ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 9, с. 1290–1296

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.572.128

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

© 2023 г. О. А. Петров[a,*], А. А. Максимова[a], А. Е. Рассолова[a], Г. А. Гамов[a], В. Е. Майзлиш[a]

[a] *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.

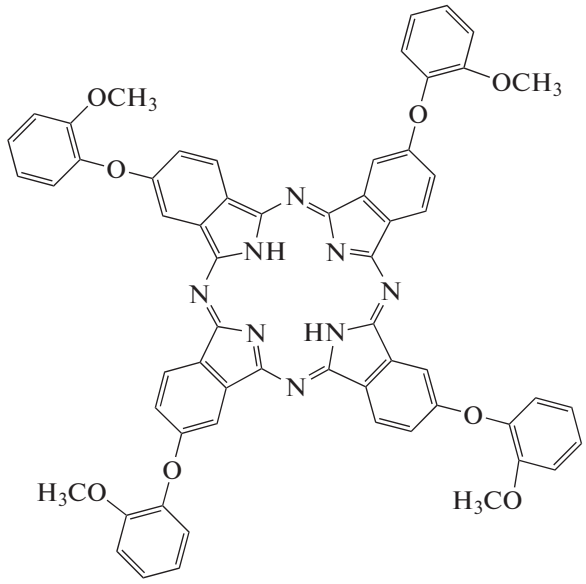
Изучено взаимодействие тетра-4(2-метоксифенокси)фталоцианина и тетра-4(3-метоксифенокси)фталоцианина с пиридином, 2-метилпиридином, морфолином, пиперидином, *н*-бутиламином, *трет*-бутиламином, диэтиламином и триэтиламином в бензоле. Реакция кислотно-основного взаимодействия с участием *н*-бутиламина 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 тетрафеноксизамещенных фталоцианинов 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 *н*-бутиламине и вследствие этого не вступают во взаимодействие с тетрафеноксизамещенными фталоцианинами.

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

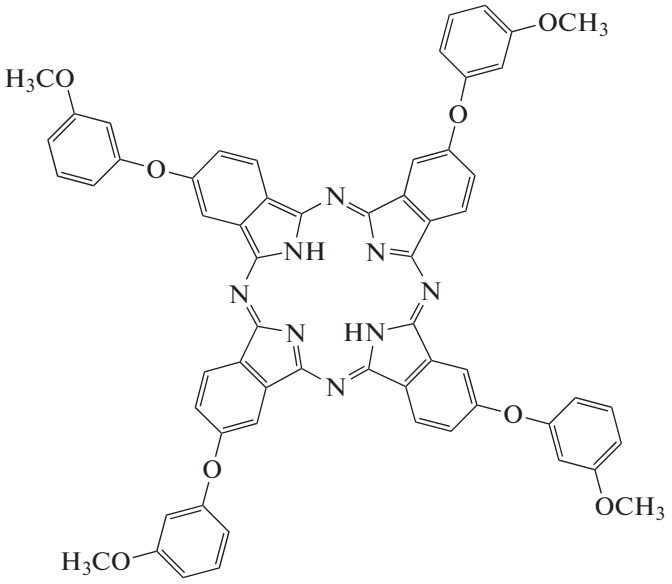
DOI: 10.31857/S0044453723090157, **EDN:** XOYPSU

Многообразие полезных свойств, которые проявляют соединения фталоцианинового ряда, вызывает все более возрастающий интерес исследователей. В настоящее время фталоцианины (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 наиболее 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)фталоцианина ($H_2Pc(OPh\text{-}2\text{-}OCH_3)_4$) и тетра-4(3-метоксифенокси)фталоцианина ($H_2Pc(OPh\text{-}3\text{-}OCH_3)_4$)



($H_2Pc(OPh\text{-}2\text{-}OCH_3)_4$)



($H_2Pc(OPh\text{-}3\text{-}OCH_3)_4$)

с пиридином, 2-метилпиридином, морфолином, пиперидином (Pip), *н*-бутиламином ($BuNH_2$), *трет*-бутиламином, диэтиламином и триэтиламином в бензоле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 4-(2-метоксифенокси)- и 4-(3-метоксифенокси)фталонитрилов осуществляли по методикам [6, 7]. Синтез безметальных тетра-4(2-метоксифенокси)фталоцианина и тетра-4(3-метоксифенокси)фталоцианина осуществляли тетрациклизацией соответствующих фталонитрилов с ацетатом магния при 180°C, с последующей обработкой полученных комплексов концентрированной соляной кислотой. Затем промывали водой до нейтральной реакции. Полученные безметальные фталоцианины сушили при 60–65°C и хроматографировали на силикагеле (элюент-хлороформ).

Тетра 4-(2-метокси)феноксифталоцианин: ИК-спектр ($CHCl_3$), ν, $см^{-1}$: 2924 (сим. CH_3), 2854 (несим. CH_3), 1454 (несим. OCH_3), 1261 (несим. Ar–O–Ar), 1215 (несим. Ar–O–CH_3), 1010 (NH). Спектр ЯМР ^1H (500 MHz, Chloroform-d) δ, 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)феноксифталоцианин: ИК-спектр ($CHCl_3$), ν, $см^{-1}$: 2924 (сим. CH_3), 2850 (несим. CH_3), 1450 (несим. OCH_3), 1261 (несим. Ar–O–Ar), 1207 (несим. Ar–O–CH_3), 1006 (NH). Спектр ЯМР ^1H (500 MHz, Chloroform-d) δ, 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 $H_2Pc(OPh\text{-}3\text{-}OCH_3)_4$ *m/z*: *M* = 1003.73 (вычислено *M* = 1003.03). Электронный спектр поглощения (ЭСП) $H_2Pc(OPh\text{-}2\text{-}OCH_3)_4$ и $H_2Pc(OPh\text{-}3\text{-}OCH_3)_4$ в бензоле $\lambda_I = 703$ нм ($\lg\varepsilon = 5.03$) и $\lambda_{II} = 667$ нм ($\lg\varepsilon = 4.96$), в хлороформе $\lambda_I = 704$ нм ($\lg\varepsilon = 5.04$), $\lambda_{II} = 669$ нм ($\lg\varepsilon = 4.98$) и $\lambda_I = 705$ нм ($\lg\varepsilon = 4.92$), $\lambda_{II} = 669$ нм ($\lg\varepsilon = 4.92$) соответственно. Бензол и азотсодержащие основания (ACROS) использовали без дополнительной очистки. Для проведения кинетических измерений в термостатируемую кювету спектрофотометра SHIMADZU-UV-1800 помещали свежеприготовленный раствор $H_2Pc(OPh\text{-}2\text{-}OCH_3)_4$ ($H_2Pc(OPh\text{-}3\text{-}OCH_3)_4$) 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 λ = 703 нм. Минимальное значение оптической плотности в конце реакции свидетельствовало об отсутствии в реагирующей системе молекулярной формы $H_2Pc(OPh\text{-}2\text{-}OCH_3)_4$ ($H_2Pc(OPh\text{-}3\text{-}OCH_3)_4$) и указывало на образование продукта реакции. Различие в максимумах полос поглощения $H_2Pc(OPh\text{-}2\text{-}OCH_3)_4$ ($H_2Pc(OPh\text{-}3\text{-}OCH_3)_4$) и их комплексов с переносом протонов позволило определить те-

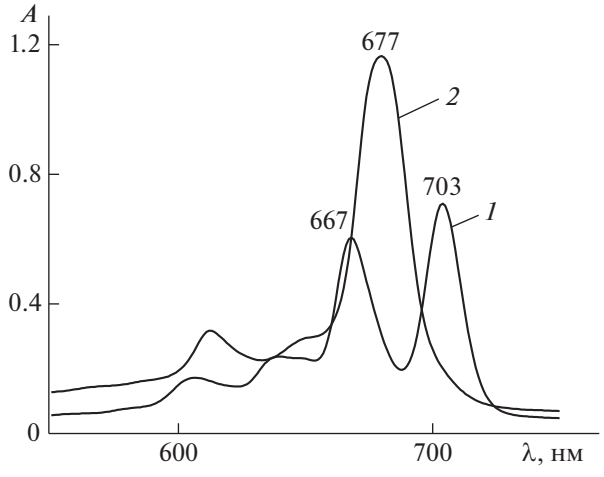


Рис. 1. Электронный спектр поглощения $H_2Pc(OPh\text{-}2\text{-}OCH_3)_4$ в бензоле (*1*) и *н*-бутиламине (*2*) при 298 K.

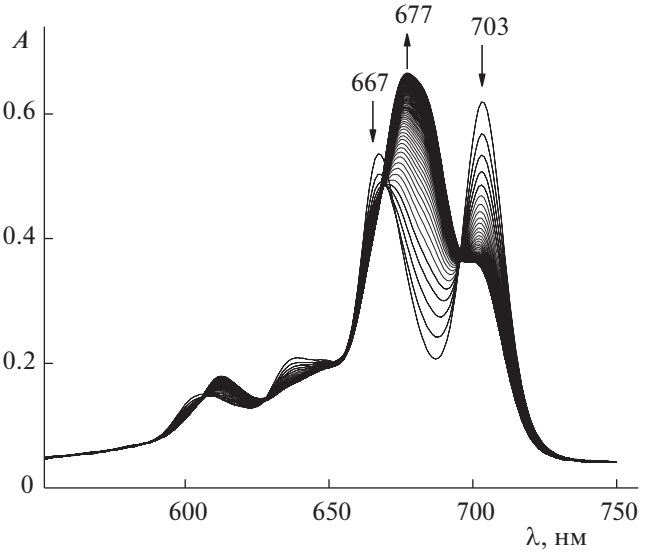


Рис. 2. Изменение электронного спектра поглощения $H_2Pc(OPh\text{-}2\text{-}OCH_3)_4$ в присутствии *н*-бутиламина в течение 70 мин при 333 K и $C^{\circ}_{BuNH_2}$ = 5.06 моль/л в бензоле.

кущую концентрацию $H_2Pc(OPh\text{-}2\text{-}OCH_3)_4$ ($H_2Pc(OPh\text{-}3\text{-}OCH_3)_4$) по формуле:

$$C = C^{\circ}(A_{\tau} - A_{\infty})/(A_0 - A_{\infty}),$$

где A_0, A_{τ}, A_{∞} – оптические плотности растворов в начальный момент времени, в момент времени τ и после завершения реакции (τ_{∞}). C° и C – начальная и текущая концентрации $H_2Pc(OPh\text{-}2\text{-}OCH_3)_4$ ($H_2Pc(OPh\text{-}3\text{-}OCH_3)_4$). Все измерения проводили в условиях реакции псевдопервого порядка, поэтому наблюдаемую константу скорости кислотно-основного взаимодействия с *н*-бутиламином и пиперидином рассчитывали по формуле:

$$k_H = (1/\tau)\ln(C^{\circ}/C).$$

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 $H_2Pc(OPh\text{-}2\text{-}OCH_3)_4$ и $H_2Pc(OPh\text{-}3\text{-}OCH_3)_4$ с *н*-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) $H_2Pc(OPh\text{-}2\text{-}OCH_3)_4$ и $H_2Pc(OPh\text{-}3\text{-}OCH_3)_4$ содержит в видимой области две расщепленные Q_x- и Q_y-составляющие Q-полосы с λ_I = = 703 и λ_{II} = 667 нм соответственно, что указывает на D_{2h}-симметрию молекулы (рис. 1). Напротив, в среде протоноакцепторного *н*-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 $BuNH_2$ (Pip) ведут себя как двухосновные NH-кислоты и образуют устойчивые во времени комплексы с переносом протонов, в отличие от комплексов образованных с участием β-замещенных порфиразинов [11]. На это указывает характер ЭСП $H_2Pc(OPh\text{-}2\text{-}OCH_3)_4$ и $H_2Pc(OPh\text{-}3\text{-}OCH_3)_4$ в *н*-бутиламине (пиперидине), который остается без изменений в течение ~72 ч при 333 K (рис. 1). При этом ЭСП конечных продуктов не отличаются друг от друга.

Дальнейшие исследования показали, что кинетически контролируемое взаимодействие $H_2Pc(OPh\text{-}2\text{-}OCH_3)_4$ и $H_2Pc(OPh\text{-}3\text{-}OCH_3)_4$ с *н*-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 $H_2Pc(OPh\text{-}2\text{-}OCH_3)_4$ независимо от природы основания с течением времени регистрируется уменьшение интенсивности Q_x- и Q_y-составляющих Q-полосы с λ_I и λ_{II} соответственно и одновременный рост интенсивности полосы поглощения с λ = 677 нм (рис. 2). При замене

Таблица 1. Кинетические параметры кислотно-основного взаимодействия тетра-4(2-метоксифенокси)фталоцианина и тетра-4(3-метоксифенокси)фталоцианина с азотсодержащими основаниями в бензоле, $C^{\circ}_{H_2Pc(OPh\text{-}2\text{-}OCH_3)_4} = C^{\circ}_{H_2Pc(OPh\text{-}3\text{-}OCH_3)_4} = 1.13 \times 10^{-5}$ моль/л

C°_B, моль/л	T, K	$k_H \times 10^4$, c^{-1}	$k \times 10^5$, л/(моль с)	E_a, кДж/моль	C°_B, моль/л	T, K	$k_H \times 10^4$, c^{-1}	$k \times 10^5$, л/(моль с)	E_a, кДж/моль
$H_2Pc(OPh\text{-}2\text{-}OCH_3)_4$ *н*-Бутиламин					$H_2Pc(OPh\text{-}3\text{-}OCH_3)_4$ *н*-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 K рассчитаны по уравнению Аррениуса.

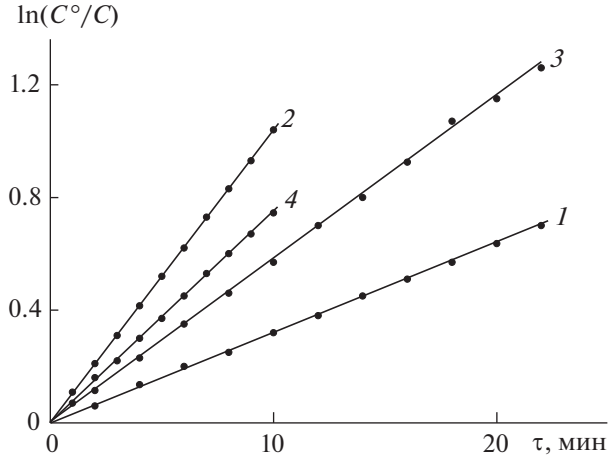


Рис. 3. Зависимости $\ln C^\circ/C$ от времени реакции $H_2Pc(OPh\text{-}2\text{-}OCH_3)_4$ (*1*, *2*) и $H_2Pc(OPh\text{-}3\text{-}OCH_3)_4$ (*3*, *4*) с $BuNH_2$ (*1*,*3*) и Pip (*2*, *4*) в бензоле при $T = 333$ K (*1*–*4*) и $C^\circ_{BuNH_2} = 7.60$ (*1*), 6.34 (*2*), $C^\circ_{Pip} = 7.60$ (*2*), 6.32 (*4*) моль/л.

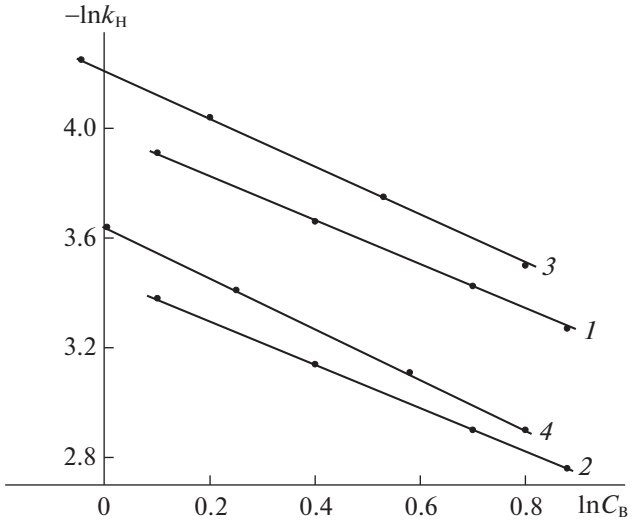


Рис. 4. Зависимости $\ln k_H$ от $\ln C^\circ_B$ для реакции $H_2Pc(OPh\text{-}2\text{-}OCH_3)_4$ (*1*, *2*) и $H_2Pc(OPh\text{-}3\text{-}OCH_3)_4$ (*3*,*4*) с $BuNH_2$ (*1*,*3*) и Pip (*2*, *4*) в бензоле при $T =$ = 313 (*3*) и 333 K (*1*, *2*, *4*).

$H_2Pc(OPh\text{-}2\text{-}OCH_3)_4$ на $H_2Pc(OPh\text{-}3\text{-}OCH_3)_4$ картина спектральных изменений сохраняется.

Реакция $H_2Pc(OPh\text{-}2\text{-}OCH_3)_4$ и $H_2Pc(OPh\text{-}3\text{-}OCH_3)_4$ с *н*-бутиламином и пиперидином имеет первый порядок по 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 $H_2Pc(OPh\text{-}2\text{-}OCH_3)_4$ ($H_2Pc(OPh\text{-}3\text{-}OCH_3)_4$); B = $BuNH_2$ и 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 NH-кислоты к основанию в соотвествие с предполагаемой схемой:

$$H_2Pc(R)_4 + B \xrightarrow{k_1} [HPc(R)_4\cdots HB], \quad (I)$$

$$[HPc(R)_4]\cdots[HB] + B \xrightarrow{k_2} [Pc(R)_4]\cdots[HB]_2, \quad (II)$$

где R = –OPh-2-OCH_3 (–OPh-3-OCH_3).

Молекула основания вступает во взаимодействие с одним из двух внутрициклических протонов NH-групп $H_2Pc(OPh\text{-}2\text{-}OCH_3)_4$ ($H_2Pc(OPh\text{-}3\text{-}OCH_3)_4$) и осуществляет его вывод из плоскости макроцикла. При этом кислотно-основное взаимодействие (I) должно сопровождаться первоначальным понижением симметрии π-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 $H_2Pc(OPh\text{-}2\text{-}OCH_3)_4$ ($H_2Pc(OPh\text{-}3\text{-}OCH_3)_4$) происходит с сохранением четких изобестических точек без появления в реагирующей системе промежуточной спектральной формы – $[HPc(R)_4\cdots HB]$ (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 ($\lambda_I = 703$ нм), то $k_1 = k_H$.

В комплексах тетрафеноксизамещенных фталоцианинов – $[Pc(R)_4]\cdots[HB]_2$ протоны NH-групп, связанные с атомом азота молекул $BuNH_2$ (Pip), располагаются над и под плоскостью макроцикла, что обеспечивает благоприятное пространственное расположение молекул оснований (рис. 5). При этом атом водорода $BuNH_2$ (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°. В образующейся “седловидной” конформации два из четырех противоположных внутрициклических атома азота расположены ниже условной плоскости макроцикла, а два дру-

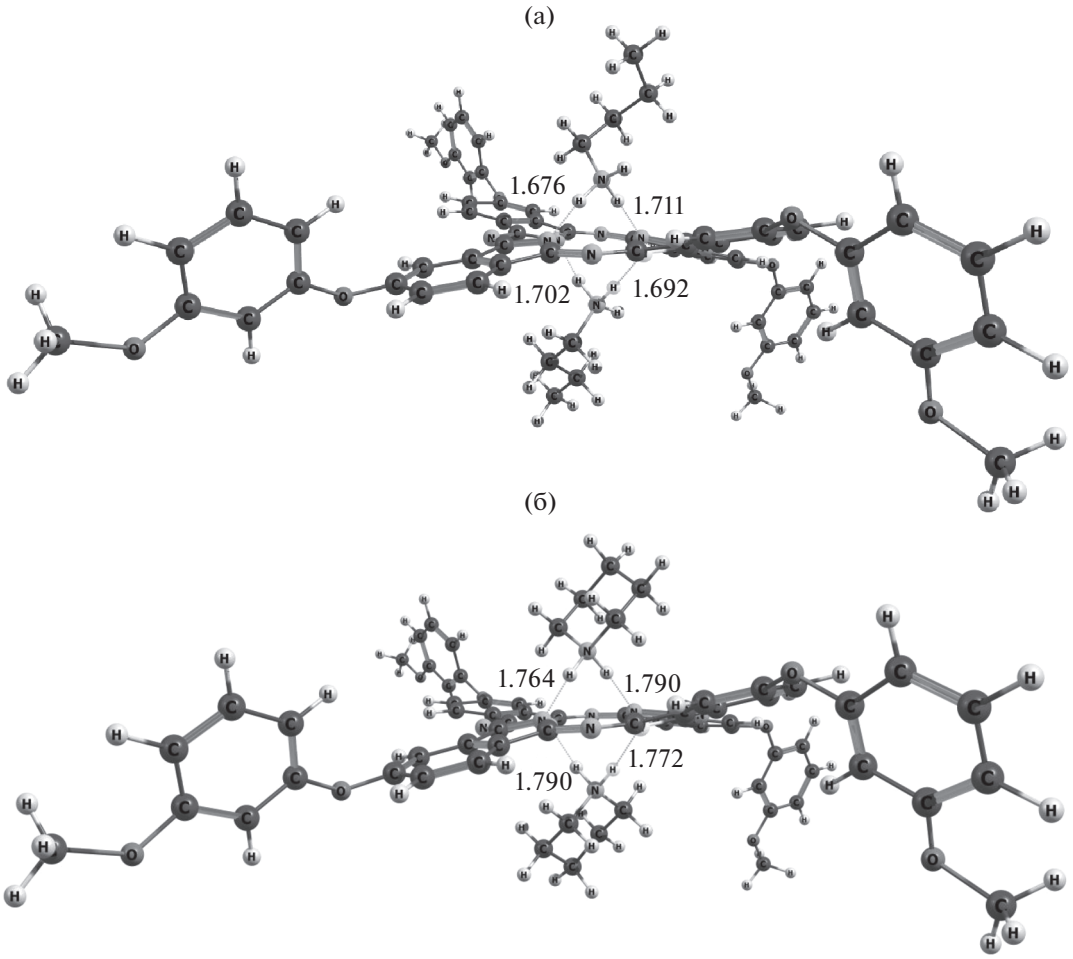


Рис. 5. Геометрическое строение комплекса $H_2Pc(OPh\text{-}3\text{-}OCH_3)_4$ с *н*-бутиламином (а) и пиперидином (б), оптимизированное методом B3LYP и базисным набором 6-31*G(*d,p*).

гих выше этой плоскости (рис. 5). Принимая во внимание слабовыраженную кислотность фталоцианинов [13] и сравнительно низкую полярность среды, комплексы $[Pc(R)_4]\cdots [HB]_2$, 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 $H_2Pc(OPh\text{-}2\text{-}OCH_3)_4$ и $H_2Pc(OPh\text{-}3\text{-}OCH_3)_4$ 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 $H_2Pc(OPh\text{-}2\text{-}OCH_3)_4$ ($H_2Pc(OPh\text{-}3\text{-}OCH_3)_4$) 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 π-системы фталоцианина [1, 17] способствует экранированию атомами и π-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 $H_2Pc(OPh\text{-}2\text{-}OCH_3)_4$ и $H_2Pc(OPh\text{-}3\text{-}OCH_3)_4$ 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 *н*-бутиламина (pK_a^{298} = 10.60 [18]) близкие по протоноакцепторной 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" конформациии [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} $H_2Pc(OPh\text{-}2\text{-}OCH_3)_4$ ($H_2Pc(OPh\text{-}3\text{-}OCH_3)_4$) 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 $H_2Pc(OPh\text{-}2\text{-}OCH_3)_4$ на $H_2Pc(OPh\text{-}3\text{-}OCH_3)_4$ значения k^{298} и E_a процесса не претерпевают существенных изменений. Этот факт не является неожиданным, если принять во внимание, что метоксифенокси 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 протоноакцепторной 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 Ãgar, Nazan Ocak Ìskeleli* // Acta Crystallographica Section E. 2007. E63. P. 712.
8. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.D. et al.* Gaussian09. Revision A. 02. Wallingsdorf 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 Applicatios. N. Y.: VCH Publ. Inc., 1996. V. 4. P. 23.
13. *Stuzhin P. A.* // J. Porhyrins 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. Ратайчака, 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. *Березин Д.Б.* Макроциклический эффект и структурная химия порфиринов. М.: Красанд, 2010. С. 424.
18. CPC 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.