСП окисленных и восстановленных форм Рс-лиганда [9, 10]. Поскольку наиболее изучены комплексы Рс(–1), восстановленные формы будут рассмотрены лишь кратко.

Отнесение полос в спектрах соединений типа МРс(–1) сложнее, чем для МРс(–2): влияние температуры и растворителя более существенны. Склонность к образованию ассоциатов повышена по сравнению с МРс(–2), что типично для π -радикалов. Это требует повышенного внимания (координирующий растворитель, объемистые заместители, низкая концентрация). Особенности спектров ассоциатов окисленных форм см. Разд. 1.6.2.4. В случае образования ассоциатов генерировать $[\text{МРс}(-1)]^{++}$ из МРс(–2) изобестически не удастся. Мономолекулярные Рс(–1) комплексы Li, Zn, Mg характеризуются слабой полосой Q при 800–850 нм, затем обычно более сильной полосой около 500 нм ($\epsilon \approx 1 \cdot 10^4 - 4 \cdot 10^4$), затем серией полос при $\lambda < 450$ нм: обычно наблюдается слабая полоса ($\epsilon \approx 1 \cdot 10^4 - 4 \cdot 10^4$) при 400 – 450 нм и полоса около 350 нм, практически не отличающаяся от полосы Core Рс(–2). Основное состояние $\text{M}^{\text{II}}\text{Рс}(-1)^+ (\text{D}_{4\text{h}}) - {}^2\text{A}_{1\text{u}}$, разрешенные возбужденные состояния — ${}^2\text{E}_\text{g} (x,y)$. Полоса Q имеет ту же природу, что и для Рс(–2). z-Поляризованная полоса при ~ 500 нм недавно была отнесена [10] к переходу $n-\pi^*$ (n – орбитали неподеленных электронных пар мезо-атомов азота, π^* – НСМО), что довольно странно, поскольку этот переход, согласно расчетам ZINDO и из известных примеров $n-\pi^*$ -переходов, должен быть очень слабым. Полоса при 400–450 нм относится к переходу ВЗМО – полузаполненная МО (ПЗМО). Природа полосы Core в общем та же, что и для Рс(–2), однако рас-

четы по методу ZINDO/s показывают бóльшую долю высших возбужденных состояний.

ЭПР-спектры $\text{MPC}(-1)$ характеризуются широким бесструктурным сигналом с g -фактором, близким к значению для свободного электрона (2.0023), полуширина сигнала обычно 5–10 Э. Это говорит о делокализации неспаренного электрона по всей π -системе макроцикла [5, 62, 67, 69, 73, 75, 78].

Спектральные характеристики восстановленных форм изучены меньше. Известно, что $\text{Pc}(-4)$ и $\text{Pc}(-6)$ комплексы диамагнитных металлов диамагнитны, что достаточно неожиданно для $\text{Pc}(-4)$ с наполовину заполненным E_g -уровнем. $\text{Pc}(-1)$ и $\text{Pc}(-3)$ парамагнитны, сигнал ЭПР аналогичен наблюдаемому для $\text{Pc}(-1)$. Для $\text{Pc}(-3)$ — $\text{Pc}(-5)$ существенный вклад в строение вносит эффект Яна-Теллера, в частности, вызывающий расщепление E_g -уровня в $\text{Pc}(-4)$, приводящее к спариванию электронов. Более низкая симметрия (предположительно C_{2v} и/или D_{2h}) усложняет электронные и МКД спектры, затрудняя отнесение полос. Для диамагнитных $\text{Pc}(-6)$ с заполненным E_g -уровнем предполагается D_{4h} -симметричное строение. ЭСП комплексов характеризуются слабой полосой Q (~ 950 , ~ 800 , ~ 1100 нм для $\text{Pc}(-3)$ — $\text{Pc}(-5)$, соответственно), парой более сильных полос $\pi^*-\pi^*$ переходов при 500–850 нм, и серией полос при < 450 нм. По понятной причине полоса Q для $\text{Pc}(-6)$ не наблюдается.

1.6. Модификация электронного строения фталоцианинов.

1.6.1. Моноядерные фталоцианины.

Строение фталоцианиновой молекулы открывает широкие возможности модификации свойств за счет варьирования периферийных заместителей, центрального атома металла и аксиальных лигандов. Поскольку специфические свойства фталоцианинов связаны с их π -системой, наиболее интересны способы модификации строения, оказывающие на нее наибольшее влияние. Электронодонорные и электроноакцепторные заместители изменяют энергию граничных орбиталей, что отражается на редокс-потенциалах [62, 63,

65], фотостабильности [82] и, в значительно меньшей степени, на фотофизических свойствах [48]. Донорные заместители в положениях 1,4,8,11,15,18,22,25 оказывают наиболее сильное влияние на π -систему, приводя, в частности, к сильному батохромному сдвигу полосы Q [83]. Для незамещенных фталоцианинов характерна проводимость (например, в полевых транзисторах, фотопроводящих слоях) p-типа, для Pс с акцепторными заместителями – n-типа [84, 85]. Несимметрично замещенный фталоцианин, содержащий две цианогруппы в одном из бензольных колец, проявляет свойства молекулярного выпрямителя [86]. Поскольку аксиальные заместители присоединены к металлу и не имеют прямой связи с π -системой, их эффект в целом меньше, проявляясь в основном в увеличении растворимости и подавлении образования ассоциатов [26], а также в значительном повышении фотостабильности (возможно, за счет стерического экранирования «слабых мест» макроцикла), что делает аксиально замещенные фталоцианины наиболее перспективными фотокатализаторами [34, 61].

Влияние центрального атома металла аналогично влиянию заместителей. Как уже было сказано, редокс-потенциалы PсМ линейно зависят от его электроотрицательности. В большинстве случаев λ_{\max} меняется незначительно, за исключением комплексов металлов с большим ионным радиусом, выходящих из плоскости кольца, вызывая искажение геометрии и красный сдвиг полосы Q [87]. Другим примером является $(\text{BuO})_8\text{PcP}^+(\text{OCH}_3)_2$, поглощающий при 889 нм [88]. Вероятно, эффект катионного центра в этом случае аналогичен протонированию мезо-атомов азота, приводящему к сильным красным сдвигам полос поглощения. Дополнительный эффект в этом соединении достигается за счет донорных заместителей в положениях 1,4,8,11,15,18,22,25.

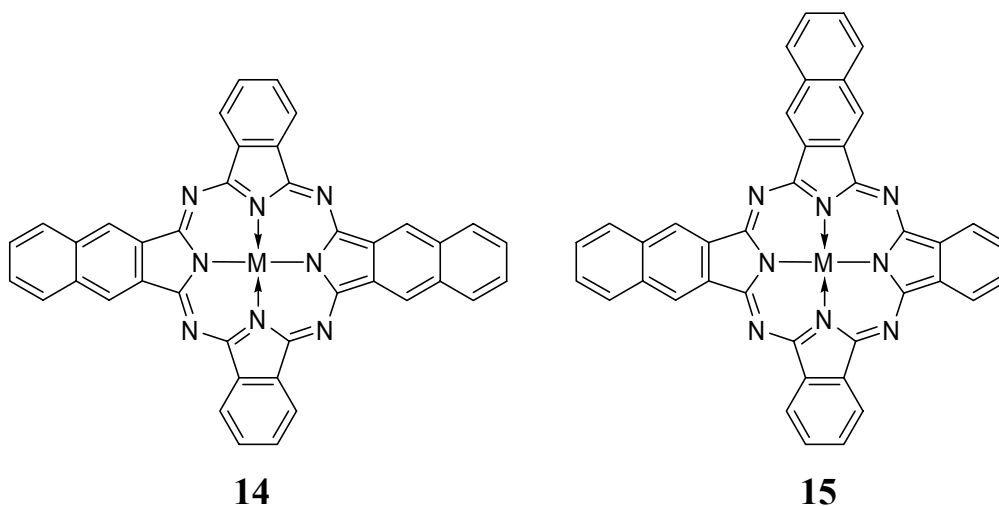
Фталоцианиновые молекулы имеют достаточно жесткую плоскую структуру, о чем говорят многочисленные данные рентгеноструктурного анализа. Однако, при наличии стерических затруднений в виде жестких (Ph–) заместителей в положениях 1,4,8,11,15,18,22,25, возможно отклонение от

плоского строения. Так, 1,4,8,11,15,18,22,25-октакис(*n*-метоксифенил)фталоцианин цинка поглощает при 826 нм, октафенилфталоцианин цинка – при 786 нм [89]. Аналогичный эффект имеет место при искажении геометрии за счет объемистого атома металла. Основным недостатком является снижение выхода синтеза и стабильности соединений.

Широкие возможности модификации π -системы Рс связаны с заменой бензольных колец на нафталиновые, антраценовые, гетероциклические и др. фрагменты [15,16,17]. Замена бензольных колец нафталиновыми и антраценовыми фрагментами приводит к нафталоцианинам (Nc) и антракоцианинам (Ac), соответственно. Простейшим членом этого ряда является порфиразин. Такой подход наиболее систематически изучен: получен ряд Pz, Pс, Nс, Ac с одинаковыми атомами металла и заместителями для непосредственного сравнения [17], а также ряд их несимметричных аналогов, таких как фтало-нафталоцианины **14**, **15**, содержащие как бензольные, так и нафталиновые фрагменты [90, 91]. Изучены их электронные спектры, редокс-потенциалы, при помощи расчетных методов (ZINDO/s) проанализирован характер изменения электронного строения и свойств в зависимости от размера и симметрии π -системы. Основные закономерности изменения электронного строения выражаются в следующем.

1. Сильная дестабилизация ВЗМО при практически постоянной энергии НСМО сопровождается расширением π -системы. Это приводит к уменьшению расстояния ВЗМО-НСМО и, как следствие, сильному красному сдвигу полосы Q ($\lambda_{\text{max}} = 570, 660, 752, 831$ нм для кобальтовых комплексов Pz, Pс, Nс, Ac, соответственно, в пиридине). Ее интенсивность, в целом, возрастает. Дестабилизация ВЗМО приводит к уменьшению потенциалов окисления при практически неизменном I потенциале восстановления, а также, в полном соответствии с обнаруженной в [82] закономерностью, сильному снижению стабильности. Безметалльный антракоцианин разлагается даже в темноте в инертной атмосфере, кобальтовый – более стабилен, поэтому лучше изучен.

2. В ряду $H_2Pc - H_2Ac$ уменьшается расщепление НСМО лиганда, что приводит к одиночному $Q(0-0)$ пику для H_2Nc и H_2Ac , тогда как для H_2Pz и H_2Pc расщепление составляет около 70 и 35 нм (2000 и 750 см^{-1}), соответственно.
3. Снятие вырождения НСМО при переходе к соединениям с более низкой симметрией. Это приводит к расщеплению полосы Q , наиболее сильному в случае D_{2h} -симметричных производных, например **14**, и очень слабому (по результатам расчетов; в спектре не наблюдается) для их C_{2v} -изомеров. Энергия ВЗМО закономерно увеличивается при увеличении общего числа бензольных колец; для изомеров практически не отличается.



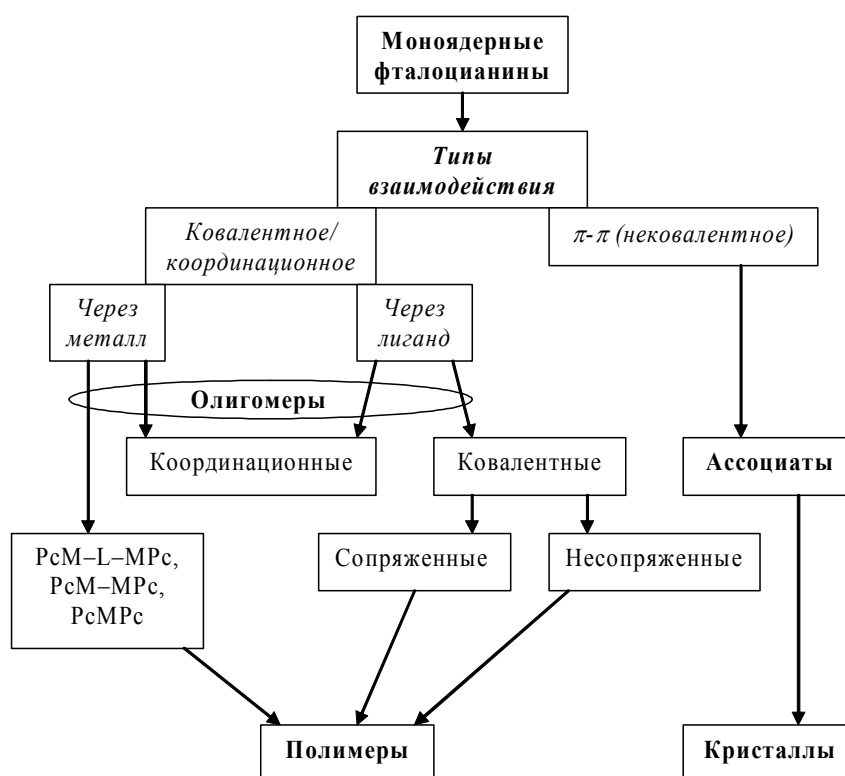
1.6.2. Системы, содержащие два и более фталоцианиновых макроцикла.

Дизайн олигомерных фталоцианиновых систем является многообещающим направлением модификации их электронного строения и получения новых молекулярных материалов.

Множество димеров и олигомеров различного строения известно среди порфиринов. Значительный интерес к ним связан с моделированием процесса фотосинтеза и дизайном потенциальных элементов устройств молекулярной электроники/фотоники. Однако, несмотря на давнюю известность и широкое применение фталоцианинов, олигомерные системы на их основе изучены не настолько широко и систематически (в основном отдельные типы). Существует несколько типов таких систем, различающихся типом связи между фта-

лоцианиновыми структурными единицами. В зависимости от степени взаимодействия между ними, свойства основного и возбужденного состояний могут существенно различаться. Очевидно, любой из типов олигомеров $(Pc)_n$ в пределе ($n \rightarrow \infty$) может становиться полимером, т.е. типы полимерных фталоцианинов в принципе те же, что и олигомеров. Полимерные фталоцианины являются перспективными материалами, обладающими высокой проводимостью, устойчивостью, каталитической активностью и другими практически важными свойствами; представляют также теоретический интерес, в частности для изучения взаимодействия между атомами металла и др.

Можно условно провести следующую классификацию:



1.6.2.1. Ассоциаты, кристаллы, жидкие кристаллы.

Известна сильная тенденция фталоцианинов к образованию ассоциатов (стопок) [23]. В общем, стопки являются типичным элементом структуры фталоцианиновых конденсированных фаз: ассоциатов в растворах, пленок, кристаллов и жидких кристаллов. Электронное строение стопок определяют-

ся экситонным взаимодействием между Рс хромофорами, результатом которого является радикальное изменение фотофизических свойств, и слабым перекрыванием π -орбиталей, приводящим к возможности переноса заряда и возникновения проводимости/фотопроводимости кристаллов и пленок Рс.

Электронные спектры димерных, тримерных и олигомерных ассоциатов существенно отличаются от спектров мономолекулярных фталоцианинов. Вместо узкого пика полосы Q при 650–700 нм наблюдается широкая бесструктурная полоса при 600–650 нм, т.е. сдвинутая гипсохромно на ~ 50 нм по отношению к полосе Q мономолекулярных Рс [53]. Изменения полосы Соре менее существенны. Поскольку в растворах всегда существует равновесие ассоциатов с различным числом молекул и, вероятно, различным строением, детальное изучение и интерпретация их свойств затруднительны. В отличие от ассоциатов в растворе, несколько лучше изучено строение жидких кристаллов [22], образующихся из Рс с длинными алкильными цепями при плавлении. В частности, типичное расстояние между плоскостями Рс молекул составляет ~ 3.5 Å, расстояние между осями колонок ~ 35 Å (по данным рентгенофазового анализа). Стопки образуют двумерную гексагональную структуру. Фталоцианиновые жидкие кристаллы интересны как потенциальные одномерные молекулярные проводники/полупроводники.

Кристаллические структуры простейших Рс определены очень давно [1–3]. Наиболее типичны для простейших незамещенных Рс три типа структур [7]: α , β и χ (Рис. 5), различающиеся углом между плоскостью Рс кольца и осью стопки (b). В большинстве случаев крупные монокристаллы Рс имеют β -структуру. Они выращиваются сублимацией при температуре 450–500 °С в токе N_2 (7 мм рт. ст.). Эти кристаллы имеют игольчатую форму с размерами $\sim 1 \times 0.1 \times 0.01$ см, ось иглы параллельна оси стопок. Решетка моноклинная базоцентрированная. Фталоцианины Mn, Fe, Co, Ni, Cu, H_2 изоморфны. Угол между плоскостью макроцикла и осью стопок около 45°, период около 4.5 Å. $PcCr$ образует монокристаллы α -формы, отличающиеся меньшим углом ($\sim 20^\circ$) между нормалью к плоскости макроцикла и осью стопки. При напыле-

нии РсМ в вакууме (10^{-5} — 10^{-6} мм рт. ст.) на подложку, находящуюся при комнатной температуре, образуются поликристаллические пленки α -формы. При напылении РсН₂ в высоком вакууме на подложку, охлаждаемую жидким азотом, образуются аморфные пленки, переходящие в α -форму при 50–140 °С; α -форма переходит в устойчивую при высоких температурах β -форму при 207 °С. Кристаллы α -формы непосредственно получают осаждением РсМ на подложку, находящуюся при комнатной температуре, при $p < 50$ мм рт. ст. χ -Форма получается при размалывании кристаллов α -формы и характеризуется перпендикулярной ориентацией плоскости макроцикла и оси стопки. Эта форма наиболее характерна для кристаллов проводящих частично окисленных Рс солей (см. 1.6.2.3.6), взаимодействие стопок в которых сильнее, чем в нейтральных МРс(–2). Для замещенных фталоцианинов возможно большее разнообразие структур; в зависимости от стерических затруднений, создаваемых заместителями, стопки могут отсутствовать или образовываться за счет части макроцикла.

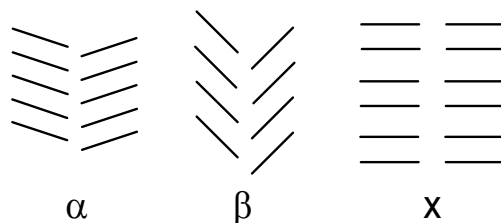


Рис. 5. Схематическое изображение расположения плоскостей Рс молекул в кристаллах.

Электронные спектры кристаллических пленок РсМ характеризуются широкой полосой Q, содержащей, наряду с характерной для ассоциатов полосой при 600–650 нм полосу в ближней ИК-области (700–900 нм) [33]. Положение и относительная интенсивность этих полос определяется кристаллической модификацией. Фотопроводимость кристаллического РсТiО в ближней ИК-области используется в ксерографическом процессе — принципе действия современной копировальной техники и лазерных принтеров [32].

1.6.2.2. Экситонное взаимодействие.

Взаимодействие хромофоров в кристаллах, ассоциатах и олигомерах обычно интерпретируется с позиций теории экситонного взаимодействия [92], рассмотренной в упрощенном виде для димерных порфиринов [93] и фталоцианинов [94]. Рассмотрим простейшие случаи сближения двух одинаковых хромофоров вдоль оси, перпендикулярной или параллельной оси диполя перехода S_0-S_1 (Рис. 7). Основное состояние молекул при этом возмущается незначительно (за счет Ван-дер-Ваальсова взаимодействия). Взаимодействие возбужденных состояний приводит к расщеплению уровня S_1 на два, соответствующие различной ориентации диполей. Переход на уровень с противофазной ориентацией диполей запрещен, поскольку суммарный дипольный момент $\mathbf{m} = 0$. Т.о., в случае соосного сближения хромофоров должен наблюдаться батохромный сдвиг полосы поглощения, в случае бокового – гипсохромный (наблюдается для ассоциатов и димеров фталоцианинов типа «плоскость к плоскости»). При произвольной ориентации хромофоров, а также одновременном наличии нескольких вариантов взаимной ориентации (в кристаллах) коротковолновая и длинноволновая полосы могут наблюдаться одновременно. Величина расщепления, определяемая энергией взаимодействия диполей, обратно пропорциональна кубу расстояния между ними. Для реальных систем требуется учет перекрывания орбиталей. Кроме того, часто при сильном сближении молекул происходит искажение их геометрии, что также существенно отражается на спектрах. Так, в работе [95] было показано, что искажение геометрии влияет на ЭСП β -PcH₂ не меньше, чем экситонное взаимодействие.

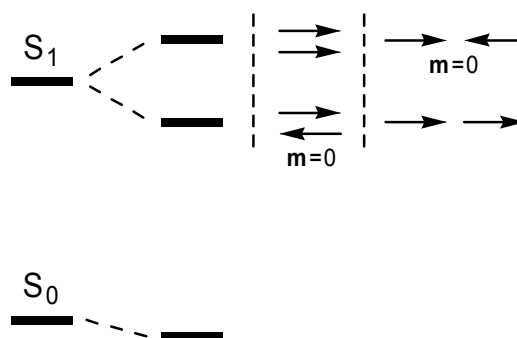


Рис. 6. Схема расщепления уровней энергии при взаимодействии идентичных хромофоров.

1.6.2.3. Димерные, олигомерные, полимерные фталоцианины.

Из предыдущего разд. видно, что взаимодействие в π - π -ассоциатах достаточно сильно и может быть использовано для получения супрамолекулярных систем с новыми свойствами. Однако вследствие структурной неоднородности детальное изучение строения и интерпретация свойств затруднительны. В этом отношении кристаллы и жидкие кристаллы структурно более однородны, однако для лучшего понимания взаимодействий Рс-Рс необходимы более простые модельные системы, такие как димеры и небольшие олигомеры. Известно очень большое количество порфириновых олигомеров, однако длинноволновая полоса Q порфиринов носит в значительной мере запрещенный характер и имеет сложную колебательную структуру; эффекты экситонного взаимодействия в олигомерах проявляются значительно слабее, чем для фталоцианинов, обладающих узкой и интенсивной полосой $Q(0-0)$, чувствительной к изменениям электронного строения. Результаты полуэмпирических расчетов ЭСП хорошо согласуются с экспериментальными спектрами и используются для их интерпретации. Однако Рс олигомеры (за исключением сэндвичевых $Рс_2М$) изучены значительно меньше. Их основные типы рассмотрены в обзоре [14]. Остановимся на основных примерах.

1.6.2.3.1. Димерные фталоцианины, связанные через металл.

Димеры и олигомеры общей формулы $\text{HO}[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}]_n\text{H}$ (олигофталоцианиносилоксаны), получающиеся термической конденсацией $\text{PcSi}(\text{OH})_2$, хорошо известны. При $n = 1 \rightarrow 4$ полоса Q смещается гипсохромно (665, 630, 618, 615 нм), число редокс-пар также увеличивается: для тетрамера наблюдается 4 пары окисления лиганда. Известны $(\text{PcAl})_2\text{O}$, получаемый возгонкой $\text{PcAl}(\text{OH})$, $[(\text{PcTi})_2\text{O}]\text{ClO}_4$, образующийся при взаимодействии PcTiO с HClO_4 в $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{--CH}_3\text{CN}$; $(\text{PcFe})_2\text{O}$, легко образующийся при окислении суспензии PcFe в ДМФА, ТГФ, диоксане на воздухе; $(\text{PcFe})_2\text{N}$ и $(\text{PcFe})_2\text{C}$, получаемые реакциями $(\text{PcFe})_2\text{O}$ с NaN_3 при 250, и PcFe с Cl_4 в присутствии восстановителя ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ или Fe) при 150 °C, соответственно, в хлорнафталине; а также ряд аналогичных соединений. Все соединения этого ряда имеют аналогичное строение с параллельно расположенными Pc кольцами, расстояние между которыми 3.2–4.3 Å, обычно повернутые друг относительно друга на ~ 45° (однако конформация $(\text{PcAl})_2\text{O}$ заслоненная). Угол M–X–M обычно близок к 180°. Полоса Q наблюдается при 600–640, как в ассоциатах, что говорит об аналогичном (экситонном) характере взаимодействия, типичном для димеров типа «плоскость к плоскости».

Сэндвичевые комплексы Pc_2M , $\text{M} = \text{Ln}, \text{An}$, известные с 1960-х гг., являются наиболее изученным классом димерных Pc. Получаются классическим путем из фталонитрила и соли металла. Эффективен метод с использованием DBU в н-гексаноле. В некоординирующих растворителях в отсутствие оснований образуется нейтральная радикальная «зеленая» форма с электронным строением $\text{Pc}(-1)^{\cdot-}\text{M}^{\text{III}}\text{Pc}(-2)$ (исключения: $\text{Pc}_2\text{Th}^{\text{IV}}$, $\text{Pc}_2\text{U}^{\text{IV}}$, $\text{Pc}_2\text{Ce}^{\text{IV}}$); при добавлении оснований (KOH , NaOCH_3) образуется «синяя» восстановленная форма $[\text{Pc}(-2)_2\text{M}^{\text{III}}]^-$. Большинство незамещенных производных структурно охарактеризованы. Представляют собой сэндвичи в форме двояковогнутой линзы с расстоянием между плоскостями, образуемыми четверками изоиндольных атомов азота верхнего и нижнего макроциклов, 2.8–3.0 Å (Рис. 6). Угол поворота колец друг относительно друга для большинства соедине-

ний $37\text{--}45^\circ$, хотя, напр., для PcNd 6.2° . Кроме Ln и An , Pc_2M известны для других элементов с большим ионным радиусом, хотя и не столь многочисленны. Pc_2Sn был получен еще Линстедом в 1936 г. взаимодействием PcSnCl_2 с PcNa_2 в кипящем хлорнафталине. Известны UPc_2 , ZrPc_2 , HfPc_2 , $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{BiPc}_2^-$ и BiPc_2 . Следует различать нейтральные комплексы трехвалентных металлов типа $\text{Pc}(-1)\text{M}^{\text{III}}\text{Pc}(-2)$, относящиеся к окисленным формам, и комплексы четырехвалентных металлов $\text{Pc}(-2)_2\text{M}^{\text{IV}}$, являющиеся аналогично $[\text{Pc}(-2)_2\text{M}^{\text{III}}]^-$ производными «нормального» $\text{Pc}(-2)$ -лиганда. Соответственно, спектральные и редокс-свойства, связанные с π -системой лиганда, аналогичны для, тогда как для $\text{Pc}_2\text{M}^{\text{III}}$ существенно отличаются и, в свою очередь, аналогичны свойствам $[\text{Pc}_2\text{M}^{\text{IV}}]^+$. TiPc_2 является уникальным примером: Pc кольца соединены парой σ -связей между α -пиррольными углеродными атомами, и соединение более не является фталоцианином; в его электронном спектре отсутствует поглощение при > 500 нм. Причиной аномалии, видимо, является малый радиус Ti^{3+} . Кроме димерных сэндвичей, известно несколько $\text{Ln}^{\text{III}}_2\text{Pc}_3$, $\text{Bi}^{\text{III}}_2\text{Pc}_3$ и $\text{In}^{\text{III}}_2\text{Pc}_3$, являющиеся производными «нормального» $\text{Pc}(-2)$ лиганда. Известен также ряд аналогов сэндвичевых фталоцианинов, содержащих порфириновые, порфиразиновые, фталоцианиновые и нафталоцианиновые лиганды в различных комбинациях.

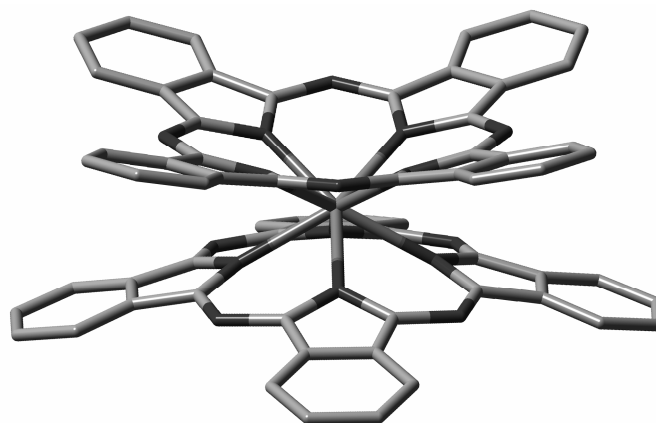


Рис. 6. Строение молекулы Pc_2M .

Вследствие близости электронного строения электронные спектры поглощения $\text{Pc}(-2)_2\text{M}^{\text{IV}}$ и $[\text{Pc}(-2)_2\text{M}^{\text{III}}]^-$ имеют аналогичный вид. Полоса Соре практически не отличается от таковой для мономерных PcM , Q обычно состоит из двух полос, причем интенсивность «синего» пика ($\varepsilon = (1-2) \cdot 10^5$) в несколько раз выше, чем для «красного». Величина расщепления быстро увеличивается с уменьшением ионного радиуса (1100 и 1800 см^{-1} для $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Pc}_2\text{Eu}]$ и $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Pc}_2\text{Lu}]$ в CHCl_3 , 3100 и 5050 см^{-1} для Pc_2Sn в ДМФА и Pc_2Zr в о-дихлорбензоле, соответственно), и длинноволновый пик вырождается в едва заметное плечо для крупных Ln^{3+} (Nd, Pr), т.е. спектр становится аналогичным ассоциатам и PcM-L-MPc . Расщепление полосы Q хорошо объясняется экситонным взаимодействием. Вследствие существенного отличия геометрии от заслоненной (D_{4h}), «красный» пик также проявляется в спектрах. Однако столь быстрый рост расщепления не может быть объяснен экситонным взаимодействием: необходимо учитывать перекрывание π -орбиталей, которое быстро возрастает при сближении макроциклов. Следует также учитывать искажение геометрии Pc макроциклов, существенно влияющее на ЭСП. Расчеты показывают слабое влияние угла поворота Pc колец в димерах «плоскость к плоскости» на величину экситонного расщепления. Более сильное расщепление в Pc_2Zr по сравнению с Pc_2Sn , возможно, связано с участием вакантных d-орбиталей Zr во взаимодействии π -орбиталей лигандов. ЭСП сэндвичей типа $\text{Pc}_2\text{M}^{\text{III}}$ описаны ниже. Все описанные выше димерные (и тримерные) фталоцианины не флуоресцируют.

Редокс-свойства сэндвичевых Pc_2M отличаются от мономерных PcM расщеплением редокс-пар окисления и восстановления на расстояние 0.3–0.5 В. Серия $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{LnPc}_2^-$ исследовалась в одном растворителе. Было показано, что I и II потенциалы восстановления практически не меняются, тогда как I и II потенциалы окисления уменьшаются с уменьшением ионного радиуса, что говорит о преимущественной дестабилизации ВЗМО при сближении макроциклов «плоскость к плоскости» (см. след. разд.). Расстояние $E_{\text{OxI}} - E_{\text{RedI}}$ 1.1–

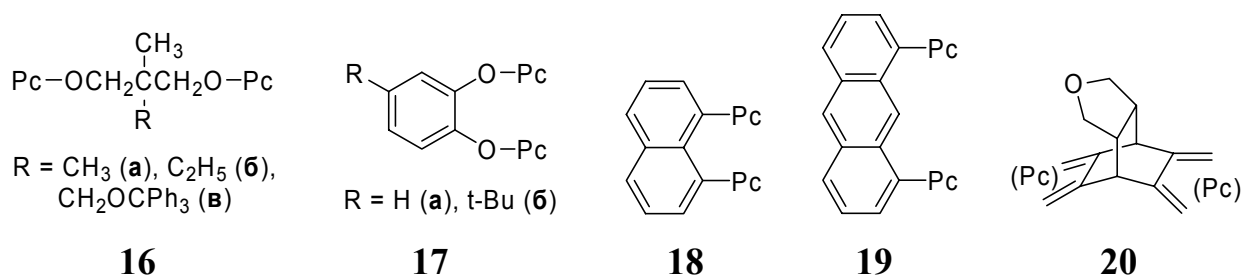
1.3 В, что существенно меньше, чем для большинства мономерных РсМ (1.6–1.8 В).

Известно несколько димеров со связью металл-металл РсМ–РсМ (М = Ir, Rh, Ru, Mo). Для наиболее изученных (PyPcIr)₂ и (PyPcRh)₂ расстояние Рс–Рс 2.83 и 2.89 Å, М–М 2.71 и 2.74 Å, соответственно. Рс кольца искажены слабо и повернуты друг относительно друга на 42 и 43°, соответственно. Редокс-свойства аналогичны описанным выше для Рс(–2)₂М. Полоса Q состоит из пары пиков примерно одинаковой интенсивности при 668 и 578 нм, 648 и 592 нм, соответственно.

1.6.2.3.2. Димерные фталоцианины, связанные через лиганд.

Известно достаточно много Рс димеров и высших олигомеров, связанных различными типами относительно гибких связующих звеньев (мостиков), обладающих конформационной подвижностью и не позволяющих с уверенностью судить о взаимной ориентации Рс хромофоров. Основными примерами являются: Рс–(CH₂)_n–Рс (n = 2, 4), **16**, **17**, а также Рс димеры более жесткой структуры: Рс–Рс, Рс–О–Рс [94, 96–98]. Взаимодействие Рс хромофоров в них рассмотрено в [94] с позиций экситонного взаимодействия для безметалльных и депротонированных лигандов. Электронные спектры всех перечисленных соединений аналогичны и содержат, наряду с обычной для РсН₂ парой пиков при ~ 660 и 700 нм широкую полосу около 640 нм, свидетельствующую о сильном взаимодействии. Для **16** и **17** предполагается равновесие открытой и закрытой («плоскость к плоскости») конформаций, в случае **16** последняя является основной. Рс(CH₂)₂Рс, РсОРс, РсРс не могут существовать в такой конформации. Для **17** и Рс–(CH₂)₄–Рс доля открытой конформации со слабо взаимодействующими хромофорами максимальна, что следует из максимальной интенсивности «мономерной» полосы Q, возрастающей в последовательности **166** ≈ Рс–(CH₂)₂–Рс ≈ РсРс < РсОРс < Рс–(CH₂)₄–Рс ≈ **17**. В той же последовательности убывает интенсивность «мономерной» флуоресценции около 700 нм (в 3–20 раз по сравнению с РсН₂) как

результат самотушения за счет взаимодействия хромофоров. Кроме полосы флуоресценции при 700 нм, характерной для мономерного PcH₂, для **17** и **166** наблюдается длинноволновая флуоресценция при 750–770 нм (в последнем случае она имеет наибольшую интенсивность и сравнима с полосой при ~ 700 нм) при 77 К, интерпретируемая как флуоресценция из «запрещенного» состояния с противофазной ориентацией дипольных моментов перехода. Аналогичная полоса флуоресценции наблюдалась в ассоциатах, хотя, в целом, для них флуоресценция нехарактерна. При комнатной температуре, а также для всех остальных димеров длинноволновая флуоресценция отсутствует. Причина различия, по-видимому, в различном конформационном поведении различных димеров. Из анализа спектра возбуждения длинноволновой флуоресценции делается интересное заключение о возможности возбуждения молекулы, находящейся в открытой конформации с последующим испусканием из закрытой. «Запрещенный» характер длинноволновой флуоресценции подтверждается относительно большим временем затухания ~ 50 нс, что на порядок больше, чем для мономерных фталоцианинов. Возбужденные состояния Pc димеров очень малоизученны, хотя, как очевидно из вышесказанного, представляют большой интерес.



Известны тетрамер и пентамер с гибкими мостиками, спектральные свойства которых аналогичны наблюдаемым для **16** [99, 100].

С целью зафиксировать конформацию «плоскость к плоскости» и таким образом устранить вышеописанную неопределенность были получены Pc димеры, связанные нафталиновыми и антраценовыми мостиками (**18**, **19**) [98, 101]. Среднее расстояние между Pc кольцами предполагается равным 4.3 и 4.9 Å, соответственно. Сильное взаимодействие между Pc макроциклами

очевидно из ЭСП (частично разрешенная пара уширенных пиков при ~ 640 и ~ 690 нм (плечо)), и электрохимических данных: первая волна окисления по сравнению с мономерным Pс расщеплена на две с расстоянием 0.25–0.33 В, тогда как первый потенциал восстановления (двухэлектронного) не изменяется, что, вероятно, свидетельствует о преимущественном взаимодействии ВЗМО макроциклов при слабом взаимодействии НСМО. Такие же свойства наблюдаются для **166**, тогда как для HOSi(Pc)OSi(Pc)OH расщепление волны окисления существенно сильнее (0.45 В) [102].

Кроме описанных Pс димеров с антраценовыми и нафталиновыми мостиками, известен пока лишь один несопряженный димер относительно жесткой структуры **20** [103]. Оптимизация геометрии полуэмпирическим методом РМ3 дает значение диэдрального угла между плоскостями Pс колец 105° . В этом случае взаимодействие между Pс хромофорами минимально: электронные спектры мономерного и димерного PcH_2 практически не отличаются; квантовый выход флуоресценции снижается незначительно (с 0.76 до 0.55).

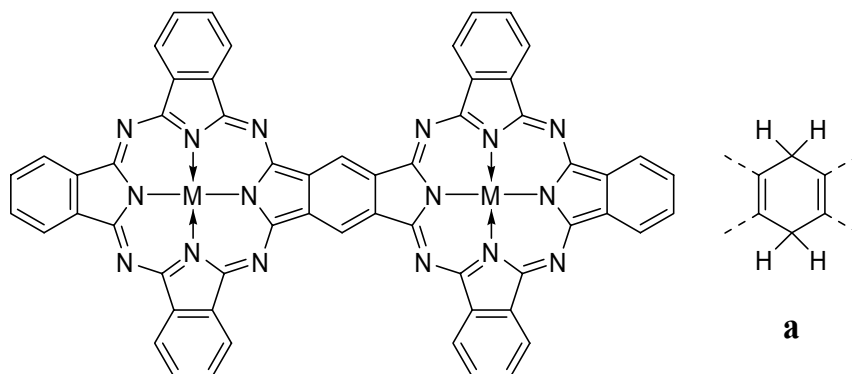
Как видно, Pс димеры жесткой структуры малоизученны. Поскольку характер интрамолекулярного взаимодействия определяется взаимной ориентацией Pс колец, синтез димеров с различной геометрией мостика является интересной задачей. Наиболее сильное взаимодействие π -систем характерно при наличии сопряжения; сопряженные фталоцианиновые олигомеры, обладающие интересным электронным строением, рассмотрены в следующем разделе.

1.6.2.3.3. Сопряженные олигомерные фталоцианины.

Известно достаточно много сопряженных порфириновых олигомеров; большой интерес к ним связан с уникальным электронным строением и потенциальными применениями в качестве нелинейно-оптических материалов, устройств молекулярной электроники и др.

Фталоцианины – аналоги порфиринов – обладают по сравнению с ними рядом особенностей электронного строения (см. выше), поэтому сопряжен-

ные фталоцианиновые олигомеры представляют отдельный интерес. Однако на данный момент, по сравнению с порфириновыми аналогами, малоизучены. Известно несколько типов сопряженных Рс олигомеров.



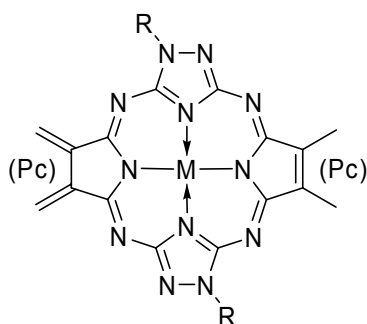
21 (периферийные заместители опущены)

Первый биядерный фталоцианин с общим бензольным кольцом **21** был получен в 1987 г. смешанной конденсацией дииминоизоиндолиновых производных тетрацианбензола и замещенного фталонитрила (незамещенный **21** неизвестен) [104]. Впоследствии для додекаалкокси-замещенного производного была получена мезофаза (Симон и др., 1992 г.) [105]. Неожиданным в этих работах было отсутствие предполагаемого на основе простейших теоретических моделей длинноволнового поглощения: наблюдалась лишь несколько уширенная полоса Q около 670 нм. Было высказано предположение [105], что центральное бензольное кольцо обладает повышенной реакционной способностью и восстанавливается в условиях синтеза до циклогексadiensового фрагмента, разрывающего сопряжение. Вскоре (1993) теми же авторами было получено (тем же методом, но изолирована другая хроматографическая фракция, подвергнутая дополнительной очистке) соединение, охарактеризованное масс-спектрометрически и ЯМР, и обладающее интенсивными полосами поглощения при 840 и 770 нм, свидетельствующими об очень сильном взаимодействии Рс фрагментов посредством сопряжения (объединение π -систем) [106]. Другой характерной особенностью соединения является сигнал ЯМР центрального бензольного кольца при 10.5 м.д., столь сильно сдвинутый в слабое поле за счет двойного дезэкранирования ароматическими кольцевыми токами Рс макроциклов. Таким образом, **21** был

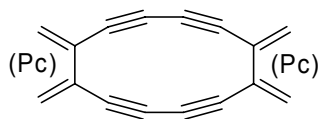
впервые получен в 1993 г. Впоследствии был синтезирован ряд аналогов, в т.ч. содержащих в разных кольцах различные металлы и/или заместители; гетеробиядерные фталоцианиновые аналоги, содержащие вместо одного Rс кольца пиразинопорфиразиновое или нафталоцианиновое, а также димеры с центральным нафталиновым фрагментом вместо бензольного [107–115]. Однако в большинстве случаев длинноволновая полоса поглощения не наблюдается, или присутствует в виде небольшого пика на фоне интенсивной широкой полосы при 670–690 нм, характерной для мономерных Rс. В одной из работ [107] было проведено достаточно подробное исследование дифталоцианинов типа **21a**, включающее спектральное, электрохимическое и спектрохимическое изучение, получение пленок Ленгмюра-Блоджетт, расчеты ЭСП по методу ППП. В более поздней работе [108] были проанализированы электронные и МКД спектры безметалльного **21** и его медного комплекса. Для этих соединений характерна наиболее интенсивный узкий пик около 840 нм и широкая полоса с максимумом около 750 нм. Показано, что эти спектры хорошо согласуются с рассчитанными по методу ППП. Согласно расчетам, должно наблюдаться два длинноволновых пика (расщепленная полоса Q): более интенсивный около 850 нм, и менее интенсивный (~ 70%) при 700 нм. Широкая полоса около 750 нм, по-видимому, является наложением коротковолновой составляющей полосы Q и вибронных компонентов полосы при 840 нм. Полоса Core для биядерных фталоцианинов имеет обычный вид. Анализ спектров приведен в обсуждении результатов с целью сравнения со спектрами соединений, полученных в данной работе.

Из других типов сопряженных димерных фталоцианинов известны: Rс–(C≡C)_n–Rс [116, 117], **22** [112], ди- (**23**) и трифталоцианинодегидроаннулены [118, 119], **24** [120]. Кроме того, известно несколько димерных Rс аналогов: порфиразина **25** [121] и субфталоцианина с общим бензольным кольцом, а также аналогичный тримерный субфталоцианин [122, 123]. Степень взаимодействия в них, характеризуемая красным сдвигом полосы Q, различна (1350, 1550, ~ 0 см⁻¹ для **22**, **23**, **24**, соответственно) и максимальна для димеров с

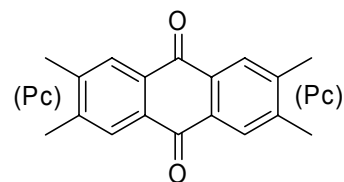
общим бензольным кольцом ($2600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ для димерных Pc, Pz, SubPc), что делает, наряду с достаточно высокой стабильностью и малоизученностью, интересными объектами исследования.



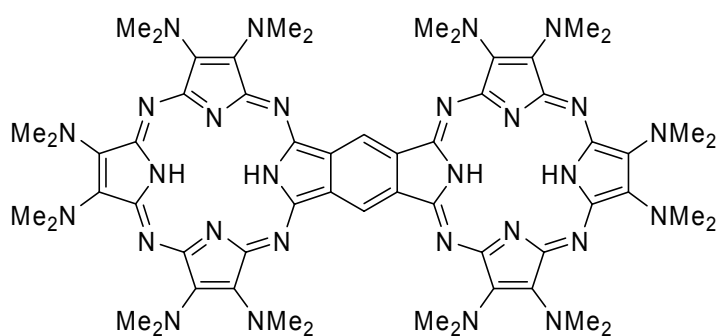
22



23



24

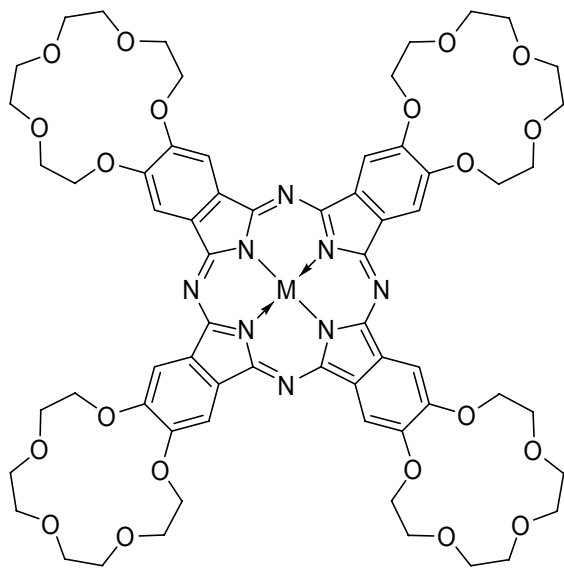


25

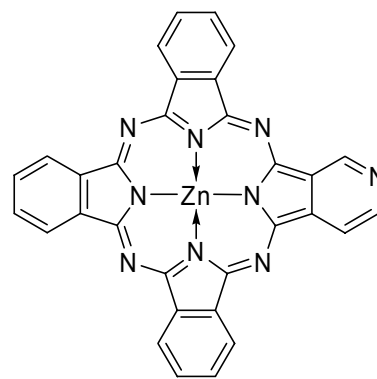
1.6.2.3.4. Супрамолекулярные олигомерные фталоцианины.

Известно несколько соединений с координационной связью, в которых заместители Pc колец выступают в качестве лигандов. Примерами являются соединения **26** [47] и **27** [124, 125], димеризующиеся по принципу «плоскость к плоскости» при координации ионами калия и кальция (**26**), и «плоскость к ребру» при повышении концентрации (**27**), а также взаимно перпендикулярный фталоцианиновый пентамер **28** [126]. Для димеров **26** наблюдается, аналогично другим димерам «плоскость к плоскости» и ассоциатам, уширенная полоса Q при 640 нм. Во всех остальных случаях экситонное взаимодействие невелико и приводит лишь к уширению/небольшому расщеплению полосы Q. В ЯМР спектре безметалльного димера **26** сигнал внутренних пиррольных протонов наблюдается при -8 м.д., т.е. сильно сдвинутый в сильное поле по

сравнению с -3.4 м.д. для мономерного **26** за счет двойного экранирования. Из ЭПР спектра медного комплекса вычислено расстояние Cu–Cu 4.1 Å.

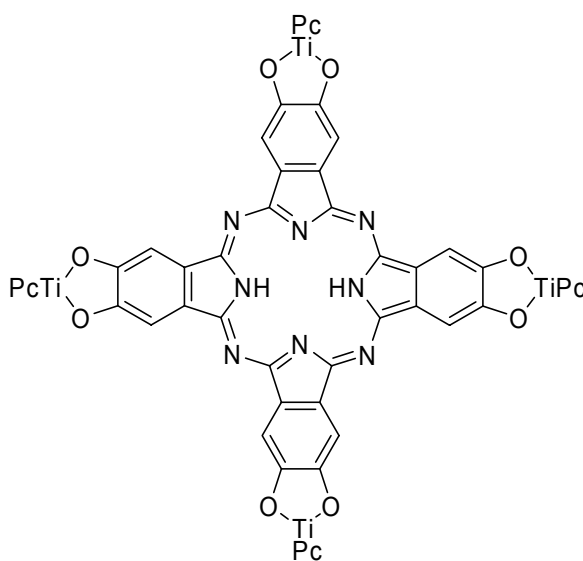


26



27 (заместители опущены)

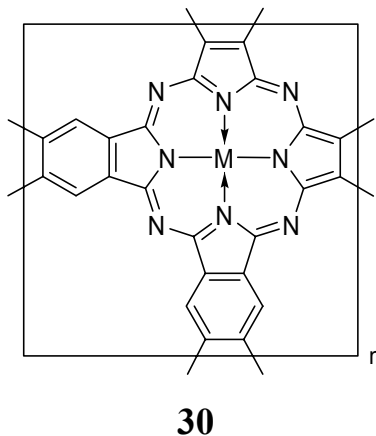
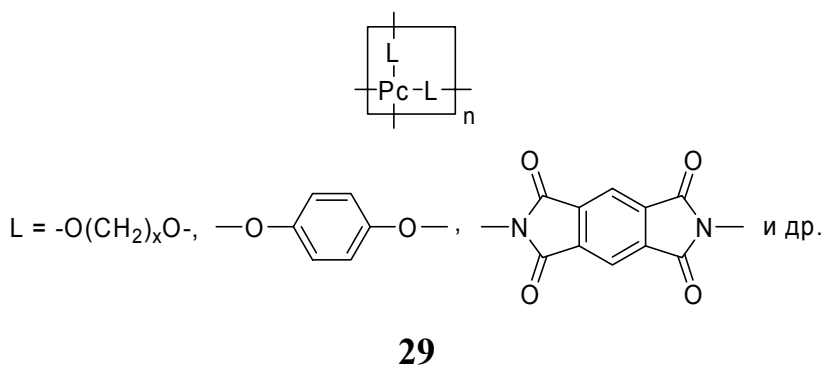
Для замещенного длинными алкилами **27** [125] наблюдается необычное мезофазное поведение, связываемое с конкуренцией различных видов межмолекулярного взаимодействия («плоскость к плоскости» и «плоскость к ребру»). Большой интерес исследователей к супрамолекулярным системам, по-видимому, приведет в ближайшем будущем к новым супрамолекулярным олигофталоцианинам с интересными и разнообразными свойствами.



28

1.6.2.3.5. Полимерные фталоцианины.

Различные типы фталоцианиновых полимеров рассмотрены в обзорах [127–129]. Известно достаточно много полимеров сетчатой структуры типа **29**, получаемых из соответствующих бис(фталонитрилов). Полифталоцианины сетчатой структуры **30**, получающиеся нагреванием 1,2,4,5-тетрацианбензола с солями металлов, обладают проводимостью до 0.1 См/см. Структурная однородность доказана ИК-спектроскопией. Вследствие нерастворимости и невозможности детальной характеристики эти полимеры остаются малоизученными. Известны фталоцианиновые мономеры, содержащие стирольные или метакрилатные фрагменты и способные к полимеризации в растворе с образованием полимеров с высокой степенью полимеризации и низкой полидисперсностью. Рс макроциклы в растворах таких полимеров образуют стопки. Для жидкокристаллических фталоцианинов, содержащих двойные связи в заместителях, возможно «замораживание» мезофазы путем полимеризации.



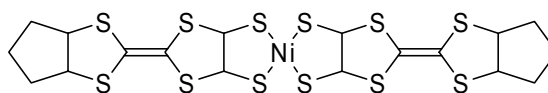
Наиболее изученный класс Рс полимеров — ...—M(Pc)—L—M(Pc)—..., из них: (PcSiO)_n, (PcAlF)_n, а также ряд координационных полимеров с M = Fe,

Co, Mn, Cr, Rh, Os, Ru, L = CN, 1,4-бензолдиизонитрил, пиразин, 4,4'-дипиридил, тетразин. Некоторые из них обладают достаточно высокой проводимостью в нелегированном состоянии (0.3 См/см для $[\text{NcFe}(\text{тетразин})]_n$), что необычно для $\text{Pc}(-2)$, в нелегированном состоянии являющихся диэлектриками, и связывается с наличием сопряженной цепочки, соединяющей Pc фрагменты. Показано, что проводимость повышается при дестабилизации ВЗМО макроцикла и стабилизации НСМО соединяющего экстралиганда. При L = DABCO полимеры являются диэлектриками. При легировании иодом проводимость обычно повышается (с $3 \cdot 10^{-8}$ до 0.6 См/см для $(\text{PcSiO})_n$).

1.6.2.4. Окисленные формы олигофталоцианинов.

Особенностью фталоцианиновых олигомеров, отличающей их от мономолекулярных фталоцианинов, является наличие пар или групп близко расположенных электронных энергетических уровней, образующихся путем расщепления уровней одинаковых орбиталей разных фталоцианиновых фрагментов. При переходе от олигомеров и ассоциатов к полимерам и кристаллам эти уровни образуют энергетические зоны: занятые МО – валентную, свободные – зону проводимости. Перекрывание этих зон возможно при достаточно сильном взаимодействии, приводящем к сильному расщеплению уровней и большой ширине зон, и/или малом расстоянии ВЗМО–НСМО. В этом отношении органические молекулы ничем не отличаются от атомов, образующих неорганические кристаллы, однако взаимодействия в молекулярных кристаллах значительно слабее, и в большинстве своем молекулярные кристаллы – диэлектрики. Фталоцианины, хотя и являются диэлектриками, обладают сравнительно малым расстоянием ВЗМО–НСМО, кроме того, склонны образовывать стопки с заметным π - π -перекрыванием. Дальнейшее увеличение взаимодействия возможно за счет сопряжения, о чем говорят относительно высокие значения проводимости некоторых Pc полимеров. Интересными (пока крайне немногочисленными) примерами молекулярных кристаллов с высокой (металлической) собственной проводимостью являются

PcTl₂ [131] и **31** [132] (10⁴ и 400 См/см, соответственно). В первом случае проводимость связывается с сильным взаимодействием Tl–N, где N – мезо-атом соседней молекулы, и образующимися таким образом проводящими цепочками. Во втором случае, наряду с достаточно сильным π-π-перекрыванием, определяющим является малая разность энергий ВЗМО и НСМО молекул, что приводит к перекрыванию их зон.



31

Подавляющее большинство молекулярных проводников, в том числе фталоцианиновых, обладают примесной проводимостью [37]. Удаление электронов из валентной зоны сильными окислителями приводит к дырочной проводимости, добавление электронов в зону проводимости при помощи сильных восстановителей – к электронной. Примеров фталоцианиновых проводников с электронной проводимостью найти не удалось. Основная масса Pc проводников легирована окислителями и представляет собой частично окисленные соли, содержащие Pc(–1) вместе с Pc(–2). Наиболее известными примерами являются [MPc]ⁿ⁺(A[–])_n, M = Ni, Cu, Co, Fe, Pt, H₂, ½ (Bi, In, Ti, Zr, Yb, U – для сэндвичевых Pc), A = I₃[–], BF₄[–], AsF₆[–], SbF₆[–], ClO₄[–], n = 0.5, 0.33; Ph₄P[PcCo^{III}(CN)₂]₂·S, S – растворитель. Частичное окисление обеспечивает частичное заполнение валентной зоны, отвечающее за возникновение проводимости, достигающей 10³ См/см. В этих солях одна дырка приходится на несколько Pc молекул, что способствует делокализации заряда. В нейтральных Pc(–1) радикалах (PcLi, Pc₂Ln^{III}, PcCo^{III}(CN)₂), несмотря на наличие полузаполненной валентной зоны, слабое перекрывание π-орбиталей приводит к тому, что неспаренный электрон в значительной мере локализован, и проводимость находится на уровне 1 — 10^{–5} См/см, что характерно для полупроводников. В подавляющем большинстве кристаллических окисленных форм Pc макроциклы образуют стопки, чаще всего ось стопки перпендикулярна плоскости Pc кольца (x-форма). Проводимость перпендикулярно оси стопок

обычно на 2–3 порядка ниже, чем вдоль нее. Противоионы заполняют одномерные полости между стопками. В случае PcLi эти полости пустые и легко заполняются кислородом, что приводит к сильному уширению сигнала ЭПР. Этот эффект исследуется в качестве метода оксиметрии, в т.ч. живых клеток. В соединениях, содержащих аксиальные лиганды ($\text{PcCo}(\text{CN})_2$), в π - π -перекрывании участвуют фрагменты макроцикла, и ось стопок образует некоторый угол с нормалью к плоскости Pc кольца. Кроме того, за счет включения различных молекул растворителя, структура кристаллов может варьироваться, и картина π - π -перекрываний может быть одно-, двух- или трехмерной, что приводит к уникальному классу молекулярных проводников с варьируемой размерностью проводимости.

Димеризация Pc приводит к расщеплению электронных энергетических уровней, и, как следствие, расщеплению длинноволновой полосы поглощения. С другой стороны, для $\text{Pc}(-1)$ появляется дополнительная возможность перехода с заполненных орбиталей на полузаполненную (ПЗМО). Принципиально новый тип переходов, отсутствующий в $(\text{Pc}(-2))_2$ и $\text{Pc}(-1)$, возможен в окисленных формах димерных фталоцианинов типа $\text{Pc}(-1)\text{--Pc}(-2)$ и $\text{Pc}(-1)\text{--Pc}(-1)$: между парой близко расположенных уровней, образующихся из ВЗМО $\text{Pc}(-2)$ фрагментов при образовании димера, полностью заполненных в $\text{Pc}(-2)\text{--Pc}(-2)$. Частичное их заполнение (тремя или двумя электронами в $\text{Pc}(-1)\text{--Pc}(-2)$ и $\text{Pc}(-1)\text{--Pc}(-1)$, соответственно) делает возможными переходы между ними. Подобные переходы хорошо известны для смешанновалентных комплексов типа $\text{A}\cdot\text{A}^+/\text{A}\cdot\text{A}^-$, где в качестве A может выступать как редокс-активная органическая молекула, так и ион металла переменной степени окисления (классический пример – берлинская лазурь), а также для диамагнитных димеров радикалов, и связаны со взаимным переносом (резонансом) заряда между составляющими димер молекулами [133–137]. Эти переходы поляризованы вдоль оси, соединяющей молекулы, и в большинстве случаев проявляются в ближней ИК-области. Очевидна их прямая связь с проводимостью молекулярных проводников и полупроводников. Следует заметить, что,

поскольку более заполнен нижний из пары расщепленных уровней, возникает эффект дополнительного связывания, проявляющийся в образовании ассоциатов в растворе и стопок в твердой фазе, типичных для стабильных радикалов и молекулярных проводников [37, 134, 135]. Так, повышенная тенденция $\text{Pc}(-1)$ к образованию ассоциатов отмечалась неоднократно [9, 10, 62, 67–70, 73, 75, 79].

Среди фталоцианинов подобные системы представляют особый интерес в связи с широким спектром молекулярных проводников и полупроводников на их основе. Однако изучены они пока недостаточно. Наиболее известными примерами являются $\text{Pc}(-1)\text{Ln}^{\text{III}}\text{Pc}(-2)$ и $[\text{Pc}(-1)\text{Ln}^{\text{III}}\text{Pc}(-1)]^+$ [73, 74, 76–78, 80]; качественная орбитальная диаграмма первого приведена на Рис. 8 [80]. Широкая длинноволновая полоса резонанса заряда (IV, intervalence) при 1300–2300 нм ($\varepsilon \approx 1 \cdot 10^4$) наблюдается для всех $\text{Pc}_2\text{Ln}^{\text{III}}$; ее λ_{max} определяется величиной расщепления уровней и увеличивается с увеличением ионного радиуса. Остальная часть спектра состоит из полос $\text{Pc}(-2)$ и $\text{Pc}(-1)$; полоса Q $\text{Pc}(-1)$ (RV, “red vibronic”) сильно батохромно сдвинута (~ 900 нм) за счет сближения ПЗМО и НСМО. Полоса резонанса заряда является единственной z-поляризованной в спектре. Спектр Pc_2Lu^+ содержит, наряду с обычными для $\text{Pc}(-1)$, полосу при 940 нм ($\varepsilon \approx 2 \cdot 10^4$), характерную также для ассоциированного $\text{Pc}(-1)\text{Li}$. Природа этих переходов та же; отличие заключается лишь в том, что верхний из рассматриваемой пары уровней (A_2) свободен. Проводящие частично окисленные Pc соли обладают сплошным поглощением при $\lambda > 2000$ нм при поляризации света вдоль оси стопок, что типично для одномерных проводников [37]. Кристаллический PcLi (x-форма) обладает полосой поглощения с $\lambda_{\text{max}} \approx 2000$ нм с красной границей фотопроводимости около 2500 нм, что характерно для полупроводников [138].

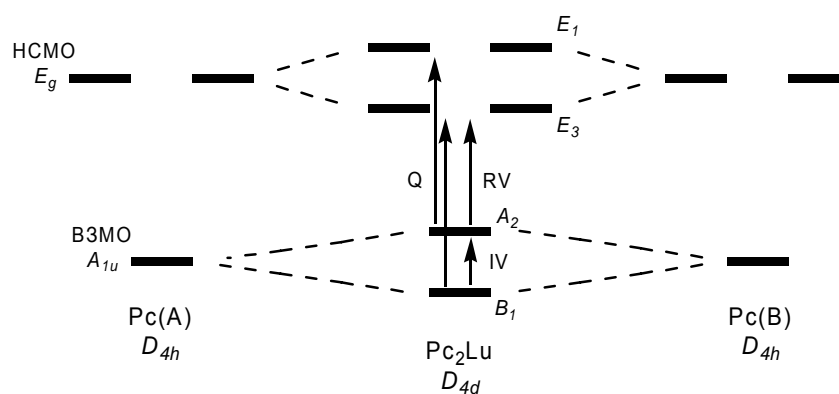
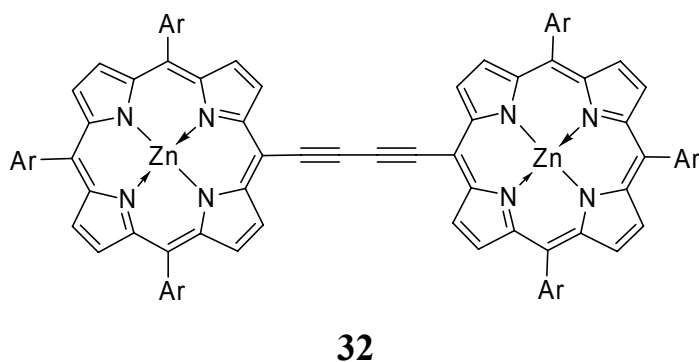


Рис. 8. Схема граничных орбиталей Pc_2Lu .

Для димерных фталоцианинов других типов не удалось найти сведений о полосах резонанса заряда, хотя **166**, **18**, **19**, **21a** исследовались спектроскопически [101, 107]. Для анион- и катион-радикала дипорфирина **32** наблюдаются полосы поглощения при $\lambda \approx 1000$ нм ($\varepsilon \approx 8 \cdot 10^4$) и $\lambda \approx 2500$ нм (резонанс заряда, $\varepsilon \approx 4 \cdot 10^4$), для дианиона – при $\lambda \approx 1150$ нм ($\varepsilon \approx 5 \cdot 10^4$) [139, 140]. Синтез и изучение электронного строения окисленных форм фталоцианиновых олигомеров с различным типом связи, в качестве моделей молекулярных проводников, является интересной и актуальной задачей, учитывая очевидный пробел в этой области.



2. Обсуждение результатов.

2.1. Синтез фталоцианинов.

2.1.1. Синтез фталонитрилов.

Наиболее удобными исходными веществами для синтеза фталоцианинов являются фталонитрилы [12]. Учитывая плохую растворимость и склонность фталоцианинов к образованию ассоциатов, необходимы объемистые заместители для их выделения из реакционной смеси растворными методами, и последующего спектрального изучения. Поскольку фталоцианины, образующиеся при циклотетрамеризации монозамещенных фталонитрилов представляют собой смесь изомеров, для лучшей характеристики целесообразно использование симметричных дизамещенных фталонитрилов. В отличие от диалкил- и диалкоксифталонитрилов [141], 4,5-дифеноксифталонитрилы [142] получаются в одну стадию с хорошими выходами (60–70%) из коммерчески доступного 4,5-дихлорфталонитрила по реакции ароматического нуклеофильного замещения. 2,6-Дизамещенные феноксигруппы способны создавать пространственные затруднения, препятствующие образованию ассоциатов. С целью минимизации молекулярного веса и упрощения характеристики в качестве заместителей были выбраны 2,6-диметилфеноксигруппы. Синтез 4,5-бис(2,6-диметилфенокси)фталонитрила приведен на схеме 1. Выход 89%.

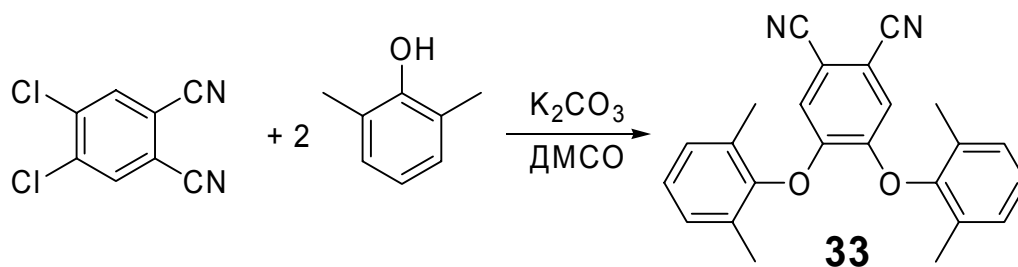


Схема 1. Синтез 4,5-бис(2,6-диметилфенокси)фталонитрила.

Для синтеза димерных фталоцианинов методом смешанной конденсации необходимы бисфталонитрилы, простейшим из которых является 1,2,4,5-тетрацианбензол. Для синтеза сопряженных олигомерных фталоцианинов использовалось его производное – бис(1,3-дииминопирролино)[a,d]бензол **34**, получающийся при обработке 1,2,4,5-тетрацианбензола аммиаком в присутствии метоксида натрия (1) [107].

Для синтеза несопряженных димерных фталоцианинов, используемых для сравнения с сопряженными, был синтезирован другой бисфталонитрил – 2,3,6,7-тетрациан-9,9,10,10-тетраметил-9,10-дигидроантрацен **36**, который синтезировался по Схеме 2. Восстановительное метилирование антрацена по известной методике [143] приводит к образованию 9,9,10,10-тетраметил-9,10-дигидроантрацена **35**, иодирование которого с последующим замещением I на CN, аналогично методике, описанной для производного фенестриндана [144], приводит к тетрацианпроизводному с общим выходом 17%.

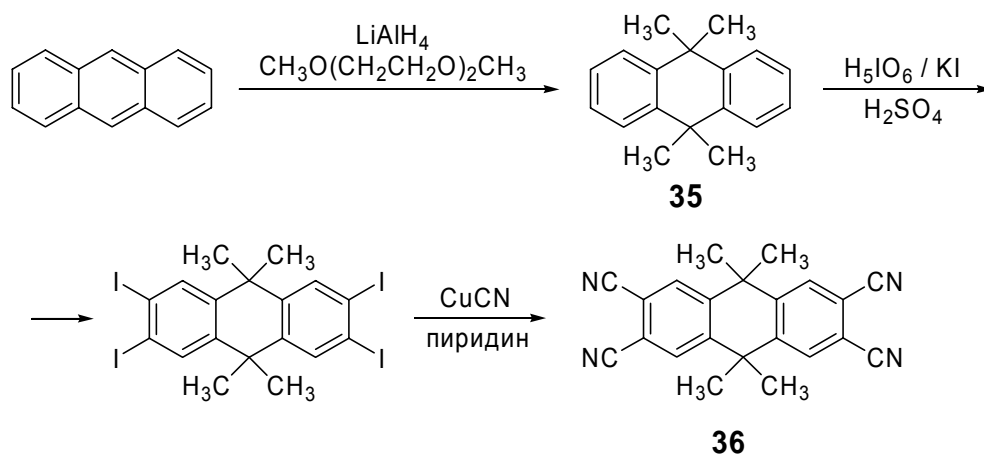


Схема 2. Синтез бисфталонитрила **36**.

2.1.2. Синтез димерных и тримерных фталоцианинов.

Сопряженные димерные фталоцианины получались методом смешанной конденсации дииминоизоиндолинового производного 1,2,4,5-тетрацианбензола с 4,5-бис(2,6-диметилфенокси)фталонитрилом (1:7)

согласно Схеме 3 [145], аналогично методике, описанной Хоффманом и др. для димерного порфирина [121].

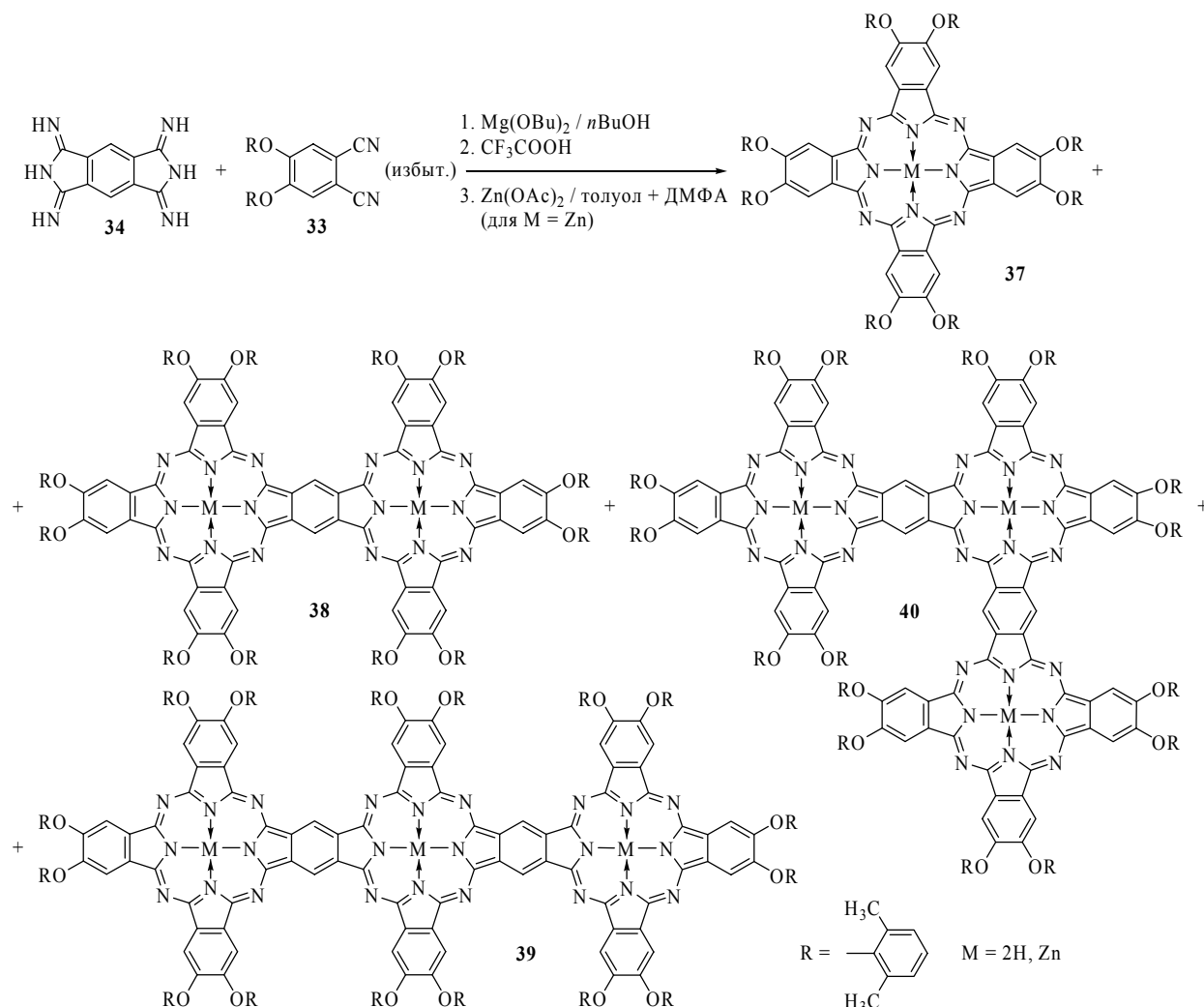


Схема 3. Синтез сопряженных димерных и тримерных фталоцианинов.

В качестве основания и темплатного реагента использовался *n*-бутоксид магния. Электронодефицитный тетрацианбензол обладает повышенной реакционной способностью нитрильных групп и использовался в виде производного для уменьшения самоконденсации с образованием полимерного фталоцианина. Полученная смесь фталоцианинов магния деметаллировалась трифторуксусной кислотой с образованием смеси безметалльных фталоцианинов. Последняя подвергалась хроматографическому разделению на силикагеле с градиентным элюированием смесью толуол-гексан. На этой стадии разделение легче

вследствие меньшей склонности безметалльных фталоцианинов к образованию ассоциатов (см. ниже). Электронный спектр смеси приведен на Рис. 15. Кроме основного сигнала полосы Q мономерного PcH_2 , присутствуют более слабые полосы около 840, 900, 940 нм. Поскольку для сопряженных олигомеров предполагается наличие длинноволнового поглощения (см. ниже), возможен контроль хроматографического разделения с помощью электронной спектроскопии. В данном случае, кроме основной фракции мономерного фталоцианина, были выделены еще три фракции с длинноволновыми полосами поглощения при 853, 907 и 944 нм в ТГФ, из которых были изолированы соединения **38–40** с выходами 11, 0.8 и 1.6%, и охарактеризованы спектроскопией ЯМР и масс-спектрометрически. Цинковые производные были получены для всех этих соединений стандартным металлизированием. В принципе, разделение смеси возможно на стадии цинковых производных: хотя они легче образуют ассоциаты, чем безметалльные, что приводит к «застреванию» на колонке, этот процесс очень чувствителен к добавлению координирующего растворителя (диэтиловый эфир), что, наряду с увеличением полярности элюента, позволяет проводить последовательное градиентное элюирование **37, 38, 40, 39**.

Необходимое для получения димерного Pc **38** теоретическое соотношение реагентов равно 1:6, для тримерных **39, 40** 1:4. Использование большого избытка **33** для увеличения выхода **38** нецелесообразно, поскольку приводит к перерасходу **33** и увеличению содержания **37** в смеси, что затрудняет разделение. Аналогично, уменьшение соотношения **33:34** приводит, наряду с ростом относительного содержания **38–40**, к увеличению доли высших олигомерных продуктов (проявляющихся в спектре в виде широкой полосы, простирающейся до 1100 нм), присутствие которых также затрудняет разделение.

Цинк был выбран в качестве центрального металла, поскольку имеет замкнутую электронную оболочку и не вызывает тушения возбужденных

состояний фталоцианинового лиганда. Кроме того, имеет постоянную степень окисления, что позволяет изучать свойства Рс лиганда «в чистом виде». Фталоцианины цинка обладают достаточной стабильностью; склонность к образованию ассоциатов можно при необходимости снижать добавлением координирующего растворителя. Высокие квантовые выходы синглетного кислорода в сочетании с умеренной стабильностью и низкой токсичностью делают их наиболее перспективными для фотодинамической терапии.

Все полученные соединения стабильны на воздухе при обычном освещении как в твердом виде, так и в растворе. Благодаря объемистым заместителям, все фталоцианины растворимы в нескольких органических растворителях (CHCl_3 , ароматические растворители, тетрагидрофуран; нерастворимы в спиртах и предельных углеводородах), что дает возможность хроматографического разделения. После кристаллизации и высушивания в вакууме с целью удаления кристаллизационного растворителя, вещества растворяются труднее, иногда требуется использование ультразвука. Линейные тримерные фталоцианины, особенно $\text{Zn}_3\mathbf{39}$ обладают значительно более низкой растворимостью и более высокой склонностью к образованию ассоциатов, чем все остальные соединения. Так, в толуоле широкие полосы ассоциатов около 850 и 1000 нм становятся заметными при концентрациях более 10^{-6} М, что сопровождается отклонением от закона Бугера-Ламберта-Бера; эффект сильно зависит от чистоты растворителя. Эта тенденция не столь выражена в тетрагидрофуране для $\mathbf{39}$, в хлороформе для $\text{H}_6\mathbf{39}$, позволяя получать мономолекулярные растворы концентраций до 10^{-4} М. Растворы всех остальных соединений в хлороформе, бензоле, толуоле, хлорбензоле, ТГФ концентраций $\sim 10^{-5}$ М мономолекулярны. Склонность к образованию ассоциатов более выражена для цинковых комплексов, чем для свободных лигандов, что требует, например, регистрации ^1H ЯМР-спектров $\mathbf{38-40}$ ($\text{M} = \text{Zn}$) при нагревании (концентрация $\sim 10^{-4}$ М).

Смешанная конденсация 2,3,6,7-тетрациан-9,9,10,10-тетраметил-9,10-дигидроантрацена с 4,5-бис(2,6-диметилфенокси)фталонитрилом в тех же условиях (Схема 4) приводит к образованию димерного фталоцианина с центральным 9,9,10,10-тетраметил-9,10-дигидроантраценовым фрагментом, являющегося несопряженным аналогом **38** [156]. Цинковое производное получалось отдельно, смешанной конденсацией в присутствии ацетата цинка и 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена (DBU). Растворимость и склонность к образованию ассоциатов для **41** занимают промежуточное положение между **38** и **39**.

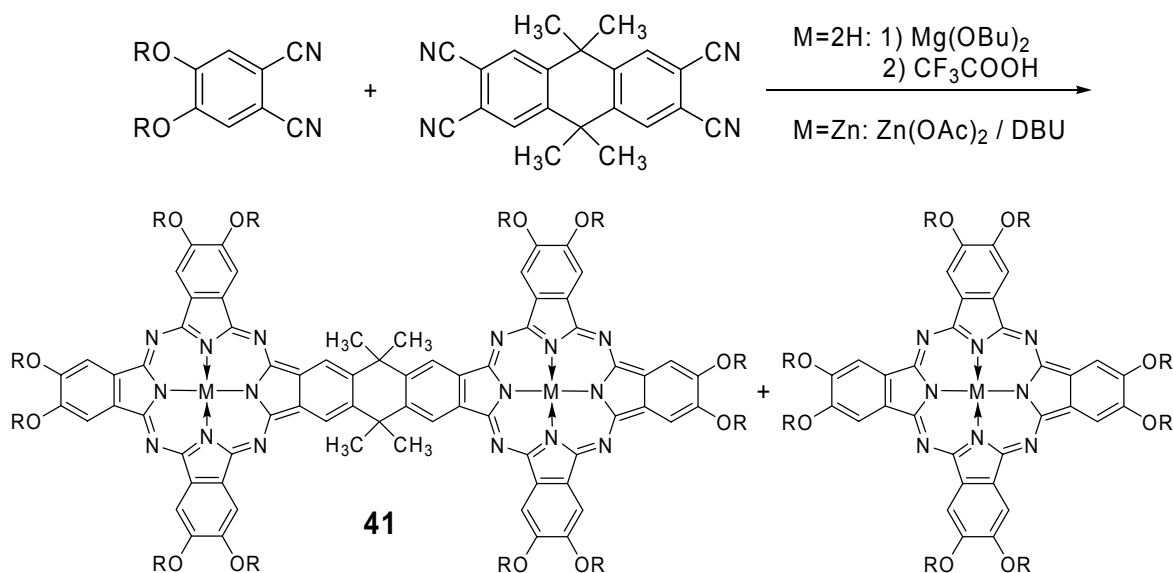


Схема 4. Синтез несопряженных димерных фталоцианинов.

Для масс-спектрометрической характеристики использовался метод электроспрей-ионизации (ESI). Этот метод широко применяется для соединений с большим молекулярным весом ($M > 1000$), в том числе для биомакромолекул [146], супрамолекулярных систем [147], фуллеренов [148, 150] и др. Известно, что ESI чувствителен только к ионам, уже имеющимся в растворе, или соединениям, легко подвергающимся ионизации за счет кислотно-основных (по Бренстеду или Льюису) или окислительно-восстановительных реакций [148, 149]. Для увеличения чувствительности к трудно ионизирующимся соединениям, используются различные реагенты,

способствующие ионизации (окислители [149], соли [147, 148, 150], иногда в комбинации с химической модификацией анализируемого вещества [147, 148]). В данной работе было обнаружено, что использование пиридина в качестве основного соразтворителя для безметалльных фталоцианинов, или небольшого количества цианида натрия ($\sim 10^{-3}$ М) для цинковых комплексов, способствует ионизации с образованием депротонированных ионов лиганда или $[M + 2CN]^{2-}$, соответственно. Предполагается, что цианид-ионы координируют цинк. Интересным примером использования NaCN в методе ESI является анализ высших фуллеренов [150]. В этом случае нуклеофильное присоединение цианида к фуллерену приводит к ионизации. Молекулярные ионы без существенной фрагментации были получены во всех случаях. Очевидно, различить **39** и **40** этим методом невозможно.

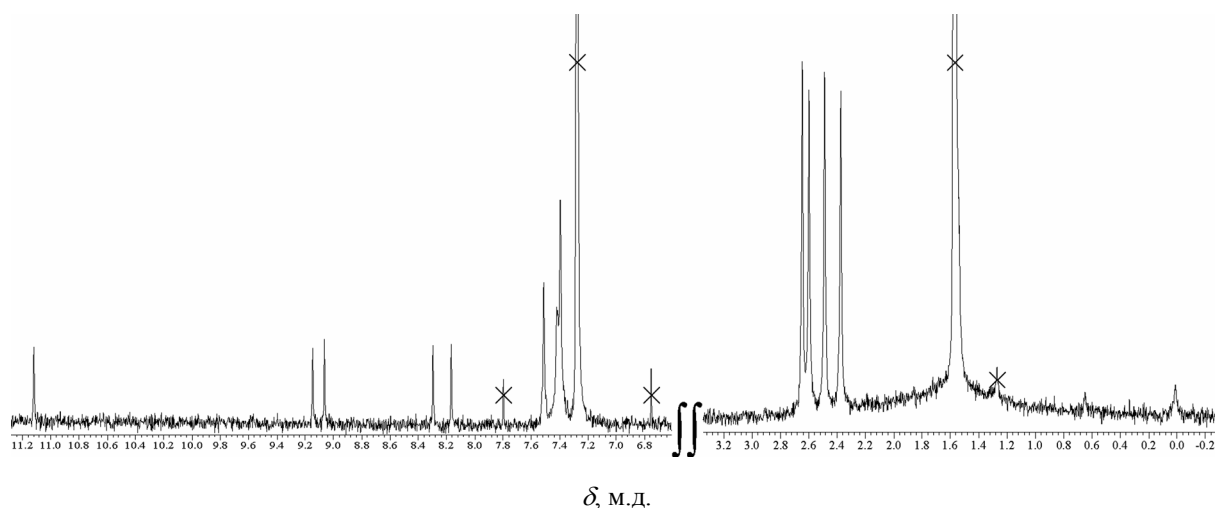


Рис. 9. Спектр ЯМР ^1H $\text{H}_6\text{39}$ в CDCl_3 .

Данные спектров ЯМР ^1H безметалльных **37–41** приведены в Табл. 1, спектры тримерных $\text{H}_6\text{39}$, $\text{H}_6\text{40}$ – на Рис. 9 и 10. Для цинковых комплексов спектры совершенно аналогичны, за исключением внутренних пиррольных протонов. Характерные для фталоцианинов эффекты экранирования/дезэкранирования за счет кольцевого тока фталоцианиновой ароматической π -системы, приводящие к значительным сдвигам сигналов протонов в зависимости от их положения относительно макроцикла,

проявляются в еще большей степени в димерных фталоцианинах, где сдвиги сигналов определяются уже парой макроциклов. Протоны, расположенные ближе к центру системы, дезэкранируются сильнее. Это способствует разрешению сигналов в спектре. Наибольшими значениями химических сдвигов обладают сигналы фталоцианиновых протонов (бензольного типа), особенно для мостиковых бензольных колец **38–41**. Широкие сигналы метильных протонов мостика также сильно смещены в слабое поле по сравнению с **35**. В целом, сигналы **41** несколько уширены по сравнению с **37–40**, что, по-видимому, связано с менее жесткой структурой. Сигналы сильно экранированных пиррольных протонов тоже «чувствуют» влияние соседнего макроцикла, уменьшающего экранирование в противоположность димерам типа «плоскость к плоскости», для которых наблюдается их дальнейшее смещение в сильное поле (–8 м.д.) [47].

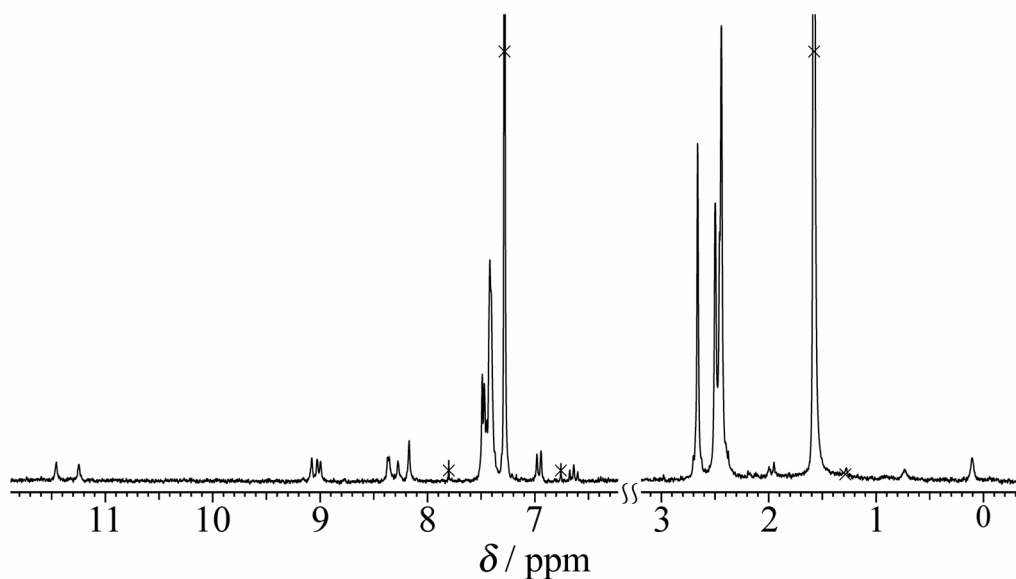


Рис. 10. Спектр ЯМР ^1H $\text{H}_6\mathbf{40}$ в CDCl_3 .

Табл. 1. Данные спектров ЯМР ^1H безметалльных фталоцианинов.

Соединение (раствори- тель)	Типы протонов и краткое описание их сигналов				
	Бензольные фталоцианина	Бензольные	Метильные		Пиррольные
		Заместители		Мостик	
H ₂ 37 (CDCl ₃)	8.18 (8H)	7.30 – 7.41 (24H)	2.43 (48H)	–	– 0.76 (2H)
H ₄ 38 (CDCl ₃)	11.14 (2H), 9.06 (4H), 8.29 (4H), 8.15 (4H)	7.32 – 7.44 (36H)	2.62 (24H), 2.48 (24H), 2.38 (24H)	–	– 0.04 (4H)
H ₄ 39 (CDCl ₃)	11.12 (4H), 9.15 (4H), 9.06 (4H), 8.29 (4H), 8.16 (4H)	7.48 – 7.53 (12H), 7.32 – 7.44 (36H)	2.64 (24H), 2.60 (24H), 2.49 (24H), 2.37 (24H)	–	0.65 (2H), 0.01 (4H)
H ₄ 40 (CDCl ₃)	11.46 (2H), 11.25 (2H), 9.08 (2H), 8.99 (2H), 8.37 (2H), 8.35 (2H), 8.27 (2H), 8.17 (4H)	7.32 – 7.54 (42H), 6.96 (d, 7.6 Гц, 4H), 6.63 (t, 7.6 Гц, 2H)	2.36 – 2.72 (96H)		0.73 (2H), 0.10 (4H)
H ₄ 41 (CDCl ₃)	9.66 (4H), 8.63 (4H), 8.34 (4H), 8.19 (4H)	7.33 – 7.62 (36H)	2.60 (24H), 2.45 – 2.56 (48H)	3.30–3.78 (12H)	– 0.43 (4H)

Соединения **37–39**, **41** обладают высокой симметрией, и их спектры ^1H ЯМР достаточно просты. Ароматические протоны заместителей дают широкий неразрешенный мультиплет для всех соединений. Для тримерного фталоцианина **39**, он расщепляется на два с отношением 1:3, которые можно отнести к заместителям центрального и периферийных колец, соответственно. Для димерных фталоцианинов наблюдается 4 типа фталоцианиновых протонов, для линейного тримера – 5. Их положения относительно сигнала мономерного **37** и отношение интенсивностей полностью соответствуют ожидаемым с учетом эффектов дезэкранирования. Сигналы метильных протонов (3 типа для димеров, 4 типа для **39**) разрешены полностью для **38**, **39**, и частично для **41** (вследствие большего расстояния между фталоцианиновыми кольцами). Вследствие более низкой симметрии, спектр Г-образного тримерного фталоцианина **40** более сложен по сравнению с **39**. Метильные протоны разрешены лишь частично. Протоны бензольных колец, соединяющих макроциклы, двух типов (наблюдаются при 11.46 и 11.25 м.д.). Сигналы остальных фталоцианиновых ароматических протонов 8 типов, разрешенные лишь частично, образуют две группы при 8.99–9.08 и 8.17–8.37, с отношением 3:5. Кроме широкого мультиплета ароматических протонов заместителей, в спектре **40** наблюдаются дублет при 6.96 м.д. и триплет при 6.63 м.д., исчезающие при повышении температуры. Из

строения **40** (см. Схему 3) очевидно наличие пары сильно сближенных заместителей, «хвосты» которых в одной из конформаций могут располагаться над близко расположенными бензольными кольцами первого и третьего Рс макроциклов. Возникающим в результате экранирования можно объяснить выход сигналов ароматических протонов данной пары заместителей из общего мультиплета. В обоих тримерных фталоцианинах имеется по два типа пиррольных протонов, которые наблюдаются в виде пары сигналов около 0 м.д. с отношением 1:2.

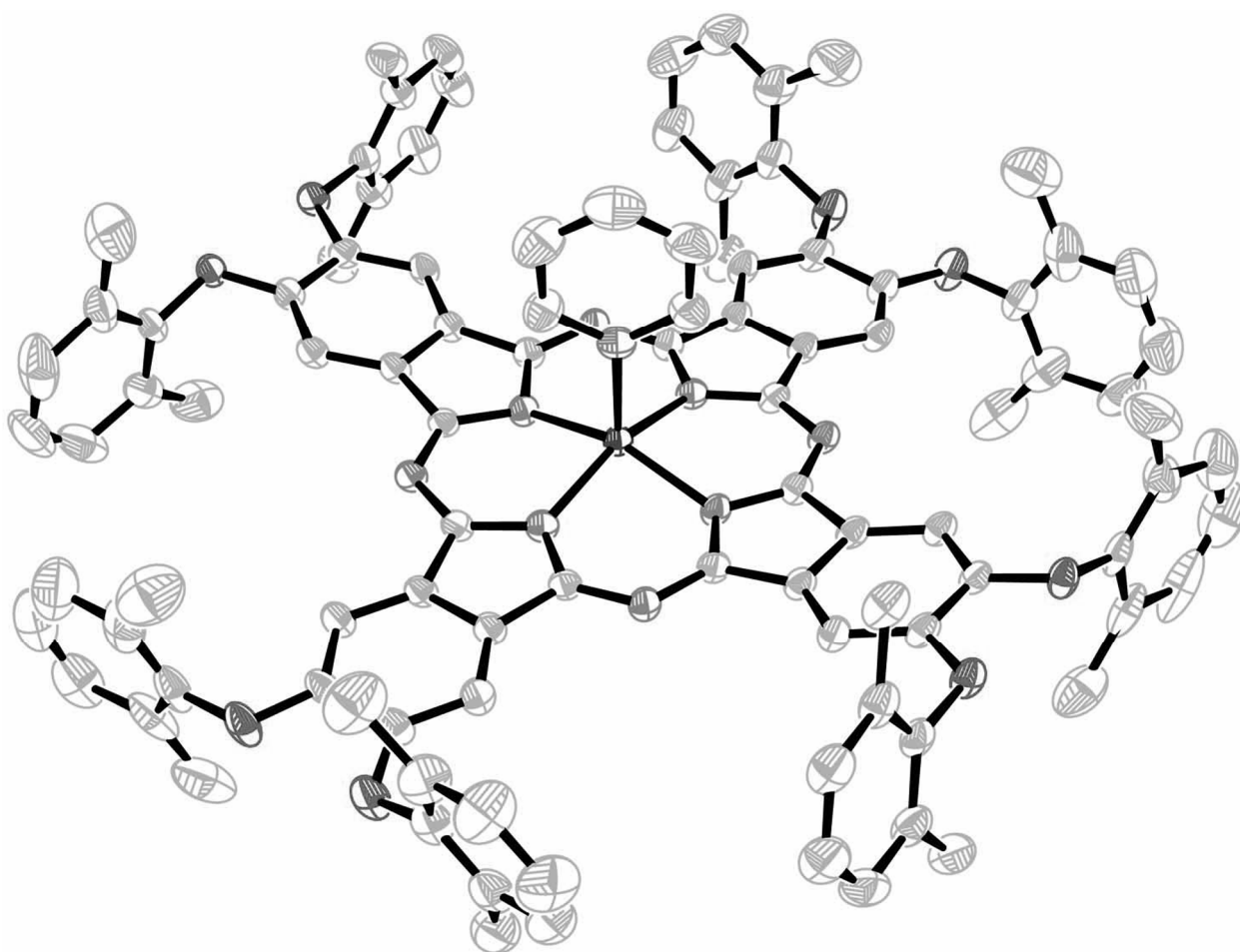


Рис. 11. Молекулярная структура Zn**37**·Py.

Соединение Zn**37** было структурно охарактеризовано в виде комплекса с пиридином. Соединение образует кристаллы моноклинной сингонии при медленной диффузии метанола в пиридиновый раствор фталоцианина. Молекулярная структура приведена на Рис. 11. Строение молекулы

практически плоское, заместители расположены почти перпендикулярно плоскости макроцикла. Из Рис. 11 очевидны стерические затруднения, создаваемые 2,6-диметилфенокси-заместителями.

Рентгеноструктурным анализом было показано плоское строение мостикового 9,10-дигидроантраценового фрагмента **41** (соединение **35**, Рис. 12, Табл. 2): Средний выход атомов углерода антраценового фрагмента из плоскости составляет 0.008 Å. Очевидно, что отклонение от плоского строения вызовет стерические затруднения за счет сближения метильных групп друг с другом и с атомами водорода в положениях 1, 4, 5, 8. Аналог соединения **35**, 9,9,10,10-тетрахлор-9,10-дигидроантрацен, также имеет плоское строение, тогда как незамещенный 9,10-дигидроантрацен имеет конформацию ванны с диэдральным углом между плоскостями бензольных колец 145° [151]. Молекулярное моделирование **35** (метод молекулярной механики ММ+) также приводит к плоской геометрии. Отклонение от нее путем поворота одного из бензольных колец вокруг оси C(7)–C(7A) на 30° с последующей частичной оптимизацией геометрии (координаты атомов углерода бензольных колец зафиксированы) приводит к повышению энергии на 25 кДж/моль. Доля молекул с энергией ≥ 25 кДж/моль на одну степень свободы при 298 К составляет 0.004%, что позволяет предполагать преимущественно плоскую конформацию мостика и димера **41** в целом.

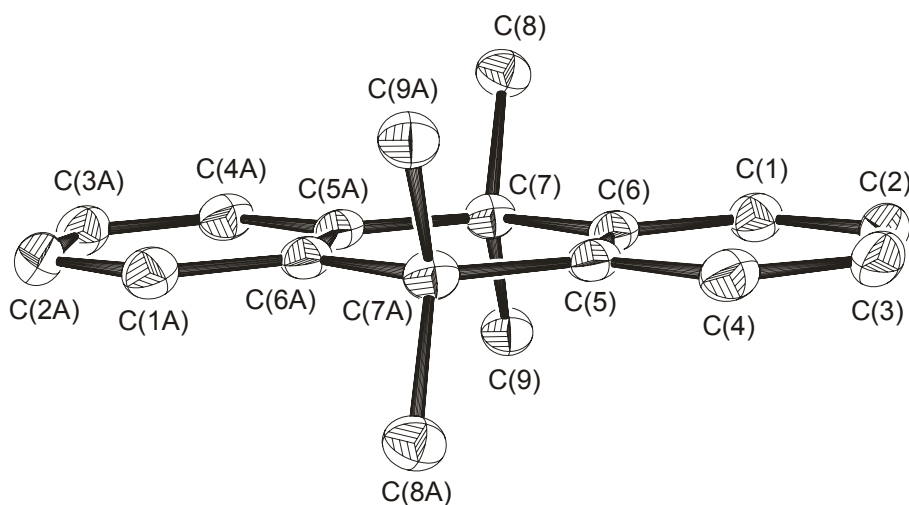


Рис. 12. Молекулярная структура **35**.

Табл. 2. Основные геометрические параметры соединения **35**.

Параметр	Значение
Связь	$d/\text{\AA}$
C(5)–C(6)	1.3974(15)
C(6)–C(7)	1.5263(15)
C(7)–C(8)	1.5447(16)
Угол	$\omega/\text{град}$
C(5)–C(6)–C(7)	123.53(10)
C(6)–C(7)–C(5A)	113.00(9)
C(8)–C(7)–C(9)	109.16(9)

2.2. Электронные спектры поглощения.

Электронные спектры поглощения для фталоцианинов **37–40** ($M = \text{Zn}$) приведены на Рис. 13, данные для наиболее интенсивных полос приведены в Табл. 3 [157]. Наиболее интенсивная полоса Q батохромно сдвигается при переходе от мономерного **37** к димерному **38** и далее к тримерным **40** и **39**, что свидетельствует о расширении π -системы посредством сопряжения [145]. Величина сдвига составляет 166 нм (2900 см^{-1}) от **37** к **38** и 102 нм (1300 см^{-1}) от **38** к **39**. Первое значение сравнимо с 2700 см^{-1} для аналогичных моно- и димерных фталоцианинов (с другими заместителями) [113]. В аналогичном ряду CoPc – CoNc – CoAc величины батохромного сдвига составляют 1700 и 1250 см^{-1} [17], в ряду мономерный – димерный – тримерный субфталоцианины с общим бензольным кольцом 2950 и 1200 см^{-1} [122, 123], тогда как для димерных фталоцианинов, соединенных триазолгемипорфиразиновым и дегидро[12]аннуленовым фрагментом – 1350 и 1550 см^{-1} [112, 118, 119]. Отсюда можно заключить, что сопряжение фталоцианиновых фрагментов через общее бензольное кольцо является эффективным методом расширения π -системы. Коэффициент экстинкции также сильно возрастает при переходе от **37** к **38** и далее к линейному тримерному Pc **39**, что является следствием увеличения дипольного момента перехода. Электронный спектр менее симметричного **40** сложнее.

Длинноволновый максимум полосы Q занимает промежуточное положение между λ_{\max} димерного и линейного тримерного фталоцианинов. Это означает, что линейная конденсация фталоцианиновых колец сильнее влияет на граничные орбитали фталоцианинового лиганда, чем угловая, что сравнимо с переходом от нафталина к антрацену и фенантрону. В противоположность D_{2h} -симметричным **38** и **39**, полоса Q C_{2v} -симметричного **40** расщепляется на два основных пика соизмеримой интенсивности, максимальный коэффициент экстинкции меньше, чем для **39**, и сравним с **38**. Для всех сопряженных олигомерных фталоцианинов, кроме основных максимумов Q-полос, наблюдается неразрешенная серия полос малой интенсивности в диапазоне 500–800 нм, связанных с высшими возбужденными состояниями олигофталоцианиновых π -систем (см. ниже), а также вибронными компонентами основных максимумов.

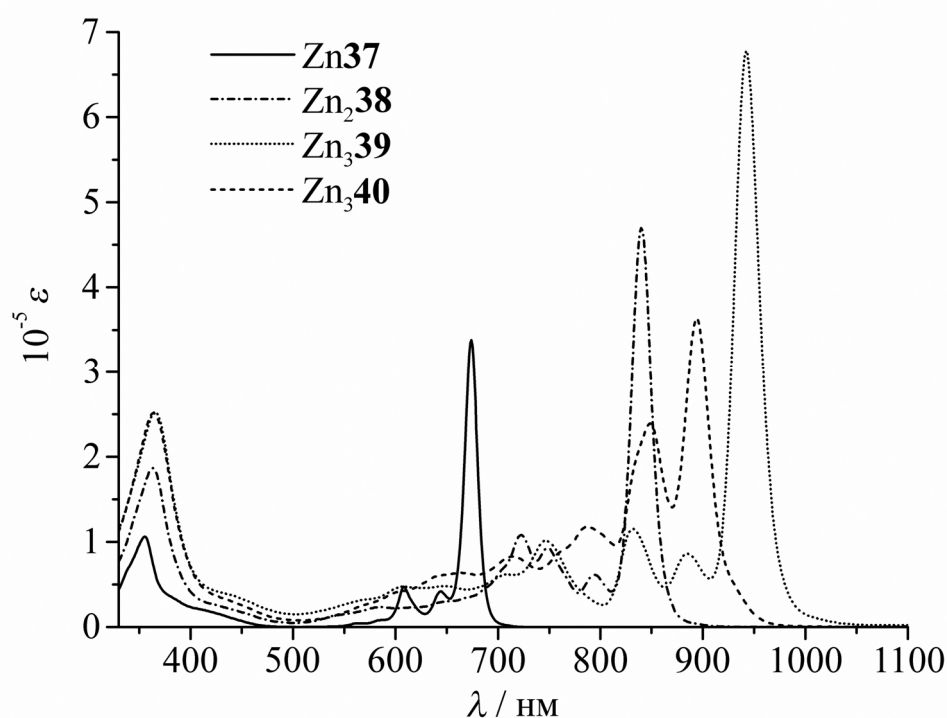


Рис. 13. Электронные спектры цинковых комплексов **37–40** в ТГФ.

Электронные спектры безметалльных **37–40** (Рис. 14, Табл. 3) в целом аналогичны спектрам их цинковых комплексов. Полоса Q мономерного PcH_2

расщеплена на 2 основных пика примерно равной интенсивности, что типично для безметалльных фталоцианинов и связано с расщеплением НСМО вследствие более низкой симметрии (D_{2h}) по сравнению с РсМ (D_{4h}). Для менее симметричных олигомеров возможно несколько изомеров (Рис. 16), с различным положением внутренних пиррольных протонов, не различающихся ЯМР вследствие быстрой таутомерии. Вероятно, с наличием нескольких изомеров связано небольшое расщепление главного пика полосы Q димерного $H_4\mathbf{38}$, чувствительное к растворителю и отсутствующее, например, в диметилформамиде, а также в целом более диффузный характер спектров безметалльных фталоцианинов по сравнению с их цинковыми комплексами. Предварительные исследования флуоресценции $H_4\mathbf{38}$ при различных длинах волн возбуждения свидетельствуют о наличии трех соединений с близкими, но не одинаковыми, спектрами поглощения и флуоресценции, и значениями времен затухания.

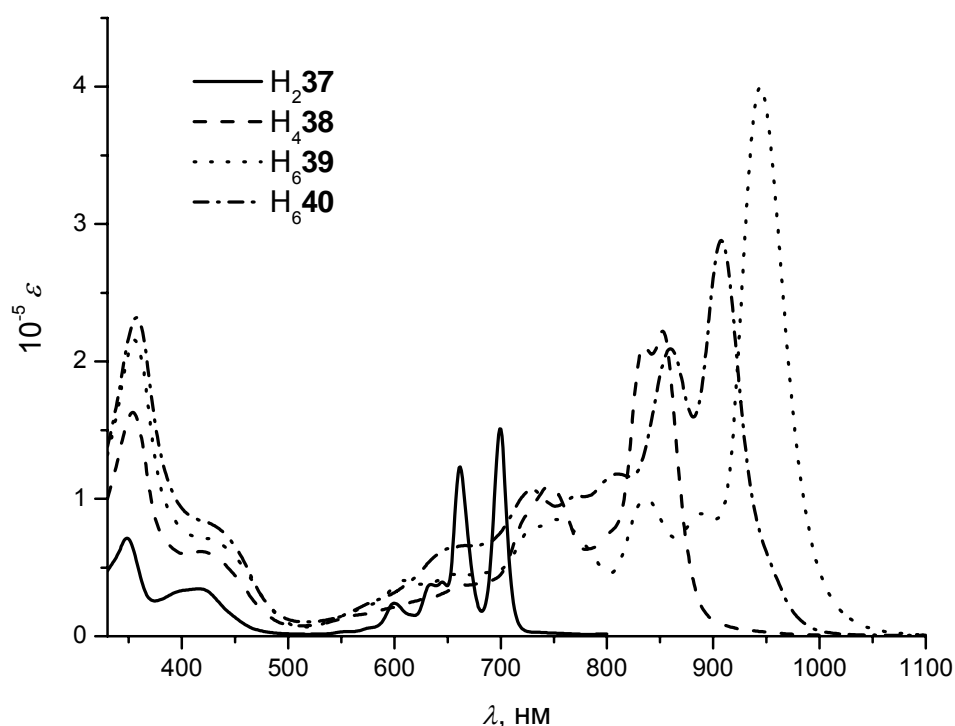


Рис. 14. Электронные спектры **37–40** ($M = 2H$) в ТГФ.

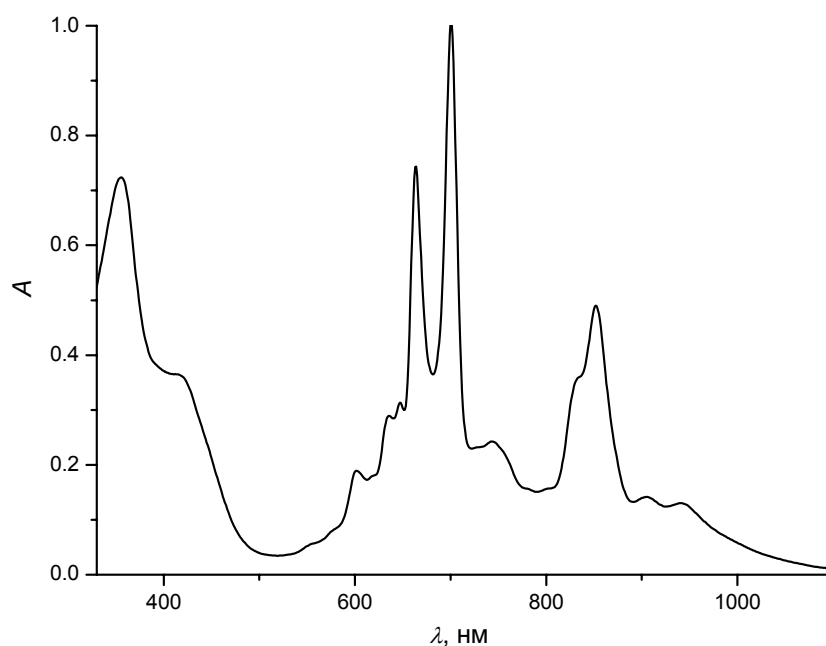


Рис. 15. Электронный спектр смеси безметалльных фталоцианинов (Схема 3).

Табл. 3. Основные полосы электронных спектров **37–40** в ТГФ.

Соединение	Полоса Q		Полоса B	
	$\lambda/ \text{нм} (\text{см}^{-1})$	$\varepsilon/ \text{М}^{-1}\text{см}^{-1}$	$\lambda/ \text{нм} (\text{см}^{-1})$	$\varepsilon/ \text{М}^{-1}\text{см}^{-1}$
Zn37	674 (14800)	338 000	355 (28200)	106 000
H₂37	699 (14300)	151 000	416 (24000)	34 500
	662 (15100)	123 000	349 (28650)	71 400
Zn₂38	840 (11900)	470 000	363 (27500)	187 000
H₄38	853 (11700)	222 000	354 (28250)	163 000
	835 (12000)	212 000		
	746 (13400)	110 000		
Zn₃39	942 (10600)	680 000	365 (27800)	253 000
H₆39	944 (10600)	400 000	356 (28100)	215 000
Zn₃40	894 (11200)	364 000	364 (27500)	251 000
	849 (11800)	239 000		
H₆40	907 (11000)	288 000	357 (28000)	232 000
	860 (11600)	209 000		

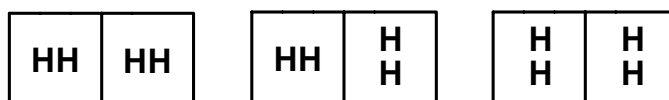


Рис. 16. Возможные таутомеры H_438 .

Электронные спектры димерных фталоцианинов **41** в сравнении с мономерными аналогами приведены на Рис. 17, данные наиболее интенсивных полос – в Табл. 5. В отличие от сопряженных димеров и тримеров, спектры **41** практически не отличаются от **37**. Коэффициенты экстинкции димерных **41** в 2 раза выше, чем для мономерных. Это говорит о практическом отсутствии взаимодействия между фталоцианиновыми фрагментами, которые ведут себя как независимые хромофоры. Как было сказано, на основе рентгеноструктурного анализа и молекулярного моделирования для **35** предполагается близкое к плоскому строение, для которого, в соответствии с теорией экситонного взаимодействия должен наблюдаться красный сдвиг полосы поглощения. Для димеров типа «плоскость к плоскости» и ассоциатов фталоцианинов наблюдается гипсохромный сдвиг полосы поглощения, в полном соответствии с экситонной моделью. Практическое отсутствие взаимодействия фталоцианиновых хромофоров в димерах **41** может быть объяснено значительно более слабым перекрыванием π -орбиталей по сравнению с димерами типа «плоскость к плоскости».

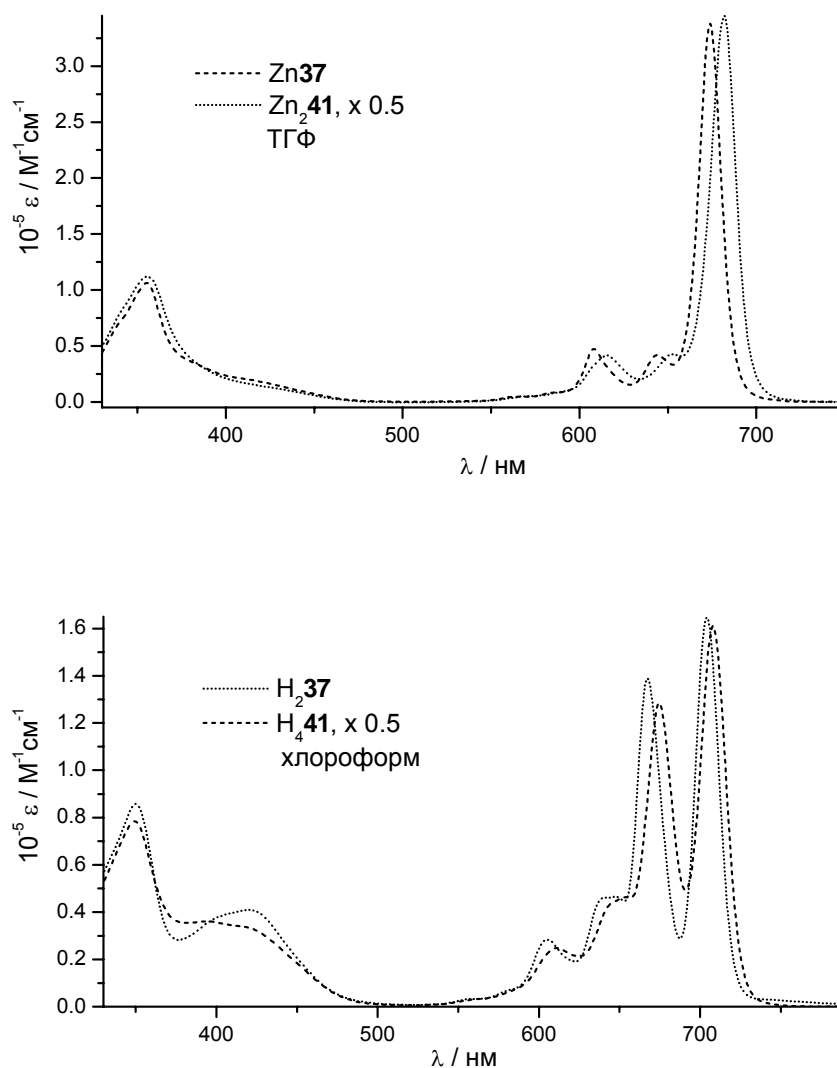


Рис. 17. Электронные спектры **37**, **41**.

Табл. 4. Данные электронных спектров (Рис. 17).

Соединение	Полоса Q, $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($10^{-5} \epsilon$)	Полоса Соре, $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($10^{-5} \epsilon$)
H ₂ 37	704 (1.65), 667 (1.39), 648 (0.47), 605 (0.28)	420 (0.41), 350 (0.86)
H ₄ 41	708 (3.22), 675 (2.57), 654 (0.93), 611 (0.50)	394 (0.72), 349 (1.57)
Zn ₂ 41	682 (6.9), 652 (0.85), 615 (0.83)	356 (2.2)

Изменения полосы Соре для **37–41** менее существенны, особенно для цинковых производных, что говорит о значительно меньшем влиянии

расширения π -системы на высшие возбужденные состояния. Интенсивность ее возрастает при увеличении размеров системы. Так, для цинковых комплексов, для которых эта полоса имеет практически одинаковую форму и ширину, отношение интенсивностей составляет 1:1.76:2.4:2.4:2.1, т.е. пропорционально, скорее, числу бензольных (1:1.75:2.5:2.5:2), чем фталоцианиновых колец (1:2:3:3:2), что, возможно, связано с более локальным характером высших возбуждений. Для безметалльных фталоцианинов полоса Core состоит из двух частей: при 330–400 нм и 400–450 нм. Природа второй недостаточно ясна; в работе [47] наличие полосы в этой области объясняется $n\text{-}\pi^*$ переходом с участием неподеленных электронных пар атомов кислорода алкокси-заместителей. Изменения в этой полосе при переходе к димерам и тримерам достаточно очевидны; для их интерпретации требуется более детальное изучение соответствующих возбужденных состояний.

2.3. Анализ спектров поглощения на основе орбитальной модели.

Для лучшего понимания наблюдаемых электронных спектров поглощения были произведены расчеты полуэмпирическим методом молекулярных орбиталей ZINDO/s для **37a–40a** – незамещенных аналогов **37–40** ($M = \text{Zn}$). Исходные геометрии **37a–40a** были собраны из молекулярной структуры незамещенного фталоцианина цинка, полученной методом рентгеноструктурного анализа. Структура PcZn , расшифрованная в [152], очень близко соответствует D_{4h} -симметричной. В той же работе приводятся параметры для D_{4h} -симметризованной молекулы, которые и были взяты в качестве исходных для расчетов. Аналогичная методика построения исходных геометрий использовалась в [107] для **38a**. Интересно, что два водородных атома, принадлежащих первому и третьему фталоцианиновым кольцам **40a**, оказываются сближенными на расстояние всего 2.8 Å, что при наличии вместо них объемистых заместителей, приведет к пространственным затруднениям: заместители будут вынуждены избегать друг друга, возможно,

оказываясь над бензольными кольцами «чужих» фталоцианиновых фрагментов (см. обсуждение ЯМР-спектров). Вероятно также искажение геометрии системы конденсированных Рс макроциклов. Более пространственно затрудненная и менее симметричная структура, по-видимому, является причиной значительно лучшей растворимости **40** по сравнению с **39**.

Диаграммы граничных орбиталей **37a–40a** приведены на Рис. 18, рассчитанные электронные спектры – на Рис. 19. Результаты, полученные для **38a**, практически идентичны литературным данным, полученным различными методами (ППП, ZINDO/s) [107, 113, 115]. Для расчета спектральных переходов использовался метод конфигурационного взаимодействия с включением всех одноэлектронных возбуждений с энергией ≤ 8 эВ.

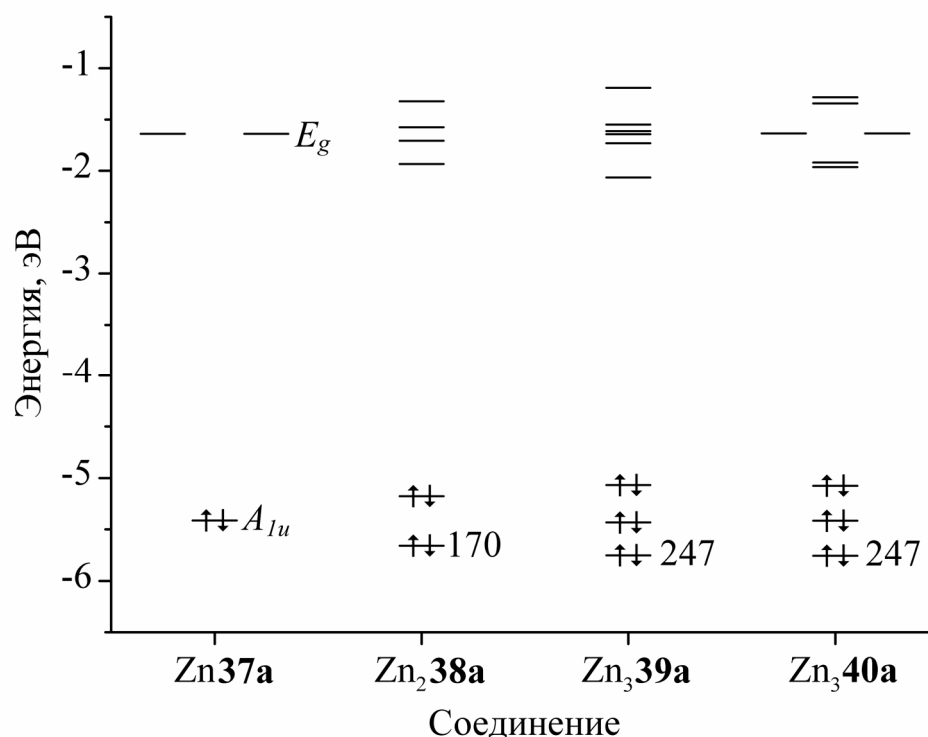


Рис. 18. Частичная орбитальная диаграмма **37a–40a**.

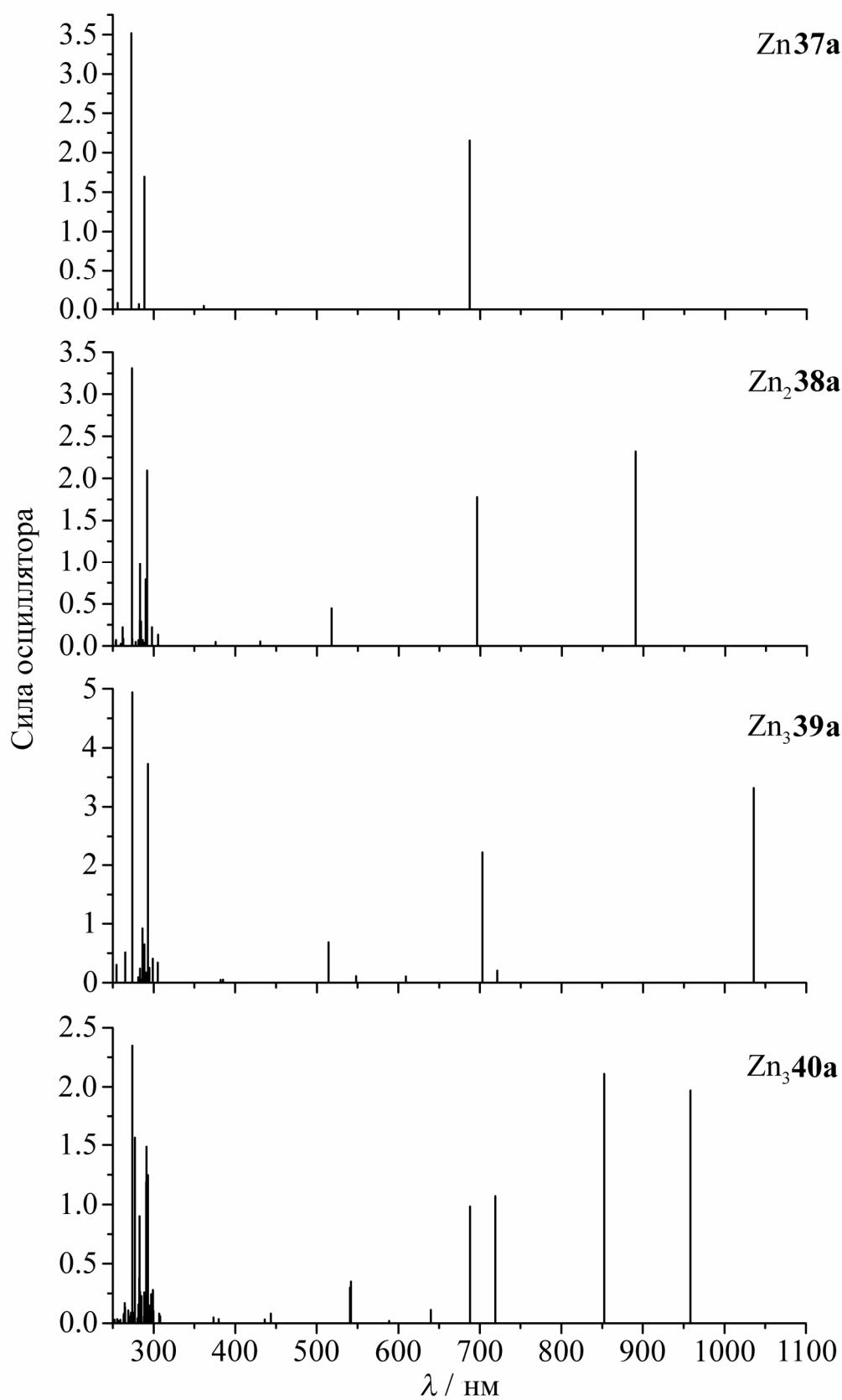


Рис. 19. Расчетные электронные спектры **37a–40a**.

Приведенные на Рис. 19 расчетные электронные спектры хорошо согласуются с экспериментальными. Энергии длинноволновых переходов недооценены не более чем на 10%. Во всех случаях наблюдается расщепление полосы Q и закономерный батохромный сдвиг ее длинноволнового максимума. В случае **40a** наблюдается его расщепление на два пика приблизительно равной интенсивности. Переходы около 500 и 700 нм для **38a–40a** (коротковолновые составляющие полосы Q) проявляются в спектрах **38–40** в виде широких полос малой интенсивности. Поскольку полосы в реальных спектрах **38–40** имеют сложную колебательную структуру, и учитывая невысокую точность полуэмпирических методов, сравнение интенсивностей возможно лишь на качественном уровне. Сравнение интегральных коэффициентов экстинкции (500–1000 нм) и сумм сил осцилляторов полос при > 500 нм дает приблизительное соотношение: 1:3:5:5 для **37–40** и 1:2:3:3 для **37a–40a**. Изменения в области полосы Core незначительны, что наблюдается и в экспериментальных спектрах. Вместо одного (дважды вырожденного) перехода наблюдается несколько с очень близкими значениями энергии. Энергия полосы B завышена на $\sim 20\%$ по сравнению с наблюдаемой. Возможно, завышение энергии коротковолновых переходов и занижение энергии длинноволновых (см., напр., [9]) нормально для полуэмпирических методов конфигурационного взаимодействия (поскольку энергия полосы B выше, в ее расчет включено меньшее количество конфигураций).

Наблюдаемые изменения в реальных и расчетных спектрах можно интерпретировать на основе упрощенной орбитальной модели (Рис. 18). Полоса Q фталоцианинов, как известно, является π - π^* переходом ВЗМО–НСМО, и природу длинноволновых полос поглощения димерного и тримерных фталоцианинов можно понять, рассмотрев набор их граничных орбиталей, которые можно качественно представить как линейные комбинации ВЗМО и НСМО образующих их мономерных фрагментов. Контурные граничные орбитали мономерного PcZn (**37a**) изображены на Рис.

20; неприводимые представления симметрии орбиталей **37a–40a** (Рис. 18), а также их качественное описание как линейной комбинации ВЗМО и НСМО РсZn, приведены в Табл. 5 (ориентация молекул, как на Схеме 3). Взаимодействие граничных орбиталей РсZn при переходе к **38a** и далее к **39a** приводит к расщеплению соответствующих уровней энергии и уменьшению расстояния между высшим занятым и низшим свободным уровнями. Поскольку переход между последними разрешен во всех случаях (в отличие от Рс димеров типа «плоскость к плоскости» [94]), в электронных спектрах наблюдается сильная длинноволновая полоса. Интересно проанализировать различие электронных спектров изомерных D_{2h} - и C_{2v} -симметричных тримерных фталоцианинов. Характер расщепления ВЗМО мономерного РсZn при переходе к линейному и Γ -образному тримерам одинаков, тогда как для пары НСМО существенно различается; расщепление сильнее в случае линейного тримера **39a**. В случае **40a** имеется два близко расположенных низших незанятых энергетических уровня, что является причиной расщепления длинноволновой полосы поглощения. Различие орбиталей и спектров **39a** и **40a** аналогично наблюдаемому для C_{2v} - и D_{2h} - симметричных фталоцианиновых аналогов, два бензольных кольца которых заменены на другие фрагменты, например фталонафталоцианины **14**, **15** [90, 91].

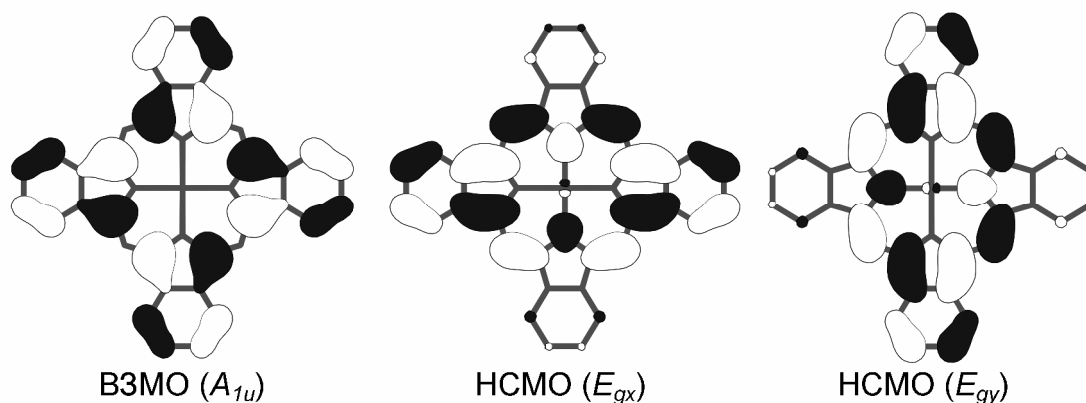


Рис. 20. Контуры граничных орбиталей РсZn (**37a**).

Табл. 5. Молекулярные орбитали **38a–40a**.

Соединение (симметрия)	Молекулярные орбитали		
	№	Симметрия	Описание
38a (D_{2h})	170	A_u	A_{1u}(1)+A_{1u}(2)
	171	B_{1g}	A_{1u}(1)–A_{1u}(2)
	172	A _u	E _{gx} (1)–E _{gx} (2)
	173	B _{3u}	E _{gy} (1)–E _{gy} (2)
	174	B _{2g}	E _{gy} (1)+E _{gy} (2)
	175	B _{1g}	E _{gx} (1)–E _{gx} (2)
39a (D_{2h})	247	A_u	A_{1u}(1)+A_{1u}(2)+A_{1u}(3)
	248	B_{1g}	A_{1u}(1)–A_{1u}(3)
	249	A_u	A_{1u}(1)–A_{1u}(2)+A_{1u}(3)
	250	B _{1g}	E _{gx} (1)–E _{gx} (2)+E _{gx} (3)
	251	B _{2g}	E _{gy} (1)–E _{gy} (2)+E _{gy} (3)
	252	B _{3u}	E _{gy} (1)–E _{gy} (3)
	253	A _u	E _{gx} (1)–E _{gx} (3)
	254	B _{2g}	E _{gy} (1)+E _{gy} (2)+E _{gy} (3)
	255	B _{1g}	E _{gx} (1)+E _{gx} (2)+E _{gx} (3)
40a (C_{2v})	247	A₂	A_{1u}(1)+A_{1u}(2)+A_{1u}(3)
	248	B₁	A_{1u}(1)–A_{1u}(3)
	249	A₂	A_{1u}(1)–A_{1u}(2)+A_{1u}(3)
	250	B ₁	[E _{gx} (1)–E _{gx} (2)]+[E _{gy} (3)–E _{gy} (2)]
	251	A ₂	[E _{gx} (1)–E _{gx} (2)]–[E _{gy} (3)–E _{gy} (2)]
	252	B ₁	E _{gy} (1)+E _{gx} (3)
	253	A ₂	E _{gy} (1)–E _{gx} (3)
	254	B ₁	[E _{gx} (1)+E _{gx} (2)]+[E _{gy} (3)+E _{gy} (2)]
	255	A ₂	[E _{gx} (1)+E _{gx} (2)]–[E _{gy} (3)+E _{gy} (2)]

Поскольку в данном случае речь идет о сравнительно малых изменениях энергий МО по сравнению с их полной энергией (величина порядка энергии ионизации, составляющей около 6.5 эВ для простейших РсМ), имеет смысл рассматривать их как возмущения (смещение/расщепление энергетических уровней). В соответствии с теорией возмущений молекулярных орбиталей (ВМО) [153], успешно

применяющейся для расчета энергий ароматических систем, возмущение первого порядка при взаимодействии орбиталей одинаковой энергии, вычисляется по формуле: $\Delta E_I = \sum c_{1i} c_{2j} \beta_{ij}$, где c_{1i} и c_{2j} – коэффициенты МО взаимодействующих орбиталей 1 и 2 фрагментов, соответственно, β_{ij} – резонансный интеграл, т.е. взаимодействие тем сильнее, чем больше коэффициенты МО на атомах, через которые производится соединение фрагментов. В данном случае, Pc фрагменты «впаяны» друг в друга, а не просто соединены σ -связью (как в неизвестном пока дифталоцианине с общим дифениленовым фрагментом вместо бензольного в **21**), поэтому данный подход применим лишь на качественном уровне. Было показано [107], что 4 занятые и 4 незанятые орбитали **21** могут быть качественно представлены как линейные комбинации НСМО, ВЗМО и ВЗМО–1 орбиталей фталоцианиновых фрагментов. Рассмотрим возмущения граничных МО Pc при переходе от PcZn к **14** и **15**, **39a** и **40a**.

При нарушении симметрии Pc лиганда пара вырожденных НСМО расщепляется. Это расщепление и, как следствие, расщепление полосы Q, значительно сильнее для **14**, а для **15** очень мало и проявляется лишь в теоретических спектрах. Чем сильнее этот эффект, тем сильнее различаются составляющие полосы Q по интенсивности. Слабое расщепление НСМО для **15** и «попарное» расположение низших вакантных уровней для **40a**, по-видимому, связано с ортогональностью НСМО Pc лиганда (E_{gx} и E_{gy} , см. Рис. 20), которые взаимодействуют с дополнительными фрагментами практически независимо. При присоединении возмущающих фрагментов (бензольные и фталоцианиновые кольца) к соседним бензольным кольцам Pc орбитали, образующиеся с участием НСМО Pc, можно представить следующим образом (без коэффициентов):

$$\psi_{1,2} = (E_{gx} + E_{gy}) \pm (\psi_{fp1x} + \psi_{fp2y}), \quad (23)$$

$$\psi_{3,4} = (E_{gx} - E_{gy}) \pm (\psi_{fp1x} - \psi_{fp2y}), \quad (24)$$

где ψ_{fp1x} и ψ_{fp2y} — π -орбитали фрагментов, соответствующие по симметрии и близкие по энергии к E_{gx} и E_{gy} (их может быть несколько),

очевидно, в случае **39a**, **40a** наиболее сильное возмущение вызывают НСМО 1 и 3 Рс колец. Преобразуем уравнения (23) и (24):

$$\psi_1 = (E_{gx} + \psi_{fp1x}) + (E_{gy} + \psi_{fp2y}),$$

$$\psi_3 = (E_{gx} + \psi_{fp1x}) - (E_{gy} + \psi_{fp2y}),$$

$$\psi_2 = (E_{gx} - \psi_{fp1x}) + (E_{gy} - \psi_{fp2y}),$$

$$\psi_4 = (E_{gx} - \psi_{fp1x}) - (E_{gy} - \psi_{fp2y}).$$

Очевидно, что при малых возмущениях ортогональность E_{gx} и E_{gy} в значительной мере сохраняется, равно как и ортогональность ψ_{fp1x} и ψ_{fp2y} . Для симметричных относительно осей x и y фрагментов 1 и 2 E_{gx} и ψ_{fp2y} , E_{gy} и ψ_{fp1x} также ортогональны. Отсюда следует, что энергии $E(\psi_1) \approx E(\psi_3) \approx E(E_{gx} + \psi_{fp1x}) = E(E_{gy} + \psi_{fp2y})$ и $E(\psi_2) \approx E(\psi_4) \approx E(E_{gx} - \psi_{fp1x}) = E(E_{gy} - \psi_{fp2y})$, т.е. имеются две пары близко расположенных уровней, один из которых близок к $E(\psi_{fp})$, другой – к $E(E_g)$. Если возмущающий фрагмент – Рс, наблюдаются две пары уровней, расположенных симметрично относительно E_g мономерного Рс.

При присоединении фрагментов к противоположным бензольным кольцам,

$$\psi_{1,2} = \psi_{fp1x} \pm E_{gx} + \psi_{fp2x}, \quad (25)$$

$$\psi_{1,2} = \psi_{fp1y} \pm E_{gy} + \psi_{fp2y}, \quad (26)$$

ψ_{fp1x} и ψ_{fp2x} — π -орбитали 1 и 2 фрагментов, взаимодействующие с E_{gx} (симметричные относительно оси x), ψ_{fp1y} и ψ_{fp2y} — с E_{gy} (антисимметричные относительно оси x). В этом случае E_{gx} и E_{gy} по-разному взаимодействуют с орбиталями фрагментов, E_{gx} , как правило, сильнее, что приводит к сильному батохромному сдвигу x -поляризованной полосы Q.

Очевидно, что, поскольку A_{lu} -ВЗМО Рс симметрична относительно всех четырех осей в плоскости xy (оси x и y эквивалентны), характер ее возмущения (дестабилизации или расщепления) одинаков для **14** и **15**, **39a** и **40a**. Кроме описанных «возмущенных» орбиталей, у каждого тримера имеются одна заполненная и две вакантных орбитали с энергией, очень

близкой к ВЗМО и НСМО $PcZn$, соответственно. Эти орбитали практически целиком локализованы на первом и третьем Pc кольцах.

2.4. Основные фотофизические свойства, фотоокислительная стабильность.

Спектры флуоресценции соединений **37–40** ($M = Zn$) в тетрагидрофуране приведены на Рис. 21, их характеристики сведены в Табл. 6 [157]. Спектры флуоресценции безметалльных димера и тримеров практически идентичны спектрам цинковых комплексов, однако, как предполагается, в связи с таутомерией внутренних протонов, их фотофизические свойства (особенно для **H₄38**) существенно зависят от растворителя и длины волны возбуждения, и требуют более тщательного изучения, что выходит за рамки данной работы. Как видно из Рис. 13, 21 и Табл. 2, 6, стоксов сдвиг очень мал ($\sim 100 \text{ см}^{-1}$), основная полоса флуоресценции, как и абсорбции, – $Q(0-0)$. Эти данные свидетельствуют о жесткой структуре изучаемых соединений. Из спектра флуоресценции **40a** очевидно, что полоса поглощения при 849 нм связана с более высоким электронным, а не колебательным возбужденным состоянием; слабая флуоресценция из него наблюдается при 861 нм. Время затухания и квантовый выход резко снижаются при переходе от мономерного к димерному и тримерным фталоцианинам, что связано с увеличением размеров системы (и, соответственно, числа колебательных степеней свободы) и уменьшением энергии возбуждения, что приводит к увеличению вероятности безызлучательной деактивации возбужденного синглетного состояния.

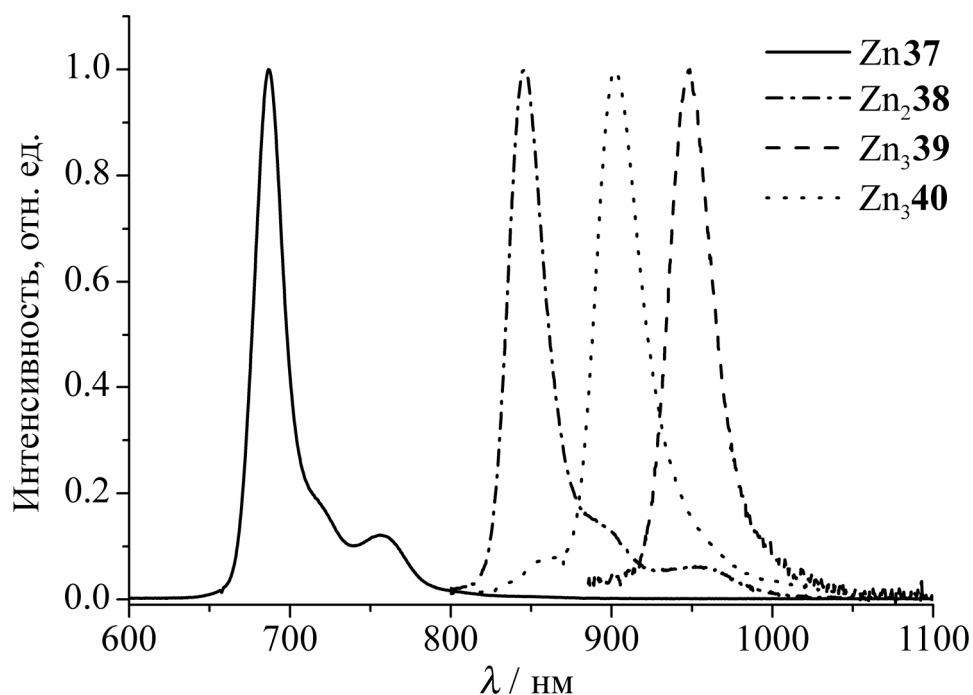


Рис. 21. Спектры флуоресценции **37–40** в ТГФ.

Табл. 6. Флуоресцентные свойства **37–40** (M = Zn) в ТГФ.

Соединение	Максимум флуоресценции	Φ_f	τ_f / нс
	λ , нм (см^{-1})		
Zn 37	687 (14550)	0.28	3.05
Zn ₂ 38	846 (11800)	0.08	0.68
Zn ₃ 39	948 (10550)	<0.03	0.35
Zn ₃ 40	902 (11100)	<0.03	0.56

Важнейшим с практической точки зрения фотофизическим свойством Рс является их способность к фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода [53]. В данной работе димерные фталоцианины были испытаны на способность генерировать синглетный кислород; для сравнения измерялись квантовые выходы для их мономерных аналогов, а также тетра-трет-бутилфталоцианина цинка (t-Bu)₄NcZn. Измерения проводились фотохимическим (DPBF) методом (см. разд. 1.4.3) в ДМФА. Облучение производилось при длине волны главного максимума полосы Q; в качестве монохроматора использовался подходящий интерференционный фильтр.

Величины квантовых выходов и длин волн возбуждения приведены в Табл. 7. Для **37** квантовые выходы $^1\text{O}_2$ были измерены также фотофизическим методом (SOLM, см. разд. 1.4.3); измерить Φ_Δ для Zn_2 **38** этим методом не удастся вследствие мешающей люминесценции вещества в этой области.

Квантовые выходы $^1\text{O}_2$ для H_2 **37** и Zn **37** имеют обычные значения для PcH_2 и PcZn , и очень близко соответствуют полученным люминесцентным методом, что еще раз подтверждает надежность DPBF-метода. Для H_4 **38** $\Phi_\Delta < 0.01$, однако для Zn_2 **38** составляет 0.15 и одинаков для разных длин волн возбуждения. Несмотря на более низкое значение по сравнению с Zn **37**, способность генерировать $^1\text{O}_2$ при столь низких энергиях возбуждения является необычным и интересным фактом. Так, для нафталоцианина кремния ($\lambda_{\text{max}} = 776$ нм) показана обратимость процесса переноса энергии возбуждения на $^3\text{O}_2$ [59]. В случае Zn_2 **38**, уменьшение концентрации ловушки в 2 раза и увеличение концентрации фотосенсибилизатора в 2.5 раза по сравнению со стандартными (см. экспериментальную часть) не приводит к изменению Φ_Δ , что говорит о незначительной обратимости процесса в этом диапазоне концентраций (~ 1 мкМ) фотосенсибилизатора. Возможными потенциальными применениями подобных фотосенсибилизаторов могут быть фотодинамическая терапия сильноокрашенных опухолей и генерация синглетного кислорода (например, в целях органического синтеза или изучения реакционной способности сопряженных систем) в светочувствительных/сильноокрашенных средах. В качестве источника может использоваться обычная лампа накаливания с подходящим светофильтром: интенсивность света в ближней ИК-области для нее существенно выше, чем в видимой. Квантовый выход $^1\text{O}_2$ для Zn_2 **41** значительно ниже, чем для мономерного аналога и даже ниже, чем для Zn_2 **38**. В этом проявляется неочевидное из спектров поглощения сильное взаимодействие фталоцианиновых хромофоров, приводящее к характерному для ассоциатов самотушению возбужденного триплетного состояния.

Табл. 7. Квантовые выходы $^1\text{O}_2$ и фотодеградации.

Соединение	$\lambda_{\text{возб}} / \text{нм}$	Φ_A (DPBF)	Φ_A (SOLM)	$\Phi_{\text{dec}} \times 10^3$
Zn 37	670	0.59	0.56	1.6
Zn 238	840	0.15	—	0.53
	720	0.16	—	2.1
tBu ₄ NcZn	760	0.39	—	30
Zn 241	680	0.08	—	—
H 237	700	0.23	0.22	—
H 438	840	< 0.01	< 0.01	—

Фотоокислительная стабильность изучалась в тех же условиях, что и измерение квантового выхода $^1\text{O}_2$, увеличивалось лишь время облучения; снижение концентрации фотосенсибилизатора пересчитывалось в квантовый выход фотодеградации (предполагается, что продукты фотоокисления не поглощают в области главного максимума полосы Q). Продукты фотоокисления фталоцианинов недостаточно изучены. Предполагается атака [82] синглетного кислорода в положения 5,6 (формула 1), сопровождающаяся образованием эндопероксида, распад которого приводит к разрушению макроцикла с образованием, в конечном счете, фталимида. Показано [82], что скорость фотоокисления цинковых фталоцианинов и их аналогов сильно возрастает (экспоненциально) при дестабилизации ВЗМО (рассчитанной полуэмпирически).

В данной работе сравнивались фотостабильности Zn**37** и Zn**238**. Квантовые выходы фотоокисления приведены в Табл. 7. Zn**37** обладает умеренной фотостабильностью: одна молекула фотосенсибилизатора способна генерировать около 400 молекул $^1\text{O}_2$, прежде, чем распасться. Фотостабильность Zn**238** соизмерима с ней, тогда как другой известный фотосенсибилизатор в ближней ИК-области – (t-Bu)₄NcZn – значительно менее стабилен. Интересно, что, в отличие от Φ_A , квантовый выход

фотоокисления **Zn₂38** существенно возрастает при облучении более коротковолновым светом, что говорит о существенной роли высших возбужденных состояний в этом процессе.

2.5. Окисленные формы димерных фталоцианинов.

Окисленные формы **Zn37** и **Zn₂38** генерировались окислением бромом в хлорбензоле [154]. Изменения ЭСП для **Zn37** приведены на Рис. 22. Добавление одного эквивалента Br₂ приводит к спектру, типичному для неассоциированных окисленных форм Pc(-1) со слабой полосой Q при 818 нм и серией более сильных полос при 546, 420, 353 нм. Для завершения окисления требуется некоторый избыток Br₂. Окисление **Zn₂38** бромом приводит к более сложным спектральным изменениям (Рис. 23). Добавление первых 0.5 экв. Br₂ приводит к уменьшению интенсивности полосы Q при 848 нм и появлению новой полосы при 1057 нм, увеличивающейся при добавлении еще 0.5 экв. Br₂, затем уменьшающейся до нуля при добавлении второго экв. Br₂. Вместо нее появляется новая интенсивная полоса при 1203 нм; для достижения максимальной интенсивности ($\epsilon \approx 1.3 \cdot 10^5$) необходим избыток брома. Такое поведение свидетельствует о двустадийном процессе окисления. Полоса при 1057 нм, по-видимому, связана с катион-радикалом $[\text{Zn}_2\text{38}]^+$, при 1203 нм – с дикатионом $[\text{Zn}_2\text{38}]^{2+}$. Все изменения спектров происходят практически мгновенно. $[\text{Zn}_2\text{38}]^{2+}$ может быть восстановлен добавлением гидрохинона в пиридине в присутствии небольшого количества ферроцена. Исходная полоса Q (с учетом 12% увеличения ϵ при добавлении того же раствора к **Zn₂38**) мгновенно восстанавливается до > 90% исходного значения.

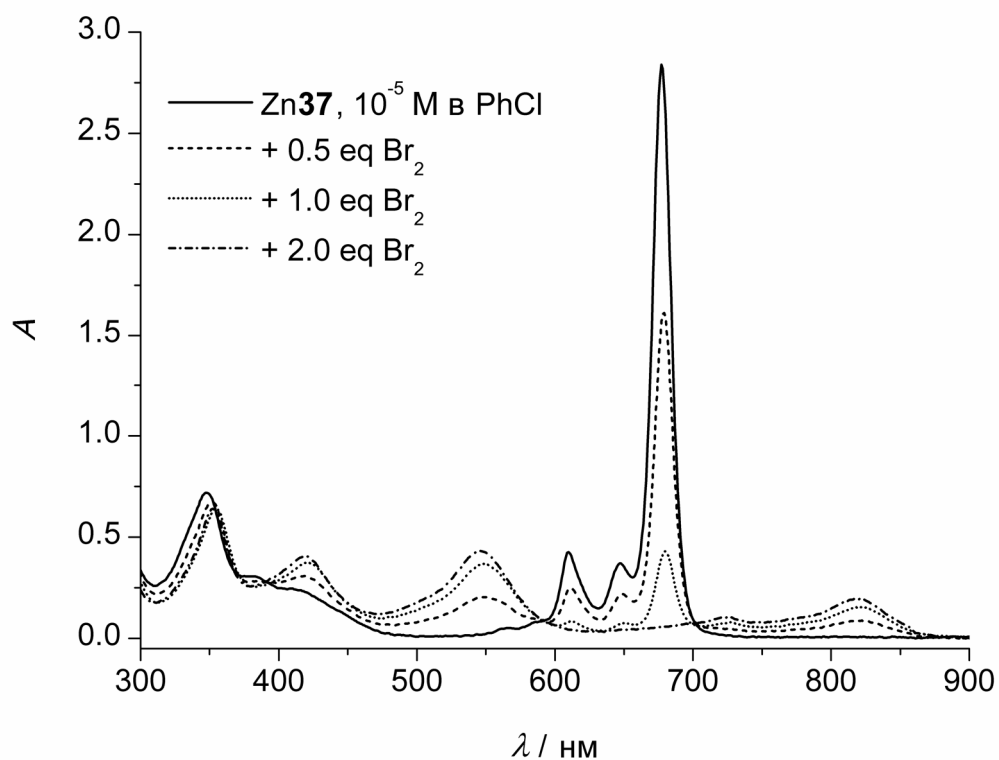


Рис. 22. Изменения электронного спектра при окислении Zn37 Br_2 .

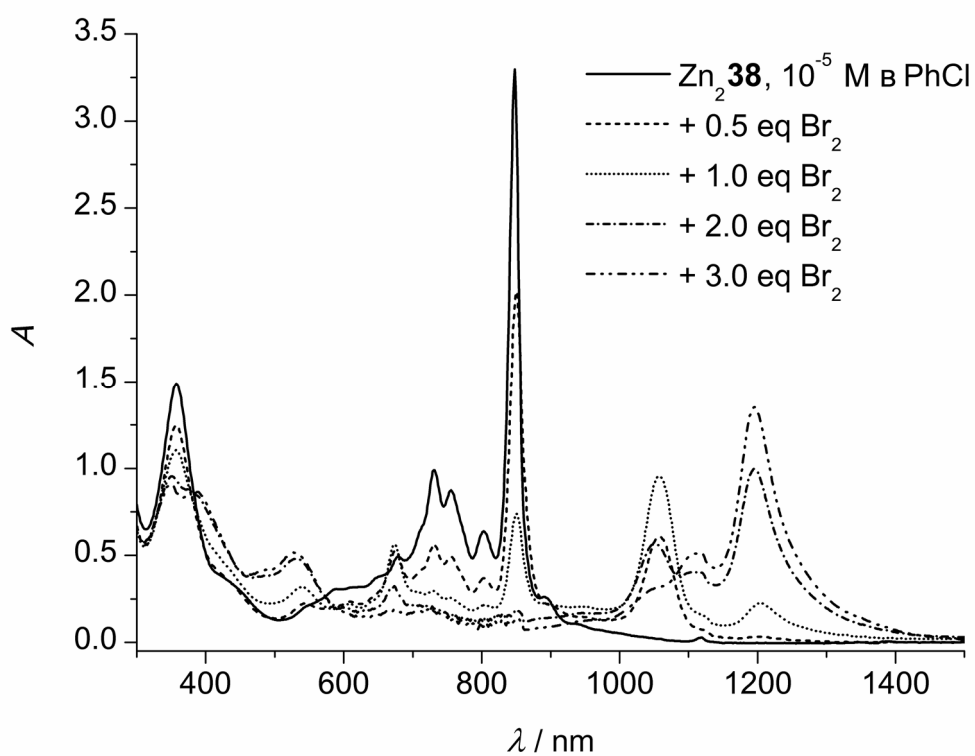


Рис. 23. Изменения электронного спектра при окислении $\text{Zn}_2\text{38}$ Br_2 .

Спектры $[\text{Zn}_2\mathbf{38}]^+$ и $[\text{Zn}_2\mathbf{38}]^{2+}$ (полученные окислением $\text{Zn}_2\mathbf{38}$ недостаточным и избыточным количеством Br_2 , соответственно) изучались при $\lambda > 1400$ нм на ИК-Фурье-спектрометре при концентрации $\approx 10^{-4}$ М в хлорбензоле, в 1 мм кювете (Рис. 24). Для $[\text{Zn}_2\mathbf{38}]^+$ наблюдается широкая полоса при 2220 нм ($\varepsilon \approx 1.6 \cdot 10^4$), тогда как для $[\text{Zn}_2\mathbf{38}]^{2+}$ наблюдается только «хвост» полосы при 1203 нм. Аналогичные описанным полосы в ближней ИК-области наблюдаются в других растворителях (бензол, толуол, хлороформ, CCl_4) при добавлении избытка (~ 1200 нм) или недостатка (~ 1050 и 2200 нм) Br_2 .

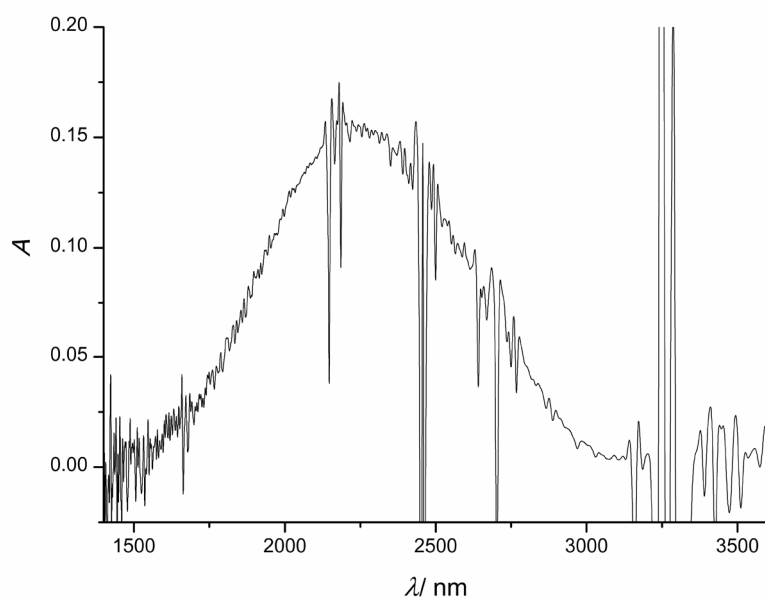


Рис. 24. Спектр в ближней ИК-области $\text{Zn}_2\mathbf{38}$ в PhCl , окисленного недостатком Br_2 .

С целью получения окисленной формы димерного Рс **38** в виде индивидуального соединения был синтезирован $\text{Li}_2\mathbf{38}$ из $\text{H}_4\mathbf{38}$ по Схеме 4. Металлирование $\text{H}_4\mathbf{38}$ приводит к тетралитиевому комплексу, который легко окисляется до дилитиевого димерного $\text{Pc}(-1)$. Аналогично был получен мономерный $\text{Li}\mathbf{37}$. Оба соединения стабильны; хорошо растворяются в ароматических/галогенированных растворителях.

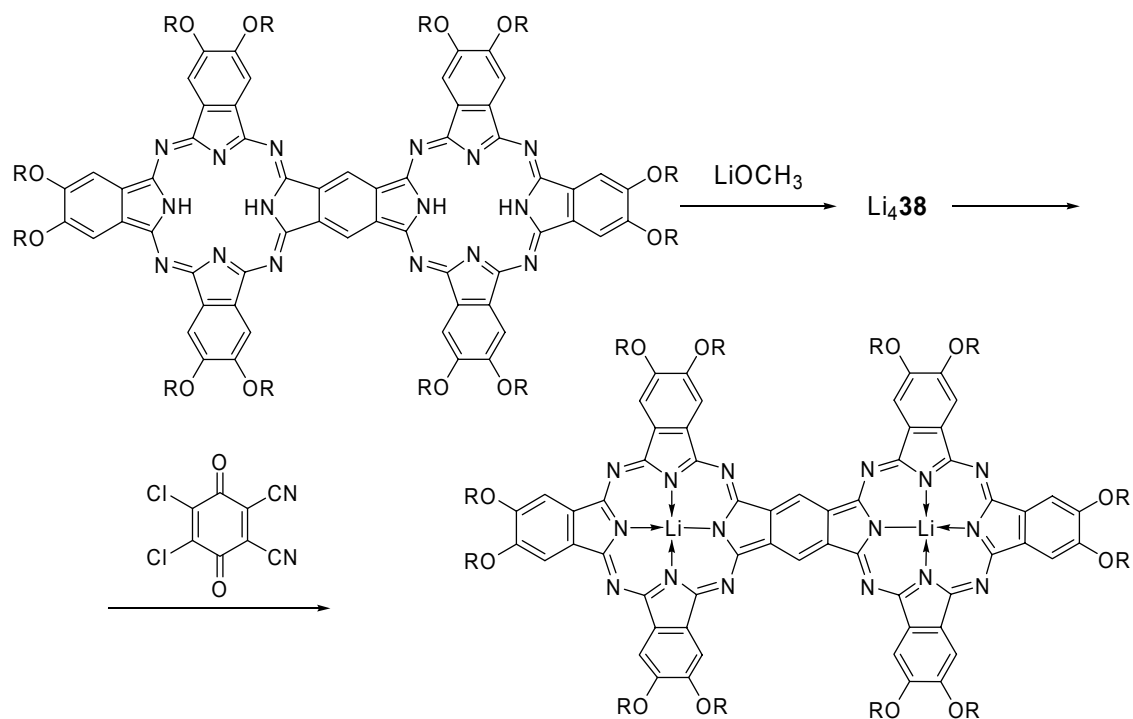


Схема 4. Синтез $\text{Li}_2\mathbf{38}$.

Электронные спектры $\text{Li}_2\mathbf{37}$ и $\text{Li}_2\mathbf{38}$ в хлорбензоле приведены на Рис. 25. ЭСП $\text{Li}_2\mathbf{37}$ аналогичен описанному для неассоциированного $\text{Pc}(-1)\text{Li}$ (слабая полоса Q при 800 нм, более сильные полосы при 517, 400 и 345 нм). Спектр $\text{Li}_2\mathbf{38}$ содержит интенсивную полосу при 1151 нм ($\epsilon = 9.5 \cdot 10^4$), аналогично $[\text{Zn}_2\mathbf{38}]^{2+}$. Спектры $\text{Li}_2\mathbf{37}$ и $\text{Li}_2\mathbf{38}$ содержат полосы трудноотделимых примесей соответствующих безметалльных фталоцианинов при 703 и 852 нм, соответственно, что отмечалось ранее для незамещенного PcLi . В ИК-спектрах $\text{Li}_2\mathbf{37}$ и $\text{Li}_2\mathbf{38}$ отсутствуют полосы $\text{H}_2\mathbf{37}$ и $\text{H}_4\mathbf{38}$ при 3296 см^{-1} (N–H), что говорит о небольшом содержании этих примесей (обладающих большими коэффициентами экстинкции и поэтому заметных в ЭСП). Для $\text{Li}_2\mathbf{37}$ и $\text{Li}_2\mathbf{38}$ наблюдаются соответствующие молекулярные ионы в масс-спектрах (ESI, режим отрицательных ионов); ионы $\text{H}_2\mathbf{37}$ и $\text{H}_4\mathbf{38}$ не наблюдаются. $\text{Li}_2\mathbf{37}$ и $\text{Li}_2\mathbf{38}$ легко подвергаются восстановительному деметаллированию гидрохиноном с образованием, соответственно, $\text{H}_2\mathbf{37}$ и $\text{H}_4\mathbf{38}$ (выход последнего, вычисленный из интенсивности полосы Q, $> 90\%$).

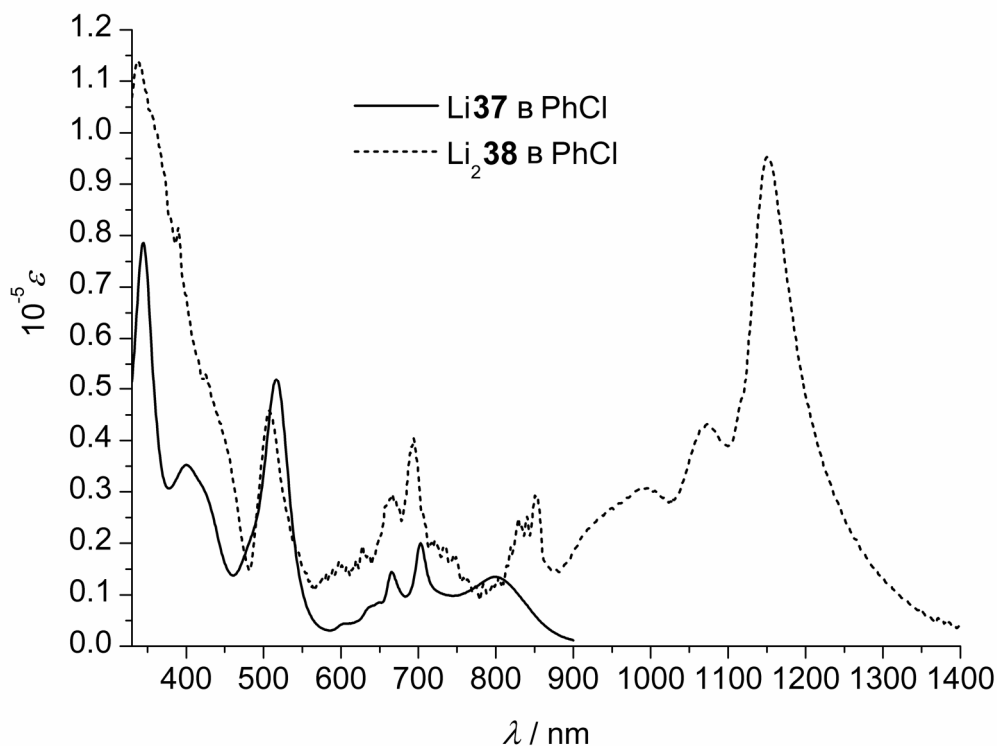


Рис. 25. Электронные спектры окисленных форм фталоцианинов Li.

Интенсивные полосы поглощения в ближней ИК-области для $[\text{Zn}_2\mathbf{38}]^{2+}$ и $\text{Li}_2\mathbf{38}$, отсутствующие в спектрах мономерных $\text{Pc}(-1)$, описаны впервые для димерных фталоцианинов, связанных через лиганд. Однако, аналогичные полосы в ближней ИК известны для сэндвичевых фталоцианинов $\text{Pc}_2\text{Ln}^{\text{III}}$, ассоциатов PcLi , а также для ионов дипорфирина **32** (см. разд. 1.6.2.3.6). Объяснение происхождения полос аналогично приводимому для $\text{Pc}_2\text{Ln}^{\text{III}}$, и связано с резонансом заряда. Частичная орбитальная диаграмма (метод ZINDO/s RHF) для $\text{Zn}_2\mathbf{38}$ и его катионов приведена на Рис. 26. Для $[\text{Zn}_2\mathbf{38}]^{+}$ возможны два длинноволновых перехода: $A_u \rightarrow B_{Ig}$ (полоса резонанса заряда) и $B_{Ig} \rightarrow A_u$ (аналогичная RV-полосе Pc_2Lu , Рис. 8), к которым можно отнести полосы при 2220 и 1057 нм, соответственно. Для $[\text{Zn}_2\mathbf{38}]^{2+}$ в случае синглетного состояния возможен переход $A_u \rightarrow B_{Ig}$, в случае триплетного – $B_{Ig} \rightarrow A_u$. Оба варианта могут объяснить полосу при 1203 нм.

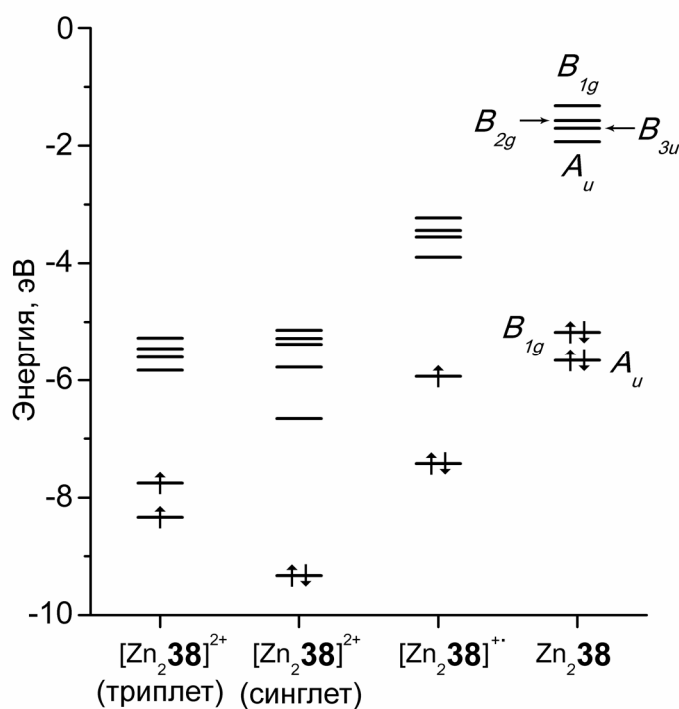


Рис. 26. Частичная орбитальная диаграмма $\text{Zn}_2\mathbf{38}$ и его катионов.

По крайней мере три из описанных окисленных форм должны быть парамагнитны: $[\text{Zn}\mathbf{37}]^+$, $[\text{Zn}_2\mathbf{38}]^+$ и $\text{Li}\mathbf{37}$. $[\text{Zn}_2\mathbf{38}]^{2+}$ и $\text{Li}_2\mathbf{38}$ могут рассматриваться как димеры $\text{Pc}(-1)$ радикала. С другой стороны, для них можно изобразить классическую систему двойных связей (Схема 4), что позволяет их рассматривать как «нормальные» органические соединения. Т.о., неочевидно их основное состояние (синглетное или триплетное). Все эти соединения исследовались ЭПР в толуольном растворе. Спектры $[\text{Zn}\mathbf{37}]^+$ и $[\text{Zn}_2\mathbf{38}]^+$ приведены на Рис. 26; данные спектров (Табл. 8) типичны для $\text{Pc}(-1)$ (разд. 1.5). Значение g -фактора, близкое к 2.0023 (свободный электрон) говорит о делокализации неспаренного электрона. Для $[\text{Zn}\mathbf{37}]^+$ частично разрешается сверхтонкая структура. Для $[\text{Zn}_2\mathbf{38}]^{2+}$ и $\text{Li}_2\mathbf{38}$ при $T = 130\text{--}290\text{ K}$ сигналы, типичные для триплетных состояний ($\Delta M_S = 1$ и 2) не обнаружены. Вероятно, основное состояние этих соединений синглетное, хотя сигналы триплетных соединений обычно уширены, и могли остаться не обнаруженными.

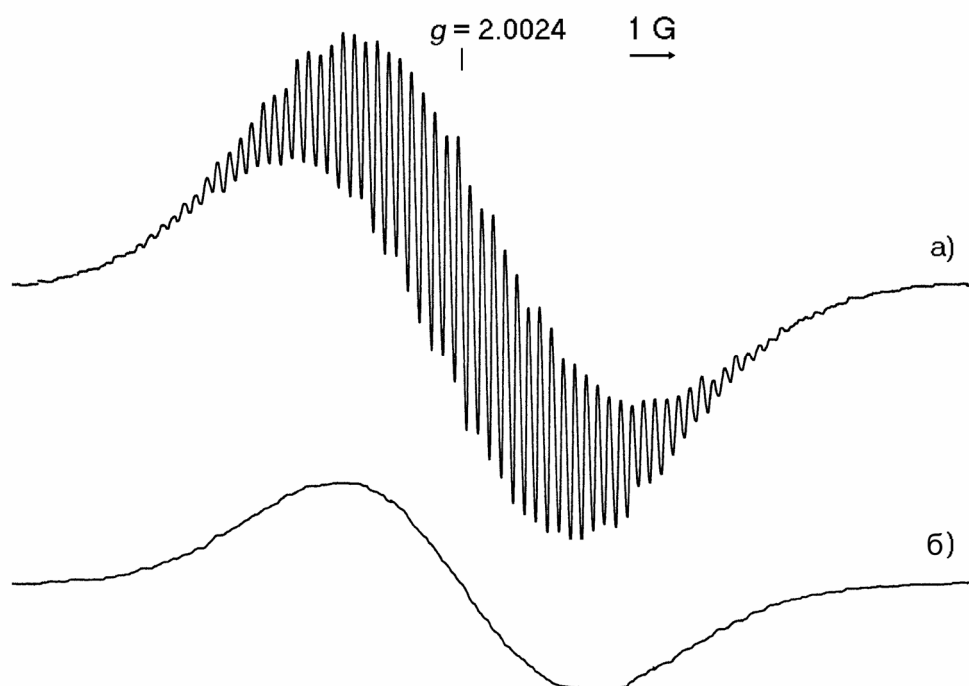


Рис. 27. ЭПР-спектры а) $[\text{Zn37}]^{+}$ и б) $[\text{Zn}_2\text{38}]^{+}$

Табл. 8. Данные спектров ЭПР
парамагнитных окисленных форм фталоцианинов.

Соединение	g	Полуширина/ G
Li37	2.0022	6.7
$[\text{Zn37}]^{+}$	2.0024	6.3
$[\text{Zn}_2\text{38}]^{+}$	2.0024	5.4

Далее, $[\text{Zn}_2\text{38}]^{2+}$ и $\text{Li}_2\text{38}$ исследовались ^1H ЯМР в CCl_4 . Спектры обоих соединений (Табл. 9) содержат сигналы метильных протонов около 2.3 м.д. и широкий сигнал ароматических протонов заместителей около 7.2 м.д. Сигналы протонов фталоцианиновых бензольных колец не обнаружены, что, по-видимому, говорит об остаточном парамагнетизме (ср. [155]), т.е. соединения $[\text{Zn}_2\text{38}]^{2+}$ и $\text{Li}_2\text{38}$ следует рассматривать скорее как антиферромагнитно связанные димеры $\text{Pc}(-1)$ радикала, а не классические органические соединения с замкнутой электронной оболочкой. Сигналы остальных протонов слегка сдвинуты в сильное поле по сравнению с наблюдаемыми для «неокисленных» **38**.

Табл. 9. Данные спектров ЯМР ^1H в CCl_4 для диамагнитных димерных фталоцианинов.

Соединение	Метильные протоны	Ароматические протоны R	Ароматические протоны Rс
$\text{Li}_2\mathbf{38}$	2.27, 2.39, 2.51	7.20 – 7.30	–
$[\text{Zn}_2\mathbf{38}]^{2+}$	2.18, 2.30, 2.41	7.11 – 7.29	–
$\text{Zn}_2\mathbf{38}$ (C_6D_6 , 60 °C)	2.29, 2.37, 2.66	7.25 – 7.49	8.67–8.72, 9.69, 11.67

Окислительно-восстановительные потенциалы $\text{Zn}_2\mathbf{38}$ были измерены методом циклической вольтамперометрии в *o*-дихлорбензоле, содержащем 0.1 М перхлората тетрабутиламмония в качестве электролита. Мономерный аналог $\text{Zn}\mathbf{37}$ использовался для сравнения. Вольтамперограммы приведены на Рис. 28, потенциалы – в Табл. 10. Для $\text{Zn}\mathbf{37}$ наблюдаются пики окисления и восстановления при обычных для фталоцианинов значениях потенциалов; для $\text{Zn}_2\mathbf{38}$ наблюдается две пары близко расположенных пиков (расстояние между ними около 0.25 В), что говорит о последовательном окислении/восстановлении взаимодействующих Rс фрагментов. Разность $E_{\text{OxI}} - E_{\text{RedI}}$ $\text{Zn}_2\mathbf{38}$ (1.40 В) меньше, чем для $\text{Zn}\mathbf{37}$ (1.74 В), в большей степени за счет увеличения E_{RedI} , что согласуется с данными расчетов (Рис. 19). Для тетра-трет-бутилфталоцианина цинка потенциалы окисления и восстановления практически не отличаются от $\text{Zn}\mathbf{37}$, тогда как тетра-трет-бутилнафталоцианин цинка окисляется значительно легче при практически неизменном потенциале восстановления (дестабилизация ВЗМО), что согласуется как с расчетами [17], так и с резко пониженной по сравнению с фталоцианинами фотостабильностью [82]. В отличие от конденсации дополнительных бензольных колец, «димеризация» $\mathbf{37} \rightarrow \mathbf{38}$ уменьшает энергию возбуждения в большей степени за счет стабилизации НСМО, и такой способ модификации электронного строения не приводит к серьезному снижению фотостабильности, что, с практической точки зрения, является преимуществом.

Табл. 10. Редокс-потенциалы фталоцианинов цинка.

Соединение	$E_{1/2}$, В; относительно Fc^+/Fc
Zn37	0.05, -1.69
Zn ₂ 38	0.17, -0.09, -1.49, -1.73
tBu ₄ NcZn	0.44, -0.28, -1.72
tBu ₄ PcZn	0.03, -1.69

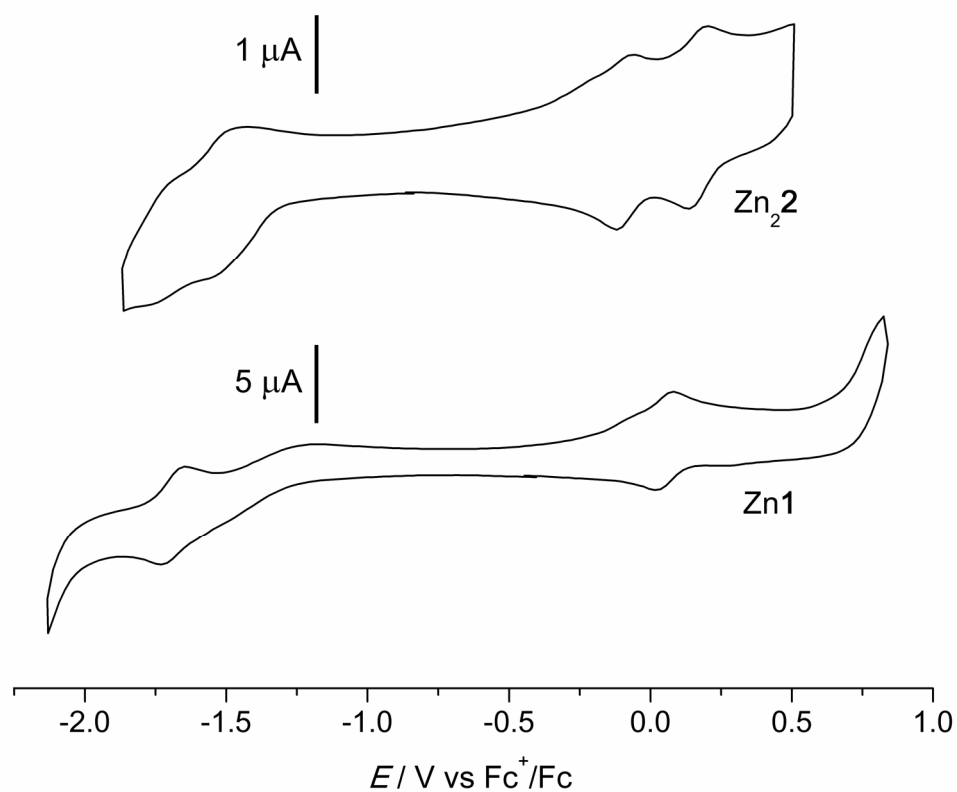


Рис. 28. Цикловольтамперометрические кривые фталоцианинов цинка.

3. Экспериментальная часть.

3.1. Методы.

Электронные спектры поглощения регистрировались на Perkin-Elmer Lambda 2, Lambda 25 и Lambda 9; ИК-спектры – на Фурье-спектрометрах ФСМ 1201 и Perkin-Elmer Spectrum 1000; ЯМР спектры – на Bruker Avance DPX 200 (200 МГц), значения химических сдвигов приведены относительно тетраметилсилана. Масс-спектры электронного удара (ЭУ, 70 эВ) регистрировались на Finnigan MAT 8200 и MAT 95, электроспрей-ионизации (ESI) – на Bruker Esquire LC масс-спектрометре.

Кристаллы **35** выращивались медленным испарением ацетонового раствора, **Zn37** – медленной диффузией метанола в пиридиновый раствор соединения. Дифракционные данные получены при 100 К на дифрактометре «Bruker AXS SMART APEX» (φ-ω-сканирование, Mo-Kα-излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Структуры расшифрованы прямым методом с последующим уточнением полноматричным МНК по F^2 с помощью программного пакета SHELX97 (Sheldrick G.M., Universität Göttingen, Germany, 1997). Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Атомы водорода найдены из разностного синтеза электронной плотности и уточнены изотропно.

Спектры флуоресценции регистрировались при комнатной температуре в кварцевых кюветах $1 \times 1 \text{ см}$ с использованием ксеноновой лампы (OSRAM) и монохроматора для возбуждения (360 нм), и полихроматора с охлаждаемой CCD-матрицей для детектирования (LOT-Oriel, Instaspec IV). Времена затухания флуоресценции измерялись с помощью техники счета одиночных фотонов с временной корреляцией (TCSPC, Becker&Hickl GmbH, SPC 600) с возбуждением импульсами Nd:VO₄ лазера удвоенной частоты (Cougar, Time Bandwidth Products), длина волны 532 нм. Для измерения квантовых выходов синглетного кислорода люминесцентным методом (SOLM) регистрировалась люминесценция ¹O₂ при 1270 нм с помощью германиевого диода (North-

coast); для возбуждения (355 нм) использовался наносекундный Nd-YAG лазер (BMI). В качестве стандарта использовался тетрафенилпорфирин в толуоле ($\Phi_A = 0.68$). Более детальное описание приведено в [82, 145].

Для измерения квантовых выходов синглетного кислорода фотохимическим (DPBF) методом [82] раствор (2.3 мл в ДМФА), содержащий DPBF (90 мкМ) и фотосенсибилизатор (оптическая плотность 0.2 при длине волны возбуждения) в 1×1 см кювете насыщался кислородом, и кювета помещалась в спектрометр (Perkin-Elmer Lambda 9), где термостатировалась при 18 °C с перемешиванием магнитной мешалкой. Облучение производилось галогеновой лампой (100 Вт) перпендикулярно лучу спектрометра. Луч от лампы пропусклся через водяной фильтр (Oriel 6123) и интерференционный фильтр (Andover Corp., полуширина полосы пропускания 10 нм) с длиной волны, близкой к абсорбционному максимуму фотосенсибилизатора. Интенсивность света измерялась с помощью кремниевого фотодиода (LCE 100, Laser Components, Olching, Germany) и устанавливалась на 10^{15} фотонов/(с·см²). Облучение проводилось путем периодического открывания затвора на 10 с, с последующей регистрацией абсорбции DPBF (411 нм, $\varepsilon = 23000$). Цикл повторялся минимум 16 раз. Вычисления проводились по формулам:

$$\Phi_{\text{DPBF}} = -k \frac{V_R}{I_{\text{abs}}}, \quad (27)$$

где Φ_{DPBF} – квантовый выход фотодеградации DPBF,

k – коэффициент прямой спада концентрации,

V_R – объем реакционной смеси;

$$I_{\text{abs}} = (1 - 10^{-A}) \frac{S \cdot I}{N_A}, \quad (28)$$

где A – оптическая плотность сенсибилизатора

при длине волны возбуждения, S – облучаемая площадь (2.2 см²),

I – интенсивность падающего света (10^{15} фотонов/(см²·с)).

Квантовый выход синглетного кислорода вычислялся по формуле:

$$\Phi_{\Delta} = \Phi_{\text{DPBF}} \left(1 + \frac{\beta}{[\text{DPBF}]} \right), \quad (29)$$

где β – отношение констант скорости

деактивации $^1\text{O}_2$ и его реакции с DPBF,

определяемое из диаграммы Штерна-Фольмера

($1/\Phi_{\text{DPBF}}$ от $1/[\text{DPBF}]$), в ДМФА $2.9(\pm 0.3) \cdot 10^{-5}$ М.

Квантовый выход фотодеградации измерялся в тех же условиях, но время облучения увеличивалось до 300 с, для $(t\text{-Bu})_4\text{NcZn}$ – 10 с. Процесс фотоокисления фталоцианинов имел небольшой индукционный период; вычисления проводились по следующему за ним линейному участку, по формуле (27).

Для циклической вольтамперометрии использовался генератор треугольных импульсов Wenking VSG 83 в сочетании с цифровым мультиметром Keithley DMM 2000. В качестве рабочего электрода использовалась прямая платиновая проволока, в качестве вспомогательного – зигзагообразная платиновая проволока. Серебряная проволока использовалась в качестве псевдо-электрода сравнения (Ag/Ag^+). Измерения проводились в одихлорбензоле с использованием 0.1 М тетрабутиламмонийперхлората в качестве электролита, и ферроцена в качестве внутреннего стандарта. Концентрация образца около 10^{-4} М, скорость сканирования 50 мВ/с. Растворы дегазировались продолжительным пропусканием через раствор тока аргона.

ЭПР-спектры регистрировались в толуольных растворах на Bruker ER 200 D-SRC (рабочая частота ~ 9.5 ГГц) с микроволновым мостиком ER041, двойным резонатором ER 4105 DR и температурным элементом ER 4111 VT. Дифенилпикрилгидразил ($g = 2.0037$) использовался в качестве внешнего стандарта. Растворы дегазировались трехкратной заморозкой-откачкой-разморозкой, затем ампулы запаивались под вакуумом.

Молекулярное моделирование и расчеты МО проводились с помощью программы HyperChem R. 5.02 Pro (Hypercube Inc., Gainesville, FL, USA, 1997). Для молекулярного моделирования **35** использовался метод MM+ с

расчетом электростатических взаимодействий из дипольных моментов связей. Для расчетов орбиталей и спектров фталоцианинов использовался метод ZINDO/s со значениями взвешивающих коэффициентов σ - σ и π - π перекрытия 1.267 и 0.585, соответственно. Для расчета электронных спектров использовался метод конфигурационного взаимодействия с учетом всех одно-электронных возбуждений с энергией ≤ 8 эВ [115]. Исходные геометрии конструировались из D_{4h} -симметризованной молекулярной структуры PcZn [152] и использовались как для нейтральных частиц, так и для катионов.

3.2. Материалы.

Все реагенты (ч.д.а.) производства Fluka, Aldrich использовались без дополнительной очистки. Фталоцианин, тетра-трет-бутилфталоцианин и тетра-трет-бутилнафталоцианин цинка были получены DBU методом [29], первый был очищен градиентной сублимацией в высоком вакууме, замещенные – колоночной хроматографией. Растворители (puriss.) производства Fluka использовались для спектральных целей без дополнительной очистки, для синтезов осушались общепринятыми методами. Для хроматографии использовался силикагель 60, 40–63 мкм (Merck). Для электрохимии использовался тетрабутиламмонийперхлорат (Fluka, «для электрохимии») без дополнительной очистки, *o*-дихлорбензол (Fluka, puriss.) перегонялся при пониженном давлении, ферроцен перекристаллизовывался из гексана.

3.3. Синтезы.

4,5-бис(2,6-диметилфенокси)фталонитрил 33.

4,5-Дихлорфталонитрил (3.0 г, 15 ммоль) и 2,6-диметилфенол (11.0 г, 90 ммоль) перемешивают в диметилсульфоксиде при 95 °С в токе азота. Добавляют сухой карбонат калия (5 порций по 9 г через 5 мин), и суспензию перемешивают еще в течение 1.5 ч, затем охлаждают и выливают в воду со льдом, затем перемешивают до полного таяния льда и к раствору добавляют этанол до кристаллизации образовавшегося масла. Осадок отфильтровывают,

промывают водой, затем небольшими количествами 40% и 95% этанола. Продукт перекристаллизовывают путем растворения в CH_2Cl_2 с последующим разбавлением этанолом и частичным испарением. Образующийся белый кристаллический осадок высушивают в вакууме. Выход 4.94 г (88%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 7.20 (ш, 6H), 6.74 (с, 2H), 2.19 (с, 12H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 150.2, 149.4, 130.4, 129.8, 126.8, 117.7, 115.3, 109.6, 15.9. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 368 (100) [M^+], 105 (55) [R^+].

Бис(1,3-дииминопирролино)[a,d]бензол 34 [107]. Аммиак пропускают через раствор 0.34 г (1.9 ммоль) 1,2,4,5-тетрацианбензола в 30 мл метанола, содержащего метоксид натрия (из 30 мг Na), в течение 30 мин при комнатной температуре, затем при кипении в течение 2 ч. Раствор охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают метанолом и сушат. Выход 0.40 г (количественный). В ИК-спектре отсутствует полоса цианогруппы (2250 см^{-1} для тетрацианбензола).

Фталоцианины 37–40 ($M = 2H$). Магниевою стружку (0.14 г) растворяют в 40 мл кипящего *n*-бутаноле (требуется около 2 ч). К полученной суспензии *n*-бутоксид магния, охлажденной до комнатной температуры, добавляют **33** и **34**. Смесь кипятят с обратным холодильником в течение 48 ч. После охлаждения смесь выливают в избыток метанола и перемешивают в течение 1 ч. Осадок отделяют центрифугированием, промывают метанолом и сушат, после чего экстрагируют толуолом, раствор выпаривают при уменьшенном давлении, осадок растворяют в трифторуксусной кислоте и перемешивают в течение 1 ч в темноте. Полученный раствор выливают в воду со льдом (100 мл), осадок центрифугируют, промывают водой, 5% NaHCO_3 , снова водой и метанолом, затем сушат в вакууме и экстрагируют смесью толуол-гексан (4:1 по объему). Полученный раствор подвергают хроматографическому разделению на силикагеле с градиентным элюированием смесью толуол-гексан, медленно уменьшая содержание гексана до 5 об. %. Состав элюата периодически контролируется электронной спектроскопией. Первая зеленая фракция содержит основной компонент смеси H_2 **37**, вторая – димер-

ный фталоцианин **H₄38**. Тримерные фталоцианины полностью не отделяются от димерного, и соответствующие фракции, содержащие максимумы поглощения в электронных спектрах при 900 и 950 нм, подвергаются повторным хроматографиям до постоянства электронного спектра элюата, причем изменение состава элюента производится очень медленно, промежуточные фракции с мало отличающимися ЭСП смешиваются и подвергаются повторному разделению. **H₂37** и **H₆39** очищаются перекристаллизацией из толуола, **H₄38** и **H₄40** – переосаждением из толуола гексаном. Затем все продукты сушат в вакууме при 60 °С.

2,3,9,10,16,17,23,24-Октакис(2,6-диметилфенокси)фталоцианин H₂37: зеленые кристаллы; выход 0.36 г (24%). Электронный спектр: см. Табл. 3. ИК-спектр (KBr), ν , см⁻¹: 3296 (N–H). Спектр ЯМР ¹H: см. Табл. 1. Масс-спектр (ESI, CH₂Cl₂/ДМФА 1:10), m/z : 1475 [M⁺+H], 1497 [M⁺+Na], 1473 [M⁻-H].

Фталоцианин H₄38: зеленый порошок; выход 0.15 г (11%). Электронный спектр: см. Табл. 3. ИК-спектр (KBr), ν , см⁻¹: 3296 (N–H). Спектр ЯМР ¹H: см. Табл. 1. Масс-спектр (ESI, CH₂Cl₂/ДМФА 1:10), m/z : 2390 [M⁺], 2389 [M⁻-H].

Фталоцианин H₆39: зеленый порошок; выход 8.5 мг (0.9%). Электронный спектр: см. Табл. 3. Спектр ЯМР ¹H: см. Табл. 1. Масс-спектр (ESI, CH₂Cl₂/ДМФА 1:10), m/z : 1652.5 [M²⁺ - H].

Фталоцианин H₆40: зеленый порошок; выход 16 мг (1.7%). Электронный спектр: см. Табл. 3. Спектр ЯМР ¹H: см. Табл. 1. Масс-спектр (ESI, пиридин/ДМФА 1:10), m/z : 1652 [M²⁺-2H].

Фталоцианин Zn₃39. **H₆39** (5.1 мг, 1.5 мкмоль) суспендируют ультразвуком в толуоле (2 мл), и добавляют раствор дигидрата ацетата цинка (30 мг, 0.14 ммоль) в диметилформамиде (1 мл). Полученную смесь нагревают до кипения с обратным холодильником в течение 15 ч, затем охлаждают и разбавляют метанолом (10 мл), осадок отделяют центрифугированием, промывают метанолом, сушат в вакууме и растворяют в толуоле, содержащем 8 об. %

диэтилового эфира. Раствор хроматографируют на силикагеле с элюированием смесью толуол-эфир (~ 10 об. % эфира). Растворители удаляют при пониженном давлении, соединение перекристаллизовывают из толуола и сушат в вакууме при 60 °С. Черный порошок. Выход 2.3 мг (42%). Электронный спектр: см. Табл. 3. Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 65 °С), δ , м.д.: 11.71 (с, 4H), 9.82 (с, 4H), 8.68 (ш, 8H), 7.25–7.49 (ш, 48H), 2.73 (с, 24H), 2.64 (с, 24H), 2.40 (с, 24H), 2.28 (с, 24H). Масс-спектр (ESI, ~ 1 мМ NaCN в ДМФА), m/z : 1772 [$M^{2-} + 2\text{CN}$].

Аналогично, $\text{H}_2\mathbf{37}$ (30 мг, 20 мкмоль), $\text{H}_4\mathbf{38}$ (24 мг, 10 мкмоль) или $\text{H}_6\mathbf{40}$ (10.9 мг, 3.3 мкмоль) растворяют в толуоле (2 мл) и металлируют дигидратом ацетата цинка (44 мг, 0.2 ммоль, в 1 мл ДМФА). Продукты очищают хроматографией на силикагеле с элюированием смесью толуол-эфир (~ 2, 8 и 9 об. %, соответственно) с последующей перекристаллизацией из толуола ($\text{Zn}\mathbf{37}$) или переосаждением из толуола гексаном ($\text{Zn}_2\mathbf{38}$ и $\text{Zn}_3\mathbf{40}$) и сушкой в вакууме при 60 °С.

Фталоцианин $\text{Zn}\mathbf{37}$: зеленые кристаллы; выход 24 мг (77%). Электронный спектр: см. Табл. 3. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 8.19 (с, 8H), 7.30 – 7.41 (ш, 24H), 2.43 (с, 48H). Масс-спектр (ESI, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 1:10), m/z : 1537 [$M^+ + \text{H}$], 1559 [$M^+ + \text{Na}$], 1571 [$M^- + \text{Cl}$].

Фталоцианин $\text{Zn}_2\mathbf{38}$: черный порошок; выход 18 мг (71%). Электронный спектр: см. Табл. 3. Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 60 °С), δ , м.д.: 11.67 (с, 2H), 9.69 (с, 4H), 8.67 – 8.72 (ш, 8H), 7.25 – 7.49 (ш, 36H), 2.66 (с, 24H), 2.37 (с, 24H), 2.29 (с, 24H). Масс-спектр (ESI, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{ДМФА}$ 1:10), m/z : 1258 [$M^{2+} + 2\text{H}$].

Фталоцианин $\text{Zn}_3\mathbf{40}$: темно-зеленый порошок; выход 5.1 мг (44%). Электронный спектр: см. Табл. 3. Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 60 °С), δ , м.д.: 11.91 (с, 2H), 11.81 (с, 2H), 9.77 (с, 2H), 9.74 (с, 2H), 9.55 (с, 2H), 8.71 (ш, 10H), 7.24 – 7.52 (с, 48H), 2.25–2.80 (с, 96H). Масс-спектр (ESI, ~ 1 мМ NaCN в ДМФА), m/z : 1772 [$M^{2-} + 2\text{CN}$].

9,9,10,10-тетраметил-9,10-дигидроантрацен 35. Антрацен (4.0 г, 2.2 ммоль) и литийалюминийгидрид (2.0 г, 53 ммоль) перемешивают в 60 мл диметилового эфира диэтиленгликоля в течение 6 ч при 150 °С. После охлаждения смесь постепенно выливают в 400 мл холодной 1 н. HCl. Образующийся маслянистый осадок отфильтровывают, промывают водой и небольшим количеством этанола, затем перекристаллизовывают из этанола и сушат. Выход 2.4 г (45%, лит. 64% без перекристаллизации). Спектр ^1H ЯМР (ацетон- d_6), δ , м.д.: 7.58 (дд, 4H, $J_1 = 6.0$ Гц, $J_2 = 3.3$ Гц), 7.24 (дд, 4H, $J_1 = 6.0$ Гц, $J_2 = 3.3$ Гц), 1.65 (с, 12H). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 236 [M^+] (3), 221 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$] (100), 206 [$\text{M}^+ - 2\text{CH}_3$] (58), 191 [$\text{M}^+ - 3\text{CH}_3$] (12), 103 [$\text{M}^{2+} - 2\text{CH}_3$] (7).

2,3,6,7-Тетраиодо-9,9,10,10-тетраметил-9,10-дигидроантрацен.

1.09 г (4.8 ммоль) H_5IO_6 растворяют в 48 мл концентрированной H_2SO_4 при 0 °С, затем, при перемешивании, небольшими порциями добавляют 2.39 г (14.4 ммоль) KI. К полученному раствору добавляют 0.28 г (1.2 ммоль) **2**, после чего охлаждение прекращают, и перемешивание продолжают в течение 14 ч. Смесь выливают в ледяную воду, осадок отфильтровывают, промывают водой и метанолом, сушат, растворяют в хлороформе и пропускают через короткую колонку с силикагелем. Растворитель отгоняют, осадок промывают метанолом и сушат в вакууме. Розоватый порошок. Выход 0.42 г (48%). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 8.01 (с, 4H), 1.53 (с, 12H). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 740 [M^+] (31), 725 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$] (100), 710 [$\text{M}^+ - 2\text{CH}_3$] (20), 598 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{I}$] (11), 471 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3 - 2\text{I}$] (12), 456 [$\text{M}^+ - 2\text{CH}_3 - 2\text{I}$] (15), 329 [$\text{M}^+ - 2\text{CH}_3 - 3\text{I}$] (7), 299 [$\text{M}^{2+} - \text{CH}_3 - \text{I}$] (10), 243 [$\text{M}^{2+} - 2\text{I}$] (11), 202 [$\text{M}^+ - 2\text{CH}_3 - 4\text{I}$] (20), 101 [$\text{M}^{2+} - 2\text{CH}_3 - 4\text{I}$] (25).

9,9,10,10-Тетраметил-9,10-дигидроантрацен-2,3,6,7-

тетракарбонитрил 36. 1.85 г (2.5 ммоль) **3** и 9.90 г (110 ммоль) CuCN в 0.5 л пиридина нагревают в течение 20 ч при 115 °С, затем упаривают до малого объема, разбавляют избытком 25% NH_3 , выпавший осадок промывают 25% NH_3 , затем водой, сушат, экстрагируют ацетоном, раствор выпаривают, остаток снова экстрагируют ацетоном. Раствор пропускают через короткую ко-

лонку с силикагелем, выпаривают, остаток промывают метанолом и сушат в вакууме. Бесцветные кристаллы. Выход 0.50 г (59%). ИК-спектр (KBr), ν , см^{-1} : 2229 ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6), δ , м.д.: 8.45 (с, 4H), 1.86 (с, 12H). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 336 [M^+] (2), 321 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$] (100), 306 [$\text{M}^+ - 2\text{CH}_3$] (36), 291 [$\text{M}^+ - 3\text{CH}_3$] (10).

Димерный фталоцианин $\text{H}_4\mathbf{41}$. 0.15 г магниевой стружки растворяют в 40 мл кипящего бутанола (требуется около 2 ч). Полученную суспензию охлаждают, и добавляют 0.17 г (0.5 ммоль) **4** и 1.47 г (4 ммоль) **5**. Смесь кипятят с обратным холодильником в течение 48 ч, охлаждают и разбавляют 200 мл метанола. Образующийся осадок отделяют центрифугированием, промывают метанолом, сушат и экстрагируют толуолом. Толуол отгоняют при пониженном давлении, остаток растворяют в 25 мл CF_3COOH . Раствор перемешивают в темноте при комнатной температуре в течение 1 ч, затем выливают в воду со льдом (около 100 мл). Осадок отделяют центрифугированием, промывают водой, 5% NaHCO_3 и снова водой, затем сушат и экстрагируют смесью толуол-гексан (15 об. % гексана). Полученный раствор смеси фталоцианинов хроматографируют на силикагеле с элюированием смесью толуол-гексан, медленно понижая содержание гексана с 15 до 5%. Собирают вторую зеленую фракцию, растворитель удаляют при пониженном давлении, остаток перекристаллизовывают из толуола и сушат в вакууме при 60 °C. Зеленые чешуйки. Выход 3.7 мг (0.3%). УФ-спектр: см. Табл. 3. ИК-спектр (KBr), ν , см^{-1} : 3305 (N–H). Спектр ЯМР ^1H : см. Табл. 1. Масс-спектр (ESI, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{пиридин}$ 1:100), m/z : 2548 [M^-].

Фталоцианин $\text{Zn}_2\mathbf{41}$. 55 мг (0.16 ммоль) **4**, 0.6 г (1.6 ммоль) **5**, 70 мг ацетата цинка и 0.4 мл DBU в 4 мл *n*-бутанола кипятят с обратным холодильником в течение 15 ч, затем охлаждают и разбавляют 20 мл метанола. Образующийся осадок отделяют центрифугированием, промывают метанолом, сушат, экстрагируют толуолом и хроматографируют на силикагеле с элюированием смесью толуол-эфир, постепенно увеличивая содержание эфира до 9%. Собирают вторую зеленую фракцию. Растворитель удаляют при пони-

женном давлении, вещество перекристаллизовывают из толуола и сушат в вакууме при 60 °С. Зеленые чешуйки. Выход 9.0 мг (2.0%). УФ-спектр: см. Табл. 3. Спектр ЯМР ^1H (~ 10 мМ KCN в ДМСО- d_6), δ , м.д.: 9.49 (с, 4H), 8.38 (с, 4H), 7.93 (с, 4H), 7.88 (с, 4H), 7.45 – 7.73 (ш, 36H), 3.0 (ш), 2.30 – 2.45 (ш). Масс-спектр (ESI, ~ 1 мМ NaCN в ДМФА), m/z : 1362 [$\text{M}^{2+} + 2\text{CN}$].

Фталоцианин Li37. Литий (5 мг) растворяют в метаноле (2 мл). К полученному раствору добавляют $\text{H}_2\mathbf{37}$ (30 мг, 20 мкмоль), смесь кипятят с обратным холодильником в течение 20 мин. После охлаждения смесь разделяют центрифугированием, осадок промывают метанолом (1 мл), сушат в вакууме и экстрагируют ацетоном (6 мл). Раствор выпаривают в вакууме; к остатку добавляют раствор 2,3-дихлор-5,6-дициан-*n*-бензохинона (14 мг, 60 мкмоль) в толуоле (3 мл). Полученную смесь обрабатывают ультразвуком в течение 1 мин и затем перемешивают при комнатной температуре в течение 20 мин. Осадок отделяют центрифугированием, промывают 1 мл толуола, затем экстрагируют четыреххлористым углеродом. Раствор выпаривают в вакууме, остаток переосаждают из дихлорметана гексаном, затем сушат при 50 °С. Коричневый порошок. Выход 14.7 мг (50%). Электронный спектр (хлорбензол, λ_{max} , нм (ϵ)): 800 (13000), 517 (52000), 400 (35000), 345 (78000). Масс-спектр (ESI, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ 1:10), m/z : 1480 [M^+].

Фталоцианин Li238. Литий (5 мг) растворяют в метаноле (2 мл). К полученному раствору добавляют $\text{H}_4\mathbf{38}$ (24 мг, 10 мкмоль), смесь кипятят с обратным холодильником в течение 20 мин. После охлаждения смесь разделяют центрифугированием, осадок промывают метанолом (1 мл), сушат в вакууме и экстрагируют ацетоном (6 мл). Раствор выпаривают в вакууме; к остатку добавляют раствор 2,3-дихлор-5,6-дициан-*n*-бензохинона (14 мг, 60 мкмоль) в толуоле (3 мл). Полученную смесь обрабатывают ультразвуком в течение 1 мин и затем перемешивают при комнатной температуре в течение 20 мин. Смесь разбавляют толуолом (12 мл), затем медленно, при перемешивании, добавляют гексан (15 мл). Полученную суспензию разделяют центрифугированием, раствор выпаривают в вакууме, остаток переосаждают из ди-

хлорметана гексаном и сушат в вакууме при 50 °С. Черный порошок. Выход 14.6 мг (60%). Спектр ^1H ЯМР: см. Табл. 9. Масс-спектр (ESI, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ 1:10), m/z : 1201 [M^{2-}], 2402 [M^-].

Окисление **Zn37** и **Zn₂38** бромом. Раствор брома концентрации 10^{-4} н. приготавливался непосредственно перед применением. Бром (8 мг, 50 мкмоль) растворялся в 10 мл хлорбензола; полученный раствор разбавлялся дважды в 10 раз. Концентрации растворов брома и фталоцианинов нормализовались варьированием объемов растворителя в зависимости от точного веса брома и фталоцианина. Раствор брома добавлялся 0.1 мл аликвотами к 2 мл 10^{-5} М раствора фталоцианина в 1 см (3 мл) кварцевой кювете. Раствор перемешивался встряхиванием, электронный спектр регистрировался на каждой стадии. Оптическая плотность нормализовалась с учетом коэффициента разбавления. Для ЯМР, ЭПР и электронных спектров в ближней ИК (> 1400 нм) раствор фталоцианина ($\sim 10^{-4}$ М) окислялся избытком или недостатком брома с контролем по электронному спектру, до образования $[\text{Zn}_2\text{38}]^{2+}$, и смеси $[\text{Zn}_2\text{38}]^{+}$ с **Zn₂38**, соответственно.

Выводы

1. Синтезированы новые замещенные фталоцианины, в том числе сопряженные димерные и, впервые, изомерные D_{2h} - и C_{2v} -симметричные тримерные, фталоцианиновые фрагменты в которых соединены общим бензольным кольцом.
2. Изучены электронные спектры поглощения полученных соединений. Показано, что расширение системы сопряжения в ряду мономерный (D_{4h}) – димерный (D_{2h}) – тримерный (D_{2h}) фталоцианин приводит к значительному батохромному сдвигу длинноволновой полосы поглощения в электронном спектре, переводя ее из видимой в ближнюю ИК-область. Для C_{2v} -симметричного тримерного фталоцианина длинноволновая полоса поглощения расщеплена на два основных пика вследствие более низкой симметрии. Наблюдаемые изменения электронных спектров интерпретированы на основе полуэмпирических квантовохимических расчетов методом ZINDO/s.
3. Изучены спектры флуоресценции димерного и тримерных фталоцианинов цинка. Стоксов сдвиг основной полосы флуоресценции очень мал, что говорит об их жесткой структуре; времена затухания и квантовые выходы флуоресценции димерного и тримерных фталоцианинов значительно меньше, чем для мономерного аналога.
4. Показана способность сопряженного димерного фталоцианина цинка к фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода, несмотря на низкую энергию возбуждения фотосенсибилизатора.
5. Изучена фотоокислительная стабильность димерного фталоцианина цинка в сравнении с его мономерным аналогом и нафталоцианином цинка. Показано, что в отличие от бензо-аннелирования как способа расширения системы сопряжения и сдвига полосы поглощения, объединение π -электронных систем двух фталоцианиновых фрагментов не приводит к существенному падению фотостабильности. Отсюда очевидны преимуще-

ства димерных фталоцианинов по сравнению с бензо-аннелированными аналогами фталоцианинов с точки зрения более детального изучения фотофизических свойств и возможных практических применений.

6. Впервые получены окисленные формы плоских димерных фталоцианинов цинка и лития, обладающие интенсивными полосами поглощения в ближней ИК-области (~ 1200 и 2200 нм), не наблюдаемыми для мономерных аналогов; предложено отнесение этих полос на основе орбитальной модели (метод ZINDO/s).
7. Измерены окислительно-восстановительные потенциалы сопряженного димерного фталоцианина цинка методом циклической вольтамперометрии. При переходе от мономерного фталоцианина к димерному наблюдается расщепление пиков окисления и восстановления на величину около 0.25 В, что связано со взаимодействием фталоцианиновых фрагментов.
8. Синтезирован несопряженный димерный фталоцианин нового типа с центральным 9,9,10,10-тетраметил-9,10-дигидроантраценовым фрагментом, для которого, на основании рентгеноструктурного анализа и молекулярного моделирования 9,9,10,10-тетраметил-9,10-дигидроантрацена предполагается плоское строение. Это соединение рассматривалось как несопряженный аналог сопряженных димерных фталоцианинов; разрыв сопряжения приводит, по данным электронных спектров, к значительно более слабому взаимодействию фталоцианиновых фрагментов.

Благодарности

Прежде всего, мне хотелось бы поблагодарить моих руководителей **Георгия Алексеевича Домрачева, Ольгу Николаевну Суворову** и профессора Бременского университета **Дитера Вёрле**. Так же особенно мне хотелось бы поблагодарить сотрудников лаборатории ТМОС ИМХ РАН **Валентину Владимировну Кутыреву, Елену Александровну Щупак, Наталью Львовну Базякину** и **Сергея Юлиевича Кеткова**, сотрудников Бременского университета **Ольгу Борисовну Цареву, Ангелу Вендт, Гюнтера Шнурпфайля, Оливера Бартелса, Роберта Гердеса и Вилфрида Михаэлиса**, за помощь в работе. Хотелось бы поблагодарить сотрудников института металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева РАН:

Ольгу Владимировну Кузнецову за ИК-спектры, **Юрия Алексеевича Курского** и **Андрея Сергеевича Шавырина** за ЯМР-спектры, **Георгия Константиновича Фукина** и **Евгения Владимировича Баранова** за рентгеноструктурный анализ, **Александра Владимировича Пискунова** за ЭПР-спектры;

сотрудников Бременского университета: **Томаса Дюлкса** за масс-спектры,

Йоханнеса Штелтена за помощь в работе с ЯМР-спектрометром;

сотрудников Гумбольдского Университета Берлина **Кристиана Литвински, Евгения Ермилова** и проф. **Беате Рёдер** за фотофизические измерения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ НШ-1652.2003.3 и НШ-8017.2006.3, ФЦНТП (контракты № 02.442.11.7286 и № 02.445.11.7365). Часть работы выполнена в лаборатории проф. Вёрле в Бременском университете при финансовой поддержке немецкого научно-исследовательского общества (Deutsche Forschungsgemeinschaft, проект WO 237/32-3) и фонда Фольксваген (проект I/78 204). Фотофизические исследования проводились совместно с лабораторией проф. Рёдер Гумбольдского Университета Берлина.

Список литературы

1. Linstead R.P. Phthalocyanines. Part I. A New Type of Synthetic Colouring Matters // J. Chem. Soc. – 1934. – P. 1016–1017.
2. Dent C. E., Linstead R. P., Lowe A. R. Phthalocyanines. Part VI. The structure of the phthalocyanines // J. Chem. Soc. – 1934. – P. 1033–1039.
3. Barrett P.A., Dent C.E., Linstead R.P. Phthalocyanines. Part VII. Phthalocyanine as a co-ordinating group. A general investigation of the metallic derivatives // J. Chem. Soc. – 1936. – P. 1719–1736.
4. Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. – М.: Наука, 1978. – 280 с.
5. Симон Ж., Андре Ж.-Ж. Молекулярные полупроводники. – М.: Мир, 1988. – 342 с.
6. Kasuga K., Tsutsui M. Some New Developments in the Chemistry of Metallophthalocyanines // Coord. Chem. Rev. – 1980. – V. 32, № 1. – P. 67–95.
7. Engel M.K. Single-Crystal Structures of Phthalocyanine Complexes and Related Macrocycles // The Porphyrin Handbook. / Eds. K. Kadish, K. Smith, R. Guilard. – San Diego: Academic Press, 2003. – V. 20. – P. 1–246.
8. Mastryukov V., Ruan C., Fink M., Wang Z., Pachter R. The molecular structure of copper- and nickel-phthalocyanine as determined by gas-phase electron diffraction and ab initio/DFT computations // J. Molec. Struct. – 2000. – V. 556. – P. 225–237.
9. Mack J., Stillman M.J. Assignment of the optical spectra of metal phthalocyanines through spectral band deconvolution analysis and ZINDO calculations // Coord. Chem. Rev. – 2001. – V. 219–221. – P. 993–1032.
10. Stillman M.J. Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectral Properties of Phthalocyanines Part 2: Ring-Oxidized and Ring-Reduced Complexes // Phthalocyanines – Properties and Applications / Eds. C.C. Leznoff, A.B.P. Lever. – New York: VCH, 1993. – V. 3. – P. 227–296.

11. Day P.N., Wang Z., Pachter R. Calculation of the structure and absorption spectra of phthalocyanines in the gas-phase and in solution // *J. Molec. Struct. (Theochem)*. – 1998. – V. 455. P. 33–50.
12. McKeown N.B. The Synthesis of Symmetrical Phthalocyanines // *The Porphyrin Handbook*. / Eds. K. Kadish, K. Smith, R. Guillard. – San Diego: Academic Press, 2003. – V. 15. – P. 61–124.
13. Rodriguez-Morgade M.S., de La Torre G., Torres T. Design and Synthesis of Low-Symmetry Phthalocyanines and Related Systems // *The Porphyrin Handbook*. / Eds. K. Kadish, K. Smith, R. Guillard. – San Diego: Academic Press, 2003. – V. 15. – P. 125–160.
14. Kobayashi N. Dimers, trimers and oligomers of phthalocyanines and related compounds // *Coord. Chem. Rev.* – 2002. – V. 227. – P. 129–152.
15. Kobayashi N. Synthesis and Spectroscopic Properties of Phthalocyanine Analogues // *The Porphyrin Handbook*. / Eds. K. Kadish, K. Smith, R. Guillard. – San Diego: Academic Press, 2003. – V. 15. – P. 161–262.
16. Ercolani C., Stuzhin P. Porphyrazines with Annulated Heterocycles // *The Porphyrin Handbook*. / Eds. K. Kadish, K. Smith, R. Guillard. – San Diego: Academic Press, 2003. – V. 15. – P. 263–364.
17. Kobayashi N., Nakajima S., Ogata H., Fukuda T. Synthesis, Spectroscopy, and Electrochemistry of Tetra-tert-butylated Tetraazaporphyrins, Phthalocyanines, Naphthalocyanines, and Anthracocyanines, together with Molecular Orbital Calculations // *Chem. Eur. J.* – 2004. – V. 10. – P. 6294–6312.
18. Rodriguez-Morgade M. S., Stuzhin P.A. The chemistry of porphyrazines: an overview // *J. Porphyrins Phthalocyanines*. – 2004. – V. 8. – P. 1129–1165.
19. Claessens C.G., Gonzalez-Rodriguez D., Torres T. Subphthalocyanines – Singular Nonplanar Aromatic Compounds: Synthesis, Reactivity, and Physical Properties // *Chem. Rev.* – 2002. – V. 102, № 3. – P. 835–853.
20. Day V.W., Marks T.J., Wachter W.A. Large metal ion-centered template reactions. Uranyl complex of cyclopentakis(2-iminoisoindoline) // *J. Am. Chem. Soc.* – 1975. – V. 97, № 16. – P. 4519–4527.

21. Михаленко С.А., Барканова С.В., Лебедев О.Л., Лукьянец Е.А. Фталоцианины и родственные соединения. IX. Синтез и электронные спектры поглощения тетра-4-трет-бутилфталоцианинов // ЖОХ. – 1971. – Т. 41, Вып. 12. – С. 2735 – 2739.
22. Simon J., Bassoul P. Phthalocyanine Based Liquid Crystals: Towards Submicronic Devices // Phthalocyanines – Properties and Applications / Eds. C.C. Leznoff, A.B.P. Lever. – New York: VCH, 1992. – V. 2. – P. 223–229.
23. Snow A.W. Phthalocyanine Aggregation // The Porphyrin Handbook. / Eds. K. Kadish, K. Smith, R. Guillard. – San Diego: Academic Press, 2003. – V. 17. – P. 129–176.
24. Hunter C.A., Sanders J.K.M. The Nature of π - π Interactions // J. Am. Chem. Soc. – 1990. – V. 112, № 14. – P. 5525–5534.
25. Brewis M., Clarkson G.J., Humberstone P., Makhseed S., McKeown N.B. The Synthesis of Some Phthalocyanines and Naphthalocyanines Derived from Sterically Hindered Phenols // Chem. Eur. J. – 1998. – V. 4, No. 9. – P. 1633–1640.
26. Wheeler B.L., Nagasubramanian G., Bard A.J., Schechtman L.A., Kenney M.E. A silicon phthalocyanine and a silicon naphthalocyanine: synthesis, electrochemistry, and electrogenerated chemiluminescence // J. Am. Chem. Soc. – 1984. – V. 106, № 24. – P. 7404–7410.
27. Spiller W., Wöhrle D., Schulz-Ekloff G., Ford W.T., Schneider G., Stark J. Photo-oxidation of sodium sulfide by sulfonated phthalocyanines in oxygen-saturated aqueous solutions containing detergents or latexes // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 1996. – V. 95, № 2. – P. 161–173.
28. Гэрбэлэу Н.В., Арион В.Б. Темплатный синтез макроциклических соединений. – Кишинев: Штиинца, 1990. – 372 с.
29. Wöhrle D., Schnurpfeil G., Knothe G. Efficient synthesis of phthalocyanines and related macrocyclic compounds in the presence of organic bases // Dyes and Pigments. – 1992. – V. 18, № 2. – P. 91 – 102.

30. Weitemeyer A., Kliesch H., Wöhrle D. Unsymmetrically Substituted Phthalocyanine Derivatives via a Modified Ring Enlargement Reaction of Unsubstituted Subphthalocyanine // J. Org. Chem. – 1995. – V. 60, № 15, P. 4900–4904.
31. Erk P., Hengelsberg H. Phthalocyanine Dyes and Pigments // The Porphyrin Handbook. / Eds. K. Kadish, K. Smith, R. Guilard. – San Diego: Academic Press, 2003. – V. 19. – P. 105–150.
32. Law K.-Y. Organic Photoconductive Materials: Recent Trends and Developments // Chem. Rev. – 1993. – V. 93, № 1. – P. 449–486.
33. Wöhrle D., Kreienhoop L., Schlettwein D. Phthalocyanines and Related Macrocycles in Organic Photovoltaic Junctions // Phthalocyanines – Properties and Applications / Eds. C.C. Leznoff, A.B.P. Lever. – New York: VCH, 1996. – V. 4. – P. 223–229.
34. Wöhrle D., Suvorova O., Gerdes R., Bartels O., Lapok L., Baziakina N., Makarov S., Slodek A. Efficient Oxidations and Photooxidations with Molecular Oxygen Using Metal Phthalocyanines as Catalysts and Photocatalysts // Journal of Porphyrins and Phthalocyanines. – 2004 – V. 8. – P. 1020-1041.
35. Вёрле Д., Гирт А., Богдан-Рай Т., Шнурпфайл Г., Шопова М. Фотодинамическая терапия рака: второе и третье поколения фотосенсибилизаторов // Изв. АН Сер. Хим. – 1998. – № 5. – С. 836–845.
36. R.J. Mortimer. Electrochromic Materials // Chem. Soc. Rev. – 1997. – V. 26, № 3. – P. 147 – 156.
37. Inabe T., Tajima H. Phthalocyanines – Versatile Components of Molecular Conductors // Chem. Rev. – 2004. – V. 104, № 11. – P. 5503-5533.
38. Zagal J.H. Metallophthalocyanines as catalysts in electrochemical reactions // Coord. Chem. Rev. – 1992. – V. 119. – P. 89–136.
39. De la Torre G., Vazquez P., Agullo-Lopez F., Torres T. Role of Structural Factors in the Nonlinear Optical Properties of Phthalocyanines and Related Compounds // Chem. Rev. – 2004. – V. 104, № 9. P. 3723–3750.

40. Gouterman M., Wagniere G.H., Snyder L.C. Spectra of porphyrins. Part II. Four orbital model // *J. Mol. Spectrosc.* – 1963. – V. 11, № 1–6. – P. 108–167.
41. Schaffer A.M., Gouterman M., E.R. Davidson. Porphyrins XXVIII. Extended Hückel Calculations on Metal Phthalocyanines and Tetrazaporphyrins // *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*. – 1973. – V. 30. – P. 9–30.
42. McHugh A.J., Gouterman M., Weiss C. Porphyrins XXIV. Energy, Oscillator Strength, and Zeeman Splitting Calculations (SCMO-CI) for Phthalocyanine, Porphyrins, and Related Ring Systems // *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*. – 1972. – V.24. – P. 346–370.
43. Теренин А.Н. Фотохимия красителей. – М.–Л.: АН СССР, 1947. – 354 с.
44. Zerner M.C., Loew G.H., Kirchner R.F., Mueller-Westerhoff U.T. An Intermediate Neglect of Differential Overlap Technique for Spectroscopy of Transition-Metal Complexes. Ferrocene // *J. Am. Chem. Soc.* – 1980. – V. 102, № 2. – P 589– 599.
45. Ishikawa N., Maurice D., Head-Gordon M. An ab initio study of excited states of the phthalocyanine magnesium complex and its cation radical // *Chem. Phys. Lett.* – 1996. – V. 260. – P. 178–185.
46. Day P.N., Wang Z., Pachter R. Calculation of the structure and absorption spectra of phthalocyanines in the gas-phase and in solution // *J. Mol. Struct. (Theochem)*. – 1998. – V. 455. – P. 33–50.
47. Kobayashi N., Lever A.B.P. Cation- or Solvent-Induced Supramolecular Phthalocyanine Formation: Crown Ether Substituted Phthalocyanines // *J. Am. Chem. Soc.* – 1987. – V. 109, № 24. – P. 7433–7441.
48. Ishii K., Kobayashi N. The Photophysical Properties of Phthalocyanines and Related Compounds // *The Porphyrin Handbook*. / Eds. K. Kadish, K. Smith, R. Guilard. – San Diego: Academic Press, 2003. – V. 16. – P. 1–42.
49. Vincett P.S., Voigt E.M., Rieckhoff K.E. Phosphorescence and Fluorescence of Phthalocyanines // *J. Chem. Phys.* – 1971. – V. 55, № 8. – P. 4131–4140.
50. DeRosa M.C., Crutchley R.J. Photosensitized singlet oxygen and its applications // *Coord. Chem. Rev.* – 2002. – V. 233–234. – P. 351–371.

51. Long C.A., Kearns D.R. Radiationless decay of singlet molecular oxygen in solution. II. Temperature dependence and solvent effects // J. Am. Chem. Soc. – 1975. – V. 97, № 8. – P. 2018–2020.
52. Clennan E.L. New Mechanistic and Synthetic Aspects of Singlet Oxygen Chemistry // Tetrahedron. – 2000. – V. 56, № 47. – P. 9151–9179.
53. Spiller W., Kliesch H., Wöhrle D., Hackbarth S., Röder B., Schnurpfeil G. Singlet Oxygen Quantum Yields of Different Photosensitizers in Polar Solvents and Micellar Solutions // J. Porphyrins Phthalocyanines. – 1998. – V. 2. – P. 145–148.
54. Grewer C., Brauer H.-D. Mechanism of the Triplet-State Quenching by Molecular Oxygen in Solution // J. Phys. Chem. – 1994. – V. 98, № 16. – P. 4230–4235.
55. Olea A.F., Wilkinson F. Singlet Oxygen Production from Excited Singlet and Triplet States of Anthracene Derivatives in Acetonitrile // J. Phys. Chem. 1995. – V. 99, № 13. – P. 4518–4524.
56. Oliveros E., Bossmann S.H., Nonell S., Marti C., Heit G., Troescher G., Neuner A., Martinez C., Braun A.M. Photochemistry of the singlet oxygen sensitizer $[O_2(^1\Delta_g)]$ perinaphthenone (phenalenone) in N,N'-dimethylacetamide and 1,4-dioxane // New J. Chem. – 1999. – P. 85–93.
57. Foote C.S. Photophysical and Photochemical Properties of Fullerenes // Top. Curr. Chem. – 1994. – V. 169. – P. 347–363.
58. Freyer W., Mueller S., Teuchner K. Photophysical properties of benzoannelated metal-free phthalocyanines // J. Photochem. Photobiol. A.: Chem. – 2004. – V. 163. – P. 231–240.
59. Firey P.A., Ford W.E., Sounik J.R., Kenney M.E., Rodgers M.A.J. Silicon Naphthalocyanine Triplet State and Oxygen: A Reversible Energy-Transfer Reaction // J. Am. Chem. Soc. – 1988. – V. 110, № 23. – P. 7626–7630.
60. Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis // Chem. Rev. – 1995. – 95, № 1. – P. 69–96.

61. Gerdes R., Bartels O., Schneider G., Wöhrle D., Schulz-Ekloff G.
Photooxidations of Phenol, Cyclopentadiene and Citronellol with
Photosensitizers Ionically Bound at a Polymeric Ion Exchanger // *Polym.*
Adv. Technol. – 2001. – V. 12. – P. 152–160.
62. Lever A.B.P., Milaeva E.R., Speier G. The Redox Chemistry of
Metallophthalocyanines in Solution // *Phthalocyanines – Properties and*
Applications / Eds. C.C. Leznoff, A.B.P. Lever. – New York: VCH, 1993. –
V. 3. – P. 1–69.
63. L'Her M., Pondaven A. Electrochemistry of Phthalocyanines // *The Porphyrin*
Handbook. / Eds. K. Kadish, K. Smith, R. Guilard. – San Diego: Academic
Press, 2003. – V. 16. – P. 117–170.
64. Lever A.B.P., Minor P.C. Electrochemistry of Main-Group Phthalocyanines //
Inorg. Chem. – 1981. – V. 20, № 11. – P. 4015–4017.
65. Alexiou C., Lever A.B.P. Tuning metalloporphyrin and
metallophthalocyanine redox potentials using ligand electrochemical (E_L) and
Hammett (σ_p) parametrization // *Coord. Chem. Rev.* – 2001. – V. 216–217. –
P. 45–54.
66. Clack D. W., Yandle J. R. Electronic spectra of the negative ions of some
metal phthalocyanines // *Inorg. Chem.* – 1972. – V. 11, № 8. – P. 1738–1742.
67. Nyokong T., Gasyna Z., Stillman M.J. Phthalocyanine π -Cation-Radical
Species: Photochemical and Electrochemical Preparation of $[\text{ZnPc}(-1)]^+$ in
Solution // *Inorg. Chem.* – 1987. – V. 26, № 4. – P. 548–553.
68. Nyokong T., Gasyna Z., Stillman M.J. Analysis of the Absorption and
Magnetic Circular Dichroism Spectra of Zinc Phthalocyanine and the π -
Cation-Radical Species $[\text{ZnPc}(-1)]^+$ // *Inorg. Chem.* – 1987. – V. 26, № 7. –
P. 1087–1095.
69. Ough E., Gasyna Z., Stillman M.J. Photochemical, Electrochemical, and
Chemical Formation of the π -Cation-Radical Species of Magnesium
Phthalocyanine. Analysis of the Absorption and MCD Spectra of $[\text{MgPc}(-1)]^+$ // *Inorg. Chem.* – 1991. – V. 30, № 10. – P. 2301–2310.

70. Гаврилов В.И., Константинов А.П., Деркачева В.М., Лукьянец Е.А., Шелепин И.В. Катион-радикалы фталоцианиновых комплексов // ЖФХ. – 1986. – Т. 60, № 6. – С. 1448–1451.
71. Mack J., Stillman M.J. Photochemical Formation of the Anion Radical of Zinc Phthalocyanine and Analysis of the Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectral Data. Assignment of the Optical Spectrum of $[\text{ZnPc}(-3)]^-$ // J. Am. Chem. Soc. – 1994. – V. 116, № 4. – P. 1292–1304.
72. Mossoyan-Deneux M., Benlian D., Pierrot M., Fournell A., Sorbier J.P. Structure and Conductivity of Chloro(phthalocyaninato)zinc Single Crystals // Inorg. Chem. – 1985. – V. 24, № 12. – P. 1878–1882.
73. Bouvet M. Radical Phthalocyanines and Intrinsic Semiconduction // The Porphyrin Handbook. / Eds. K. Kadish, K. Smith, R. Guilard. – San Diego: Academic Press, 2003. – V. 19. – P. 37–104.
74. Weiss R., Fischer J. Lanthanide Phthalocyanine Complexes // The Porphyrin Handbook. / Eds. K. Kadish, K. Smith, R. Guilard. – San Diego: Academic Press, 2003. – V. 16. – P. 171–246.
75. Turek P., Andre J.-J., Giraudeau A., Simon J. Preparation and Study of a Lithium Phthalocyanine Radical: Optical and Magnetic Properties // Chem. Phys. Lett. – 1987. – V. 134, № 5. – P. 471–476.
76. Turek P., Petit P., Andre J.-J., Simon J., Even R., Boudjema B., Guillaud G., Maitrot M. A New Series of Molecular Semiconductors: Phthalocyanine Radicals // J. Am. Chem. Soc. – 1987. – V. 109, № 17. – P. 5119–5122.
77. Markovitsi D., Tran-Thi T.-H., Even R., Simon J. Near Infrared Absorption Spectra of Lanthanide Bis-phthalocyanines // Chem. Phys. Lett. – 1987. – V. 137, № 2. – P. 107–112.
78. Belarbi Z., Sirlin C., Simon J., Andre J.-J. Electrical And Magnetic Properties of Liquid Crystalline Molecular Materials: Lithium and Lutetium Phthalocyanine Derivatives // J. Phys. Chem. – 1989. – V. 93, № 24. – P. 8105–8110.
79. Gilat S.L., Ebbesen T.W. Photophysics of Lithium Phthalocyanines and Their Radicals // J. Phys. Chem. – 1993. – V. 97, № 14. – P. 3551–3554.

80. Dunfort C.L., Williamson B.E., Krausz E. Temperature-Dependent Magnetic Circular Dichroism of Lutetium Bisphthalocyanine // J. Phys. Chem. A. – 2000. – V. 104, № 16. – P. 3537–3543.
81. Deng X., Porter III W.W., Vaid T.P. Aluminum and lithium octa(pentoxy)phthalocyanine radicals // Polyhedron. – 2005. – V. 24. – P. 3004–3011.
82. Schnurpfeil G., Sobbi A.K., Spiller W., Kliesch H., Wöhrle D. Photooxidative Stability and Its Correlation with Semiempirical MO-Calculations of Various Tetraazaporphyrin Derivatives in Solution // J. Porphyrins Phthalocyanines. – 1997. – V.1. – P. 159 – 167.
83. Cook M.J., Dunn A.J., Howe S.D., Thomson A.J., Kenneth J. Harrison. Octaalkoxy Phthalocyanine and Naphthalocyanine Derivatives: Dyes with Q-Band Absorption in the Far Red or Near Infrared // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. – 1988. – P. 2453–2458.
84. Schlettwein D., Armstrong N.R. Correlation of Frontier Orbital Positions and Conduction Type of Molecular Semiconductors As Derived from UPS in Combination with Electrical and Photochemical Experiments // J. Phys. Chem. – 1994. – V. 98, № 45. – P. 11771–11779.
85. Schlettwein D., Hesse K., Gruhn N.E., Lee P.A., Nebesny K.W., Armstrong N. R. Electronic Energy Levels in Individual Molecules, Thin Films, and Organic Heterojunctions of Substituted Phthalocyanines // J. Phys. Chem. B. – 2001. – V. 105, № 21. – P. 4791–4800.
86. Zhou S., Liu Y., Qiu W., Xu Y., Huang X., Li Y., Jiang L., Zhu D. Synthetic Molecular Rectifier of a Langmuir-Blodgett Film Based on a Novel Asymmetrically Substituted Dicyano-tri-tert-butylphthalocyanine // Adv. Funct. Mater. – 2002. – V. 12, № 1. – P. 65–69.
87. Burnham P.M., Cook M.J., Gerrard L.A., Heeney M.J., Hughes D.L. Structural characterisation of a red phthalocyanine // Chem. Commun. – 2003. – P. 2064–2065.

88. Fox J.P., Goldberg D.P. Octalkoxy-Substituted Phosphorus(V) Triazatetrabenzcorroles via Ring Contraction of Phthalocyanine Precursors // *Inorg. Chem.* – 2003. – V. 42, № 25. – P. 8181–8191.
89. Fukuda T., Ishiguro T., Kobayashi N. Non-planar phthalocyanines with Q-bands beyond 800 nm // *Tetrahedron Lett.* – 2005. – V. 46. – P. 2907–2909.
90. Kobayashi N., Miwa H., Nemykin V.N. Adjacent versus Opposite Type Di-Aromatic Ring-Fused Phthalocyanine Derivatives: Synthesis, Spectroscopy, Electrochemistry, and Molecular Orbital Calculations // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. – V. 124, № 27. – P. 8007–8020.
91. Kobayashi N., Mack J., Ishii K., Stillman M.J. Electronic Structure of Reduced Symmetry Peripheral Fused-Ring-Substituted Phthalocyanines // *Inorg. Chem.* – 2002. – V. 41, № 21. – P. 5350–5363.
92. Давыдов А.С. Теория молекулярных экситонов. – Москва: Наука, 1968. – 296 с.
93. Gouterman M., Holten D., Lieberman E. Porphyrins XXXV. Exciton Coupling in μ -Oxo Scandium Dimers // *Chem. Phys.* – 1977. – V. 25. – P. 139–153.
94. Dodsworth E.S., Lever A.B.P., Seymour P., Leznoff C.C. Intramolecular Coupling in Metal-Free Binuclear Phthalocyanines // *J. Phys. Chem.* – 1985. – V. 89, № 26. – P. 5698–5705.
95. Mizuguchi J., Matsumoto S. Molecular Distortion and Exciton Coupling Effects in β Metal-Free Phthalocyanine // *J. Phys. Chem. A.* – 1999. – V. 103, № 5. – P. 614–616.
96. Marcuccio S., Svirskaya P.I., Greenberg S., Lever A.B.P., Leznoff C.C., Tommer K.B. Binuclear phthalocyanines covalently linked through two- and four-atom bridges // *Can. J. Chem.* – 1985. – V. 63. – P. 3057–3069.
97. Leznoff C.C., Marcuccio S.M., Greenberg S., Lever A.B.P., Tomer K.B. Metallophthalocyanine dimers incorporating five-atom covalent bridges // *Can. J. Chem.* – 1985. – V. 63. – P. 623–631.

98. Lam H., Marcuccio S.M., Svirskaya P.I., Greenberg S., Lever A.B.P., Leznoff C.C., Cerny R.L. Binuclear phthalocyanines with aromatic bridges // *Can. J. Chem.* – 1989. – V. 67. – P. 1087–1097.
99. Nevin W.A., Liu W., Greenberg S., Hempstead M.R., Marcuccio S.M., Melnik M., Leznoff C.C., Lever A.B.P. Synthesis, Aggregation, Electrocatalytic Activity, and Redox Properties of a Tetranuclear Cobalt Phthalocyanine // *Inorg. Chem.* – 1987. – V. 26, № 6. – P. 891–899.
100. Leznoff C.C., Svirskaya P.I., Khouw B., Cerny R.L., Seymour P., Lever A.B.P. Synthesis of Monometalated and Unsymmetrically Substituted Binuclear Phthalocyanines and a Pentanuclear Phthalocyanine by Solution and Polymer Support Methods // *J. Org. Chem.* – 1991. – V. 56, № 1. – P. 82–90.
101. Kobayashi N., Lam H., Nevin W.A., Janda P., Leznoff C.C., Lever A.B.P. Electrochemistry and Spectroelectrochemistry of 1,8-Naphthalene- and 1,8-Anthracene-Linked Cofacial Binuclear Metallophthalocyanines. New Mixed-Valence Metallophthalocyanines // *Inorg. Chem.* – 1990. – V. 29, № 18. – P. 3415–3425.
102. Anderson A.B., Gordon T.L., Kenney M.E. Electronic and Redox Properties of Stacked-Ring Silicon Phthalocyanines from Molecular Orbital Theory // *J. Am. Chem. Soc.* 1985. – V. 107, № 1. – P. 192–195.
103. Asano Y., Kobayashi N. The first synthesis of a gable bis-phthalocyanine // *Tetrahedron Lett.* – 2004. – V. 45. – P. 9577–9580.
104. Leznoff C.C., Lam H., Marcuccio S.M., Nevin N.A., Janda P., Kobayashi N., Lever A.B.P. A Planar Binuclear Phthalocyanine and Its Dicobalt Derivatives // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1987. – P. 699–701.
105. Lelievre D., Bosio L., Simon J., Andre J.-J., Benesbaa F. Dimeric Substituted Copper Phthalocyanine Liquid Crystals. Synthesis, Characterization and Magnetic Properties // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – V. 114, № 12. – P. 4475–4479.
106. Lelievre D., Damette O., Simon J. Planar Bisphthalocyanine: a Reinvestigation // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1993. – P. 939–940.

107. Kobayashi N., Lam H., Nevin W.A., Janda P., Leznoff C.C., Koyama T., Monden A., Shirai H. Synthesis, Electrochemistry, Spectroelectrochemistry, Langmuir-Blodgett Film Formation, and Molecular Orbital Calculations of Planar Binuclear Phthalocyanines // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – V. 116, № 3. – P. 879–890.
108. Kobayashi N., Higashi Y., Osa T. Planar Phthalocyanine–Pyrazinoporphyrazine Heterodinucleates // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1994. – P. 1785–1786.
109. Yang J., Van De Mark M. Synthesis of Binuclear Phthalocyanine Sharing a Benzene or Naphthalene Ring // *Tetrahedron Lett.* – 1993. – V. 34, № 33. – P. 5223–5226.
110. Kobayashi N., Higashi Y., Osa T. A Planar Phthalocyaninylnaphthalocyanine as a Broad Near-Infrared Absorber // *Chem. Lett.* – 1994. – P. 1813–1816.
111. Ishii K., Kobayashi N., Higashi Y., Osa T., Lelievre D., J. Simon, S. Yamaguchi. First observation of excited triplet dimers with strong intramolecular interactions: planar binuclear phthalocyanines // *Chem. Commun.* – 1999. – P. 969–970.
112. De la Torre G., Martinez-Diaz M.V., Torres T. Synthesis of fused polynuclear systems based on phthalocyanine and triazolehemiporphyrazine units // *J. Porphyrins Phthalocyanines.* – 1999. – V. 3. – P. 560–568.
113. Kobayashi N., Fukuda T., Lelievre D. Band Deconvolution Analysis of the Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectral Data of a Planar Phthalocyanine Dimer // *Inorg. Chem.* – 2000. – V. 39, № 16. – P. 3632–3637.
114. Calvete M., Hanack M. A Binuclear Phthalocyanine Containing Two Different Metals // *Eur. J. Org. Chem.* – 2003. – P. 2080–2083.
115. Kobayashi N., Ogata H. Some Properties and Molecular Orbitals of Planar Heterodinuclear Phthalocyanines // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2004. – P. 906–914.

116. Vigh S., Lam H., Janda P., Lever A.B.P., Leznoff C.C., Cerny R.L. Synthesis and electrochemistry of linked and cofacial conjugated binuclear phthalocyanines covalently linked by alkyne and alkene bridges // *Can. J. Chem.* – 1991. – V. 69. – P. 1457–1461.
117. Maya E.M., Vazquez P., Torres T. Homo- and hetero-dimetallic ethynyl- and butadiynyl-bridged bisphthalocyaninato complexes // *Chem. Commun.* – 1997. – P. 1175–1176.
118. Cook M.J., Heeney M.J. Phthalocyaninodehydroannulenes // *Chem. Eur. J.* – 2000. – V. 6, № 21. – P. 3958–3967.
119. Garcia-Frutos E.M., Fernandez-Lazaro F., Maya E.M., Vazquez P., Torres T. Copper-Mediated Synthesis of Phthalocyanino-Fused Dehydro[12]- and [18]annulenes // *J. Org. Chem.* – 2000. – V. 65, № 21. – P. 6841–6846.
120. Hauschel B., Jung R., Hanack M. Synthesis and Diels-Alder Reactions of Some New (Phthalocyanine)nickel Complexes // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 1999. – № 4. – P. 693–703.
121. Montalban A.G., Jarrell W., Riguet E., McCubbin Q.J., Anderson M.E., White A.J.P., Williams D.J., Barrett A.G.M., Hoffman B.M. Bis(dimethylamino)porphyrazines: Synthetic, Structural, and Spectroscopic Investigations // *J. Org. Chem.* – 2000. – V. 65, № 8. – P. 2472–2478.
122. Claessens C.G., Torres T. Synthesis, Separation, and Characterization of the Topoisomers of Fused Bicyclic Subphthalocyanine Dimers // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2002. – V. 41, № 14. – P. 2561–2565.
123. Fukuda T., Stork J.R., Potucek R.J., Olmstead M.M., Noll B.C., Kobayashi N., Durfee W.S. cis and trans Forms of a Binuclear Subphthalocyanine // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2002. – V. 41, № 14. – P. 2565–2568.
124. Ishii K., Abiko S., Fujitsuka M., Ito O., Kobayashi N. Exciton interactions in a self-assembled phthalocyanine dimer // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 2002. – P. 1735–1739.
125. Cook M.J., Jafari-Fini A. Pyridino[3,4]tribenzoporphyrazines: edge-to-face versus face-to-face assemblies among phthalocyanine analogues // *J. Mater. Chem.* – 1997. – V. 7, № 12. – P. 2327–2329.

126. Kobayashi N., Muranaka A. A mutually perpendicular phthalocyanine pentamer obtained by a one-step reaction // Chem. Commun. – 2000. – P. 1855–1856.
127. McKeown N. Phthalocyanine-containing polymers // J. Mater. Chem. – 2000. – V. 10. – P. 1979–1995.
128. Wöhrle D., Schnurpfeil G. Porphyrins and Phthalocyanines in Macromolecules // The Porphyrin Handbook. / Eds. K. Kadish, K. Smith, R. Guilard. – San Diego: Academic Press, 2003. – V. 17. – P. 177–246.
129. Hanack M., Dini D. Stacked Polymeric Phthalocyanines: Synthesis and Structure-Related Properties // The Porphyrin Handbook. / Eds. K. Kadish, K. Smith, R. Guilard. – San Diego: Academic Press, 2003. – V. 18. – P. 251–280.
130. Schneider O., Hanack M. Axial polymerisiertes (Phthalocyaninato)eisen(II) mit Pyrazin, 4,4'-Bipyridin, 1,4-Diisocyanobenzol oder 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan als Brückenliganden; Darstellung, Charakterisierung und elektrische Leitfähigkeiten // Chem. Ber. – 1983. – Bd. 116. – S. 2088–2108.
131. Janczak J., Kubiak R., Zaleski A., Olejniczak J. Metallic conductivity and phase transition in Ti_2Pc // Chem. Phys. Lett. – 1994. – V. 225. – P. 72–75.
132. Kobayashi A., Sasa M., Suzuki W., Fujiwara E., Tanaka H., Tokumoto M., Okano Y., Fujiwara H., Kobayashi H. Infrared Electronic Absorption in a Single-Component Molecular Metal // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – V. 126, № 2. – P. 426–427.
133. Launay J.-P. Long-distance intervalence electron transfer // Chem. Soc. Rev. – 2001. – V. 30. – P. 386 – 397.
134. Ganesan V., Rosokha S.V., Kochi J.K. Isolation of the Latent Precursor Complex in Electron-Transfer Dynamics. Intermolecular Association and Self-Exchange with Acceptor Anion Radicals // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – V. 125, № 9. – 2559–2571.

135. Lü J.-M., Rosokha S.V., Kochi J.K. Stable (Long-Bonded) Dimers via the Quantitative Self-Association of Different Cationic, Anionic, and Uncharged π -Radicals: Structures, Energetics, and Optical Transitions // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – V. 125, № 40. – P. 12161–12171.
136. Sun D.-L., Rosokha S.V., Lindeman S.V., Kochi J.K. Intervalence (Charge-Resonance) Transitions in Organic Mixed-Valence Systems. Through-Space versus Through-Bond Electron Transfer between Bridged Aromatic (Redox) Centers // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – V. 125, № 51. – P. 15950–15963.
137. Fabian J., Nakazumi H., Matsuoka M. Near-Infrared Absorbing Dyes // Chem. Rev. – 1992. – V. 92, №6. – P. 1197–1226.
138. Yakushi K., Ida T., Ugawa A., Yamakado H., Ishii H., Kuroda H. Polarized Reflectance Spectra of single Crystals of the Phthalocyanine Radicals NiPc(AsF₆)_{0.5}, H₂Pc(AsF₆)_{0.67}, and LiPc // J. Phys. Chem. – 1991. – V. 95. – P. 7636–7641.
139. Arnold D.P., Hartnell R.D., Heath G.A., Newby L., Webster R.D. Remarkable homology in the electronic spectra of the mixed-valence cation and anion radicals of a conjugated bis(porphyrinyl)butadiyne // Chem. Commun. – 2002. – P. 754–755.
140. Wilson G.J., Arnold D.P. Time-Dependent Density Functional Molecular Orbital and Excited State Calculations on Bis(porphyrinyl)butadiynes in the Monocationic, Neutral, Monoanionic, and Dianionic Oxidation States // J. Phys. Chem. A. – 2005. – V. 109, № 27. – P. 6104–6113.
141. Sharman W.M., Van Lier J.E. Synthesis of Phthalocyanine Precursors // The Porphyrin Handbook. / Eds. K. Kadish, K. Smith, R. Guilard. – San Diego: Academic Press, 2003. – V. 15. – P. 1–60.
142. Wöhrle D., Eskes M., Shigehara K., Yamada A. A Simple Synthesis of 4,5-Disubstituted 1,2-Dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktasubstituted Phthalocyanines // Synthesis. – 1993. – P. 194–196.
143. Granoth I., Segall Y., Leader H., Alkabetz R. Chemical Consequences of Hydride Addition to Aromatic Olefins // J. Org. Chem. – 1976. V. 41, № 23. – P. 3682–3687.

144. Tellenbröker J., Kuck D. Extending the Chemistry of [5.5.5]Fenestranes – Eightfold Peripheral Functionalization of Fenestrindanes // *Eur. J. Org. Chem.* – 2001. – P. 1483–1489.
145. Makarov S., Litwinski Ch., Ermilov E.A., Suvorova O., Röder B., Wöhrle D. Synthesis and Photophysical Properties of Annulated Dinuclear and Trinuclear Phthalocyanines // *Chem. Eur. J.* – 2006. – V. 12, № 7. – P. 1468–1474.
146. Fenn J.B., Mann M., Meng C.K., Wong S.F., Whitehouse C.M. Electrospray Ionization for Mass Spectrometry of Large Biomolecules // *Science*. – 1989. – V. 246. – P. 64–71.
147. Russel K.C., Leize E., Van Dorsselaer A., Lehn J.-M. Investigation of Self-Assembled Supramolecular Species in Solution by IL-ESMS, a New Mass Spectrometric Technique // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1995. – V. 34, № 2. – P. 209–213.
148. Wilson S.R., Wu Y. Applications of Electrospray Ionization Mass Spectrometry to Neutral Organic Molecules Including Fullerenes // *J. Am. Chem. Soc. Mass. Spectrom.* – 1993. – V. 4. – P. 596–603.
149. Van Berkel G.J., Zhou F. Chemical Electron-Transfer Reactions in Electrospray Mass Spectrometry: Effective Oxidation Potentials of Electron-Transfer Reagents in Methylene Chloride // *Anal. Chem.* – 1994. – V. 66, № 20. – P. 3408–3415.
150. Khairallah G., Peel J.B. Cyano adduct anions of higher fullerenes: electrospray mass spectrometric studies // *Int. J. Mass Spectrom.* – 2000. – V. 194. – P. 115–120.
151. Yannoni N.F., Silverman J. The crystal structure of 9,9,10,10-tetrachloro-9,10-dihydroanthracene // *Acta Cryst.* 1966. – V. 21, Part 3. – P. 390–396.
152. Scheidt W.R., Dow W. Molecular Stereochemistry of Phthalocyaninatozinc(II) // *J. Am. Chem. Soc.* – 1977. – V. 99, № 4. – P. 1101–1104.
153. Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. – М.: Мир, 1977. – 696 с.

154. Makarov S.G., Piskunov A.V., Suvorova O.N., Schnurpfeil G., Domrachev G.A., Wöhrle D. Near-infrared absorbing ligand-oxidized dinuclear phthalocyanines // Chem. Eur. J., in press.
155. Fox G.A., Pierpont C.G. Periodic Trends in Charge Distribution for Transition Metal Complexes Containing Catecholate and Semiquinone Ligands. Metal-Mediated Spin Coupling in the Bis(3,5-di-tert-butyl-1,2-semiquinone) Complexes of Palladium(II) and Platinum(II), $M(\text{DBSQ})_2$ ($M = \text{Pd}, \text{Pt}$) // Inorg. Chem. – 1992. – V. 31, № 18. – P. 3718–3723.
156. Макаров С.Г., Максимова К.Н., Баранов Е.В., Фукин Г.К., Суворова О.Н., Вёрле Д., Домрачев Г.А. Синтез и электронные спектры димерных фталоцианинов // Изв. АН Сер. Хим. – 2006. – № 10. – С. 1697–1703.
157. Makarov S.G., Suvorova O.N., Litwinski Ch., Ermilov E.A., Röder B., Tsaryova O., Wöhrle D. Linear and Rectangular Trinuclear Phthalocyanines // Eur. J. Inorg. Chem., in press.