

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЦЕНТРАЛЬНОГО АТОМА НА ОСНОВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ОКТА(3,5-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОКСИ) ФТАЛОЦИАНИНА

© 2024 г. Е. Н. Овченкова^а,*, Т. Н. Ломова^а

^аИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

*e-mail: enk@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 13.05.2024 г.

После доработки 05.06.2024 г.

Принята к публикации 07.06.2024 г.

Знание параметров и механизмов переноса протона из среды к макроциклическому лиганду в комплексах высокозамещенных фталоцианинов необходимо для оптимизации технологических процессов катализа и создания функциональных материалов. В работе синтезированы комплексы октакис(3,5-ди-трет-бутилфенокси)фталоцианина с ионами 3d-металлов и методами электронной спектроскопии поглощения и ¹H ЯМР-спектроскопии изучены их кислотно-основные реакции. Химическое строение комплексов установлено по данным элементного анализа, MALDI-TOF масс-спектрометрии, ИК-, ¹H ЯМР- и электронной спектроскопии. Полное протонирование комплексов Co, Ni и Cu имеет место в смесях дихлорметан–трифторуксусная кислота. Дважды и четырежды протонированные формы идентифицируются в ЭСП. Определены концентрационные интервалы существования, параметры ЭСП и термодинамические константы устойчивости протонированных форм, а также их связь с электронным строением координационного центра.

Ключевые слова: замещенный фталоцианин, комплексы 3d-металлов, трифторуксусная кислота–дихлорметан, кислотно-основные свойства, спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044457X24100061, EDN: JISZUF

ВВЕДЕНИЕ

Фталоцианины (H₂Pc) и их комплексы с ионами металлов (MPc) являются объектами многочисленных фундаментальных и прикладных исследований благодаря уникальному электронному строению молекул. Они представляют собой стабильные красители, сенсibilизаторы, катализаторы органических реакций, перспективные материалы для магнитных, оптических и электронных устройств [1–6]. Для прогресса в таком разнообразном применении необходима разработка новых подходов к синтезу соединений модифицированной структуры. Так, введение хелатирующих групп, например лигандов фенантролинового ряда, на периферию макроцикла позволяет контролировать агрегацию фталоцианинов [7, 8]. Поскольку агрегированные фталоцианины обладают низкой растворимостью и менее привлекательными оптическими свойствами, такой контроль имеет первостепенное значение для промышленного приме-

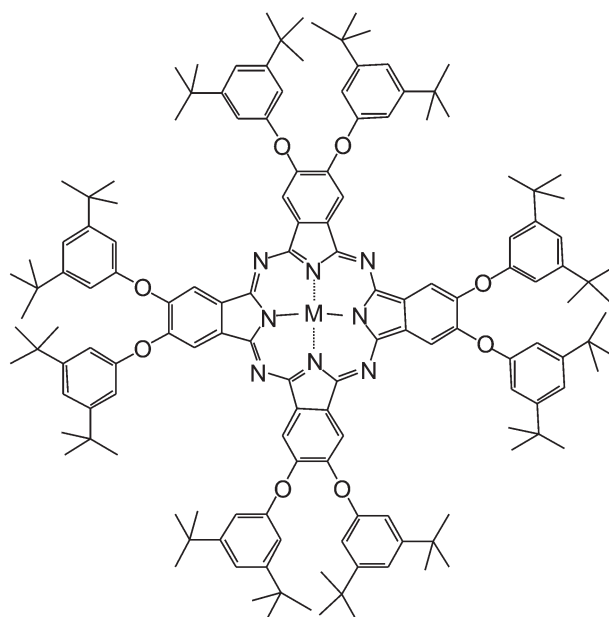
нения. Трифторэтоксизамещенные фталоцианины демонстрируют высокую стабильность, растворимость в органических растворителях без эффектов агрегации, что имеет большое значение для их применения в химических сенсорах [9]. Присутствие на периферии фталоцианинового макроцикла функциональных заместителей открывает широкие возможности не только для практического применения, но и для изучения их физико-химических свойств в растворе [3, 10–14].

Наличие в структуре фталоцианинов нескольких центров основности придает их молекулам уникальные кислотно-основные свойства, которым в литературе уделяется значительное внимание [15–18]. В обзоре [19] представлены результаты исследования влияния последовательного азамещения на спектральные свойства и термодинамическую стабильность кислотно-основных форм азапурфиринов и фталоцианинов. В работе [20] показаны перспективы разработки новых сенсibilизаторов

на основе (тетрасульфоталоцианинато)цинка с высоким значением pK_a , что приведет к большей степени их протонирования в опухолевой ткани по сравнению с окружающей нормальной тканью. Способность трифторэтоксимещенных фталоцианинов обратимо связывать протоны может быть использована в разработке протонных сенсоров [9]. Таким образом, модификация молекулярной структуры фталоцианинов с целью управления их кислотно-основными свойствами является актуальным направлением в координационной химии и физикохимии. Если по функциональным производным МРС уже имеется обширный материал в научной литературе, то модификация координационного центра и ее роль в кислотно-основном поведении остаются слабоизученными вопросами химии фталоцианинов.

Известно, что природа атома металла оказывает очень большое влияние на кислотно-основные свойства металлофталоцианинов [21]. Так, константа устойчивости протонированных форм может изменяться на 10 порядков при переходе от комплекса (тетра(*трет*-бутил)фталоцианинато)скандия к аналогичным комплексам германия [19]. Также установлено, что основность снижается при усилении σ -связей $N \rightarrow M$ ($Mg > Sc > Zn > Al > In > Ga$) и дативных π -связей $N \rightarrow M$ ($O=V > O=Nb > O=Ta > O=Ti$), этот эффект особенно значителен для Si, Ge и Sn, у которых есть свободные d -орбитали [19].

С целью детального количественного описания эффекта центрального атома металла МРС в его кислотно-основных свойствах в настоящей работе синтезированы органорастворимые (октакис(3,5-ди-*трет*-бутилфенокси)фталоцианинато)кобальт(II) ($CoPc(3,5-di-tBuPhO)_8$), (октакис(3,5-ди-*трет*-бутилфенокси)фталоцианинато)никель(II) ($NiPc(3,5-di-tBuPhO)_8$) и (октакис(3,5-ди-*трет*-бутилфенокси)фталоцианинато)медь(II) ($CuPc(3,5-di-tBuPhO)_8$) (рис. 1) и определена природа и устойчивость их протонированных форм в зависимости от состава смешанного протонодонорного растворителя дихлорметан–трифторуксусная кислота. Выбор Co, Ni и Cu в качестве комплексообразователей обусловлен увеличением их валентных электронов в d -оболочке, что может оказать влияние на вклад дативных π -взаимодействий в связывание макроцикла и, следовательно, кислотно-основные свойства этих металлофталоцианинов.



$M = Co, CoPc(3,5-di-tBuPhO)_8$

$M = Ni, NiPc(3,5-di-tBuPhO)_8$

$M = Cu, CuPc(3,5-di-tBuPhO)_8$

Рис. 1. Структурная формула металлофталоцианинов

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$CoPc(3,5-di-tBuPhO)_8$ синтезировали согласно [22] по реакции $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (42.0 мг, 0.17 ммоль) и октакис(3,5-ди-*трет*-бутилфенокси)фталоцианина ($H_2Pc(3,5-di-tBuPhO)_8$) (44.0 мг, 0.02 ммоль) в кипящем диметилформамиде (10 мл) в течение 2 ч. Далее реакционную смесь выливали в 50 мл метанола, осадок отделяли центрифугированием и очищали с помощью колоночной хроматографии (силикагель/ CH_2Cl_2), затем сушили в вакууме (60°C, 24 ч). Выход составил 23 мг (52 %).

Найдено, %: C 76.79, H 7.47, N 5.23. Вычислено для $C_{144}H_{176}CoN_8O_8$, %: C 78.4, H 8.04, N 5.08.

ЭСП в CH_2Cl_2 (λ_{max} , нм (lgε)): 305 (5.03), 329 (4.97), 393 (пл), 609 (4.62), 644 (пл), 674 (5.25). MALDI-TOF масс-спектр (матрица—2,5-дигидроксibenзойная кислота): $m/z = 2203.0 [M]^+$ (для $C_{144}H_{176}CoN_8O_8$ вычислено 2205.98). ИК-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 2964, 2905, 2868, 1608, 1588, 1524, 1457, 1415, 1363, 1348, 1297, 1274, 1246, 1198, 1145, 1095, 1052, 961, 903, 864, 836, 756, 726, 707.

$NiPc(3,5-di-tBuPhO)_8$ получали аналогично комплексу $CoPc(3,5-di-tBuPhO)_8$ по реакции $NiCl_2$ (35.0 мг, 0.27 ммоль) с $H_2Pc(3,5-di-tBuPhO)_8$ (40.0 мг, 0.018 ммоль) в кипящем диметилформ-

амиде в течение 6 ч. Затем реакционную смесь выливали в воду, выпавший осадок отфильтровывали под вакуумом, промывали раствором $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ (9 : 1) и высушивали. Очистку проводили с использованием колоночной хроматографии (силикагель, элюент — CHCl_3). Выход составил 17.2 мг (42 %).

Найдено, %: С 77.85, Н 7.83, N 5.60. Вычислено для $\text{C}_{144}\text{H}_{176}\text{NiN}_8\text{O}_8$, %: С 78.41, Н 8.04, N 5.08.

ЭСП в CH_2Cl_2 (λ_{max} , нм (lgε)): 305 (5.06), 391 (4.62), 608 (4.66), 648 (пл), 674 (5.40). MALDI-TOF масс-спектр (матрица — 2,5-дигидроксibenзойная кислота): $m/z = 2207.43$ [$\text{M} + 2\text{H}$]⁺ (для $\text{C}_{144}\text{H}_{176}\text{NiN}_8\text{O}_8$ вычислено 2205.73). ИК-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 2964, 2905, 2869, 1608, 1588, 1533, 1459, 1418, 1363, 1297, 1275, 1246, 1198, 1145, 1095, 1056, 1026, 1002, 961, 903, 883, 864, 837, 756, 729, 707. ^1H ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ , м.д.): 8.98 (с, 8H, изоиндол), 7.28 (с, 8H_н, феноксид), 7.13 (с, 16H_о, феноксид), 1.34 (с, 144H, *трет*-бутил).

$\text{CuPc}(3,5\text{-di-}'\text{BuPhO})_8$ получали аналогично комплексу $\text{CoPc}(3,5\text{-di-}'\text{BuPhO})_8$ по реакции CuCl_2 (32.0 мг, 0.24 ммоль) с $\text{H}_2\text{Pc}(3,5\text{-di-}'\text{BuPhO})_8$ (45.0 мг, 0.02 ммоль) в кипящем диметилформамиде в течение 5 ч. Выделение и очистку комплекса проводили аналогично $\text{NiPc}(3,5\text{-di-}'\text{BuPh})_8$. Выход составил 20.8 мг (45 %).

Найдено, %: С 77.87, Н 7.64, N 5.43. Вычислено для $\text{C}_{144}\text{H}_{176}\text{CuN}_8\text{O}_8$, %: С 78.24, Н 8.03, N 5.06.

ЭСП в CH_2Cl_2 (λ_{max} , нм (lgε)): 287 (4.94), 341 (4.98), 394 (пл), 614 (4.70), 653 (пл), 683 (5.41). MALDI-TOF масс-спектр (матрица — 2,5-дигидроксibenзойная кислота): $m/z = 2212.75$ [$\text{M} + 2\text{H}$]⁺ (для $\text{C}_{144}\text{H}_{176}\text{CuN}_8\text{O}_8$ вычислено 2210.59). ИК-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 2964, 2906, 2869, 1607, 1587, 1508, 1455, 1408, 1363, 1343, 1297, 1273, 1246, 1198, 1144, 1094, 1044, 1003, 961, 903, 878, 864, 833, 751, 723, 706.

Кислотно-основные свойства $\text{MPc}(3,5\text{-di-}'\text{BuPhO})_8$ были изучены методом спектрофотометрического титрования в среде $\text{CF}_3\text{COOH}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$, для которой известны значения функции кислотности Гаммета (H_0) [23]. Для этого готовили растворы в CH_2Cl_2 с постоянной концентрацией металлофталоцианина (4×10^{-6} моль/л) и переменной концентрацией CF_3COOH (от 6×10^{-3} до 11.8 моль/л). Стехиометрию реакции комплекса с кислотой определяли оптимизацией линейных зависимостей $\lg I-f(H_0)$, где $\lg I = \lg((A_i - A_0)/(A_\infty - A_i))$, A_0 , A_i , A_∞ — значения

оптической плотности растворов на рабочих длинах волн (см. далее) соответственно в отсутствие кислоты, в равновесных смесях и по окончании реакции. Расчет и оптимизацию констант устойчивости протонированных форм (K) проводили по уравнению Гаммета [24] с помощью метода наименьших квадратов:

$$\text{p}K = nH_0 + \lg I. \quad (1)$$

Относительная среднеквадратичная ошибка в определении K не превышала 25 %.

ЭСП, ИК-, ^1H ЯМР- и масс-спектры (MALDI-TOF) регистрировали на спектрофотометре UV-Vis Agilent 8454, спектрометре Vertex 80v, Bruker Avance III-500, масс-спектрометре Shimadzu Confidence соответственно, элементный состав определяли на элементном анализаторе Euro EA 3000.

В работе использовали трифторуксусную кислоту (УФ, Panreac), дихлорметан (ЭКОС), очищенный перегонкой над карбонатом калия ($T_{\text{кип}} = 313$ K), силикагель (Silica 60, Macherey-Nagel).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Замена атома металла в координационном центре $\text{MPc}(3,5\text{-di-}'\text{BuPhO})_8$ приводит к изменению их спектральных параметров, в частности к сдвигу Q-полосы поглощения в видимой части ЭСП. Батохромный сдвиг в ЭСП наблюдается при переходе от $\text{CoPc}(3,5\text{-di-}'\text{BuPhO})_8$ и $\text{NiPc}(3,5\text{-di-}'\text{BuPhO})_8$ к $\text{CuPc}(3,5\text{-di-}'\text{BuPhO})_8$ (табл. 1). Варьирование иона металла влияет на частоту колебаний изоиндольных и пиррольных фрагментов макроцикла в ИК-спектрах, смещая их в область меньших частот с ростом атомного радиуса металла (табл. 1). Частоты, относящиеся к валентным колебаниям бензольных фрагментов фталоцианинов, как и частоты *трет*-бутильных групп, практически не зависят от природы металла.

Известно, что в средах с различной кислотностью Q-полосы MPc претерпевают сильный батохромный сдвиг, это связано с последовательным протонированием их мезоатомов азота [25]. На рис. 2 показаны ЭСП $\text{CuPc}(3,5\text{-di-}'\text{BuPh})_8$ в CH_2Cl_2 в присутствии возрастающих концентраций CF_3COOH . В диапазоне концентраций трифторуксусной кислоты от 0.006 до 0.47 моль/л

Таблица 1. Значения атомного радиуса металла, длины волны Q-полос поглощения в электронном спектре в CH_2Cl_2 и частот металлочувствительных колебаний в ИК-спектре в КВг для комплексов окта(3,5-ди-*трет*-бутилфенокси)фталоцианина

Параметр	$\text{CoPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPh})_8$	$\text{NiPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPh})_8$	$\text{CuPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPh})_8$
Атомный радиус, Å	1.25	1.24	1.28
$Q(0, 1), Q(0, 0)$, нм	646, 674	648, 674	653, 683
$\nu(-\text{N}=\text{C})$, см^{-1}	1524	1533	1508
$\nu(\text{изоиндол})$, см^{-1}	1457, 1415	1459, 1418	1455, 1408

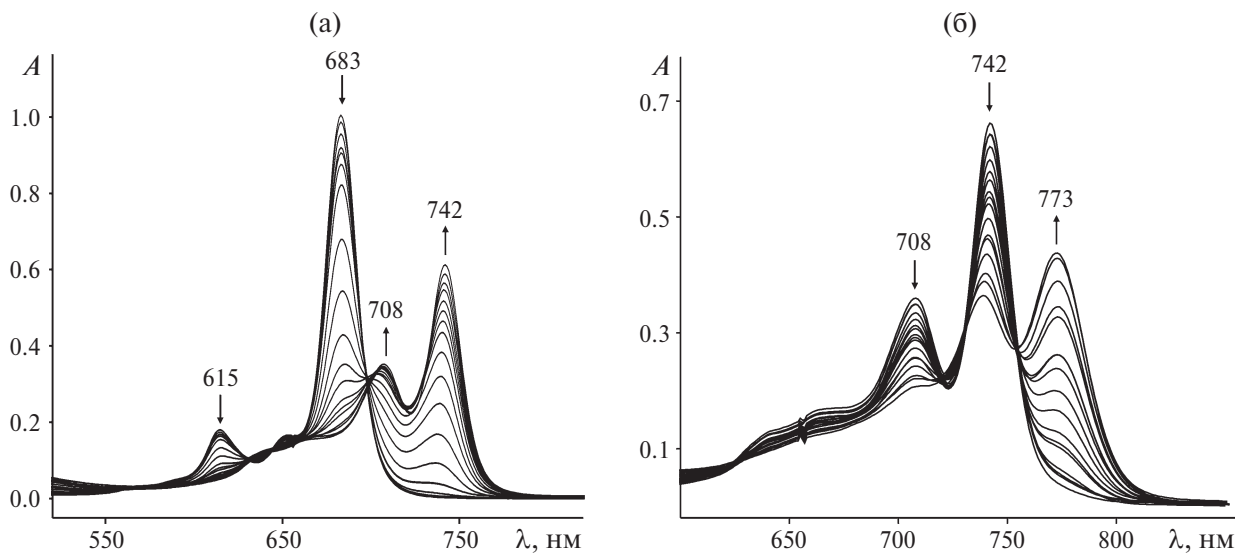


Рис. 2. Изменение электронного спектра поглощения $\text{CuPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPh})_8$ в смешанном растворителе $\text{CF}_3\text{COOH}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$: $C_{\text{CF}_3\text{COOH}} = 0-0.47$ (а), $0.47-6.7$ моль/л (б). Остальные линии соответствуют промежуточным концентрациям кислоты.

наблюдается расщепление длинноволновой Q-полосы и появление двух максимумов при 708 и 742 нм. Дальнейшее увеличение $C_{\text{CF}_3\text{COOH}}$ до 6.7 моль/л приводит к появлению максимума при 773 нм, который сохраняется вплоть до концентрации CF_3COOH 12.93 моль/л. Обе картины спектральных изменений характеризуются наличием четких изобестических точек, которые свидетельствуют (с учетом постоянства суммарной концентрации окрашенных форм) о равновесии в растворе двух форм комплекса. Тангенс угла наклона прямых на графиках зависимости $\lg I-H_0$ (рис. 3) равен 1.98 и 2.11 на первой и второй стадиях соответственно. Таким образом, протонирование $\text{CuPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPh})_8$ проходит в две стадии с образованием дважды и четырежды протонированных форм.

Протонирование $\text{CoPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPh})_8$ и $\text{NiPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPh})_8$ в $\text{CF}_3\text{COOH}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ протекает с той же стехиометрией (рис. 3) с образованием двух протонированных форм, спектральные

кривые и положение длинноволновых полос для которых представлены соответственно на рис. 4 и в табл. 2. Спектры дважды протонированных форм $\text{CoPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPh})_8$ и $\text{NiPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPh})_8$ содержат расщепленную Q-полосу с максимумами при 699, 728 нм и 700, 738 нм соответственно. Для $\text{NiPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPh})_8$ концентрация CF_3COOH , необходимая для осуществления протонирования как на первой, так и на второй стадии, гораздо выше. В случае $\text{NiPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPh})_8$ допустимый интервал концентраций $C_{\text{CF}_3\text{COOH}} = 0.7-11.9$ моль/л (концентрация чистой кислоты 12.93 моль/л) не позволяет достичь полного перехода к четырежды протонированной форме (рис. 4). Однако полоса при 766 нм, соответствующая четырежды протонированной форме, уже появляется.

Исходя из рассмотренных данных, а также с учетом формы существования CF_3COOH в CH_2Cl_2 в виде молекулярных комплексов с растворителем $(\text{CF}_3\text{COOH} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2)$ [23, 26, 27]

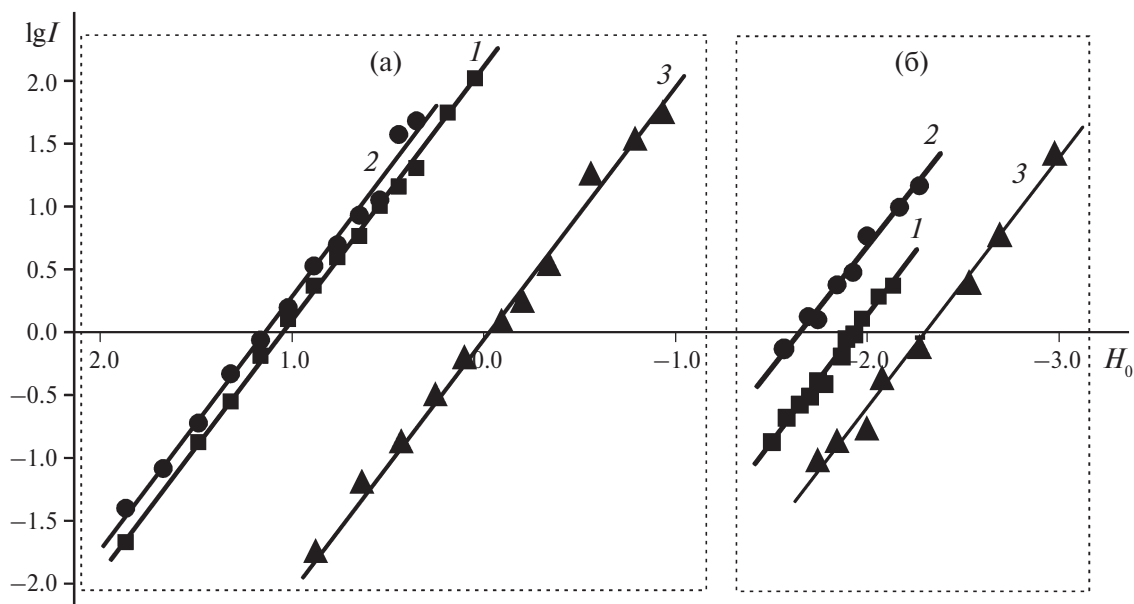


Рис. 3. Зависимость логарифма индикаторного отношения от функции кислотности H_0 смешанного растворителя для $\text{CuPc}(3,5\text{-di-}t\text{-BuPh})_8$ (1), $\text{CoPc}(3,5\text{-di-}t\text{-BuPh})_8$ (2) и $\text{NiPc}(3,5\text{-di-}t\text{-BuPh})_8$ (3) для первой (а) и второй (б) стадий протонирования ($R^2 = 0.98\text{--}0.99$)

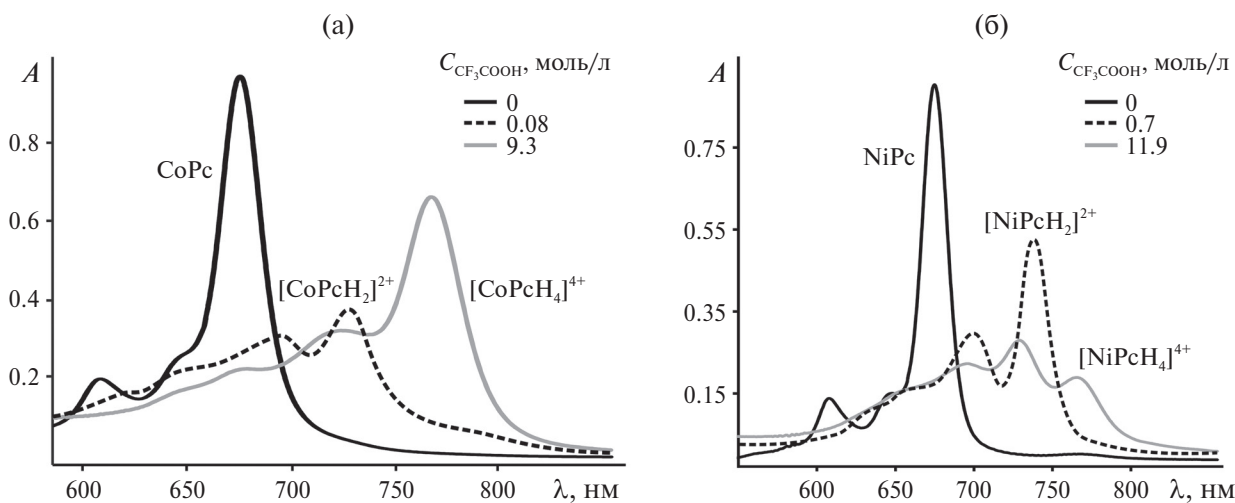
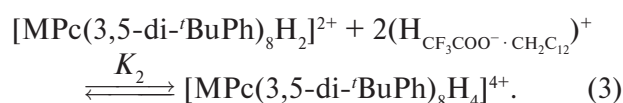
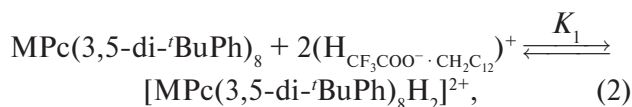


Рис. 4. Электронные спектры поглощения протонированных форм $\text{CoPc}(3,5\text{-di-}t\text{-BuPh})_8$ (а) и $\text{NiPc}(3,5\text{-di-}t\text{-BuPh})_8$ (б) в $\text{CF}_3\text{COOH-CH}_2\text{Cl}_2$

реакции протонирования $\text{MPc}(3,5\text{-di-}t\text{-BuPhO})_8$ следует записать в виде уравнений (2) и (3):



Из всех исследованных металлофталоцианинов $\text{NiPc}(3,5\text{-di-}t\text{-BuPh})_8$ является диамагнит-

ным комплексом, и образование его протонированных форм может быть исследовано методом ^1H ЯМР-спектроскопии. В ^1H ЯМР-спектре $\text{NiPc}(3,5\text{-di-}t\text{-BuPh})_8$ можно выделить сигналы протонов нескольких типов. В области слабого поля фиксируются сигналы протонов изоиндольных фрагментов макроцикла в виде хорошо разрешенного синглета при 8.98 м.д. и фенильных заместителей при 7.28 и 7.13 м.д. (рис. 5). Сигналы протонов *трет*-бутильных групп располагаются в области сильного поля при 1.34 м.д. При добавлении CF_3COOH в раствор

Таблица 2. Максимумы длинноволновых полос поглощения и константы протонирования $\text{MPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$ в $\text{CF}_3\text{COOH}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$

MPc	MPc(3,5-di- <i>t</i> BuPhO) ₈	[MPc(3,5-di- <i>t</i> BuPhO) ₈ H ₂] ²⁺	[MPc(3,5-di- <i>t</i> BuPhO) ₈ H ₄] ⁴⁺	<i>K</i> ₁ , л ² /моль ² , <i>K</i> ₂ , л ² /моль ²
	λ _{max} , нм			
CoPc(3,5-di- <i>t</i> BuPhO) ₈	673	699, 728	725, 769	(5.3 ± 0.9) × 10 ^{−3} , (2.0 ± 0.3) × 10 ³
NiPc(3,5-di- <i>t</i> BuPhO) ₈	674	700, 738	Недоступно, 773	(1.3 ± 0.3), (4.1 ± 0.9) × 10 ⁴
CuPc(3,5-di- <i>t</i> BuPhO) ₈	683	708, 742	725, 773	(8.0 ± 0.8) × 10 ^{−3} , (1.2 ± 0.1) × 10 ⁴
H ₂ Pc(3,5-di- <i>t</i> BuPhO) ₈ [26]	669, 703	Широкая полоса, 755 ^a	Широкая полоса, 790 ^b	(0.11 ± 0.01) ^a , (0.27 ± 0.02) × 10 ⁵
(AcO)MnPc(3,5-di- <i>t</i> BuPhO) ₈ [29]	739	700 (плечо), 748 ^a	780 (плечо), 807 ^b	0.14 ± 0.03 ^b , .6 ± 0.2
(AcO)MnPc(3-CF ₃ PhO) ₄ [29]	724	700 (плечо), 735 ^a	755 (плечо), 783	0.20 ± 0.03, 11.0 ± 2.2

^a Монопротонированная форма, ^b трижды протонированная форма, ^л л/моль.

$\text{NiPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$ в CDCl_3 положение сигналов протонов фенильных и *трет*-бутильных групп в ^1H ЯМР-спектре не изменяется, и в области сильных полей по-прежнему отсутствуют сигналы протонов внутрициклических атомов N. Значит, в рабочих смесях $\text{CDCl}_3\text{--CF}_3\text{COOH}$ комплекс не подвергается диссоциации по координационному центру. При добавлении небольшого количества CF_3COOH (рис. 5, кривая *a*)

появляется интенсивный сигнал при 9.39 м.д., относящийся к протону CF_3COOH , смещенному в сильное поле по сравнению с сигналом чистой трифторуксусной кислоты (11.3 м.д. [28]), а сигнал протонов изоиндолных фрагментов $\text{NiPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$ преобразуется в уширенный синглет и смещается в сильное поле на 0.1 м.д. Добавление CF_3COOH в большой концентрации (рис. 5, кривые *в*, *г*) смещает упомянутый новый сигнал в слабое поле к значению сигнала чистой CF_3COOH . Наблюдаемые трансформации в ^1H ЯМР-спектре $\text{NiPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$ указывают на участие протонов CF_3COOH во взаимодействии с фталоцианиновым комплексом.

Чтобы оценить эффект от введения или смены центрального атома в устойчивость протонированной формы соединений (табл. 2), целесообразно отталкиваться от общих констант протонирования ($K = K_1 \times K_2$) вместо ступенчатых, имея в виду их различную стехиометрию (размерность) для четырехжды и трижды протонированных соединений — комплексы $\text{MPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$ и $\text{H}_2\text{Pc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$, $(\text{AcO})\text{MnPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$, $(\text{AcO})\text{MnPc}(3\text{-CF}_3\text{PhO})_4$ соответственно. Прежде всего сравнение величин K для двух последних из указанных выше соединений (соответственно 0.224 и 2.20 л³/моль³) с заместителями противоположной электронной функции дает результат, противоположный ожидаемому. Электронодонорные группы уменьшают основность атомов азота, находящихся непосредственно в макроцикле. Это означает слабый

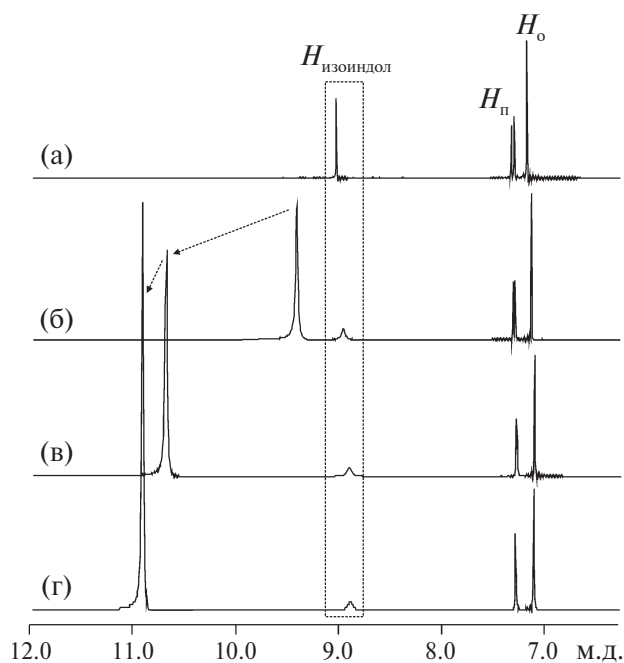


Рис. 5. ^1H ЯМР-спектр $\text{NiPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$ (7.8×10^{-3} моль/л) в CDCl_3 (а) и в CDCl_3 с добавкой 0.36 (б), 1.6 (в) и 2.9 моль/л CF_3COOH (г)

вклад этих групп в электронную структуру макроцикла из-за удаленности от реакционного центра (рис. 1).

Как видно из табл. 2, ступенчатые и общая константы протонирования в случае NiPc(3,5-di-*t*-BuPhO)₈ выше по сравнению с аналогичными комплексами Co и Cu. У всех трех комплексов на t_{2g} -орбиталях присутствует по два электрона. Орбитали π -симметрии (d_{xz} и d_{yz}) взаимодействуют с низшей вакантной π -орбиталью, повышая энергию последней. Однако происходящий при этом гипсохромный сдвиг Q-полос в ЭСП наблюдается только в случае NiPc(3,5-di-*t*-BuPhO)₈ и CoPc(3,5-di-*t*-BuPhO)₈. Присутствие электрона на орбитали $d_{x^2-y^2}$ комплекса Cu с электронной конфигурацией $3d^9$ приводит к проявлению эффекта Яна–Теллера из-за взаимного отталкивания этого электрона с электронами макроцикла. Противоположное влияние этих двух эффектов на ароматичность макроцикла, а значит и на состояние n -электронных пар мезоатомов N, приводит к различиям в основности комплексов Ni и Co, с одной стороны, и Cu – с другой. Учет повышенного ионного радиуса Co²⁺ и идеальное для Ni²⁺ плоскоквадратное строение координационного узла объясняет, почему NiPc(3,5-di-*t*-BuPhO)₈ превосходит по основности не только комплекс Cu, но и комплекс Co. Из табл. 2 также видно, что K_2 во всех этих случаях выше K_1 на 4–6 порядков, что может быть связано с ростом симметрии макроцикла при образовании четырехкратно протонированных форм и эффектом ее стабилизации за счет делокализации положительного заряда.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследуемые в настоящей работе MPc(3,5-di-*t*-BuPhO)₈ проявляют свойства оснований средней силы и последовательно протонируются по мезоатомам N с образованием дважды и четырежды протонированных форм. Влияние природы центрального атома в тетракоординационных комплексах MPc(3,5-di-*t*-BuPhO)₈ на их основность, состоящее, по данным ЭСП и ¹H ЯМР-спектроскопии, в контролировании электронной плотности макроцикла и строения координационного узла, может использоваться для изменения кислотно-основных свойств металлофталоцианинов в свете их дальнейшего практического применения.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках Программы государственных академий наук на 2023–2025 гг. (тема 122040500043-7) с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием “Верхневолжский центр физико-химических исследований”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Demir S., Akbay S., Canımkuşbey B. et al. // J. Mol. Struct. 2024. V. 1308. P. 137981. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.137981>
2. Ягодин А.В., Кормищиков И.Д., Мартынов А.Г. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. V. 68. № 9. P. 1146. <https://doi.org/10.31857/S0044457X23600706>
3. Ботнарь А.А., Знойко С.А., Домарева Н.П. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. V. 67. № 3. P. 326. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22030047>
4. Ertekin Z., Symes M.D. // Appl. Catal., A: General. 2023. V. 666. P. 119388. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119388>
5. Arin Öztürmen B., Akkol Ç., Tugba Saka E. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2023. V. 158. P. 111647. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111647>
6. Gümrükçü Köse G., Keser Karaoğlu G. // Chem. Phys. 2023. V. 565. P. 111737. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2022.111737>
7. Martynov A.G., Gorbunova Y.G., Nefedov S.E. et al. // Eur. J. Org. Chem. 2012. V. 2012. P. 6888. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201200944>
8. Филиппова А.А., Кернер А.А., Знойко С.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 2. С. 243. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2002004X>
9. Tokunaga E., Mori S., Sumii Y. et al. // ACS Omega. 2018. V. 3. № 9. P. 10912. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01475>
10. Старухин А.С., Романенко А.А., Ильин А.Ю. и др. // Оптика и спектроскопия. 2023. V. 131. № 4. P. 518. <https://doi.org/10.21883/OS.2023.04.55557.79-22>
11. Петров О.А., Максимова А.А., Рассолова А.Е. и др. // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 9. С. 1290. <https://doi.org/10.31857/S0044453723090157>
12. Kovanova M.A., Kuş'mina I.A., Postnov A.S. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2023. V. 97. № 3. P. 477. <https://doi.org/10.1134/s0036024423030147>. [Кованова М.А., Кузьмина И.А., Постнов А.С. et al. // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 3. С. 386. <https://doi.org/10.31857/S0044453723030147>

13. *Murali Krishnan M., Baskaran S., Arumugham M.N.* // J. Fluorine Chem. 2017. V. 202. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2017.08.011>
14. *Ивакин В.А., Румянцева Т.А., Галанин Н.Е.* // Журн. общ. химии. 2023. Т. 93. № 6. С. 951.
<https://doi.org/10.31857/s0044460x23060148>
15. *Topal S.Z., Yuksel F., Gürek A.G. et al.* // J. Photochem. Photobiol., A: Chem. 2009. V. 202. № 2. P. 205.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.12.009>
16. *Иванова Ю.Б., Дмитриева О.А., Хрушкова Ю.В. и др.* // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90. № 5. С. 760.
<https://doi.org/10.31857/S0044460X20050157>
17. *Малысова А.С., Кострова Е.А., Абрамов И.Г. и др.* // Изв. Акад. наук. Сер. Химия. 2021. № 12. С. 2405.
18. *Kociscakova L., Senipek M.I., Zimcik P. et al.* // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2019. V. 23. P. 427.
<https://doi.org/10.1142/S108842461950024X>
19. *Stuzhin P.A.* // J. Porphyrins Phthalocyanines. 1999. V. 3. № 6. P. 500.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1409\(199908/10\)3:6/7<500::AID-JPPI68>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1409(199908/10)3:6/7<500::AID-JPPI68>3.0.CO;2-9)
20. *Beeby A., FitzGerald S., Stanley C.F.* // Photochem. Photobiol. 2001. V. 74. P. 566.
[https://doi.org/10.1562/0031-8655\(2001\)074<0566:POTZPI>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1562/0031-8655(2001)074<0566:POTZPI>2.0.CO;2)
21. *Бычкова А.Н., Тихомирова Т.В., Казарян К.Ю. и др.* // Журн. общ. химии. 2023. Т. 93. № 9. С. 1392.
<https://doi.org/10.31857/s0044460x23090081>
22. *Ovchenkova E.N., Bichan N.G., Lomova T.N.* // Dyes Pigments. 2016. V. 128. P. 263.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.02.004>
23. *Suslova E.E., Ovchenkova E.N., Lomova T.N.* // Tetrahedron Lett. 2014. V. 55. P. 4325.
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2014.06.021>
24. Химия синтетических красителей / Под ред. Венкатарамана К.Л.: Химия, 1977. Т. 5. С. 211.
25. *Ogunsipe A., Nyokong T.* // J. Mol. Struct. 2004. V. 689. № 1. P. 89.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2003.10.024>
26. *Суслова Е.Е., Овченкова Е.Н., Ломова Т.Н.* // Журн. физ. химии. 2013. V. 87. № 10. P. 1693.
<https://doi.org/10.7868/S0044453713100245>
27. *Perelygin I.S., Afanas'eva A.M.* // Russ. J. Struct. Chem. 1973. V. 14. № 6. P. 1033.
28. *Бичан Н.Г.* Координационная химия и реакционная способность порфириновых комплексов родия и рения. Дис. ... канд. хим. наук. 2013. 207 с.
29. *Овченкова Е.Н., Ломова Т.Н.* // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 2. С. 207.

Influence of the nature of the central atom on the basicity of octa(3,5-di-*tert*-butylphenoxy)phthalocyanine complexes

E. N. Ovchenkova^{a,*}, T. N. Lomova^a

^aKrestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, Ivanovo, 153045 Russia

*e-mail: enk@isc-ras.ru

The knowledge of the parameters and mechanisms of proton transfer from the medium to the macrocyclic ligand of highly substituted phthalocyanines complexes is necessary for the optimization of the technological processes of catalysis and creating functional materials. The complexes of octakis(3,5-di-*tert*-butylphenoxy)phthalocyanine with 3d-metal ions were synthesized and their acid-base reactions were studied using UV-vis and ¹H NMR spectroscopy. The chemical structure of the complexes was established using elemental analysis, MALDI-TOF mass spectrometry, IR, ¹H NMR and UV-vis spectroscopy. The complete protonation of Co, Ni and Cu complexes occurs in mixtures of dichloromethane – trifluoroacetic acid. The doubly and quadruple protonated forms are identified in the UV-vis spectra. The concentration ranges of existence, UV-vis parameters and thermodynamic stability constants of protonated forms were determined, as well as their relationship with the electronic structure of the coordination center.

Keyword: substituted phthalocyanine, 3d-complexes, trifluoroacetic acid – dichloromethane, acid-base properties, spectroscopy