

Г. Е. Селютин, Т. А. Подругина, М. Г. Гальперн,  
Е. А. Лукьянец

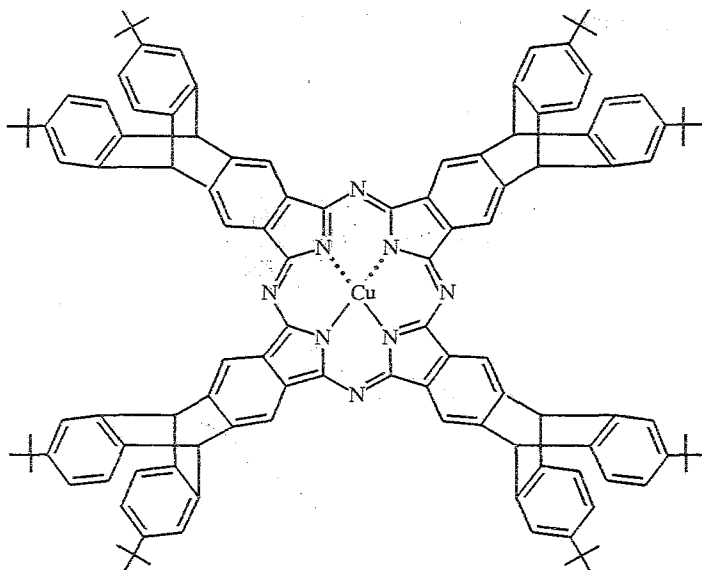
## ОСОБЕННОСТИ АГРЕГАЦИИ ДИБЕНЗОБАРРЕЛЕНОЗАМЕЩЕННОГО ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ

Стерически затрудненные окта-*трет*-бутилтетра-4,5-дибензобарреленофта-лоцианины меди в растворе и порошке в зависимости от растворителя, в котором они находятся или из которого получены, могут принимать форму мономера или форму агрегатов — димеров и тримеров. В агрегатах молекулы расположены напротив друг друга с поворотом вокруг оси высокого порядка на угол  $45^\circ$  без экваториального смещения.

Способность порфириновых молекул к образованию агрегатов известна. Наиболее изучены агрегаты, образующиеся в растворах неполярных растворителей [1—5]. Порфириновые комплексы Cu (II), как правило, образуют биядерные молекулярные агрегаты типа «сэндвич» с расположением молекул напротив друг друга с некоторым смещением. Величина межплоскостного расстояния  $3,5 \text{ \AA}$  и более.

Агрегация фталоцианиновых молекул изучена значительно меньше (см., например [6—7]). В работе [5] методом ЭПР показано, что, в зависимости от заместителей на периферии и характера растворителя, фталоцианины также могут образовывать димеры с различными величинами межионных расстояний и смещений. Спектры ЭПР порошков этих комплексов оказались неинформативными.

В работе [8] на основании исследования электронных спектров поглощения растворов стерически затрудненного окта-*трет*-бутилзамещенного тетра-4,5-дибензобарреленофталоцианина меди (I) в органических растворителях было сделано предположение о наличии необычной агрегации молекул этого соединения.



I

Параметры ЭПР комплексов соединения I в замороженных растворах и порошке

Растворитель	Состояние	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A, 10^4 \text{см}^{-1}$	$D, 10^4 \text{см}^{-1}$	
Толуол, хлороформ	Раствор	2,158	—	$215A_N = 16,2 \text{ Э}$	$B_N = 14,8 \text{ Э}$	
	Порошок	2,16	2,04	216		
	Гексан, пентан	Раствор	2,16	2,05	109	440
		Порошок, медленная кристаллизация	2,16	2,05	107	430
Ацетон	Порошок, быстрая кристаллизация	2,16	2,05	218		
	Раствор, порошок-мономер	2,16	—	217		
	Раствор, порошок-димер	2,16	2,05	110	430	
Дихлорметан	Раствор	—	2,04	—	323	
	Порошок	—	2,04	—		

В настоящей работе исследовались спектры ЭПР соединения I в органических растворителях и в порошке. Замороженные растворы соединений I в толуоле и хлороформе дают хорошо разрешенные спектры ЭПР не связанных друг с другом ионов  $\text{Cu}^{2+}$  с азотными лигандами (рис. 1а) и с параметрами, типичными для фталоцианинов меди (таблица) [5]. Спектр порошка, полученного после удаления растворителя, представляет собой суперпозицию сигналов димера и мономера. Соотношение между ними зависит от растворителя и скорости его удаления. При прочих равных условиях большее содержание мономерной формы наблюдается в порошке, полученном из толуола. Повышение скорости испарения растворителя также способствует смещению равновесия в сторону мономера. Отличительной особенностью спектра порошка является дополнительное уширение линий, обусловленное магнитным взаимодействием ближайших молекул. Величина межионного расстояния  $R_{\text{Cu-Cu}}$ , оцененная из уширения спектра, в модели двух точечных диполей  $\geq 15 \text{ \AA}$ . В порошках, полученных из хлороформа и ацетона, эти расстояния могут уменьшиться до 11...12  $\text{ \AA}$ , на что указывает еще большее уширение линий в спектрах (рис. 1б).

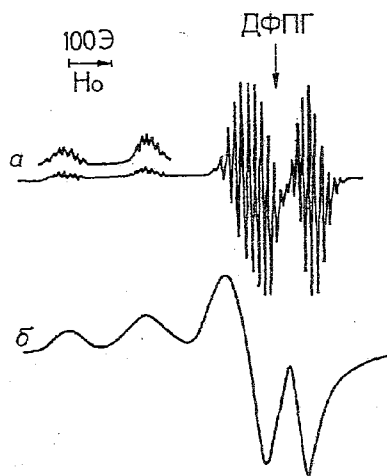


Рис. 1. Спектры ЭПР окта-трет-бутилзамещенного тетра-4,5-добензобарреленофталоцианина меди: а — в толуоле при 77 К; б — в порошке при 300 К.

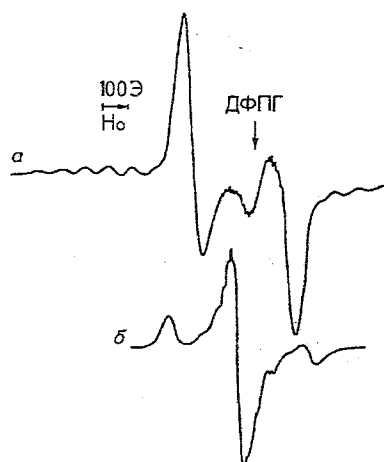


Рис. 2. Спектры ЭПР окта-*tert*-бутилзамещенного тетра-4,5-добензобарреленофталоцианина меди при 77 К: *a* — в пентане; *b* — в дихлорметане

Спектры ЭПР димеров практически без примесей мономерной формы наблюдаются в растворах пентана и гексана при 77 К (рис. 2*a*). В ацетоне соотношение между ними в значительной степени зависит от скорости замораживания. В порошках, полученных из этих растворов, новых форм обнаружить не удалось. Соотношение мономер : димер, зависящее также от скорости испарения растворителя, варьирует в широких пределах, особенно для ацетона.

Исходя из соотношений между параметрами мономерного комплекса и димера (таблица) можно сделать заключение о плоскопараллельном расположении молекул в димере напротив друг друга без экваториального и бокового смещения. Аналогичные спектры ЭПР дают димеры катион-радикальных форм порфиринов меди  $(\text{CuЭП}^+)_2$  [4]. В нашем случае таким же строением характеризуются димеры нейтральных молекул. Отличительной особенностью спектров здесь является несколько меньшая величина параметра диполь-дипольного расщепления  $D$ , что может быть объяснено увеличением расстояния  $R_{\text{Cu-Cu}}$ . В модели двух точечных диполей  $R_{\text{Cu-Cu}} = 4,1 \text{ \AA}$  для соединения I, в то время как для  $(\text{CuЭП}^+)_2$   $R_{\text{Cu-Cu}} = 4,0 \text{ \AA}$  [4,9]. С учетом пространственного распределения спиновой плотности в шестнадцатиточечном приближении [5] эти расстояния становятся равными 3,6 и 3,5  $\text{\AA}$  соответственно.

В замороженном растворе дихлорметана наблюдается спектр, приведенный на рис. 2*b*. Особенностью его является наличие двух переходов, расположенных симметрично относительно  $G_1$  мономера, интенсивный центральный переход, отсутствие переходов в низких полях с  $\Delta M_S = 3$  и  $\Delta M_S = 2$  (последний неизбежно наблюдался бы в случае, если бы боковые переходы в спектре (рис. 2*b*) принадлежали димеру). Данный спектр удается описать в модели трех обменно-связанных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  с  $S = 3/2$  [10]. Величина параметра в этой модели близка к ожидаемой для системы из трех молекул замещенного фталоцианина меди, расположенных на одной оси напротив друг друга на расстоянии 3,6  $\text{\AA}$ . Близкие спектры ЭПР наблюдались также для этиопорфирина меди при малых концентрациях кислот Льюиса в растворах [4].

Спектр соединения I содержал дополнительные переходы димера и стопочных агрегатов, поэтому первоначально боковые переходы тримера были отнесены к димеру с большей величиной параметра  $D$ . В данном случае удается регистрировать спектры тримера, где содержание других форм не превышает нескольких процентов. Переходы в низких полях с  $\Delta M_S > 1$  не

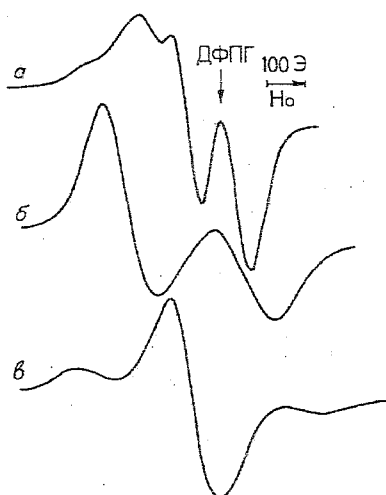


Рис. 3. Спектры ЭПР окта-*трет*-бутилзамещенного тетра-4,5-дибензобарреленофталоцианина меди при 300 К: *a* — в толуоле; *b* — в пентане; *в* — в дихлорметане

удается наблюдать, по-видимому, вследствие малой величины параметра  $D$  тримера.

В порошке, полученном из дихлорметана, соотношение мономер : димер : тример также зависит от скорости удаления растворителя.

В жидких растворах при 300 К наблюдаются спектры, приведенные на рис. 3. Вследствие большого гидродинамического радиуса движение исследуемых молекул заторможено и броуновскому движению не удается полностью усреднить анизотропию в спектре. По этой причине линии уширены, положения отдельных переходов являются промежуточными между положениями их в изотропном спектре и анизотропном. Тем не менее можно сделать заключение, что с повышением температуры с 77 до 300 К молекулы соединения I в жидком растворе в зависимости от растворителя могут находиться преимущественно в виде мономеров (рис. 3*a*), димеров (рис. 3*b*), тримеров (рис. 3*в*).

Следует отметить, что склонность соединения I к агрегации нарастает в ряду растворителей: толуол, хлороформ, ацетон, гексан, дихлорметан, что согласуется с данными работы [8].

По-видимому, перечисленные растворители различным образом взаимодействуют с исследуемым комплексом и способствуют различной ориентации углеводородных заместителей относительно плоскости тетрапиррольной системы. При этом молекулы, несмотря на стерические препятствия, могут сближаться на достаточно короткие расстояния (3,6 Å), при которых возможны эффективные взаимодействия. Столь малые расстояния между фталоцианиновыми молекулами, содержащими объемистые дибензобарреленовые фрагменты, могут быть реализованы лишь в том случае, если они повернуты относительно друг друга на  $45^\circ$  вокруг общей оси симметрии. Образующиеся агрегаты являются достаточно устойчивыми и не диссоциируют при 300 К. Удаление растворителя не приводит к существенному изменению в положении молекул относительно друг друга. Происходит лишь смещение равновесия в сторону той или иной формы в зависимости от скорости испарения. Некоторые отличия в параметрах агрегатов в порошке или замороженном растворе могут быть обусловлены слабым возмущением в твердом виде в результате удаления растворителя.

Механическое перетирание порошка приводит к смещению равновесия в сторону мономерного комплекса.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окта-трет-бутилзамещенный тетра-4,5-добензобарреленофталоцианин меди (I) был получен по методике, приведенной в работе [8].

Спектры ЭПР регистрировались на радиоспектрометре РЭ 1307 в диапазоне СВЧ 3 см.

Исследование спектров ЭПР соединения I проводилось: а) в замороженных растворах при 77 К; б) в жидких растворах при 300 К; в) в порошках, приготовленных упариванием растворов соединения I в соответствующих растворителях. Для приготовления растворов использовались следующие растворители: пентан, гексан, хлороформ, толуол, ацетон, дихлорметан. Концентрация исследуемых растворов составляла  $10^{-2}$ ... $10^{-3}$  моль/л.

Данные соответствующих спектров приведены в таблице.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bluberg W. E., Peisach J. J.* // *Biol. Chem.* — 1965. — Vol. 240. — P. 870.
2. *Chkira M., Kon H., Hawley R. A., Smith K. M.* // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* — 1979. — N 3. — P. 245.
3. *Врублевский А. И., Глазков Ю. В.* // *ДАН.* — 1980. — Т. 24. — С. 503.
4. *Селютин Г. Е., Шкляев А. А., Елецкий Н. П.* // *Коорд. химия.* — 1979. — Т. 5. — С. 1332.
5. *Селютин Г. Е., Шкляев А. А., Шульга А. М.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* — 1985. — № 6. — С. 1331.
6. *Abkowitz M., Monahan A. R.* // *J. Phys. Chem.* — 1973. — Vol. 58. — P. 2281.
7. *Сапунов В. В., Цвирко А. П., Соловьев К. Н.* // *ЖПС.* — 1985. — Т. 42. — С. 219.
8. *Шацкая Т. А., Гальперн Т. А., Скварченко В. Р., Лукьянец Е. А.* // *ЖОХ.* — 1986. — Т. 56. — С. 392.
9. *Mengersen C., Subramanian J., Fuhrhop J.-H.* // *Mol. Phys.* — 1976. — Vol. 32. — P. 893.
10. *Higuchi J.* // *J. Chem. Phys.* — 1963. — Vol. 38. — P. 1237.

Институт химии природного органического сырья РАН, Красноярск 660000

Поступило в редакцию 22.12.94

Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей, Москва 103787