

## Окта–3,6–гексоксифталоцианины: влияние протонирования на спектральные и фотохимические свойства

Д. А. Макаров, В. М. Деркачева, Н. А. Кузнецова,<sup>@</sup> О. Л. Калия, Е. А. Лукьянец

Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей» (ФГУП ГНЦ «НИОПИК»), 123995 Москва, Россия

<sup>@</sup>E-mail: lab32@niopik.ru

*Синтезированы обладающие чрезвычайно высокой основностью безметалльный 3,6-октагексоксифталоцианин и его комплексы с цинком и магнием. При взаимодействии с трифторуксусной кислотой в хлористом метиле получены все четыре протонированные формы безметалльного производного и его комплекса с цинком, определены константы протонирования. В случае магниевого комплекса из-за деметаллирования в кислых растворах получены лишь первая и вторая протонированные формы. Исследованы спектральные и фотохимические свойства протонированных форм синтезированных соединений. Квантовые выходы фотодеструкции безметалльного окта-3,6-гексоксифталоцианина и его комплексов с Mg и Zn в диметилформамиде составили  $1 \cdot 10^{-3}$ ,  $2.6 \cdot 10^{-3}$  и  $4 \cdot 10^{-3}$ , квантовые выходы генерации синглетного кислорода – 0.02, 0.35 и 0.53, соответственно. Выявлено резкое повышение фотостабильности и снижение эффективности генерации синглетного кислорода на каждой ступени протонирования.*

**Ключевые слова:** Фталоцианин, протонирование, спектр поглощения, синглетный кислород, фотостабильность.

## Octa–3,6–hexoxyphthalocyanines: Effect of Protonation on Spectral and Photochemical Properties

Dmitry A. Makarov, Valentina M. Derkacheva, Nina A. Kuznetsova,<sup>@</sup> Oleg L. Kaliya, and Evgeny A. Lukyanets

Federal State Unitary Enterprise “State Research Center “Organic Intermediates and Dyes Institute” (FSUE “SRC “NIOPIK”), 123995 Moscow, Russia

<sup>@</sup>Corresponding author E-mail: lab32@niopik.ru

*The highly basic non-metal octa-3,6-hexoxyphthalocyanine and its complexes with zinc and magnesium were synthesized. By reaction with trifluoroacetic acid in methylene chloride the full set of four protonated forms for non-metal derivative and zinc complex were obtained and studied. However, only the first and the second protonated species of magnesium complex were observed because of its further demetallation. The spectral and photochemical properties of protonated phthalocyanines were thoroughly studied. The photodegradation quantum yields for non-metal octa-3,6-hexoxyphthalocyanine and its magnesium and zinc complexes in dimethylformamide were found to be of  $1 \cdot 10^{-3}$ ,  $2.6 \cdot 10^{-3}$  and  $4 \cdot 10^{-3}$ ; singlet oxygen quantum yields – of 0.02, 0.35 and 0.53, accordingly. The drastic photostability increase and singlet oxygen generation efficacy decrease were found on each protonation step.*

**Keywords:** Phthalocyanine, protonation, absorption spectra, singlet oxygen, photostability.

## Введение

Фталоцианины и их аналоги широко применяются в различных областях науки и техники – в качестве красителей,<sup>[1]</sup> катализаторов химических процессов,<sup>[2,3]</sup> материалов для нелинейной оптики,<sup>[4]</sup> сенсibilizаторов в фотодинамической терапии онкологических заболеваний.<sup>[5]</sup> Для каждого конкретного применения требуются фталоцианины, обладающие специфическим набором свойств, которые можно варьировать в широких пределах с помощью структурных факторов. В связи с этим синтез новых производных фталоцианина и исследование связи их физико-химических и фотохимических свойств со структурой весьма актуальны.

В настоящей работе синтезированы новые производные фталоцианина, а именно, окта-3,6-гексоксизамещенный фталоцианин ( $H_2Pc'$ ) и его комплексы с цинком ( $ZnPc'$ ) и магнием ( $MgPc'$ ) (Рисунок 1). Благодаря наличию в макрокольце 8-ми электронодонорных алкоксигрупп в положениях 3 и 6, способных при протонировании *мезо*-атомов азота образовывать внутримолекулярные водородные связи, стабилизирующие протонированные формы (ПФ),<sup>[6]</sup>  $H_2Pc'$ ,  $ZnPc'$  и  $MgPc'$  обладают аномально высокой основностью. Они настолько легко протонируются, что для  $H_2Pc'$ ,  $ZnPc'$  становится возможным в довольно мягких условиях получить все четыре ПФ и изучить их свойства. Соединение  $MgPc'$  еще более основно, но из-за демеаллирования в кислых средах не удалось получить все его ПФ. Нами определены константы протонирования, исследованы спектральные свойства протонированных форм, получены данные о влиянии протонирования на генерацию синглетного кислорода и фотостабильность синтезированных соединений.

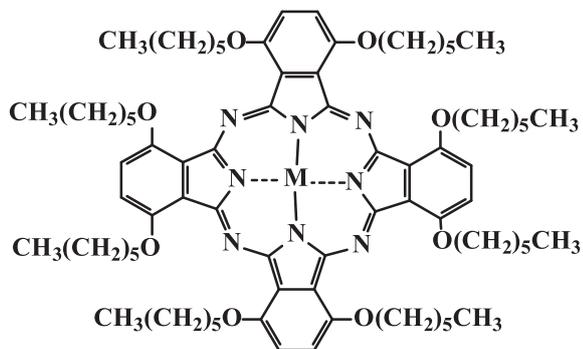


Рисунок 1. 3,6-Гексоксизамещенные фталоцианины ( $MPc'$ ):  $M = H, Zn, Mg$ .

## Экспериментальная часть

В работе использованы дихлорметан (х.ч.), диметилформамид (Компонент-Реактив, х.ч.), трифторуксусная кислота (Panreac, 99%), дифенилизобензофуран (Fluka), незамещенный фталоцианин цинка производства ФГУП «НИОПИК».

3,6-Дигексоксифталодинитрил получен алкилированием<sup>[7]</sup> 3,6-дигидроксифталодинитрила, полученного в свою очередь по описанной методике,<sup>[8]</sup> очистка продукта проводилась колоночной хроматографией на силикагеле с

использованием в качестве элюента бензола. Т. пл. 156-157 °С (из этанола). Найдено, %: С 73.05, 72.94; Н 8.48, 8.56; N 8.27, 8.50; O 10.35, 10.32.  $C_{20}H_{28}N_2O_2$ . Вычислено, %: С 73.14; Н 8.59; N 8.53; O 9.74.

*Безметалльный окта-3,6-гексоксифталоцианин ( $H_2Pc'$ )*. К раствору 2-диметиламиноэтилата лития, полученного из 0.02 г (2.9 ммол) лития и 3,0 мл 2-диметиламиноэтанола, добавляют 0.33 г (1.0 ммол) 3,6-дигексоксифталодинитрила. Смесь кипятят 16 ч, после чего охлаждают, выливают на разбавленную соляную кислоту, выпавший осадок отфильтровывают и промывают последовательно 5 % соляной кислотой и водой. Для окончательной очистки полученный фталоцианин растворяют в пиридине, отфильтровывают от нерастворимых примесей, к маточнику добавляют 12 % водный раствор NaCl. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают последовательно водой и 70 % водным этанолом. Переосаждение с последующей промывкой повторяют дважды. Сушат в вакууме при 100-110 °С, получают 0.08 г (24 %)  $H_2Pc'$ . ЭСП (толуол)  $\lambda_{max}$  нм (lg $\epsilon$ ): 763 (5.10), 743 (5.03), 698 (4.51), 673 (4.48), ~400, 329 (4.73); в диметилформамиде: 771 (5.10), 691 (4.54), 332 (4.72); в хлористом метиле: 769 (5.15), 686 (4.59), 330 (4.79). Найдено, %: С 73.09; Н 8.91; N 8.02.  $C_{80}H_{114}N_8O_8$ . Вычислено, %: С 73.02; Н 8.73; N 8.52.

*Окта-3,6-гексоксифталоцианин цинка ( $ZnPc'$ )*. а) Смесь 0.66 г (2.00 ммол) 3,6-дигексоксифталодинитрила, 0.15 г (0.68 ммол) ацетата цинка дигидрата, 0.1 мл 1,8-диазабицикло[5,4,0]ундецена-7 и 3 мл гексанола кипятят 16 ч, после чего отгоняют растворитель. Технический продукт переосаждают несколько раз из метанольного раствора разбавленной соляной кислотой, после чего комплекс растворяют в диметилформамиде с добавлением 1 капли соляной кислоты, раствор отфильтровывают, к маточнику добавляют 1 % водный раствор NaOH до полного выпадения осадка. Осадок отделяют на центрифуге, промывают водой и 50 % водным метанолом, сушат. Последнее переосаждение продукта проводят из раствора в пиридине добавлением 1 % водного раствора NaOH. После промывки водой и сушки получают 0.1 г (15 %)  $ZnPc'$ . ЭСП (толуол)  $\lambda_{max}$  нм (lg $\epsilon$ ): 734 (5.26), 657 (4.69), 399 (4.40), 326 (4.78); в диметилформамиде: 739 (5.22), 665 (4.51), 401 (4.36), 327 (4.58). Найдено %: С 69.53, 69.50; Н 8.24, 8.23; N 7.78, 7.73; Zn 4.94.  $C_{80}H_{112}N_8O_8Zn$ . Вычислено %: С 69.67; Н 8.15; N 8.12; Zn 4.74.

б) К раствору 0.058 г (0.044 ммол) безметалльного окта-3,6-гексоксифталоцианина в 7 мл диметилформамида при 50 °С добавляют раствор 0.015 г (0.066 ммол) ацетата цинка дигидрата. Смесь перемешивают в течение 1 ч при 60-65 °С, охлаждают, фильтруют. К раствору добавляют раствор аммиака, выпавший осадок отфильтровывают, промывают 50 % водным этанолом с несколькими каплями аммиака, сушат, получают 0.042 г (70 %)  $ZnPc'$ .

*Окта-3,6-гексоксифталоцианин магния ( $MgPc'$ )*. а) К раствору гексилата магния, полученного из 0.028 г (1.17 ммол) магния в 4 мл гексанола, добавляют 0.68 г (2.07 ммол) 3,6-дигексоксифталодинитрила и 0.1 мл 1,8-диазабицикло[5,4,0]ундецена-7. Смесь кипятят 10 ч, после чего отгоняют растворитель. Технический продукт переосаждают несколько раз из этанола разбавленной соляной кислотой, затем промывают 1 % водным раствором гидроксида натрия, водой до нейтральных маточников и сушат. В дальнейшем продукт подвергают хроматографической очистке на  $Al_2O_3$ ; сначала хлороформом вымывают примеси, а затем смесью хлороформа с метанолом снимают с колонки чистый продукт. После упаривания растворителей его переосаждают из раствора в пиридине добавлением 1 % водного раствора NaOH, промывают водой, сушат, получают 0.08 г (12 %)  $MgPc'$ . ЭСП (толуол)  $\lambda_{max}$  нм (lg $\epsilon$ ): 731 (5.21), 657 (4.38), 390 (4.04), 327 (4.20); в диметилформамиде: 739 (5.25), 664 (4.60), 379 (4.59), 329 (4.73). Найдено %: С 71.53, 71.30; Н 8.64, 8.73; N 8.08, 7.83.  $C_{80}H_{112}MgN_8O_8$ . Вычислено %: С 71.81; Н 8.44; N 8.37.

б) К раствору 0.11 г (0.084 ммоль) безметалльного окта-3,6-гексоксифталоцианина в 10 мл диметилформамида при 50 °С добавляли раствор 0.085 г (0.6 ммоль) ацетата магния. Смесь перемешивают в течение 2 ч при 55-60 °С, фильтруют. К раствору добавляют аммиак, выпавший осадок отфильтровывают, промывают 50 % водным этанолом с несколькими каплями аммиака, сушат, получают 0.11 г (98 %) MgPc'.

### Методы

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Hewlett Packard 8453.

#### Определение констант протонирования

Константы протонирования  $K_i$  определяли с помощью спектрофотометрического титрования трифторуксусной кислотой в дихлорметане. Дихлорметан перед приготовлением растворов перегоняли над поташом. Концентрацию трифторуксусной кислоты изменяли в диапазоне 0-10 моль/л. Для расчета  $K_i$  использовали соотношения (1) и (2):

$$\lg([PcH_i^{i+}]/[PcH^{(i-1)+}_{i-1}]) = \lg K_i + n \lg[CF_3COOH] \quad (1)$$

$$[PcH_i^{i+}]/[PcH^{(i-1)+}_{i-1}] = (A_0 - A)/(A - A_i) \quad (2)$$

где  $n$  – число молекул кислоты, участвующих в образовании ПФ на стадии  $i$ ,  $K_i$  – константа протонирования,  $A_0$  – поглощение раствора, содержащего только исходную форму,  $A$  – поглощение на той же длине волны промежуточных растворов с двумя формами,  $A_i$  – поглощение раствора после завершения протонирования на стадии  $i$ . Аналитическая длина волны соответствовала максимуму поглощения одной из равновесных форм.

#### Методы определения квантовых выходов фотодеструкции и генерации синглетного кислорода

Исследование фотохимических свойств проводили в диметилформамиде без (непротонированные соединения) или в присутствии трифторуксусной кислоты в концентрациях, обеспечивающих необходимую степень протонирования. Квантовые выходы фотодеструкции ( $\Phi_p$ ) и генерации синглетного кислорода ( $\Phi_\Delta$ ) определяли, возбуждая фталоцианины и их ПФ в длинноволновые полосы поглощения  $Q$  фильтрованным светом лампы ДКСШ-150. Для выделения света различных спектральных областей использовали комбинации стеклянных и интерференционных светофильтров (Таблица 1).

Интенсивность светового потока измеряли при помощи кремниевого фотодиода фирмы Thorlabs. Долю поглощаемого образцом света рассчитывали интегрированием перекрытия спектров пропускания светофильтров и спектра поглощения фталоцианина.

Квантовые выходы фотодеструкции ( $\Phi_p$ ) определяли для растворов фталоцианина с концентрацией около  $0.5 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

**Таблица 1.** Светофильтры и световые потоки, использованные для возбуждения окта-3,6-гексоксифталоцианинов и их протонированных форм.

Соединение	$\lambda_{\text{возб}}$ , нм	Светофильтры	Световой поток, квант·с <sup>-1</sup> ·см <sup>-2</sup>
ZnPc (стандарт)	680 ± 25	ЖС 18 + ИФ-680нм	1.6·10 <sup>15</sup>
MPC'	750 ± 25	ЖС 18 + ИФ-750нм	2.06·10 <sup>15</sup>
MPC'H <sup>+</sup>	800 ± 25	ЖС 18 + ИФ-800нм	5.2·10 <sup>15</sup>
MPC'H <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	900 ± 25	ЖС 18 + ИФ-900нм	1.15·10 <sup>16</sup>
MPC'H <sub>3</sub> <sup>3+</sup> и MPC'H <sub>4</sub> <sup>4+</sup>	> 900	ЖС 18 + ИКС6	> 1·10 <sup>16</sup>

Регистрировали изменение в процессе облучения оптической плотности  $A$  раствора в максимуме длинноволновой полосы поглощения. Квантовые выходы  $\Phi_p$  рассчитывали по начальному участку зависимости  $A(t)$  по уравнению 3:

$$\Phi_p = \frac{V}{I_{\text{abs}} l \varepsilon} \frac{dA}{dt} \quad (3)$$

где  $V$  – объем облучаемого раствора,  $I_{\text{abs}}$  – скорость поглощения света образцом (эйнштейн в секунду),  $l$  – длина оптического пути,  $\varepsilon$  – молярный коэффициент экстинкции в максимуме длинноволновой полосы поглощения. Величину  $dA/dt$  определяли графически.

Погрешность определения  $\Phi_p$  составляла около 15 %.

Квантовые выходы генерации синглетного кислорода определяли относительным методом с использованием химического акцептора <sup>1</sup>O<sub>2</sub> дифенилизобензофурана (DPBF). Стандартом служил незамещенный фталоцианин цинка (ZnPc), для которого  $\Phi_\Delta$  в диметилформамиде известен и составляет 0.55.<sup>[9]</sup> Раствор фталоцианина (~  $0.5 \cdot 10^{-5}$  моль/л), содержащий ~  $3 \cdot 10^{-5}$  моль/л акцептора, облучали в стандартной кювете с толщиной оптического слоя 1 см. Фотосенсибилизированное окисление DPBF контролировали спектрофотометрически по снижению поглощения в максимуме на длине волны 418 нм. Начальная концентрация DPBF во всех экспериментах была постоянной. Электронный спектр поглощения DPBF в присутствии трифторуксусной кислоты не изменялся, что свидетельствует об отсутствии протонирования ловушки.

Для расчета  $\Phi_\Delta$  использовали соотношение:

$$\Phi_\Delta = \Phi_\Delta^{\text{ref}} \cdot \frac{W \cdot I_{\text{abs}}^{\text{ref}}}{W^{\text{ref}} \cdot I_{\text{abs}}} \quad (4)$$

где  $\Phi_\Delta^{\text{ref}}$  – квантовый выход генерации синглетного кислорода стандартом (фталоцианин цинка);  $W$  и  $W^{\text{ref}}$  – скорости расходования DPBF при сенсибилизации исследуемым соединением и стандартом;  $I_{\text{abs}}$  и  $I_{\text{abs}}^{\text{ref}}$  – количество поглощенных сенсибилизатором и стандартом квантов света, соответственно.

Погрешность определения  $\Phi_\Delta$  составляла около 10 %.

## Результаты и их обсуждение

Синтез окта-3,6-гексоксизамещенных фталоцианинов (MPC') осуществлен согласно Схеме 1, исходя из 3,6-дигексоксифталодинитрила. Безметалльный H<sub>2</sub>Pc' получен деметаллированием в слабокислой среде соответствующего литиевого комплекса, синтезированного в свою очередь кипячением исходного фталодинитрила в растворе 2-диметиламиноэтанола в присутствии соответствующего алкоголята лития. Синтез MgPc' осуществ-

влен нагреванием 3,6-дигексоксифталодинитрила с гексилатом магния в гексаноле, а цинковый комплекс получен взаимодействием 3,6-дигексоксифталодинитрила с ацетатом цинка в растворе 2-диметиламиноэтанола. Металлические комплексы могут быть получены также исходя из безметалльного аналога при взаимодействии с ацетатами соответствующих металлов в диметилсульфоксиде.

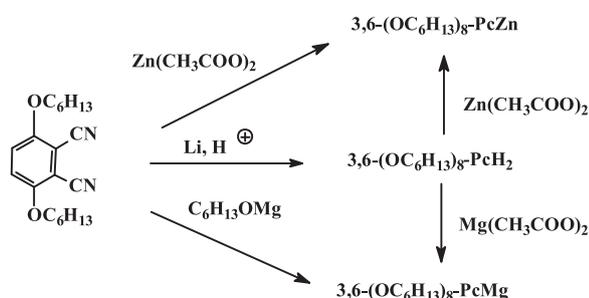
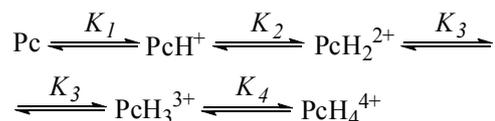


Схема 1. Синтез фталоцианинов  $M Pc'$ .

Окта-3,6-гексоксифталоцианины хорошо растворимы практически во всех органических растворителях, при этом в растворах они находятся, судя по электронным спектрам поглощения, в форме мономеров, что позволяет корректно изучать их спектральные, кислотно-основные, фотохимические и др. свойства. Одним из самых интересных свойств  $M Pc'$ , как и других окта-3,6-алкоксизамещенных фталоцианинов,<sup>[10,11]</sup> является их высокая основность. Соединения  $Mg Pc'$  и  $Zn Pc'$  протонируются по *мезо*-атомам азота макрокольца даже следами кислоты, находящейся в таких растворителях, как хлороформ и дихлорметан. Первое протонирование этих соединений происходит при введении эквимольных количеств кислоты, второе – при концентрациях трифторуксусной кислоты в дихлорметане  $2 \cdot 10^{-5}$  и  $3 \cdot 10^{-5}$  моль/л для комплексов с магнием и цинком, соответственно. Безметалльный  $H_2 Pc'$  протонируется при более высоких концентрациях кислоты. В соответствии с этим основность исследуемых соединений изменяется в следующем порядке:  $Mg Pc' > Zn Pc' > H_2 Pc'$ .

Как стало окончательно известно в 70-х годах прошлого века, протонирование фталоцианинов как в водных,<sup>[12]</sup> так и неводных растворах<sup>[13-15]</sup> происходит ступенчато, путем присоединения протонов по *мезо*-атомам азота с последовательным образованием четырех ПФ:



Для  $Zn Pc'$  и  $H_2 Pc'$  нам удалось получить в растворах в хлористом метиле при взаимодействии с трифторуксусной кислотой все четыре ПФ. Для магниевого комплекса нами были получены лишь первая и вторая ПФ, так как в более кислых растворах, требующихся для получения последующих форм,  $Mg Pc'$  деметаллируется. Спектральные характеристики ПФ исследуемых соединений обобщены в Таблице 2, на Рисунках 2 и 3 приведены спектры поглощения  $Zn Pc'$ ,  $H_2 Pc'$  и их четырех ПФ. Как следует из данных Рисунка 2 для  $Zn Pc'$ , протонирование вызывает значительные электронные возмущения в ароматической сопряженной  $\pi$ -системе и потерю симметрии молекулы, что сопровождается расщеплением длинноволновой полосы и сильным (до 50 нм) батохромным её смещением для каждой последующей ПФ.

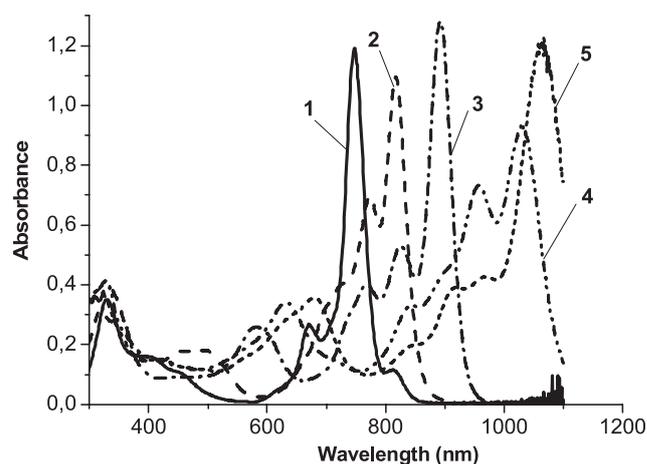


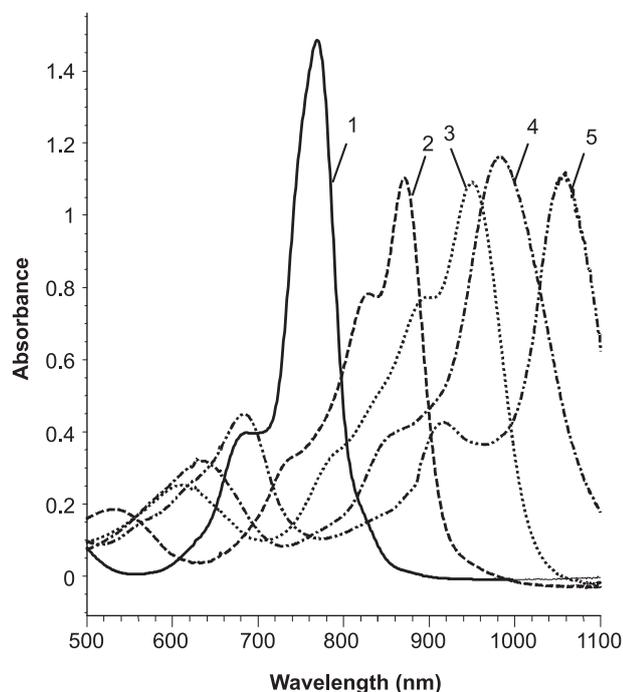
Рисунок 2. Электронные спектры поглощения в системе хлористый метилен-трифторуксусная кислота фталоцианина  $Zn Pc'$  – (1) и его протонированных форм  $Zn Pc'H^+$  – (2);  $Zn Pc'H_2^{2+}$  – (3),  $Zn Pc'H_3^{3+}$  – (4) и  $Zn Pc'H_4^{4+}$  – (5).

Первая-третья ПФ имеют расщепленные полосы поглощения  $Q$  с низкими коэффициентами экстинкции. У четвертой ПФ симметрия молекулы восстанавливается и  $\epsilon$  вновь становится близким к таковому исходного

Таблица 2. Спектральные характеристики безметалльного окта-3,6-гексоксифталоцианина и его комплексов с цинком и магнием в хлористом метиле в присутствии трифторуксусной кислоты.

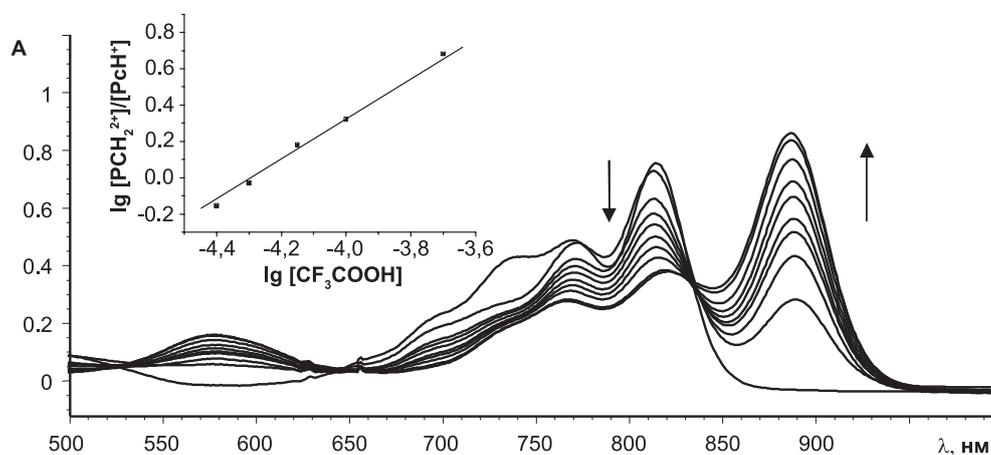
Форма	M = H <sub>2</sub>		M = Zn		M = Mg	
	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм	$\epsilon_{\text{макс}}$ , л/моль·см	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм	$\epsilon_{\text{макс}}$ , л/моль·см	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм	$\epsilon_{\text{макс}}$ , л/моль·см
$M Pc'$	769	140000	746	170000	746	160000
$M Pc'H^+$	871	110000	815	135000	814	120000
$M Pc'H_2^{2+}$	950	105000	891	145000	889	120000
$M Pc'H_3^{3+}$	980	115000	1025	130000	–	–
$M Pc'H_4^{4+}$	1060	130000	1065	170000	–	–

непротонированного соединения (Таблица 2). Безметалльные фталоцианины имеют симметрию  $D_{2h}$ , которая сопровождается характерным расщеплением или асимметрией полосы поглощения  $Q$ . В спектре  $H_2Pc'$  (Рисунок 3), как и в спектре близкого по структуре окта-3,6-пентоксифталоцианина,<sup>[10]</sup> расщепление полосы  $Q$  отсутствует.



**Рисунок 3.** Электронные спектры поглощения в системе хлористый метилен-трифторуксусная кислота фталоцианина  $H_2Pc'$  (1) и его протонированных форм  $H_2Pc'H^+$  (2);  $H_2Pc'H_2^{2+}$  (3),  $H_2Pc'H_3^{3+}$  (4) и  $H_2Pc'H_4^{4+}$  (5).

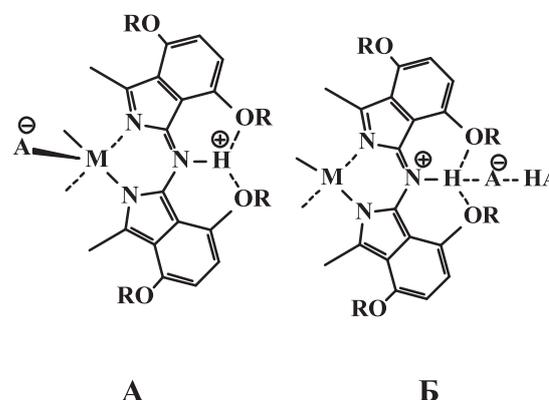
Полоса  $Q$  как  $H_2Pc'$ , так и его протонированных форм уширена, ее расщепление в спектрах ПФ менее выражено, чем в случае  $ZnPc'$ . Все переходы из одной формы в другую происходили с сохранением изобестических точек. Пример данных спектрофотометрического титрования и их обработки приведен на Рисунке 4 для



**Рисунок 4.** Электронные спектры поглощения  $ZnPc'$  в хлористом метиле при увеличении содержания трифторуксусной кислоты в растворе от  $3,5 \cdot 10^{-5}$  М до  $5 \cdot 10^{-3}$  М (второе протонирование).

второго протонирования  $ZnPc'$ . Наличие изобестических точек свидетельствует о присутствии в растворе при указанных переходах только двух поглощающих частиц и об отсутствии побочных процессов, таких, как агрегация и разложение. В условиях третьего протонирования  $MgPc'$  изобестическая точка отсутствовала из-за демеаллирования комплекса.

Полученные нами данные согласуются с выводами работы,<sup>[15]</sup> согласно которой первое и второе протонирование производных фталоцианина цинка происходит с присоединением одной молекулы кислоты ( $n=1$ ), тогда как протонирование соответствующего безметалльного фталоцианина требует двух молекул кислоты на каждой стадии процесса. Предполагается,<sup>[15]</sup> что первое и второе протонирование фталоцианина цинка сопровождается аксиальной координацией аниона (Рисунок 5А), что существенно стабилизирует ПФ.



**Рисунок 5.** Способы стабилизации протонированных форм: А – 1-й и 2-й для  $ZnPc'$ ; Б – всех 4-х для  $H_2Pc'$  и 3-й и 4-й для  $ZnPc'$ .

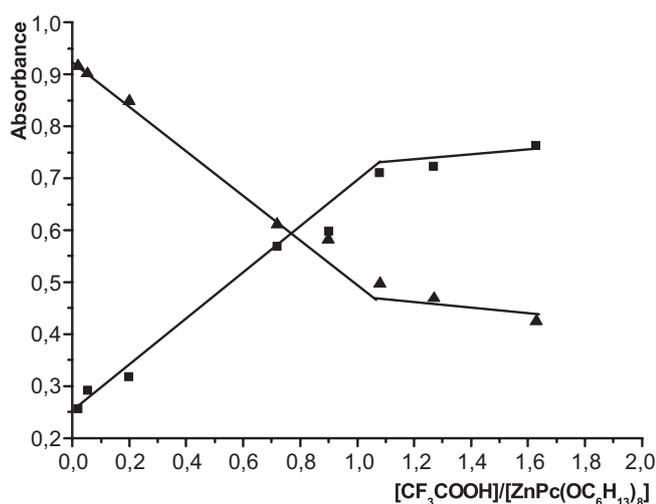
В соответствии с логикой этого предположения комплексы  $ZnPc'$  на третьей и четвертой ступенях, а также все ступени протонирования безметалльного  $H_2Pc'$  требуют присоединения двух молекул кислоты ( $n=2$ ), что и подтверждается экспериментально (Таблица 3). В этом случае комплекс стабилизируется за счет гомосопряже-

**Таблица 3.** Величины  $n$  и значения констант протонирования ( $K_i$ ) для  $H_2Pc'$ ,  $ZnPc'$  и их протонированных форм в хлористом метиле, содержащем трифторуксусную кислоту.

Процесс	$H_2Pc'$		$ZnPc'$	
	$n$	$K_i$	$n$	$K_i$
$MPc' + nH^+A^- \rightleftharpoons MPc'H^+$	2	$1 \cdot 10^9 \text{ л}^2/\text{моль}^2$	1	$> 10^6 \text{ л}/\text{моль}$
$MPc'H^+ + nH^+A^- \rightleftharpoons MPc'H_2^{2+}$	2	$6.3 \cdot 10^2 \text{ л}^2/\text{моль}^2$	1	$3.2 \cdot 10^4 \text{ л}/\text{моль}$
$MPc'H_2^{2+} + nH^+A^- \rightleftharpoons MPc'H_3^{3+}$	2	$8.2 \text{ л}^2/\text{моль}^2$	2	$250 \text{ л}^2/\text{моль}^2$
$MPc'H_3^{3+} + nH^+A^- \rightleftharpoons MPc'H_4^{4+}$	2	$0.17 \text{ л}^2/\text{моль}^2$	2	$7.2 \text{ л}^2/\text{моль}^2$

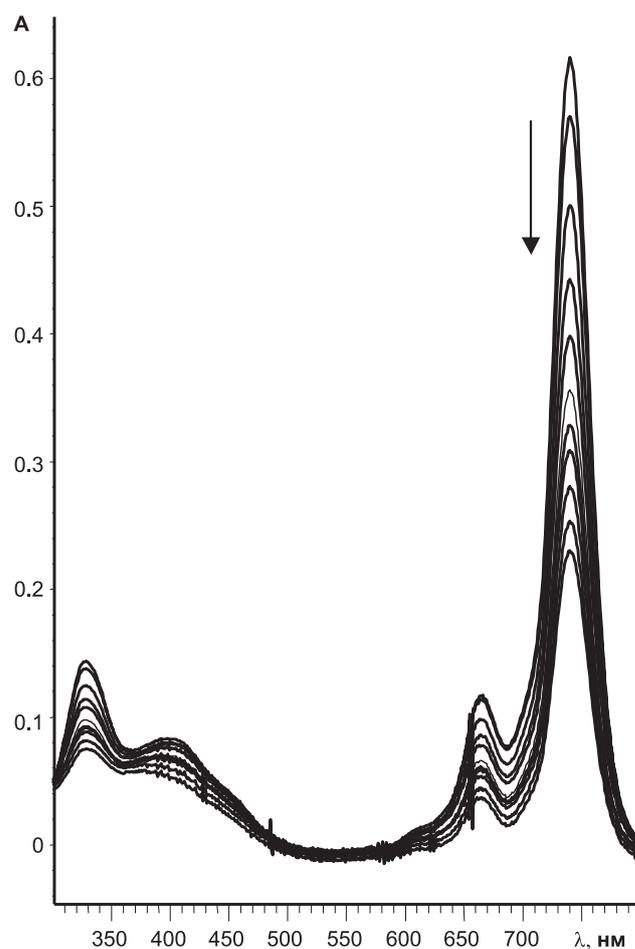
ния аниона с молекулой кислоты и образования комплексного аниона  $HA_2^-$ .<sup>[15]</sup> Третий вариант стабилизации протонированных форм, а, следовательно, и повышения основности соответствующих фталоцианинов, реализуется при наличии в соседних к макроциклу положениях донорных заместителей, способных к образованию внутримолекулярной водородной связи с протоном, локализованным у *мезо*-атома азота.<sup>[6]</sup> Именно этот эффект определяет anomalно высокую основность изученных нами<sup>[6]</sup> и в работах<sup>[11,16]</sup> соединений по сравнению с другими металлофталоцианинами (Рисунок 5Б).

Основность как исходных соединений, так и их ПФ оценивали по константам протонирования ( $K_i$ ) трифторуксусной кислотой в дихлорметане. Константы  $K_i$  для  $H_2Pc'$  и  $ZnPc'$  (Таблица 3) были определены методом спектрофотометрического титрования. Поскольку соединение  $ZnPc'$  (как и окта( $\alpha$ -бутокси)фталоцианин цинка<sup>[17]</sup>) при первом протонировании полностью связывает всю вводимую в раствор кислоту (эквимолярное соотношение  $ZnPc'$  и кислоты при первом протонировании демонстрирует Рисунок 6), нам не удалось определить константу равновесия этого процесса. Оценка ее величины дает значение  $K_1 > 10^6 \text{ л}/\text{моль}$ . Каждое последующее протонирование  $ZnPc'$  происходит при увеличении концентрации трифторуксусной кислоты примерно на 2 порядка.

**Рисунок 6.** Зависимости оптической плотности в максимумах поглощения  $ZnPc'$  ( $\blacktriangle$ , 746 нм) и  $ZnPc'H^+$  ( $\bullet$ , 815 нм) от относительного содержания трифторуксусной кислоты. Перегиб при соотношении  $[CF_3COOH] : [ZnPc'] = 1$  свидетельствует о полном связывании кислоты при первом протонировании комплекса.

Данные о фотодеструкции и эффективности генерации синглетного кислорода необходимы для оценки перспектив использования исследуемых соединений как сенсбилизаторов и фотокатализаторов. Изучение фотохимических свойств окта-3,6-гексоксифталоцианинов и их ПФ производили в диметилформамиде, в котором они хорошо растворимы и находятся в молекулярном состоянии. Протонированные формы в диметилформамиде получали, как и в хлористом метиле, введением трифторуксусной кислоты. На примере  $ZnPc'$  методом электронной спектроскопии подтверждено, что в диметилформамиде образуются те же протонированные формы, что и в дихлорметане.

Установлено, что комплексы  $ZnPc'$  и  $MgPc'$  в воздушно-насыщенном диметилформамиде при

**Рисунок 7.** Изменение электронного спектра поглощения  $ZnPc'$  в процессе его облучения в ДМФА монохроматическим светом с длиной волны  $\lambda=750 \text{ нм}$ .

возбуждении в полосу поглощения  $Q$  интенсивно обесцвечиваются. Отсутствие новых полос поглощения в видимой области спектра при снижении интенсивности полос  $Q$  и  $Sore$  (Рисунок 7) свидетельствует о деструкции хромофора, которая в присутствии кислорода, как известно,<sup>[18]</sup> протекает по окислительному механизму. Квантовые выходы фотоокисления в воздушно-насыщенном диметилформамиде ( $\Phi_p$ , Таблица 4) для непротонированных  $ZnPc'$  и  $MgPc'$  достаточно велики ( $4 \cdot 10^{-3}$  и  $2,6 \cdot 10^{-3}$ , соответственно). Например, комплекс  $ZnPc'$  существенно менее стабилен по сравнению с незамещенным  $ZnPc$  в ДМФА ( $\Phi_p$   $2,3 \cdot 10^{-5}$ ).<sup>[19]</sup> Такое поведение можно объяснить сильным электронодонорным влиянием заместителей в положениях 3 и 6, которое снижает устойчивость фталоцианинов к фотоокислению.<sup>[18]</sup>

**Таблица 4.** Квантовые выходы фотодеструкции и генерации синглетного кислорода для соединений  $MPc'$  и протонированных форм фталоцианина  $ZnPc'$  в диметилформамиде.

Соединение	$\lambda_{\text{возб}}$ , нм	$\Phi_{\Delta}$	$\Phi_p \times 10^3$
$ZnPc'$	750	0,53	4
$ZnPc'H^+$	800	0,002	0,5
$ZnPc'H_2^{2+}$	900	0,00015	0,05
$ZnPc'H_3^{3+}$	> 900	< 0,0001	< 0,01
$ZnPc'H_4^{4+}$	> 900	< 0,0001	< 0,01
$MgPc'$	750	0,35	2,6
$H_2Pc'$	750	0.02	1

На примере  $ZnPc'$  показано (Таблица 4), что протонирование повышает фотостабильность исследуемых соединений в воздушно-насыщенном ДМФА. Этот эффект предсказуем из-за повышения устойчивости макрокольца к фотоокислению при увеличении на нем положительного заряда. Каждое последующее протонирование дает снижение квантового выхода фотодеструкции примерно на порядок. Ди- и более ПФ  $ZnPc'$  характеризуются высокой фотостабильностью (значения  $\Phi_p$  для них составляют  $\sim 10^{-5}$  и менее).

Величина квантового выхода синглетного кислорода ( $\Phi_{\Delta}$ ) характеризует эффективность соединения как сенсibilизатора для различных применений, например, в фотодинамической терапии. При поглощении кванта света сенсibilизатор вначале переходит в синглетное возбужденное состояние, а затем в результате интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние, перенос энергии с которого на кислород дает цитотоксический синглетный кислород, окисляющий органические субстраты по механизму типа II. Мы определили величины  $\Phi_{\Delta}$  для синтезированных окта-3,6-гексоксифталоцианинов и ПФ  $ZnPc'$  в воздушно-насыщенном ДМФА (Таблица 4). Из данных Таблицы 4 следует, что непротонированные  $ZnPc'$  и  $MgPc'$  эффективно генерируют синглетный кислород и, следовательно, являются перспективными сенсibilизаторами для фотодинамической терапии.  $ZnPc'$  имеет больший квантовый выход синглетного кислорода, чем соответствующий магниевый комплекс. Полученные значения  $\Phi_{\Delta}$  являются

типичными для соответствующих металлофталоцианинов.<sup>[20,21]</sup>

Протонирование, как следует из данных Таблицы 4, приводит к резкому снижению  $\Phi_{\Delta}$ , причем каждое последующее протонирование снижает квантовый выход генерации синглетного кислорода более чем на порядок. Вторая – четвертая ПФ синглетный кислород практически не генерируют.

Резкое снижение  $\Phi_p$  и  $\Phi_{\Delta}$  свидетельствует о появлении у ПФ конкурирующего процесса деградации энергии возбуждения. Таким процессом может быть внутримолекулярный фотоперенос заряда от донорных заместителей к положительно заряженному центру.<sup>[22]</sup> Увеличение степени протонирования, а, следовательно, и положительного заряда в центральной части макрокольца, должно привести к росту движущей силы фотопереноса заряда, что вполне согласуется с полученными нами результатами.

## Выводы

Синтезированы новые производные фталоцианина – окта-3,6-гексоксизамещенный фталоцианин и его комплексы с цинком и магнием. Благодаря наличию в макрокольце 8-ми электронодонорных алкоксигрупп в положениях 3 и 6, способных при протонировании *мезо*-атомов азота образовывать внутримолекулярные водородные связи, стабилизирующие ПФ, окта-3,6-гексоксизамещенные фталоцианины обладают аномально высокой основностью. В довольно мягких условиях получены все четыре ПФ окта-3,6-гексоксизамещенного фталоцианина и его комплекса с цинком. Первое и второе протонирование последнего происходит с присоединением одной молекулы кислоты, тогда как протонирование соответствующего безметаллового фталоцианина требует двух молекул кислоты на каждой стадии процесса.

Получены данные о существенном влиянии протонирования макрокольца фталоцианинов на их физико-химические и фотохимические свойства. Путем ступенчатого протонирования четырех *мезо*-атомов азота можно плавно в широких пределах изменять спектральные свойства фталоцианинов, их фотостабильность и способность генерировать синглетный кислород.

## Список литературы

### References

- Stepanov B.I. *Introduction to Chemistry and Technology of Organic Dyes*. Moscow: Khimiya, **1971**. 446 p. (in Russ.) [Степанов Б.И. *Введение в химию и технологию органических красителей*. М.: Химия, **1971**. 446 с.]
- Kaliya O.L., Lukyanets E.A., Vorozhtsov G.N. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1999**, *3*, 592-610.
- Wöhrle D., Suvorova O., Gerdes R., Bartels O., Lapok L., Baziakina N., Makarov S., Slodek A. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2004**, *8*, 1020-1041.
- Torre P.V., Agullo-Lopez F., Torres T. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3723-3750.

5. Lukyanets E.A. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1999**, 3, 424-432.
6. Derkacheva V.M., Kaliya O.L., Lukyanets E.A. *Zh. Org. Khim.* **1983**, 53(1), 188-192 (in Russ.).
7. Cook M.J., Dunn A.J., Howe S.D., Thomson A.J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1988**, 2453-2458.
8. Ivashchenko A.V., Lazareva V.T., Prudnikova E.K., Titov V.V., Yakovlev I.I. Certificate of authorship N 769998, **1980** (in Russ.).
9. Jacques P., Braun A.M. *Helv. Chim. Acta* **1981**, 64, 1800-1802.
10. Donzello M., Ercolani C., Gaberkorn A., Kudrik E., Meneghetti M., Marcolongo G., Rizzoli C., Stuzhin P. *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 4009-4024.
11. Honda T., Kojima T., Fukuzumi S. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 7986-7988.
12. Gaspard S., Verdaguer M., Viovy R. *J. Chim. Phys.* **1972**, 69, 1740-1747.
13. Iodko S.S., Kaliya O.L., Lebedev O.L. *Zh. Prikl. Spektrosk.* **1977**, 26(1), 157-159 (in Russ.).
14. Gaspard S., Verdaguer M., Viovy R. *J. Chem. Res.* **1979**, 3072-3096.
15. Iodko S.S., Kaliya O.L., Lebedev O.L., Lukyanets E.A. *Koord. Khim.* **1979**, 5(5), 611-617 (in Russ.).
16. Kasuga K., Yashiki K., Sugimori T., Handa M. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2005**, 9, 646-650.
17. Honda T., Kojima T., Kobayashi N., Fukuzumi S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 2725-2728.
18. Kuznetsova N.A., Makarov D.A., Yuzhakova O.A., Solovieva L.I., Kaliya O.L. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2010**, 14, 968-974.
19. Zorlu Y., Dumoulin F., Durmuş M., Ahsen V. *Tetrahedron* **2010**, 66, 3248-3258.
20. Kuznetsova N., Okunchikov V., Derkacheva V., Kaliya O., Lukyanets E. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2005**, 9, 393-397.
21. Zimcik P., Novakova V., Kopecky K., Miletin M., Kobak R.Z.U., Svandrikova E., Vachova L., Lang K. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 4215-4223.
22. Kuznetsova N. Sensitization of Singlet Oxygen Formation in Aqueous Media. In: *Photosensitizers in Medicine, Environment, and Security* (Nyokong T., Ahsen V., Eds.). Dordrecht. Heidelberg. London. New York. Springer, **2012**. p. 267-313.

Received 10.09.2013

Accepted 29.10.2013