
**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ**

УДК 547.979.733

**РАВНОВЕСИЯ И СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ
N-ОСНОВАНИЙ С ЗАМЕЩЕННЫМ ФТАЛОЦИАНИНОМ МАРГАНЦА**
© 2019 г. Е. Н. Овченкова^{а,*}, Н. Г. Бичан^а, Т. Н. Ломова^а^аРоссийская академия наук, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, Иваново, Россия

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

Поступила в редакцию 29.03.2018 г.

Исследованы направление, стехиометрия и скорость реакций пиридина, пиримидина, пиазина, 4-пиколина и 2'-(пиридин-4-ил)-5'-(пиридин-2-ил)-1'-(пиридин-2-ил)метилпирролидинил[3',4':1,2][60]фуллерена с ацетатом (октакис-3,5-ди-*трет*-бутилфеноксифталоцианина марганца(III) в толуоле методами химической термодинамики/кинетики и спектроскопии. Установлено, что во всех случаях реакция представляет собой одноступенчатую координацию молекул основания на атоме марганца в составе фталоцианинового комплекса, заканчивающуюся образованием молекулярного, нейтрального или катионного, 1 : 1 комплекса. Получены численные значения констант равновесия/скорости реакций и ключевые спектральные характеристики интермедиата и продуктов последних. Рассмотрена связь параметров реакций с химическим строением реагентов и даны рекомендации по использованию результатов в химии материалов на основе фталоцианинов.

Ключевые слова: гетероциклические основания, пиридил-замещенный фуллеропирролидин, замещенный фталоцианин марганца(III), химическая реакция, константы равновесия, константы скорости, спектроскопия

DOI: 10.1134/S0044453719010217

Физико-химические исследования реакций металлческих производных фталоцианинов дают ключ к пониманию процессов, происходящих с их участием при практическом использовании, и к направленному дизайну новых фталоцианиновых структур. В последнее время возможности использования фталоцианинов и их комплексов существенно расширились благодаря изучению построенных на их основе самоорганизующихся супрамолекулярных систем [1]. Среди компонентов для сборки таких систем используют функционализированные фуллерены, образующие с фталоцианинами металлов донорно-акцепторные комплексы, в которых фуллереновые фрагменты являются признанными лучшими акцепторами электронов благодаря наличию хорошо известных характеристик — оптимального окислительно-восстановительного потенциала [2, 3], низкой энергии реорганизации [4], уникальной структуры [5]. В литературе представлены многочисленные примеры фотогальванических устройств, основанных на фталоцианине и фуллерене [1, 6–11]. Известно также, что фталоцианины и фуллерены обладают антиоксидантной активностью, противовирусными свойствами и могут быть использованы как современные средства для адресной доставки лекарств в клетку [12–17], а комбинация их в составе одной супрамолекулы позволяет предположить синергизм их действия.

В настоящей работе для физико-химического изучения фталоцианин-содержащих супрамолекулярных систем реализован подход нековалентного связывания 2'-(пиридин-4-ил)-5'-(пиридин-2-ил)-1'-(пиридин-2-илметил)-2',4'-дигидро-1'Н-пирроло[3',4':1,2][C₆₀-I_n][5,6]фуллерена, Ru₃C₆₀ с ацетатом (октакис-3,5-ди-*трет*-бутилфеноксифталоцианина марганца(III), (AcO)MnPc(3,5-di-^tBuPhO)₈ (рис. 1). Предварительно была изучена модельная реакция последнего с пиридином и его N-гетероциклическими аналогами — пиримидином, пиазином и 4-пиколином. Связывание фталоцианином марганца N-оснований означает появление в супрамолекуле дополнительных центров биологической активности, а в случае фуллеренсодержащего основания — и переход к супрамолекуле со свойством фотоиндуцированного разделения заряда. Выбор комплекса фталоцианина, содержащего на периферии макроцикла восемь 3,5-ди-*трет*-бутилфеноксигрупп, связан с чрезвычайно низкой растворимостью в органических растворителях незамещенного фталоцианина. Фталоцианины — идеальные стабильные и сверхстабильные [18, 19] искусственные пигменты, способные преобразовывать световую энергию благодаря их структурному сходству с природными порфино-подобными фотосинтетическими пигментами и выгодным фотофизическим

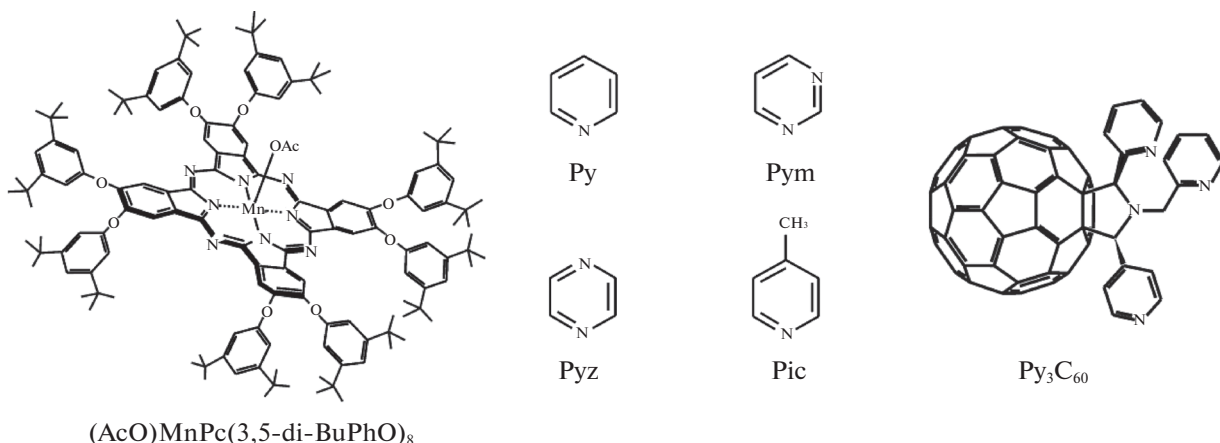


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых соединений.

и фотохимическим свойствам. Однако для их широкого использования в научных исследованиях и, зачастую, в технике необходим переход к растворимым формам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

$(\text{AcO})\text{MnPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$ синтезировали и очищали по методике [20]. Донорно-акцепторные комплексы $(\text{AcO})(\text{Py})\text{MnPc}(3,5\text{-}^t\text{BuPhO})_8$, $(\text{AcO})(\text{Pyz})\text{MnPc}(3,5\text{-}^t\text{BuPhO})_8$, $(\text{AcO})(\text{Pym})\text{MnPc}(3,5\text{-}^t\text{BuPhO})_8$ и $(\text{AcO})(\text{Pic})\text{MnPc}(3,5\text{-}^t\text{BuPhO})_8$ получали по реакции $(\text{AcO})\text{MnPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$ с N-основаниями в мольном соотношении, соответствующем точке эквивалентности, в толуоле при 298 К сразу после смешивания реагентов. $(\text{AcO})(\text{Py}_3\text{C}_{60})\text{MnPc}(3,5\text{-}^t\text{BuPhO})_8$ синтезировали со 100%-ным выходом по реакции $(\text{AcO})\text{MnPc}(3,5\text{-}^t\text{BuPhO})_8$ с Py_3C_{60} в толуоле при 298 К в течение 2 ч. 2'-(Пиридин-4-ил)-5'-(пиридин-2-ил)-1'-(пиридин-2-илметил)-2',4'-дигидро-1'Н-пирроло[3',4':1,2][C₆₀-I_h][5,6]фуллерен, Py_3C_{60} , синтезирован по методике [21] и любезно предоставлен для исследований д.х.н. П.А Трошиным. Ключевые спектральные параметры соединений представлены в табл. 1.

Пиридин (“ч.д.а.”) и толуол высушивали до содержания воды менее 0.01% и перегоняли ($t_{\text{кип}} = 115.3$ и 110.6°C соответственно). Использовали пиразин, пиримидин, 4-пиколин марки Sigma Aldrich.

Равновесие и кинетика

Реакцию $(\text{AcO})\text{MnPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$ с N-основаниями в толуоле исследовали спектрофотометрически методом молярных отношений при 298 К. Константы равновесия реакций (K) опре-

деляли с относительной ошибкой менее 20% по уравнению:

$$K = \frac{(A_i - A_0)/(A_\infty - A_0)}{1 - (A_i - A_0)/(A_\infty - A_0)} \times \frac{1}{(C_L^0 - C_{(\text{AcO})\text{MnPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8}^0) (A_i - A_0)/(A_\infty - A_0)} \quad (1)$$

где C_L^0 , $C_{(\text{AcO})\text{MnPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8}^0$ – начальные концентрации L (L – Py, Pym, Pyz, Pic) и $(\text{AcO})\text{MnPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$ в толуоле соответственно; A_0 , A_i , A_∞ – оптические плотности на рабочей длине волны 406 и 728 нм для фталоцианина марганца, равновесной смеси при определенной концентрации L и продукта реакции.

Реакцию $(\text{AcO})\text{MnPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$ с Py_3C_{60} исследовали спектрофотометрически методами химической термодинамики и кинетики. Электронные спектры поглощения реагирующей системы снимали в режиме вычитания, т.е. с использованием в качестве нулевой линии спектр Py_3C_{60} той же концентрации, что и в рабочем растворе.

Оборудование

ЭСП получали с использованием спектрофотометра Agilent 8453. ИК- и масс-спектры регистрировали соответственно на спектрометре VERTEX 80v и масс-спектрометре Bruker Autoflex.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

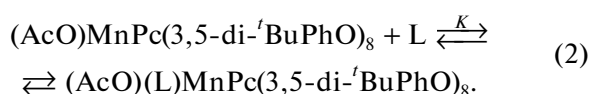
Спектральные параметры $(\text{AcO})\text{MnPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$ и Py_3C_{60} (табл. 1) соответствуют формулам, представленным на рис. 1. Параметры для донорно-акцепторных комплексов фталоцианина марганца с основаниями использовали в дальнейшем изложении для подтверждения химического строения.

Таблица 1. Спектральные параметры замещенного фталоцианина марганца и его комплексов с N-основаниями

Соединение	Спектральные параметры
(AcO)MnPc(3,5-di- ¹ BuPhO) ₈	ЭСП ^a в толуоле (λ_{\max} , нм (lg ϵ): 407 (4.56), 655 (4.27), 727 (5.03). Масс-спектр (MALDI-TOF): m/e 2199.52 [M-OAc] ⁺ , (вычислено для C ₁₄₄ H ₁₇₈ N ₈ O ₈ Mn 2199.0).
(AcO)(Py)MnPc(3,5- ¹ BuPhO) ₈	ЭСП в толуоле (λ_{\max} , нм): 386, 421, 658, 728. ИК-спектр (KBr), ν , см ⁻¹ : 438 ν (Mn-N _{Py}), 1379 ν_s (O-C-O), 1608 ν_{as} (O-C-O).
(AcO)(Pyz)MnPc(3,5- ¹ BuPhO) ₈	ЭСП в толуоле (λ_{\max} , нм): 398, 657, 728. ИК-спектр (KBr), ν , см ⁻¹ : 439 ν (Mn-N _{Pyz}), 1377 ν_s (O-C-O), 1609 ν_{as} (O-C-O). ИК-спектр в CsBr (ν , см ⁻¹): 305 ν (Mn-N).
(AcO)(Pym)MnPc(3,5- ¹ BuPhO) ₈	ЭСП в толуоле (λ_{\max} , нм): 405, 660, 733. ИК-спектр (KBr), ν , см ⁻¹ : 439 ν (Mn-N _{Pym}), 1378 ν_s (O-C-O), 1608 ν_{as} (O-C-O). ИК-спектр в CsBr (ν , см ⁻¹): 305 ν (Mn-N).
(AcO)(Pic)MnPc(3,5- ¹ BuPhO) ₈	ЭСП в толуоле (λ_{\max} , нм): 386, 657, 729. ИК-спектр (KBr), ν , см ⁻¹ : 438 ν (Mn-N _{Py}), 1379 ν_s (O-C-O), 1609 ν_{as} (O-C-O).
(AcO)(Py ₃ C ₆₀)MnPc(3,5- ¹ BuPhO) ₈	ЭСП в толуоле (λ_{\max} , нм (lg ϵ): 404, 659, 732. ИК-спектр в KBr (ν , см ⁻¹): 1463 ν_s (O-C-O), 1608 ν_{as} (O-C-O). ИК-спектр в CsBr (ν , см ⁻¹): 367 ν (Mn-N _{Py₃F}), 307 ν (Mn-N).
Py ₃ C ₆₀	ЭСП в толуоле (λ_{\max} , нм (lg ϵ): 433 (3.58). ИК-спектр в KBr (ν , см ⁻¹): 1727, 1588, 1568, 1462, 1434, 1412, 1377, 1168, 1049, 996, 746, 693, 661, 598, 574, 548, 527, 481, 464, 402. ¹ H NMR в CDCl ₃ , 400 МГц (δ , ppm; J , Hz): 9.04 (d, 1H, CH _{Py} , J = 4.3), 8.70 (d, 2H, CH _{Py} , J = 5.5), 8.66 (d, 1H, CH _{Py} , J = 4.3), 8.01 (d, 1H, CH _{Py} , J = 5.3), 7.95 (t, 4H, CH _{Py} , J = 7.3), 7.74 (m, 1H, CH _{Py}), 7.56 (s, 1H, CH-N), 7.35 (m, 2H, CH _{Py}), 6.17 (s, 1H, CH-N), 4.38 (d, 1H, CH ₂ , J = 15.2), 4.07 (d, 1H, CH ₂ , J = 14.7).

^a ЭСП – электронный спектр поглощения

Появление растворимости в органических средах у фталоцианинового комплекса марганца за счет присутствия в составе молекул восьми 3,5-ди-*трет*-бутилфеноксигрупп открывает возможность изучения его химических реакций в растворах. Реакции с органическими гетероциклическими основаниями Py, Pym, Pyz, Pic изучены в толуоле. Во всех случаях реакция между (AcO)MnPc(3,5-di-¹BuPhO)₈, взятым в концентрации 1×10^{-6} моль/л, и основанием протекает сразу после смешивания растворов реагентов до состояния равновесия и приводит к сдвигу основных полос в ЭСП фталоцианина марганца и изменению их интенсивности (рис. 2, табл. 1). Протекание двухстороннего превращения подтверждали обратными спектральными изменениями при разбавлении реакционной смеси по основанию. Численные значения констант равновесия K приведены в табл. 2. Стехиометрию реакции 1 : 1 определяли по прямолинейным зависимостям $\lg I_i = f(\lg C_L)$, где $I_i = (A_i - A_0)/(A_\infty - A_i)$, с тангенсом угла наклона, равным единице в пределах ошибки определения (табл. 3):



Природа продукта реакции как молекулярного донорно-акцепторного комплекса фталоцианина марганца с основанием подтверждалась дополнительным исследованием. При сравнении ИК-спектров исходных соединений и продукта реакции (2) (табл. 4 на примере (AcO)(Pym)MnPc(3,5-di-¹BuPhO)₈) в спектре последнего обнаруживаются новые сигналы координированного гетероциклического основания при 1771, 1669, 1478, 1277, 1027, 880, 733 и 723 см⁻¹, отсутствующие в спектре исходного марганцевого комплекса. Все колебательные частоты Pym смещаются в спектре (AcO)(Pym)MnPc(3,5-di-¹BuPhO)₈ на 2–50 см⁻¹ по сравнению с частотами для чистого пиримидина [22, 23]. Сигналы, связанные с колебаниями фталоцианинового макроцикла, практически не изменяются, а связанные с *трет*-бутильными заместителями и ацетатной группой – претерпевают сдвиг на 3–13 см⁻¹ при аксиальном связывании молекулы пиримидина. Разность частот двух колебаний группы AcO⁻ (ν_{as} O-C-O и ν_s O-C-O) в ИК-спектре (AcO)(Pym)MnPc(3,5-di-¹BuPhO)₈ составляет 230 см⁻¹, что свидетельствует о бидентантном ковалентном связывании ацетат-ионов [24, 25], как и в исходном (AcO)MnPc(3,5-di-¹BuPhO)₈. Новый малоинтенсивный сигнал при 439 см⁻¹ предположительно соответствует связи

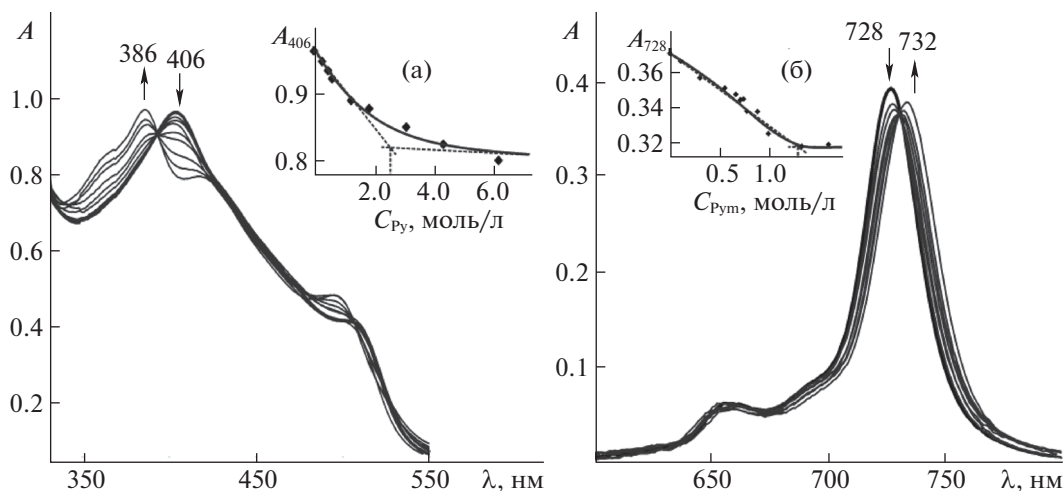


Рис. 2. Изменение электронного спектра поглощения (AcO)MnPc(3,5-di-^tBuPhO)₈ в толуоле при добавлении пиридина (а) и пиримидина (б) (C_{Py} = 0–6.2, C_{Pyrim} = 0–3.02 моль/л). На вставке – соответствующие кривые спектрофотометрического титрования.

Mn–N_{Pyrim} [26, 27]. Аналогичные спектральные изменения наблюдаются и при аксиальном связывании Py, Pic, Pyz фталоцианином марганца (табл. 1).

Устойчивость донорно-акцепторных комплексов (AcO)(L)MnPc(3,5-di-^tBuPhO)₈ (K) растет в ряду оснований: Pyz < Pyrim < Py < Pic (табл. 2). Можно видеть, что этот ряд коррелирует со значениями pK_a оснований [28], что подтверждает однотипность реакции (2) и химического строения ее продуктов для изученных оснований. Устойчивость аналогичных порфириновых комплексов с пиридином, известная для ацетатов 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфина марганца [29] и 5,15-дифенил-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетрабутилпорфина марганца [30] (K = 0.85 и 9.77 л/моль соответственно), значительно выше. Вероятно, это связано с уменьшением размера координационной полости макроцикла при переходе от порфиринового к фталоцианиновому лиганду [31], что полностью соответствует известной тенденции более прочного связывания аксиальных лигандов металлопорфинами, нежели фталоцианинами металлов [18, 32].

Таким образом, (AcO)MnPc(3,5-di-^tBuPhO)₈ показал реакционную активность аксиального положения по отношению к биологически актив-

ным гетероциклическим молекулам Py, Pyz, Pyrim, Pic, что позволило перейти к изучению реакции фталоцианина марганца с пиридинным производным фуллеропирролидина – 2'-(пиридин-4-ил)-5'-(пиридин-2-ил)-1'-(пиридин-2-илметил)-2',4'-дигидро-1'-Н-пирроло[3',4':1,2][C₆₀-I_h][5,6]фуллереном.

Реакция (AcO)MnPc(3,5-^tBuPhO)₈ с пиридинным замещенным фуллеропирролидина изучалась аналогично описанному выше, в толуоле (C_{(AcO)MnPc(3,5-^tBuPhO)₈} = 6.78 × 10⁻⁶ моль/л, C_{Py₃C₆₀} изменяется от 0 до 1.35 × 10⁻⁴ моль/л). Обратимые трансформации в ЭСП раствора в этом случае – это постепенное уменьшение интенсивности поглощения с максимумом при 728 нм, который смещается bathochromно до 732 нм с сохранением четких изобеситических точек при 367 и 559 нм (рис. 3). ЭСП продукта реакции по своей природе, по-прежнему, характеризует хромофор фталоцианина марганца(III). Для исключения ассоциации и агрегации Py₃C₆₀ в толуоле, были проведены предварительные исследования выполнения закона Бугера–Ламберта–Бера для свежеприготовленных и выдержанных в течение 5 дней растворов Py₃C₆₀ в толуоле в диапазоне концентраций, соответствующих проведению спектрофотометрического эксперимента. Полученные данные показали, что фуллерен существует в растворе в неассоциированном виде [33].

Определены стехиометрический коэффициент для Py₃C₆₀ (1.01, табл. 3), константа равновесия ((1.7 ± 0.2) × 10⁴ л/моль) и время установления равновесия (500 с, τ = 0 в случае координации гетероциклических оснований).

В равновесных смесях при всех концентрациях Py₃C₆₀ во времени наблюдается последовательный медленный односторонний процесс, сопро-

Таблица 2. Константы образования донорно-акцепторных комплексов оснований с фталоцианином марганца (AcO)(L)MnPc(3,5-di-^tBuPhO)₈ в толуоле

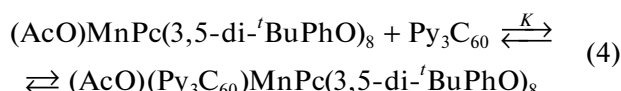
L	pK _a (L)	K, л/моль
Py	5.2	0.30 ± 0.04
Pyz	0.65	0.12 ± 0.02
Pyrim	1.3	0.16 ± 0.02
Pic	6.05	1.49 ± 0.24

вождающийся уменьшением интенсивности полосы при 732 нм. В ходе изучения кинетики данного процесса определены первый порядок по (AcO)MnPc(3,5-di-^tBuPhO)₈ и численные значения константы скорости $k_{эф}$ (табл. 5):

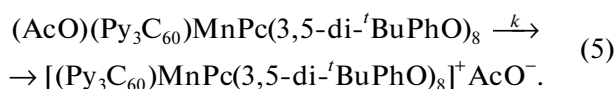
$$k_{эф} = (1/\tau) \ln((A_0 - A_\infty)/(A_\tau - A_\infty)). \quad (3)$$

Здесь A_0 , A_τ , A_∞ – оптические плотности реакционной смеси на рабочей длине волны в моменты времени 0, τ и по окончании реакции.

Как видно из табл. 5, эффективная константа скорости не зависит от $C_{Py_3C_{60}}$. По данным исследования равновесия и скорости последовательные реакции (AcO)MnPc(3,5-di-^tBuPhO)₈ с Py_3C_{60} можно описать как быстро устанавливающееся равновесие между исходными веществами и донорно-акцепторным 1:1-комплексом (AcO)(Py_3C_{60})MnPc(3,5-di-^tBuPhO)₈



с последующим медленным вытеснением ацетат-иона во вторую координационную сферу:



В подтверждение природы продукта превращения в его ИК-спектре (рис. 4) наблюдаются новые сигналы координированного Py_3C_{60} при 1572, 1434, 1188, 1167, 1147, 876, 824, 797, 662, 599, 574, 549, 527 и 481 см⁻¹, отсутствующие в спектре

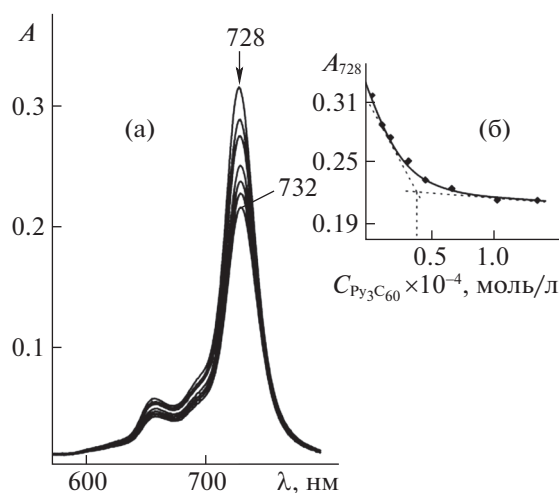


Рис. 3. Изменение электронного спектра поглощения (AcO)MnPc(3,5-di-^tBuPhO)₈ с добавками Py_3C_{60} ($C_{Py_3C_{60}} = 0-1.35 \times 10^{-4}$ моль/л) в толуоле (а) и соответствующая кривая спектрофотометрического титрования (б).

Таблица 3. Параметры уравнений прямых $y = ax + b$ в координатах $\lg I_t = f(\lg C_L)$ для систем (AcO)MnPc(3,5-di-^tBuPhO)₈ – L

L	a	b	R ²
Pic	1.3144	0.1731	0.985
Py	1.0266	0.5322	0.986
Py _m	1.2833	0.8002	0.982
Py _z	1.0501	0.2088	0.955
Py ₃ C ₆₀	1.0079	4.2385	0.986

исходного фталоцианина марганца. Сигналы с максимумами 1434, 1188, 574 и 527 см⁻¹ относятся к колебаниям фуллеренового скелета [34] и остаются неизменными при образовании диады. Остальные сигналы, относящиеся к колебаниям пиридинового и пирролидинового кольца, претерпевают сдвиг на 2–5 см⁻¹ по сравнению с колебаниями чистого Py_3C_{60} (табл. 1). Новый малоинтенсивный сигнал при 367 см⁻¹ предположительно соответствует связи Mn–N_{Py₃C₆₀} [26, 27]. Колебания ацетатной группы проявляются при 1608 $\nu_{as}(O-C-O)$ и 1463 $\nu_s(O-C-O)$ см⁻¹. Разность частот двух последних колебаний составляет 145 см⁻¹, что указывает на ионный тип связывания AcO⁻ в продукте реакции (5), то есть подтверждает образование катионного донорно-акцепторного комплекса [(Py_3C_{60})MnPc(3,5-di-^tBuPhO)₈]⁺AcO⁻ с ацетатным противоионом.

Ранее [35] аналогичный катионный координационный комплекс на основе (AcO)MnPc(3,5-di-

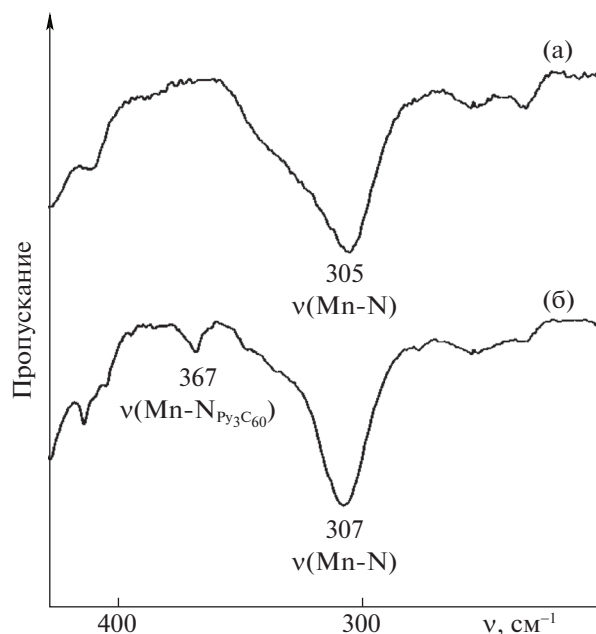


Рис. 4. ИК-спектры (AcO)MnPc(3,5-di-^tBuPhO)₈ (а) и его координационного комплекса с Py_3C_{60} (б) в CsBr.

Таблица 4. ИК-спектры пириимидина, замещенного фталоцианина марганца (I) и их координационного комплекса (II) в KBr

ν, cm^{-1}			Отнесение полос
I	Рум	II	
2963		2960	$\nu(\text{C}-\text{H})$ трет-бутильных групп
2928		2926	
2868		2855	
1725	1783	1771	колебания Рум кольца скелетные колебания макроцикла
		1728	
	1670	1669	колебания Рум кольца
	1570		
1608		1608	$\nu_{\text{as}}(\text{O}-\text{C}-\text{O})$
1586		1585	$\nu(\text{C}=\text{C})$ фенильных колец
1508		1508	$\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{Рум}}$
	1466	1478	
	1398		
1459		1460	валентные колебания изоиндолных групп
1421		1421	
1407		1408	$\nu_{\text{s}}(\text{O}-\text{C}-\text{O})$
1384		1378	
1363		1362	
1337		1338	скелетные колебания макроцикла
1296		1297	
	1228	1277	$\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{Рум}}$
	1169		
1246		1247	$\nu(\text{C}-\text{C})$ трет-бутильных групп
1199		1201	скелетные колебания макроцикла
1119		1121	
1084		1085	$\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{Рум}}$
1042		1041	
	1071	1027	
1002		1002	скелетные колебания макроцикла
961		961	
903		904	$\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{Рум}}$
	990	880	
864		865	
745		746	$\delta(\text{C}-\text{H})$ трет-бутильных групп
	812	833	
	721	723	$\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{Рум}}$
707		707	
			скелетные колебания макроцикла
554			
		439*	$\nu(\text{Mn}-\text{N}_{\text{Рум}})$
305*		305*	$\nu(\text{Mn}-\text{N})$

* ИК-спектр в CsBr

$^t\text{BuPhO}$)₈ был получен для другого замещенного фуллеропирролидина — 1-метил-2-(пиридин-4'-ил)-3,4-фуллоро[60]пирролидин. Несмотря на наличие в структуре последнего единственного

пиридинского остатка, константа устойчивости ($K = (2.4 \pm 0.2) \times 10^4$ л/моль) имеет такой же порядок, что в случае изученного в нашей работе Ru_3C_{60} . Это означает, что в реакции (4) реакционным центром основания выступает пиридин-4-ил, а стерически затрудненные группы пиридин-2-ил не проявляют реакционную активность и не влияют кардинально на силу связывания фуллеренового основания фталоцианином марганца.

Ранее мы изучили реакцию в толуоле ацетата октакис(4-трет-бутилфенил)тетраазапорфина марганца(III), (AcO)MnTAP(4'-BuPh)₈ и хлорида 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфина марганца(III), (Cl)MnOEP со структурным аналогом Ru_3C_{60} , 2'-(пиридин-4-ил)-5'-(пиридин-2-ил)-1'-(пиридин-3-илметил)-2',4'-дигидро-1'Н-пирроло [3',4':1,2][C₆₀-I_h][5,6]фуллереном [25, 36]. Изменение природы тетрапиррольного макроцикла не влияет на состав образующихся продуктов — в обоих случаях взаимодействие заканчивается образованием координационной диады, как и в случае взаимодействия (AcO)MnPc(3,5-di'-BuPhO)₈ с Ru_3C_{60} . Однако изменяется стехиометрический механизм реакции тетрапиррольного комплекса с фуллереновым основанием. В случае (AcO)MnTAP(4'-BuPh)₈ скорость реакции имела обратную зависимость от концентрации основания в первой степени и лимитировалась необратимым отщеплением ацетат-иона в координационной диаде, образовавшейся в предшествующей быстрой односторонней реакции. В случае (Cl)MnOEP реакция присоединения фуллеренового основания проходит как одностадийный медленный односторонний процесс. Как видим, обратимо присоединяет пиридил-замещенный фуллеропирролидин лишь фталоцианин марганца. Это может быть связано не только со структурными особенностями реагентов, но с резко различающейся устойчивостью координационных комплексов, диктующей концентрационные (по фуллереновому основанию) условия для их образования и существования. Полученные данные могут быть использованы для оптимизации синтеза фталоцианин-фуллереновых диад и решения некоторых фундаментальных вопросов в отношении реакционной способности комплексов фталоцианинов.

Таким образом, мы представили количественное описание реакций образования донорно-акцепторных комплексов ацетата (октакис-3,5-дипрет-бутилфеноксифталоцианина марганца с органическими N-основаниями — Ru, Рум, Руз, Рис и Ru_3C_{60} . Равновесие и скорость реакций изучены спектрофотометрически в толуоле при 298 К, определены их количественные параметры и стехиометрия. Идентификация прекурсоров и координационных комплексов проведена спектральными методами (УФ-, видимая, ИК-, ¹Н ЯМР- и

Таблица 5. Эффективные константы скорости ($k_{эф}$) реакции $(AcO)MnPc(3,5-di-^1BuPhO)_8$ с Pu_3C_{60} в толуоле при 298 К

$C_{Pu_3C_{60}} \times 10^5$, моль/л	$k_{эф} \times 10^3$, с ⁻¹
3.39	1.20 ± 0.09
4.74	1.23 ± 0.09
6.77	1.13 ± 0.09
10.2	1.13 ± 0.07
13.5	1.19 ± 0.08

масс-спектрометрия). С учетом растущего интереса к проблеме поиска новых биологически активных супрамолекулярных систем на основе макрогетероциклических соединений можно считать перспективным использование полученных физико-химических данных в научных исследованиях в биомедицине, а также при направленном дизайне донорно-акцепторных координационных диад со свойством РЕТ в оптоэлектронике.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований” и при финансовой поддержке грантов РФФИ № 15-43-03013-р-центр-а и № 16-03-00631-а (реакция с пиколином).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chandra B. K.C., D'Souza F. // *Coord. Chem. Rev.* 2016. V. 322. P. 104.
2. Allemand P.M., Koch A., Wudl F. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. V. 113. P. 1050.
3. Xie Q., Perez-Cordero E., Echegoyen L. // *Ibid.* 1992. V. 114. P. 3978.
4. Imahori H., El-Khouly M.E., Fujitsuka M. et al. // *J. Phys. Chem. A* 2001. V. 105. P. 325.
5. Hummelen J.C., Bellavia-Lund C., Wudl F. In: *Fullerene and Related Structures*. Springer: Berlin, 1999. V. 199. P. 93.
6. Suemori K., Miyata T., Yokoyama M., Hiramoto M. // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 86. P. 063509.
7. Hong Z.R., Maennig B., Lessmann R. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 90. P. 203505.
8. Ray A., Pal H., Bhattacharya S. // *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* 2014. V. 117. P. 686.
9. Sukeguchi D., Yoshiyama H., Shibata N. et al. // *J. Fluorine Chem.* 2009. V. 130. P. 361.
10. Yuen A.P., Jovanovic S.M., Hor A.-M. et al. // *Solar Energy*. 2012. V. 86. P. 1683.
11. Konarev D.V., Khasanov S.S., Lyubovskaya R.N. // *Coord. Chem. Rev.* 2014. V. 262. P. 16.
12. Dlugaszewska J., Szczolko W., Koczorowski T. et al. // *J. Inorg. Biochem.* 2017. V. 172. P. 67.
13. Spesia M.B., Milanesio M.E., Durantini E.N. // *Eur. J. Med. Chem.* 2008. V. 43. P. 853.
14. De Freitas L.F., Hamblin M.R. In: *Nanobiomaterials in Antimicrobial Therapy*. 2016. V. 6. Ch. 1. P. 1.
15. Chen Z., Zhou S., Chen J. et al. // *J. Lumin.* 2014. V. 152. P. 103.
16. Güzel E., Günsel A., Bilgiçli A.T. et al. // *Inorg. Chim. Acta*. 2017. V. 467. P. 169.
17. Бичан Н.Г., Овченкова Е.Н., Гарасько Е.В., Ключева М.Е. // *Успехи соврем. естествознания*. 2016. № 1. С. 12.
18. Ломова Т.Н., Волкова Н.И., Березин Б.Д. // *Журн. неорганической химии*. 1987. Т. 32. С. 969.
19. Ломова Т.Н., Березин Б.Д. // Там же. 1979. № 8. С. 1574.
20. Ovchenkova E.N., Lomova T.N., Hanack M. // *Macroheterocycles*. 2010. T. 3. № 1. С. 63.
21. Troshin P.A., Troyanov S.I., Boiko G.N. et al. // *Full. Nanotub. Carb. Nanostr.* 2004. V. 12. P. 413.
22. Nakanishi K. In: *Infrared Absorption Spectroscopy*. Holden-Day, San Francisco and Nankodo Company Limited: Tokyo, Japan, 1962.
23. Breda S., Reva I.D., Lapinski L. et al. // *J. Mol. Struct.* 2006. V. 786. P. 193.
24. Колоколов Ф.А. Синтез, строение и свойства координационных соединений РЗЭ с валином и аспарагиновой кислотой: Дис. ... канд. хим. наук. Краснодар: КГУ, 2003. 120 с.
25. Ovchenkova E.N., Bichan N.G., Lomova T.N. // *Tetrahedron*. 2015. V. 71. P. 6659.
26. Kathleen M.M., Gunter M.J. // *J. Org. Chem.* 2008. V. 73. P. 3336.
27. La Mar G.N., Walker F.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 1973. V. 95. P. 6950.
28. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 3: Меди-Полимерные / Под ред. И.Л. Кнунянц и др. М.: Большая Российская энцикл., 1992. 639 с.
29. Овченкова Е.Н., Ключева М.Е., Ломова Т.Н. // *Журн. неорганической химии*. 2017. Т. 62. С. 1490. [Ovchenkova E.N., Klyueva M.E., Lomova T.N. // *Rus. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62, P. 1483].
30. Зайцева С.В., Зданович С.А., Койфман О.И. // *Журн. общ. химии*. 2013. Т. 83. С. 656. [Zaitseva S.V., Zdanovich S.A., KoiFman O.I. // *Rus. J. Gen. Chem.* 2013. V. 83. № 4. P. 738].
31. Порфирины: структура, свойства, синтез / Под ред. Н.С. Ениколопяна. М.: Наука, 1985. 333 с.
32. Ломова Т.Н., Моторина Е.В., Овченкова Е.Н., Ключева М.Е. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2007. Т. 56. С. 636. [Lomova T.N., Motorina E.V., Ovchenkova E.N., Klyueva M.E. // *Rus. Chem. Bull.* 2007. V. 56. P. 660].
33. Овченкова Е.Н., Бичан Н.Г., Ломова Т.Н. // *Журн. неорганической химии*. 2018. Т. 63. С. 367. [Ovchenkova E.N., Bichan N.G., Lomova T.N. // *Rus. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. P. 391].
34. Bethune D.S., Meijer G., Tang W.C. et al. // *Chem. Phys. Letters*. 1991. V. 179. P. 181.
35. Ovchenkova E.N., Bichan N.G., Kudryakova N.O. et al. // *Dyes and Pigments*. 2018. V. 153. P. 225.
36. Овченкова Е.Н., Бичан Н.Г., Ломова Т.Н. // *Журн. органической химии*. 2016. Т. 52. № 10. С. 1509. [Ovchenkova E.N., Bichan N.G., Lomova T.N. // *Rus. J. Org. Chem.* 2016. V. 52. № 10. P. 1503].