

## РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ТЕТРАФЕНОКСИЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ В КИСЛОТНО-ОСНОВНОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ОСНОВАНИЯМИ

© 2023 г. О. А. Петров<sup>а,\*</sup>, А. А. Максимова<sup>а</sup>, А. Е. Рассолова<sup>а</sup>, Г. А. Гамов<sup>а</sup>, В. Е. Майзлиш<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

\*e-mail: poa@isuct.ru

Поступила в редакцию 24.01.2023 г.

После доработки 21.03.2023 г.

Принята к публикации 24.03.2023 г.

Изучено взаимодействие тетра-4(2-метоксифенокси)фталочианина и тетра-4(3-метоксифенокси)фталочианина с пиридином, 2-метилпиридином, морфолином, пиперидином, *n*-бутиламином, *трет*-бутиламином, диэтиламином и триэтиламином в бензоле. Реакция кислотно-основного взаимодействия с участием *n*-бутиламина и пиперидина относится к числу необычно медленных процессов и приводит к образованию кинетически устойчивых комплексов с переносом протонов. Предложено строение этих комплексов. Рассмотрено изменение реакционной способности тетрафеноксистамещенных фталочианинов в зависимости от протоноакцепторной способности и пространственного строения азотсодержащего основания. Пиридин, 2-метилпиридин и морфолин не образуют комплексов с переносом протонов из-за их слабовыраженной основности. Аналогичная картина наблюдается в случае *трет*-бутиламина, диэтиламина и триэтиламина, которые имеют более стерически экранированный атом азота, чем в *n*-бутиламина и вследствие этого не вступают во взаимодействие с тетрафеноксистамещенными фталочиаминами.

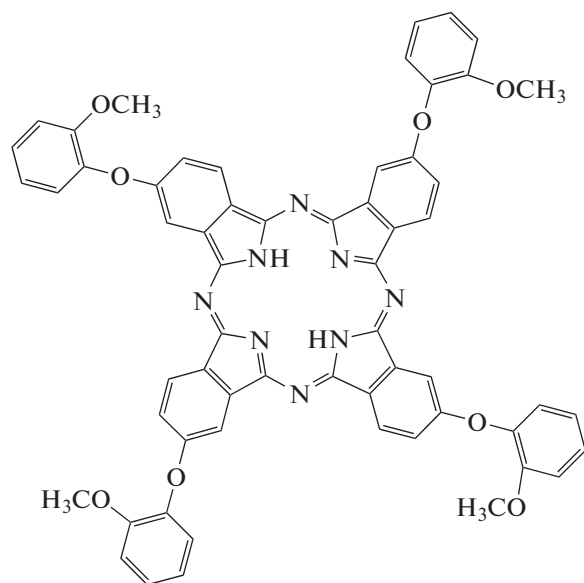
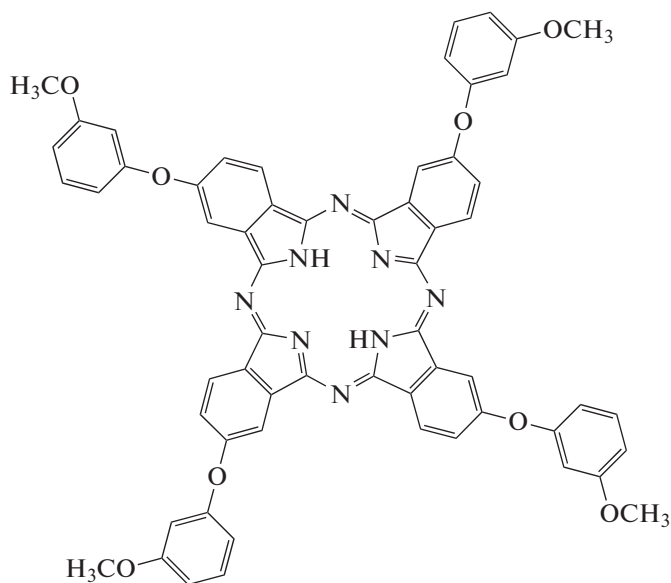
**Ключевые слова:** тетра-4(2-метоксифенокси)фталочианин, тетра-4(3-метоксифенокси)фталочианин, азотсодержащее основание, кислотно-основное взаимодействие, кинетика, реакционная способность, комплексы с переносом протонов

DOI: 10.31857/S0044453723090157, EDN: XOYPSU

Многообразие полезных свойств, которые проявляют соединения фталочианинового ряда, вызывает все более возрастающий интерес исследователей. В настоящее время фталочианины (тетрабензопорфиразины) –  $H_2Pc$  нашли применение в качестве адсорбционно-полупроводниковых датчиков токсических газов, жидкокристаллических, каталитических и сенсорных материалов, материалов для нелинейной оптики [1–3]. Наряду с разработкой новых эффективных методов синтеза  $H_2Pc$  не менее важным является установление взаимосвязи их строения и реакционной способности в различных физико-химических процессах, что немаловажно для расширения диапазона практического использования этого класса соединений. К числу наи-

более значимых свойств  $H_2Pc$  следует отнести их способность вступать в редко наблюдаемые и нехарактерные для родственных соединений (порфиринов, корролов, сапфиринов) кинетически контролируемые кислотно-основные взаимодействия, количественные данные о которых весьма немногочисленны [4, 5], а факторы, влияющие на эти процессы, требуют дальнейшего углубленного изучения.

В связи с этим в данной работе изучено взаимодействие тетра-4(2-метоксифенокси)фталочианина ( $H_2Pc(OPh-2-OCH_3)_4$ ) и тетра-4(3-метоксифенокси)фталочианина ( $H_2Pc(OPh-3-OCH_3)_4$ )

 $(\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OCH}_3)_4)$  $(\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OCH}_3)_4)$ 

с пиридином, 2-метилпиридином, морфолином, пиперидином (Pip), *n*-бутиламином ( $\text{BuNH}_2$ ), *трет*-бутиламином, диэтиламином и триэтиламином в бензоле.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 4-(2-метоксифенокси)- и 4-(3-метоксифенокси)фталонитрилов осуществляли по методикам [6, 7]. Синтез безметалльных тетра-4(2-метоксифенокси)фталонитрилов и тетра-4(3-метоксифенокси)фталонитрилов осуществляли тетрациклизацией соответствующих фталонитрилов с ацетатом магния при  $180^\circ\text{C}$ , с последующей обработкой полученных комплексов концентрированной соляной кислотой. Затем промывали водой до нейтральной реакции. Полученные безметалльные фталонитрилы сушили при  $60\text{--}65^\circ\text{C}$  и хроматографировали на силикагеле (элюент-хлороформ).

**Тетра 4-(2-метокси)феноксифталонитрил:** ИК-спектр ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2924 (сим.  $\text{CH}_3$ ), 2854 (несим.  $\text{CH}_3$ ), 1454 (несим.  $\text{OCH}_3$ ), 1261 (несим.  $\text{Ar-O-Ar}$ ), 1215 (несим.  $\text{Ar-O-CH}_3$ ), 1010 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{Chloroform-d}$ )  $\delta$ , м.д.: 7.8 (*d*,  $J = 8.8$  4H), 7.30 (*m*, 4H), 7.22 (*d*,  $J = 7.9$  Hz, 4H), 7.19 (*s*, 4H), 7.13 (*dd*,  $J = 7.9, 1.7$  Hz, 4H), 7.07 (*dd*,  $J = 8.0, 1.5$  Hz, 4H), 7.04 (*td*,  $J = 7.8, 1.3$  Hz, 4H), 3.80 (*s*, 12H),  $-4.01$  (*bs*, 2H).  $m/z$ :  $M = 1003.48$  (вычислено  $M = 1003.03$ ).

**Тетра 4-(3-метокси)феноксифталонитрил:** ИК-спектр ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2924 (сим.  $\text{CH}_3$ ), 2850 (несим.  $\text{CH}_3$ ), 1450 (несим.  $\text{OCH}_3$ ), 1261 (несим.  $\text{Ar-O-Ar}$ ), 1207 (несим.  $\text{Ar-O-CH}_3$ ), 1006 (NH).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{Chloroform-d}$ )  $\delta$ , м.д.: 7.85 (*m*, 4H), 7.47 (*m*, 4H), 7.31 (*d*,  $J = 2.52$  4H), 7.31 (*m*, 4H), 6.88 (*m*, 4H), 6.73 (*m*, 4H), 6.66 (*m*, 4H), 3.84 (*s*, 12H),  $-4.02$  (*bs*, 2H). Масс-спектр  $m/z$ :  $M = 1003.48$  (вычислено  $M = 1003.03$ ), для  $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OCH}_3)_4$   $m/z$ :  $M = 1003.73$  (вычислено  $M = 1003.03$ ). Электронный спектр поглощения (ЭСП)  $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OCH}_3)_4$  и  $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OCH}_3)_4$  в бензоле  $\lambda_1 = 703$  нм ( $\lg \epsilon = 5.03$ ) и  $\lambda_{11} = 667$  нм ( $\lg \epsilon = 4.96$ ), в хлороформе  $\lambda_1 = 704$  нм ( $\lg \epsilon = 5.04$ ),  $\lambda_{11} = 669$  нм ( $\lg \epsilon = 4.98$ ) и  $\lambda_1 = 705$  нм ( $\lg \epsilon = 4.92$ ),  $\lambda_{11} = 669$  нм ( $\lg \epsilon = 4.92$ ) соответственно. Бензол и азотсодержащие основания (ACROS) использовали без дополнительной очистки. Для проведения кинетических измерений в термостатируемую кювету спектрофотометра SHIMADZU-UV-1800 помещали свежеприготовленный раствор  $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OCH}_3)_4$  ( $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OCH}_3)_4$ ) с постоянной концентрацией в бензоле и добавляли переменные количества оснований. Скорость кислотно-основного взаимодействия определяли по уменьшению оптической плотности наиболее интенсивной  $Q_x$ -полосы при длине волны  $\lambda = 703$  нм. Минимальное значение оптической плотности в конце реакции свидетельствовало об отсутствии в реагирующей системе молекулярной формы  $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OCH}_3)_4$  ( $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OCH}_3)_4$ ) и указывало на образование продукта реакции. Различие в максимумах полос поглощения  $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OCH}_3)_4$  ( $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OCH}_3)_4$ ) и их комплексов с переносом протонов позволило определить те-

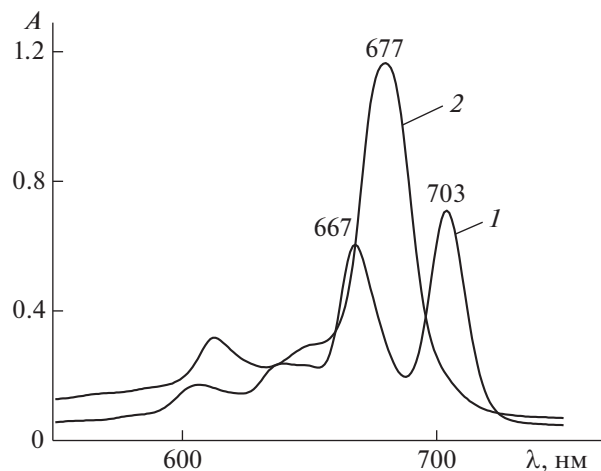


Рис. 1. Электронный спектр поглощения  $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OCH}_3)_4$  в бензоле (1) и *n*-бутиламинe (2) при 298 К.

кущую концентрацию  $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OCH}_3)_4$  ( $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OCH}_3)_4$ ) по формуле:

$$C = C^\circ(A_t - A_\infty)/(A_0 - A_\infty),$$

где  $A_0$ ,  $A_t$ ,  $A_\infty$  — оптические плотности растворов в начальный момент времени, в момент времени  $t$  и после завершения реакции ( $t_\infty$ ).  $C^\circ$  и  $C$  — начальная и текущая концентрации  $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OCH}_3)_4$  ( $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OCH}_3)_4$ ). Все измерения проводили в условиях реакции псевдопервого порядка, поэтому наблюдаемую константу скорости кислотно-основного взаимодействия с *n*-бутиламином и пиперидином рассчитывали по формуле:

$$k_H = (1/t) \ln(C^\circ/C).$$

Точность кинетических параметров оценивалась с помощью обычных методов статистики при доверительном интервале 95%. Использование метода Стьюдента позволило определить относительные ошибки в значениях  $k_H$  и  $E_a$ , которые составили 4–4.5 и 7–8% соответственно.

Оптимизация геометрических параметров комплексов  $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OCH}_3)_4$  и  $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OCH}_3)_4$  с *n*-бутиламином и пиперидином проводилась с помощью программного обеспечения Gaussian09 [8] в рамках теории функционала плотности. Использовался трехпараметрический гибридный функционал Бекке–Ли–Янг–Парра B3LYP [9] и набор 6-31\*G(*d,p*) [10]. Расчеты всех моделей проводились *in vacuo*.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предварительно установлено, что в среде инертного бензола электронный спектр поглощения (ЭСП)  $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OCH}_3)_4$  и  $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OCH}_3)_4$  содержит в видимой области две расщеп-

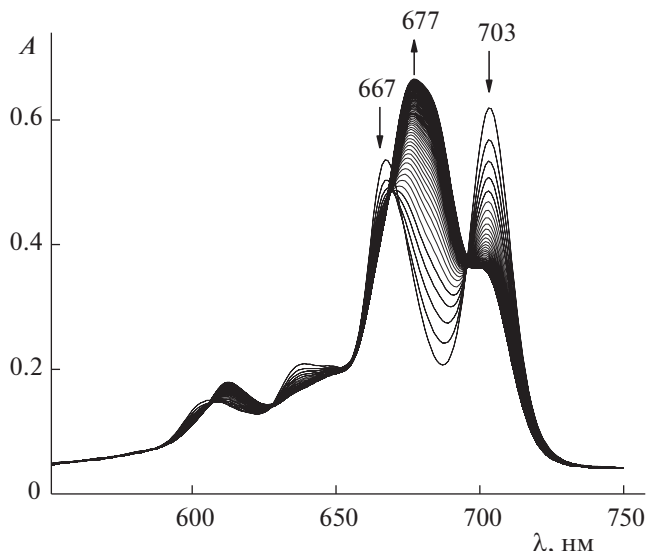


Рис. 2. Изменение электронного спектра поглощения  $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OCH}_3)_4$  в присутствии *n*-бутиламина в течение 70 мин при 333 К и  $C_{\text{BuNH}_2}^\circ = 5.06$  моль/л в бензоле.

ленные  $Q_x$ - и  $Q_y$ -составляющие  $Q$ -полосы с  $\lambda_I = 703$  и  $\lambda_{II} = 667$  нм соответственно, что указывает на  $D_{2h}$ -симметрию молекулы (рис. 1). Напротив, в среде протонакцепторного *n*-бутиламина (пиперидина) расщепление  $Q$ -полосы исчезает в результате повышения симметрии молекулы от  $D_{2h}$  до  $D_{4h}$  (рис. 1). Этот факт свидетельствует о том, что тетрафеноксизамещенные фталоцианины в присутствии  $\text{BuNH}_2$  (Pip) ведут себя как двухосновные NH-кислоты и образуют устойчивые во времени комплексы с переносом протонов, в отличие от комплексов образованных с участием  $\beta$ -замещенных порфиразинов [11]. На это указывает характер ЭСП  $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OCH}_3)_4$  и  $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OCH}_3)_4$  в *n*-бутиламинe (пиперидине), который остается без изменений в течение ~72 ч при 333 К (рис. 1). При этом ЭСП конечных продуктов не отличаются друг от друга.

Дальнейшие исследования показали, что кинетически контролируемое взаимодействие  $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OCH}_3)_4$  и  $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OCH}_3)_4$  с *n*-бутиламином и пиперидином в бензоле с образованием комплексов с переносом протонов наблюдается только в условиях значительного избытка основания по отношению к NH-кислоте (таблица 1). В ЭСП  $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OCH}_3)_4$  независимо от природы основания с течением времени регистрируется уменьшение интенсивности  $Q_x$ - и  $Q_y$ -составляющих  $Q$ -полосы с  $\lambda_I$  и  $\lambda_{II}$  соответственно и одновременный рост интенсивности полосы поглощения с  $\lambda = 677$  нм (рис. 2). При замене

**Таблица 1.** Кинетические параметры кислотно-основного взаимодействия тетра-4(2-метоксифенокси)фта-  
лоцианина и тетра-4(3-метоксифенокси)фталоцианина с азотсодержащими основаниями в бензоле,  
 $C_{H_2Pc(Ph-2-OCH_3)_4}^o = C_{H_2Pc(Ph-3-OCH_3)_4}^o = 1.13 \times 10^{-5}$  моль/л

| $C_B^o$ ,<br>моль/л                           | $T$ , К | $k_H \times 10^4$ ,<br>с <sup>-1</sup> | $k \times 10^5$ ,<br>л/(моль с) | $E_a$ ,<br>кДж/моль | $C_B^o$ ,<br>моль/л                           | $T$ , К | $k_H \times 10^4$ ,<br>с <sup>-1</sup> | $k \times 10^5$ ,<br>л/(моль с) | $E_a$ ,<br>кДж/моль |
|-----------------------------------------------|---------|----------------------------------------|---------------------------------|---------------------|-----------------------------------------------|---------|----------------------------------------|---------------------------------|---------------------|
| $H_2Pc(OPh-2-OCH_3)_4$<br><i>n</i> -Бутиламин |         |                                        |                                 |                     | $H_2Pc(OPh-3-OCH_3)_4$<br><i>n</i> -Бутиламин |         |                                        |                                 |                     |
| 1.27                                          | 298     | 0.16                                   | 1.35                            | 48                  | 0.90                                          | 298     | 0.22                                   | 2.45                            | 47                  |
|                                               | 313     | 0.40                                   | 3.40                            |                     |                                               | 313     | 0.55                                   | 6.15                            |                     |
|                                               | 323     | 0.72                                   | 5.95                            |                     |                                               | 323     | 0.95                                   | 10.60                           |                     |
|                                               | 333     | 1.23                                   | 10.20                           |                     |                                               | 333     | 1.63                                   | 18.10                           |                     |
| 2.53                                          | 298     | 0.30                                   | 1.43                            | 45                  | 1.58                                          | 298     | 0.35                                   | 2.30                            | 48                  |
|                                               | 313     | 0.75                                   | 3.60                            |                     |                                               | 313     | 0.90                                   | 6.00                            |                     |
|                                               | 323     | 1.26                                   | 6.00                            |                     |                                               | 323     | 1.57                                   | 10.40                           |                     |
|                                               | 333     | 2.15                                   | 10.25                           |                     |                                               | 333     | 2.75                                   | 18.20                           |                     |
| 5.06                                          | 298     | 0.57                                   | 1.56                            | 44                  | 3.39                                          | 298     | 0.70                                   | 2.35                            | 48                  |
|                                               | 313     | 1.34                                   | 3.65                            |                     |                                               | 313     | 1.78                                   | 5.95                            |                     |
|                                               | 323     | 2.25                                   | 6.15                            |                     |                                               | 323     | 3.07                                   | 10.25                           |                     |
|                                               | 333     | 3.75                                   | 10.30                           |                     |                                               | 333     | 5.40                                   | 18.00                           |                     |
| 7.60                                          | 298     | 0.80                                   | 1.60                            | 44                  | 6.34                                          | 298     | 1.30                                   | 2.45                            | 47                  |
|                                               | 313     | 1.88                                   | 3.70                            |                     |                                               | 313     | 3.20                                   | 6.07                            |                     |
|                                               | 323     | 3.20                                   | 6.32                            |                     |                                               | 323     | 5.63                                   | 10.70                           |                     |
|                                               | 333     | 5.30                                   | 10.74                           |                     |                                               | 333     | 9.57                                   | 18.75                           |                     |
| Пиперидин                                     |         |                                        |                                 |                     | Пиперидин                                     |         |                                        |                                 |                     |
| 1.26                                          | 298     | 0.50                                   | 4.10                            | 49                  | 1.01                                          | 298     | 0.32                                   | 3.25                            | 46                  |
|                                               | 313     | 1.30                                   | 10.65                           |                     |                                               | 313     | 0.80                                   | 7.70                            |                     |
|                                               | 323     | 2.20                                   | 18.60                           |                     |                                               | 323     | 1.30                                   | 13.15                           |                     |
|                                               | 333     | 4.12                                   | 34.10                           |                     |                                               | 333     | 2.30                                   | 23.10                           |                     |
| 2.53                                          | 298     | 0.85                                   | 4.05                            | 49                  | 1.77                                          | 298     | 0.52                                   | 3.10                            | 47                  |
|                                               | 313     | 2.25                                   | 10.75                           |                     |                                               | 313     | 1.30                                   | 7.75                            |                     |
|                                               | 323     | 3.93                                   | 18.70                           |                     |                                               | 323     | 2.20                                   | 13.20                           |                     |
|                                               | 333     | 7.20                                   | 34.15                           |                     |                                               | 333     | 3.85                                   | 23.10                           |                     |
| 5.06                                          | 298     | 1.45                                   | 4.00                            | 50                  | 3.79                                          | 298     | 1.05                                   | 3.20                            | 47                  |
|                                               | 313     | 3.85                                   | 10.60                           |                     |                                               | 313     | 2.60                                   | 7.85                            |                     |
|                                               | 323     | 6.80                                   | 18.70                           |                     |                                               | 323     | 4.34                                   | 13.10                           |                     |
|                                               | 333     | 12.40                                  | 34.00                           |                     |                                               | 333     | 7.65                                   | 23.05                           |                     |
| 7.60                                          | 298     | 2.05                                   | 4.05                            | 50                  | 6.32                                          | 298     | 1.56                                   | 3.00                            | 49                  |
|                                               | 313     | 5.40                                   | 10.70                           |                     |                                               | 313     | 4.03                                   | 7.67                            |                     |
|                                               | 323     | 9.60                                   | 18.90                           |                     |                                               | 323     | 7.14                                   | 13.60                           |                     |
|                                               | 333     | 17.32                                  | 34.23                           |                     |                                               | 333     | 12.42                                  | 23.65                           |                     |

Примечание. Параметры при 298 К рассчитаны по уравнению Аррениуса.

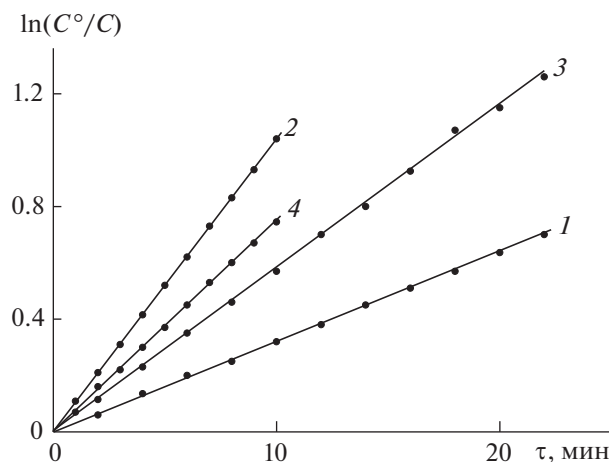


Рис. 3. Зависимости  $\ln C^\circ/C$  от времени реакции  $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OCH}_3)_4$  (1, 2) и  $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OCH}_3)_4$  (3, 4) с  $\text{BuNH}_2$  (1, 3) и  $\text{Pip}$  (2, 4) в бензоле при  $T = 333$  К (1–4) и  $C^\circ_{\text{BuNH}_2} = 7.60$  (1), 6.34 (2),  $C^\circ_{\text{Pip}} = 7.60$  (3), 6.32 (4) моль/л.

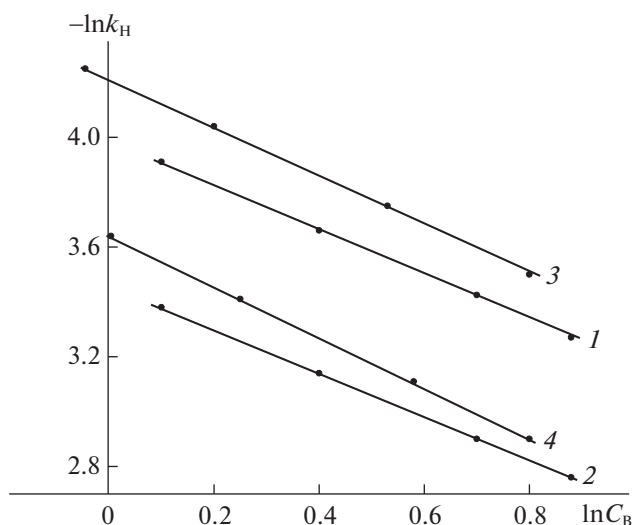


Рис. 4. Зависимости  $\ln k_H$  от  $\ln C_B^\circ$  для реакции  $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OCH}_3)_4$  (1, 2) и  $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OCH}_3)_4$  (3, 4) с  $\text{BuNH}_2$  (1, 3) и  $\text{Pip}$  (2, 4) в бензоле при  $T = 313$  (3) и 333 К (1, 2, 4).

$\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OCH}_3)_4$  на  $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OCH}_3)_4$  картина спектральных изменений сохраняется.

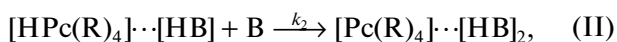
Реакция  $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OCH}_3)_4$  и  $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OCH}_3)_4$  с *n*-бутиламином и пиперидином имеет первый порядок по  $\text{NH}$ -кислоте (рис. 3) и близкий к единице (в пределах экспериментальной ошибки опыта) по основанию (рис. 4). Следовательно, кинетическое уравнение имеет вид:

$$-dC_1/d\tau = kC_1C_B, \quad (1)$$

$$k = k_H/C_B, \quad (2)$$

где  $k_H$  и  $k$  — наблюдаемая и истинная константы скорости кислотно-основного взаимодействия соответственно;  $C_1$  — концентрация  $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OCH}_3)_4$  ( $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OCH}_3)_4$ );  $B = \text{BuNH}_2$  и  $\text{Pip}$ .

Полученные данные указывают на бимолекулярный характер лимитирующей стадии процесса, а повышение симметрии молекулы от  $D_{2h}$  до  $D_{4h}$  свидетельствует о двухстадийном процессе переноса протонов от  $\text{NH}$ -кислоты к основанию в соответствие с предполагаемой схемой:

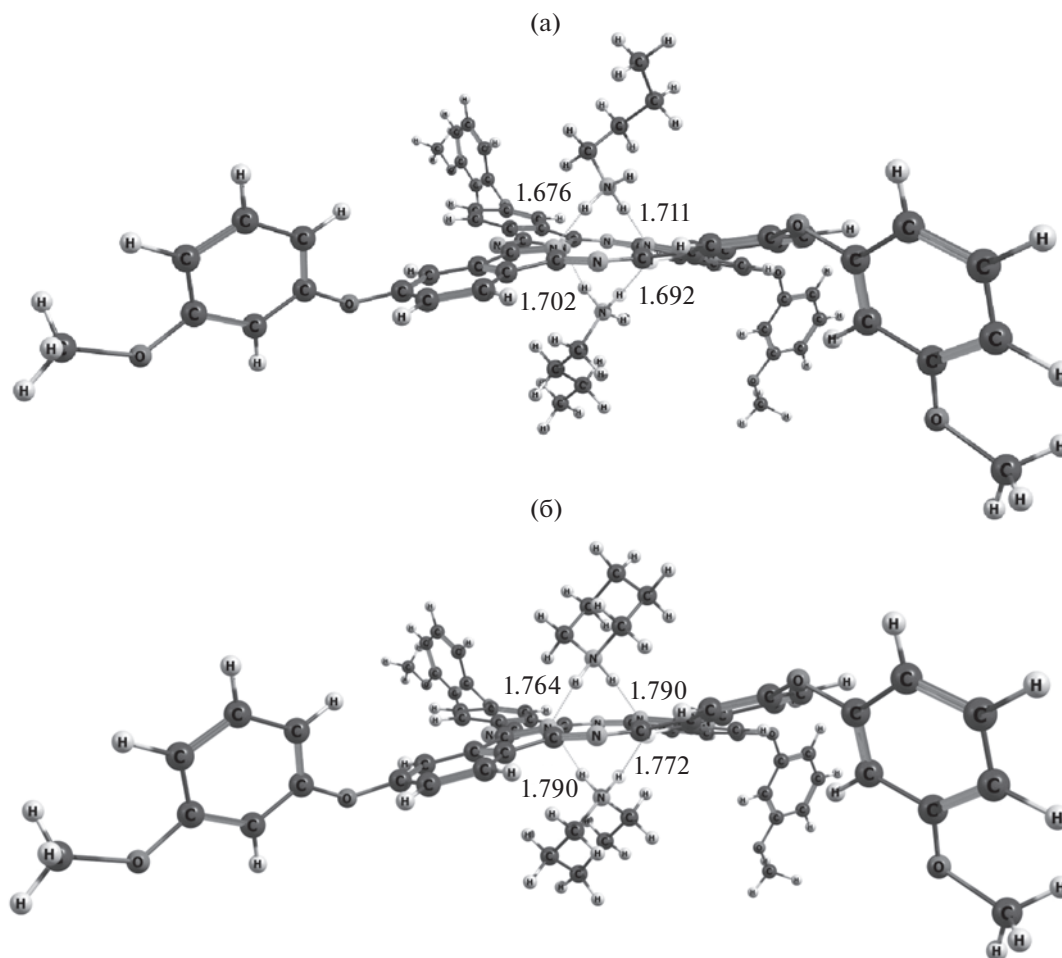


где  $\text{R} = -\text{OPh-2-OCH}_3$  ( $-\text{OPh-3-OCH}_3$ ).

Молекула основания вступает во взаимодействие с одним из двух внутрициклических протонов  $\text{NH}$ -групп  $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OCH}_3)_4$  ( $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OCH}_3)_4$ ) и осуществляет его вывод из плоскости макроцикла. При этом кислотно-основное взаимодействие (I) должно сопровождаться

первоначальным понижением симметрии  $\pi$ -хромофора молекулы от  $D_{2h}$  до  $C_{2v}$  и проявляться в гипсохромном смещении длинноволновой компоненты  $Q_x$ , приводящем к уменьшению расщепления  $Q$ -полосы в ЭСП [12]. Однако подобные спектральные изменения в условиях значительного избытка основания не наблюдаются. Уменьшение концентрации  $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OCH}_3)_4$  ( $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OCH}_3)_4$ ) происходит с сохранением четких изобестических точек без появления в реагирующей системе промежуточной спектральной формы —  $[\text{HPc}(\text{R})_4 \cdots \text{HB}]$  (рис. 2). Этот факт дает основание полагать, что  $k_1 < k_2$ . Поскольку скорость кислотно-основного взаимодействия определялась по уменьшению оптической плотности раствора наиболее интенсивной полосы поглощения  $Q_x$  ( $\lambda_1 = 703$  нм), то  $k_1 = k_H$ .

В комплексах тетрафеноксизамещенных фталоцианинов —  $[\text{Pc}(\text{R})_4] \cdots [\text{HB}]_2$  протоны  $\text{NH}$ -групп, связанные с атомом азота молекул  $\text{BuNH}_2$  ( $\text{Pip}$ ), располагаются над и под плоскостью макроцикла, что обеспечивает благоприятное пространственное расположение молекул оснований (рис. 5). При этом атом водорода  $\text{BuNH}_2$  ( $\text{Pip}$ ) образует дополнительные водородные связи с двумя пирролениновыми атомами азота макроцикла за счет их неподеленных электронных пар. Такое пространственное расположение оснований приводит к деформации макроцикла, угол которой не превышает  $25^\circ$ . В образующейся “седловидной” конформации два из четырех противоположных внутрициклических атома азота расположены ниже условной плоскости макроцикла, а два дру-



**Рис. 5.** Геометрическое строение комплекса  $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OCH}_3)_4$  с *n*-бутиламином (а) и пиперидином (б), оптимизированное методом V3LYP и базисным набором 6-31\*G(d,p).

гих выше этой плоскости (рис. 5). Принимая во внимание слабовыраженную кислотность фталоцианинов [13] и сравнительно низкую полярность среды, комплексы  $[\text{Pc}(\text{R})_4] \cdots [\text{HB}]_2$ , скорее всего, следует рассматривать как Н-ассоциаты [11]. Образование ион-ионных Н-ассоциатов [11, 14] или разделенных растворителем ионных пар с последующей их диссоциацией представляется маловероятным [15].

Результаты эксперимента (таблица 1) показывают, что взаимодействие  $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OCH}_3)_4$  и  $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OCH}_3)_4$  с основаниями в бензоле характеризуется необычно низкими скоростями и достаточно высокими значениями  $E_a$  процесса, не свойственными для подавляющего большинства относительно простых жидкофазных кислотно-основных систем [15, 16]. Причина этого явления связана с действием стерической и электронной (поляризационной) составляющих фталоцианинового макроцикла. Последняя способствует увеличению полярности NH-связей

$\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OCH}_3)_4$  ( $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OCH}_3)_4$ ) за счет электроноакцепторного влияния четырех *мезо*-атомов азота и аннелированных бензольных колец [13]. В результате этого создаются благоприятные условия для переноса протонов от кислоты к основанию. Напротив, стерическая составляющая изменяется несимбатно электронной. Сравнительно высокая конформационная жесткость  $\pi$ -системы фталоцианина [1, 17] способствует экранированию атомами и  $\pi$ -электронами внутрициклических протонов NH-групп. Это противодействует благоприятному контакту реакционных центров молекул-партнеров и вносит основной вклад в кинетические параметры кислотно-основного взаимодействия.

Достаточно сильное влияние на реакционную способность  $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OCH}_3)_4$  и  $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OCH}_3)_4$  оказывает геометрическое строение основания и его протоноакцепторная способность. Так, разветвление углеводородной цепи в амине или увеличение числа алкильных заместителей,

связанных с атомом азота, препятствует оптимальной пространственной ориентации взаимодействующих молекул на стадиях I и II, что приводит к резкому уменьшению реакционной способности основания. В отличие от *n*-бутиламина ( $pK_a^{298} = 10.60$  [18]) близкие по протонакцепторной способности *трет*-бутиламин ( $pK_a^{298} = 10.68$  [18]), диэтиламин ( $pK_a^{298} = 10.93$  [18]) и триэтиламин ( $pK_a^{298} = 10.87$  [18]) не вступают в кислотно-основное взаимодействие с тетрафеноксизамещенными фталоцианинами (таблица 1). В случае циклических оснований максимальной реакционной способностью обладает пиперидин ( $pK_a^{298} = 11.23$  [18]), — достаточно сильный акцептор протона, имеющий пространственно доступный атом азота в составе молекулы, находящейся в “кресловидной” конформации [19]. Замена в пиперидиновом цикле атома углерода на кислород не влияет на пространственное строение амина [20], но приводит к понижению  $pK_a^{298}$  на ~2.7 единицы. В результате этого образование комплекса  $pK_a^{298}$   $H_2Pc(OPh-2-OCH_3)_4$  ( $H_2Pc(OPh-3-OCH_3)_4$ ) с морфолином ( $pK_a^{298} = 8.50$  [18]) не происходит. Аналогичная картина наблюдается в случае пиридина ( $pK_a^{298} = 5.23$  [18]) и 2-метилпиридина ( $pK_a^{298} = 6.00$  [18]).

Анализ кинетических данных (таблица 1) показывает, что при замене  $H_2Pc(OPh-2-OCH_3)_4$  на  $H_2Pc(OPh-3-OCH_3)_4$  значения  $k^{298}$  и  $E_a$  процесса не претерпевают существенных изменений. Этот факт не является неожиданным, если принять во внимание, что метоксифеноксидные заместители не лежат в плоскости фталоцианинового макроцикла (рис. 5), не участвуют с ним в сопряжении и, как следствие, не оказывают заметного влияния на NH-кислотность молекулы.

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать предварительный вывод о том, что в случае тетрафеноксизамещенных фталоцианинов, имеющих стерически экранированные кислотные NH-центры, реакционная способность при взаимодействии с азотсодержащими основаниями будет существенно уменьшаться с увеличением пространственного экранирования атома азота в амине или с уменьшением протонакцепторной способности азотсодержащего основания.

Квантово-химические расчеты выполнены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект номер FZZW-2023-0008.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Майзлиш В.Е. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги. М.: Красанд, 2012. С. 480.
2. Gounden D.I., Van Zyl W.E., Nombona N. // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 420. P. 213359.
3. Ibrahim-Ouali M., Dumur F. // Molecules. 2019. V. 24. № 7. P. 1412.
4. Петров О.А., Кузмина Е.Л., Майзлиш В.Е., Родионов А.В. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 1. С. 11.
5. Петров О.А., Осипова Г.В., Майзлиш В.Е. и др. // Журн. орган. химии. 2021. Т. 57. № 9. С. 1281.
6. Han Y., Tang D., Wang G. et al. // European Polymer J. 2019. V. 111. P. 104.
7. Ayşen Açar, Nazan Ocak İskeleli // Acta Crystallographica Section E. 2007. E63. P. 712.
8. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.D. et al. Gaussian09. Revision A. 02. Wallingford CT: Gaussian Inc. 2016.
9. Becke A.D. // Chem. Rhys. 1993. V. 98. P. 5648.
10. Rassolov V.A., Ratner M.A., Pople J.A. et al. // Comp. Chem. 2001. V. 22. P. 976.
11. Петров О.А. Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 4. С. 549.
12. Stuzhin P., Khelevina O., Berezin B. // Phthalocyanines: Properties and Applications. N. Y.: VCH Publ. Inc., 1996. V. 4. P. 23.
13. Stuzhin P. A. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2003. V. 7. № 12. P. 813.
14. Kokareva E.A., Petrov O.A., Khelevina O.G. // Macroheterocycles. 2009. V. 2. № 2. P. 157.
15. Молекулярные взаимодействия / Под ред. Г. Паттайчака, У. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1984. Т. 2. 599 с.
16. Zundell G. Hydrogen Bonds with Large Proton Polarizability and Transfer Processes in Electrochemistry and Biology. / Ed. I. Prigogin, S.F. Rise. N. Y.: Wiley and Sons. Inc. 2000. P. 217.
17. Бerezin Д.Б. Макроциклический эффект и структурная химия порфиринов. М.: Красанд, 2010. С. 424.
18. CRC Handbook of Chemistry and Physics / Ed. by William. M. Haynes. N. Y. 2013. P. 2668.
19. Anet F.A.L., Yavari I. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 2794.
20. Blackburne I.D., Katritzky A.R., Takeuchi Y. // Accounts Chem. Res. 1975. V. 8. P. 300.