

УДК 546.04

АГРЕГАЦИЯ И МОЛЕКУЛЯРНОЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ БИФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ КОБАЛЬТА В ВОДНЫХ СРЕДАХ¹

© 2020 г. А. А. Филиппова^{a, *}, А. А. Кернер^a, С. А. Знойко^a, Т. В. Тихомирова^a, А. С. Вашурин^a

^aИвановский государственный химико-технологический университет,
пр-т Шереметевский, 7, Иваново, 153460 Россия

*e-mail: anna.filippova96@gmail.com

Поступила в редакцию 13.09.2019 г.

После доработки 23.09.2019 г.

Принята к публикации 27.09.2019 г.

Рассмотрены процессы ассоциации и экстраординации водорастворимых комплексов кобальта с моно- и бифункционально замещенными фталоцианинатами в водных растворах с монодентатными лигандами – пиридином и пиперидином. Соотнесена способность замещенных производных фталоцианината кобальта координировать малые органические молекулы с природой их периферических заместителей. Определен тип и константы устойчивости образующихся в водных средах ассоциатов.

Ключевые слова: металлофталоцианин, азотсодержащие лиганды, комплексообразование, водный раствор, самоорганизация

DOI: 10.31857/S0044457X2002004X

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большое внимание уделяется созданию супрамолекулярных систем на основе макроциклических молекул в связи с их возможным применением в молекулярной электронике [1], нелинейной оптике [2], медицине [3]. Среди множества различных структур наиболее подходящими представляются тетрапиррольные макрогетероциклические соединения. Значительное число работ [4–9] посвящено процессам самосборки подобных молекул, поскольку слабые π – π^* -взаимодействия и водородные связи являются ключевым фактором для построения всевозможных функциональных систем. В связи с этим получение жидкофазных материалов и систем с заданным набором полезных функций на основе металлокомплексов фталоцианинов является достаточно перспективным. Важнейшие свойства фталоцианиновых макроциклов заключаются в возможности модификации терминальных фрагментов периферии [10, 11], способности к осуществлению координационных взаимодействий центрального катиона металла с различными малыми электронодонорными лигандами [12, 13], а также к самоорганизации [14, 15]. Самоассоциация фталоцианинов в растворах (как процесс об-

разования надмолекулярных ансамблей) обусловлена нековалентными взаимодействиями (ван-дер-ваальсовы силы, π – π^* -взаимодействия, водородные связи) между двумя или более макроциклическими молекулами, а также эффектами среды (сольватобонные взаимодействия). На ассоциацию фталоцианинов оказывают влияние следующие факторы: геометрия периферических заместителей [16], добавки различных органических растворителей [17], сульфирование [18], введение молекулярных лигандов [12, 13].

Настоящая работа является продолжением исследований [19–21] и посвящена установлению закономерностей влияния периферических заместителей сульфированных производных фталоцианинов Co(II) (рис. 1) на процессы их самоассоциации в растворах путем введения малых азотсодержащих лигандов (пиридин, пиперидин), что открывает путь к созданию жидкофазных систем и материалов с заданными параметрами для молекулярных устройств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетрасульффталоцианинат кобальта (CoPcI) синтезировали по известной методике [22, 23]. В электронном спектре поглощения (ЭСП) водного раствора CoPcI (рН 7.2) регистрируются два максимума поглощения (λ_{\max}) при 625 (димер) и 665 нм (мономер).

¹ Статья публикуется по итогам III Международной научной конференции “Наука будущего” и IV Всероссийского молодежного научного форума “Наука будущего – наука молодых” (Сочи, 14–17 мая 2019 г., www.sfy-conf.ru).

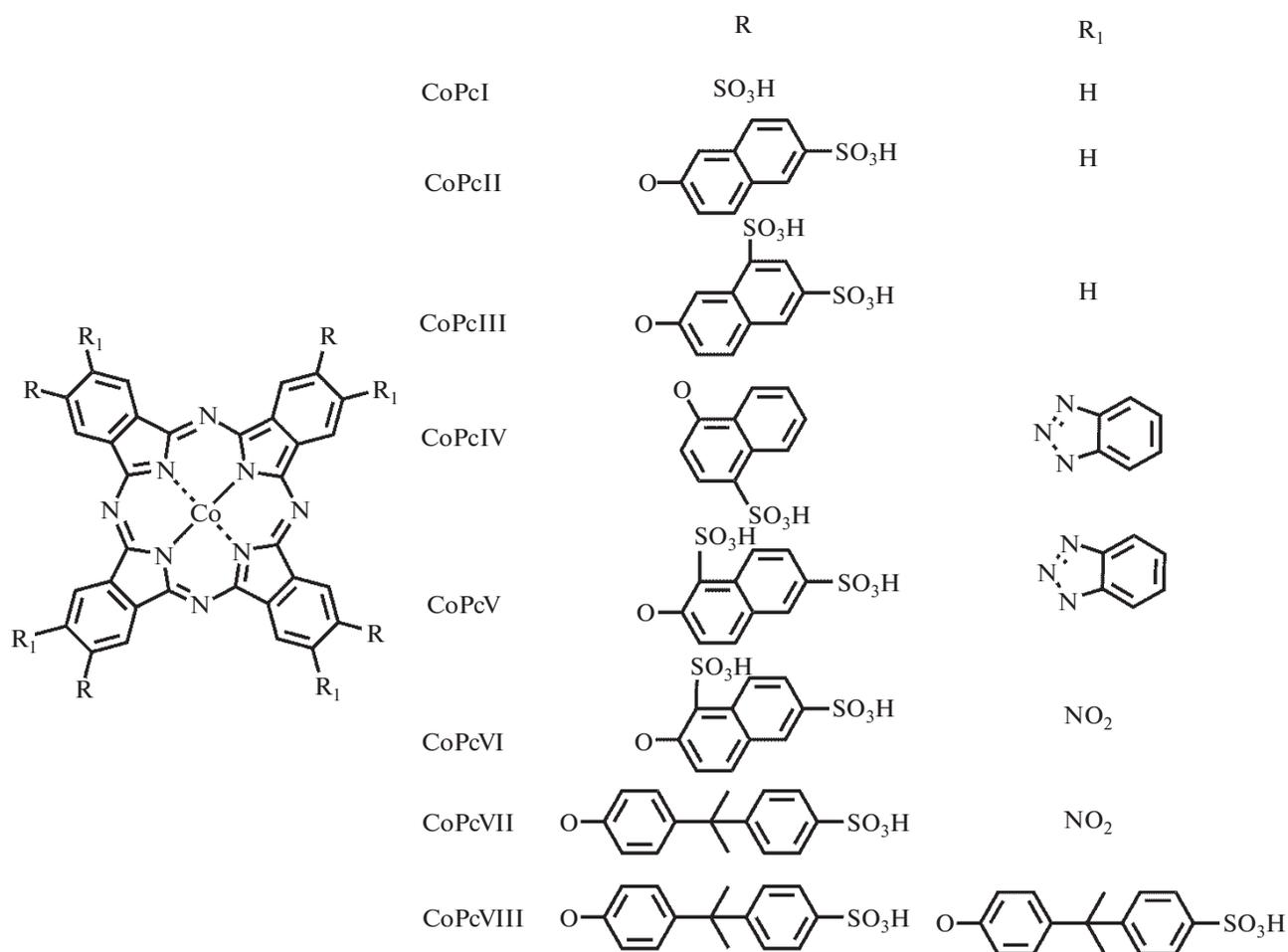


Рис. 1. Схема объектов исследования.

ИК-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 1720, 1632, 1502, 1452, 1489, 1409, 1379, 1134, 1049, 935, 770, 618. Интенсивные полосы при 700, 1032–1035, 1192–1197 cm^{-1} обусловлены наличием в молекуле сульфогрупп. Поглощение в области 839–855 cm^{-1} связано с колебаниями C–H 1,2,4-трехзамещенных ядер бензола, присоединенных к порфиразиновому кольцу.

ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д.): 7.82 (Ar–H); 8.31 (Ar–H); 8.49 (Ar–H).

Тетра-4-[(6-сульфо-2-нафтил)окси]фталонианат кобальта (CoPcII) синтезировали по методике [24] из соответствующего нитрила. Смесь калиевой соли 4-[(6-сульфо-2-нафтил)окси]фталонитрила (0.78 г) и безводного хлорида кобальта (0.065 г) при перемешивании нагревали до 190–195°C в течение 60 мин. Образовавшийся фталонианат кобальта экстрагировали из реакционной массы диметилсульфоксидом и осаждали из экстракта абсолютным этанолом. Полученный осадок отфильтровывали, промывали этанолом в аппарате Сокслета. Заключительную очистку

проводили хроматографией на силикагеле М60 (элюент – ДМФА : вода в объемном соотношении 1 : 1). Выход 0.39 г (54%). Продукт представляет собой порошок сине-зеленого цвета, хорошо растворимый в воде, в смеси ДМФА/вода, ДМСО, водном растворе щелочи. Проведен его элементный анализ:

	C	H	N	S
Найдено, %:	58.42;	2.70;	7.62;	8.80.
Для C ₇₂ H ₄₀ N ₈ S ₈ O ₁₆ Co				
вычислено, %:	59.22;	2.74;	7.68;	8.80.

ИК-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 1045 (–S=O), 1103 (–S=O), 1205 (Ar–O–Ar).

Тетра-4-[(6,8-дисульфо-2-нафтил)окси]фталонианат кобальта (CoPcIII) получали по приведенной выше методике, используя 1.01 г дикалиевой соли 4-[(6,8-дисульфо-2-нафтил)окси]фталонитрила. Выход 0.53 г (59%). Продукт представляет собой порошок сине-зеленого цвета, хорошо растворимый в воде, в смеси ДМФА/вода,

ДМСО, водном растворе щелочи. Проведен его элементный анализ:

	C	H	N	S
Найдено, %:	48.32;	2.20;	6.23;	14.43.
Для $C_{72}H_{40}N_8S_8O_{28}Co$				
вычислено, %:	48.57;	2.25;	6.30;	14.39.

ИК-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 1039 ($-S=O$), 1103 ($-S=O$), 1210 (Ar-O-Ar).

Тетра-4-[(4-сульфо-1-нафтил)окси]-тетра-5-(1-бензотриазолил)фталоцианинат кобальта (CoPcIV) синтезировали по известной методике [25, 26] путем сульфирования исходного фталоцианина. Навеску 160 мг (0.1 ммоль) тетра-4-[(1-нафтил)окси]-тетра-5-(1-нафтокси)фталоцианината кобальта растворяли в смеси 2 мл (18 ммоль) хлорсульфоновой кислоты и 2 мл (18 ммоль) тионилхлорида и перемешивали при температуре 293 К в течение 2 ч. Далее реакционную массу выливали на лед, смешанный с хлоридом натрия (0.1 мас. часть). Полученный осадок собирали на фильтре Шотта и сушили в эксикаторе над концентрированной H_2SO_4 в течение 72 ч. Экстракцию сульфохлоридов проводили ацетоном, затем препарат высушивали. Далее осуществляли гидролиз сульфохлоридов путем кипячения в воде. Выход конечного продукта составил 82–85%. Дополнительную очистку проводили с помощью хроматографии (сорбент – силикагель М60, элюент – ДМФА). Ниже представлены результаты элементного анализа:

	C	H	N	S
Найдено, %:	52.00;	4.05;	12.43;	5.36.
Для $C_{98}H_{52}N_{20}S_4O_{16}Co \cdot 16H_2O$				
вычислено, %:	52.01;	3.82;	12.64;	5.78.

ИК-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 745 (C–N), 1045 (N=N), 1230 (Ar–O–Ar), 1060 (C–S), 1150–1190 (S=O в SO_3H).

MALDI-TOF m/z : 1932.71 [M + 4H]⁺.

ЯМР ¹H (ДМСО-d₆, δ , м.д.): 7.45 (Ar–5H), 7.94 (Ar–4H), 8.07 (Ar–6H), 8.29 (Ar–3H) – триазольная группа, 7.64 (Ar–8H), 7.73 (Ar–7H), 7.85 (Ar–11H), 8.18 (Ar–10H), 8.53 (Ar–9H), 8.85 (Ar–12H) – нафтоксигруппа, 8.97 (SO_3H).

Тетра-4-[(1,6-дисульфо-2-нафтил)окси]-тетра-5-(1-бензотриазолил)фталоцианинат кобальта (CoPcV) синтезировали по методике, аналогичной для CoPcIV. В качестве исходного макроцикла для сульфирования был взят тетра-4-[(2-нафтил)окси]-тетра-5-(1-нафтокси)фталоцианинат

кобальта. Ниже приведены результаты элементного анализа:

	C	H	N	S
Найдено, %:	42.29;	4.42;	9.73;	9.36.
Для $C_{96}H_{52}N_{20}S_8O_{28}Co \cdot 32H_2O$				
вычислено, %:	42.29;	4.14;	9.91;	9.08.

ИК-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 741 (C–N), 1049 (N=N), 1262 (Ar–O–Ar), 1091 (C–S), 1158 (S=O в SO_3H).

MALDI-TOF m/z : 2248.82 [M]⁺.

ЯМР ¹H (ДМСО-d₆, δ , м.д.): 7.48 (Ar–5H), 7.75 (Ar–4H), 7.94 (Ar–6,7H), 8.14 (Ar–3H) – триазольная группа, 8.33 (Ar–2H) – макрокольцо, 8.72 (Ar–8,9,11H) – нафтоксигруппа, 8.83, 8.81 (SO_3H).

Тетра-4-[(1,6-дисульфо-2-нафтил)окси]-тетра-5-(нитро)фталоцианинат кобальта (CoPcVI) синтезировали по методике, аналогичной для CoPcIV. В качестве исходного макроцикла для сульфирования был взят тетра-4-[(2-нафтил)окси]-тетра-5-(нитро)фталоцианинат кобальта. Выход 167.2 мг (85%). Проведен его элементный анализ:

	C	N	H	S	O
Найдено, %:	40.78;	11.96;	2.63;	11.88;	33.59.
Для $C_{72}H_{52}CoN_{12}O_{44}S_8$					
вычислено, %:	41.09;	7.99;	2.49;	12.19;	33.45.

MALDI-TOF: [M + 2Na + 2H]⁺ = 2008.22, рассчитано: 1960.55 (2104.67 для гидратированной молекулы).

ИК-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 741 (C–N), 1049 (N=N), 1262 (Ar–O–Ar), 1091 (C–S), 1158 (S=O в SO_3H). Полученные данные свидетельствуют о наличии восьми молекул воды, являющихся частью макроцикла $C_{72}H_{36}CoN_{12}O_{36}S_8 \cdot 8H_2O$.

Тетра-4-{4-[1-метил-1-(4-сульфофенил)этил]фенокси}-тетра-5-(нитро)фталоцианинат кобальта (CoPcVII) синтезировали по методике, аналогичной для CoPcIV. В качестве исходного макроцикла для сульфирования был взят тетра-4-[4-(1-метил-1-фенилэтил)фенокси]-тетра-5-(нитро)фталоцианинат кобальта. Выход 137 мг (72%). Результаты элементного анализа представлены ниже:

	C	N	H	S
Найдено, %:	57.71;	8.56;	3.96;	6.38.
Для $C_{92}H_{68}CoN_{12}O_{24}S_4$				
вычислено, %:	57.77;	8.79;	3.58;	6.70.

ИК-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 1020 (C–S), 1174 (S=O), 1340 (NO_2), 1504 (NO_2), 2852, 2919 (CH_3).

Окта-4,5-[4-[1-метил-1-(4-сульфопенил)этил]феноксифталоцианинат кобальта (CoPcVIII) синтезировали по методике, аналогичной для CoPcIV. В качестве исходного макроцикла для сульфирования был взят окта-4,5-[4-(1-метил-1-фенилэтил)феноксифталоцианинат кобальта. Выход 273 мг (94%). Проведен его элементный анализ:

	C	N	H
Найдено, %:	62.72;	3.56;	4.82.
Для $\text{C}_{92}\text{H}_{68}\text{CoN}_{12}\text{O}_{24}\text{S}_4$			
вычислено, %:	63.08;	3.87;	4.46.

ИК-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 1039 (C–S), 1122 (S=O), 1238 (Ar–O–Ar), 2921 (CH_3).

Лиганды пиридин (Py) и пиперидин (Pip) перед использованием очищали по методике, рекомендованной в [27].

Исследование процессов комплексообразования проводили спектрофотометрическими методами. ЭСП регистрировали в кварцевых кюветках на спектрофотометре Unicо 2800 в спектральном диапазоне 300–900 нм. При проведении эксперимента ячейку термостатировали.

Расчет константы устойчивости молекулярного комплекса проводили на основании изменения плотности поглощения раствора в области Q-полосы.

$$K_y = \frac{[\text{CoPc} \cdot \text{L}]}{[\text{CoPc}] \cdot [\text{L}]} \quad (1)$$

Равновесную концентрацию молекулярного комплекса рассчитывали по уравнению:

$$C_{\text{CoPc} \cdot \text{L}} = C_{\text{CoPc}}^0 \frac{(A_0 - A_p)}{(A_0 - A_k)} \quad (2)$$

где $C_{\text{CoPc} \cdot \text{L}}$ – равновесная концентрация молекулярного комплекса, C_{CoPc}^0 – исходная концентрация макроцикла. Концентрацию свободного лиганда определяли по уравнению:

$$C_L = C_L - C_{\text{CoPc}}^0 \frac{(A_0 - A_p)}{(A_0 - A_k)} \quad (3)$$

С учетом уравнений (1) и (2) уравнение для расчета константы устойчивости примет вид:

$$K_y = \frac{[(A_0 - A_p)/(A_p - A_k)]}{[C_L^0 - C_{\text{CoPc}}^0 (A_0 - A_p)/(A_0 - A_k)]} \quad (4)$$

Исследование проводили в условиях избытка лиганда по отношению к металлофталоцианину, поэтому равновесную концентрацию лиганда по-

лагали равной его исходной концентрации, что упрощало процедуру вычисления K_y :

$$K_y = \frac{(A_0 - A_p)}{(A_0 - A_k) C_L^0} \quad (5)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Металлокомплексы фталоцианинов с кобальтом (CoPc) за счет координационно-ненасыщенного металла-комплексобразователя способны присоединять дополнительные молекулы в пятое и шестое координационное положение Co^{II} [28]. Взаимодействием центрального катиона металла фталоцианинового макроцикла с различными гетероциклическими лигандами можно получить разные супрамолекулярные комплексы. Перспективными в этом направлении являются азотсодержащие шестичленные гетероциклы. С одной стороны, малый размер позволяет легко встраиваться в структуру агрегатов, образованных как face-to-face (H-агрегаты) или edge-to-face (J-агрегаты), а с другой – наличие гетероатома является благоприятным фактором при формировании экстракомплексов различного строения.

H- и J-ассоциаты являются основными типами агрегатов, характерных для красителей. Спектральное определение структур основано на наблюдении сдвига максимума поглощения относительно соответствующей полосы поглощения мономера [29]. Так, для H-типа характерно гипсохромное смещение, в то время как для J-типа – bathохромное. В работах [19–21, 30, 31] нами установлено, что в водных средах комплексы CoPcI–CoPcVII находятся в ассоциированном состоянии, при этом в растворе образуются H-ассоциаты или смесь H- и J-ассоциатов. Кроме того, в водном растворе реализуется равновесие мономер–агрегат:



Установлено, что для макроцикла CoPcVIII при бифункциональном замещении объемными электронодонорными заместителями, повышающими электронную плотность в сопряженной системе макроцикла, в водно-щелочном растворе характерно смещение равновесия (6) в сторону мономерных форм.

Ключевой особенностью при рассмотрении процессов координации металлофталоцианинами гетероциклических лигандов является анализ электронного строения последних. Из литературы [32] известно, что шестичленные циклы, в частности пиперидин, в растворе находятся преимущественно в конформации “кресло”. При этом неподеленная электронная пара атома N пиперидина в растворе имеет аксиальную ориентацию [33] (рис. 2). Экваториальное расположение неподеленной электронной пары приводит к уве-

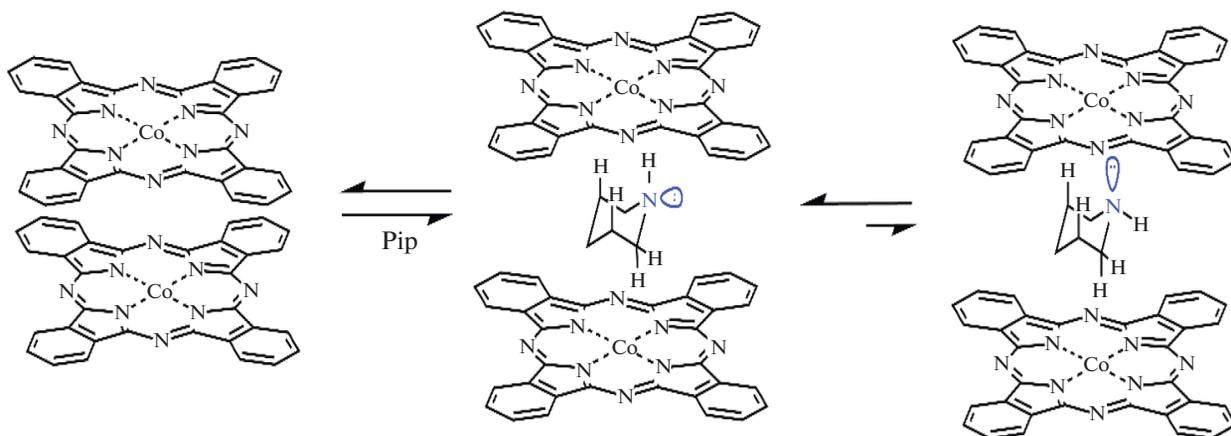


Рис. 2. Схема встраивания молекулы пиперидина в Н-димер.

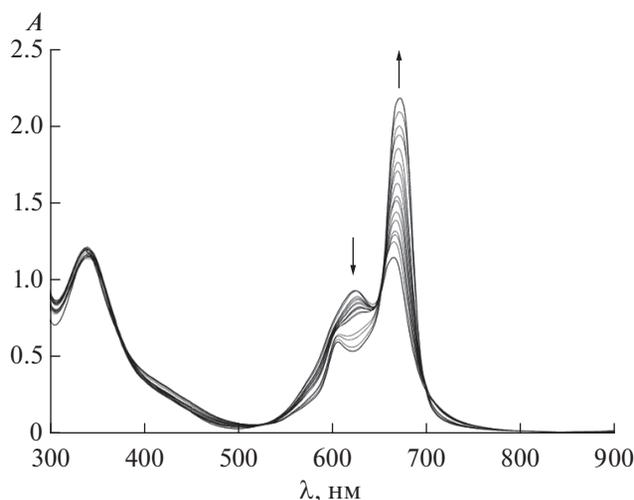


Рис. 3. Изменения в ЭСП при титровании водного раствора CoPcI ($C = 4.2 \times 10^{-5}$ моль/л) пиперидином ($C_{\text{Pip}} \text{ конц} = 3.9$ моль/л) при 298.15 К.

личению объема молекулы по сравнению с аксиальным, поскольку связывающая два атома (N–H) электронная пара занимает меньший объем, чем объем облака неподеленной электронной пары [34], что увеличивает вероятность встраивания в ассоциаты фталоцианинов.

На рис. 3 представлены электронные спектры поглощения водного раствора CoPcI при спектрофотометрическом титровании пиперидином. Исходный спектр в видимой области имеет два интенсивных максимума при 625 и 665 нм, соответствующих π – π^* -переходам (a_{1u} (π) ВЗМО– e_g (π^*) НСМО) π -электронной системы макроцикла. Металлокомплекс в воде имеет выраженную тенденцию к агрегации. Однако добавление пиперидина и дальнейшее увеличение концентрации лиганда в растворе до 3.89 моль/л приводят к существенным изменениям. В спектрах наблюдается увеличение интенсивности полосы при 665 нм и

ее батохромный сдвиг на 7 нм, при этом полоса при 625 нм, напротив, претерпевает уменьшение интенсивности и гипсохромный сдвиг на 19 нм. Протекающие изменения связаны с процессами перехода агрегированных форм CoPcI в воде в мономерные. Аксиальное расположение неподеленной электронной пары в молекуле пиперидина (рис. 2) позволяет достаточно легко входить малому N-лиганду в полость агрегированной структуры, приводя к диссоциации димерных структур. Наличие изобестических точек в ЭСП подтверждает протекание равновесных процессов в растворе. Для оценки количества присоединившихся лигандов был применен полулогарифмический метод Бэнта–Фрэнча (по величине тангенса угла наклона графических зависимостей $\lg[(A_0 - A_p)/(A_p - A_k)]$ от $\lg C_1$). Значение тангенса угла наклона прямой, построенной по данному уравнению для CoPcI , дает состав аксиального

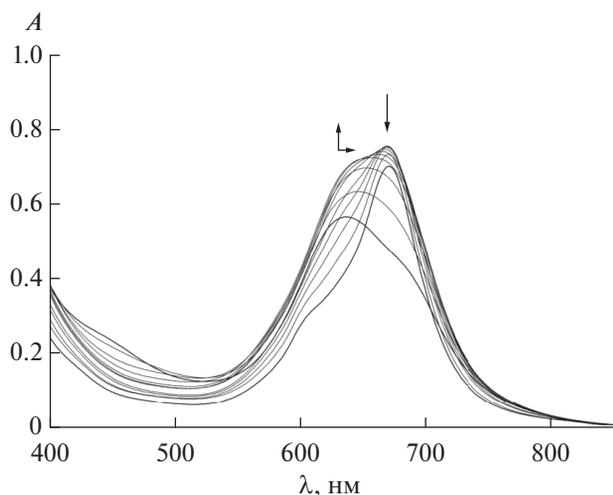


Рис. 4. Изменения в ЭСП при титровании водно-щелочного раствора CoPcV ($C = 5.1 \times 10^{-5}$ моль/л) пиридином ($C_{\text{py}} \text{ конеч} = 6.5$ моль/л) при 298.15 К.

комплекса $\text{CoPcI} : \text{Pip} = 1 : 1$. Расчет K_y полученных комплексов проведен из данных ЭСП на аналитических длинах волн. Для данной системы $\lg K_y = 3.74$.

При замене пиперидина на пиридин в ЭСП для CoPcI наблюдаются аналогичные изменения.

Состав комплексов в системе $\text{CoPcI} : \text{Py} = 1 : 1$, а $\lg K_y = 3.68$. Следует отметить, что для всех металлокомплексов, кроме CoPcIV и CoPcV , наблюдается увеличение устойчивости при переходе от пиридина к пиперидину, вероятно, за счет высокой электронной плотности на донорном атоме азота данного лиганда. Это подтверждается квантово-химическими расчетами, проведенными с помощью программного пакета GAUSSIAN 09 методом PM6 [35]. В рамках NBO-анализа (HF/6-21G) были получены данные по распределению электронной плотности для исследуемых соединений (табл. 1). При помощи программного пакета ChemCraft проведена визуализация оптимизированных структур. Отсутствие мнимых частот подтверждает тот факт, что геометрия всех представленных макроциклов соответствует минимуму на поверхности потенциальной энергии. В табл. 1 представлены натуральные орбитали и заряды в лигандах пиридин и пиперидин.

В работах [19, 21] нами показано, что устойчивость комплексов состава $\text{CoPc} : \text{L} = 1 : 1$ при титровании пиридином возрастает в ряду $\text{CoPcII} < \text{CoPcIII} < \text{CoPcIV}$. Замена триазольного фрагмента в CoPcV на NO_2 -группу (CoPcVI) приводит к существенным изменениям спектральной картины. Для водно-щелочного раствора CoPcV при добавлении пиридина (рис. 4) на первом этапе

Таблица 1. Рассчитанные параметры лигандов

Параметр	Пиридин	Пиперидин
ВЗМО		
НСМО		
Натуральные заряды		
pK_a	5.23	11.25

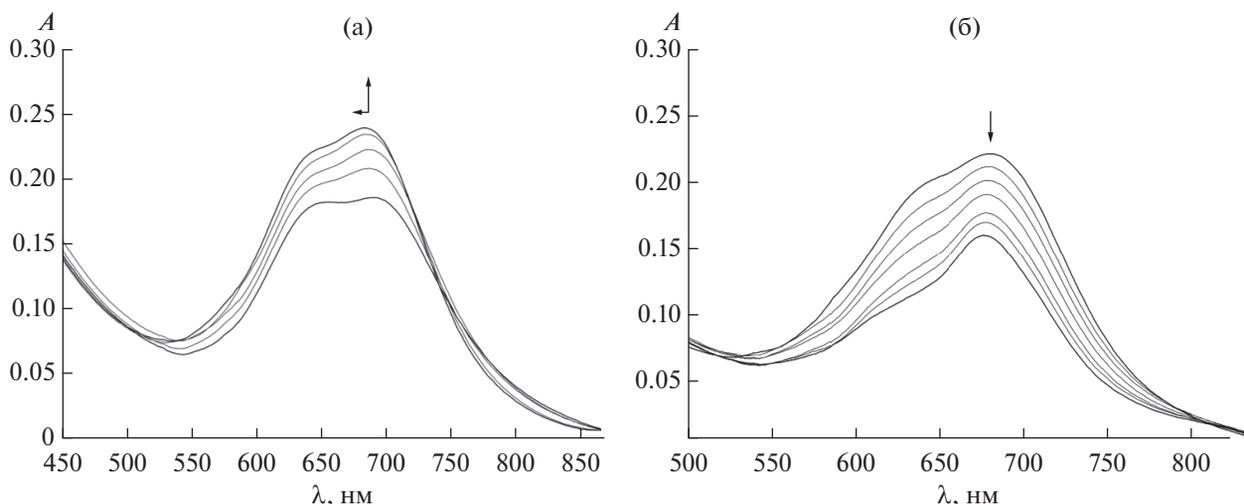


Рис. 5. Изменения в ЭСП при титровании водно-щелочного раствора CoPcVI ($C = 4.4 \times 10^{-5}$ моль/л) пиридином при 298.15 К: $C_{Py} = 0-0.8$ моль/л (а); $C_{Py} = 0.8-8.2$ моль/л (б).

наблюдаются увеличение максимума поглощения и его bathochromный сдвиг, что приводит к трансформации H-агрегатов и формированию комплексов CoPcV : Py состава 1 : 2 (табл. 2). Спектральные изменения для водно-щелочного раствора CoPcVI также характеризуются двумя этапами (рис. 5). Однако увеличение концентрации пиридина в системе приводит к гипсохромному смещению максимума поглощения, что, вероятно, вызвано разрушением агрегатов J-типа, образованных за счет координации между кислородом в нафтоксигруппе одной молекулы фталоцианинового макроцикла с Co^{II} другой молекулы. В результате такого взаимодействия происходит компенсация частичного положительного заряда на центральном катионе металла, при этом рассчитанный состав комплексов составляет CoPcVI : Py = 1 : 1.5, что в пересчете на целую молекулу лиганда составляет CoPcVI : Py = 2 : 3 с $lg K_y = 3.78$.

Таблица 2. Константы устойчивости молекулярных комплексов для водных растворов при 298.15 К

Макроцикл	Pip состав комплекса CoPc : L ($lg K_y$)	Py состав комплекса CoPc : L ($lg K_y$)
CoPcI	1 : 1 (3.74)	1 : 1 (3.68)
CoPcII	1 : 2 (3.74)	1 : 1 (3.20)
CoPcIII	1 : 2 (3.79)	1 : 1 (3.40)
CoPcIV	1 : 2 (3.69)	1 : 1 (3.97)
CoPcV	1 : 3 (3.66)	1 : 2 (4.04)
CoPcVI	2 : 3 (3.88)	2 : 3 (3.78)
CoPcVII	1 : 2 (3.77)	1 : 1 (3.73)
CoPcVIII	1 : 2 (3.84)	2 : 3 (3.73)

Дальнейшее увеличение концентрации пиридина в растворе также приводит к гипсохромному сдвигу максимума поглощения на 3 нм. При этом в системе могут наблюдаться равновесия:



Замена ароматического гетероцикла на насыщенный, например пиперидин, не приводит к значительным изменениям в спектральной картине водно-щелочной среды, однако на первом этапе образуются более устойчивые ($lg K_y = 3.88$) комплексы состава CoPcVI : Pip = 2 : 3.

Поскольку пиперидин является более сильным основанием, чем пиридин, устойчивость образующихся комплексов с пиперидином должна быть выше. Однако установлено уменьшение константы устойчивости молекулярных комплексов с Pip в водных растворах для CoPcIV и CoPcV. Данный факт, вероятно, обусловлен наличием бензотриазольного фрагмента в составе макромолекул, что способствует перераспределению электронной плотности в макромолекуле.

Увеличение объема периферических заместителей путем введения в аннелированные бензольные кольца фталоцианинового макроцикла 1-метил-1-фенилэтил-феноксигрупп (при этом образуется симметрично замещенный октапроизводный макроцикл CoPcVIII) приводит к увеличению значимости геометрического фактора периферических заместителей, что способствует мономеризации макроцикла (рис. 6). При добавлении аксиальных лигандов образуются “сэндвичевые” ассоциаты различного строения, в которые включены малые органические основания (табл. 2).

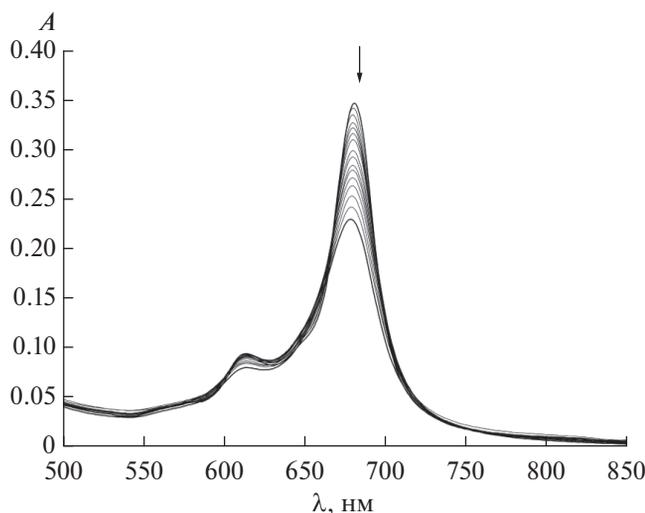


Рис. 6. Изменения в ЭСП при титровании водно-щелочного раствора CoPcVIII ($C = 4.3 \times 10^{-5}$ моль/л) пиридином ($C_{\text{Py конц}} = 4.1$ моль/л) при 298.15 К.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что геометрия лиганда и электронные эффекты заместителей фталоцианиновых макроциклов играют важную роль при формировании комплексов различного состава. Переход от пиридина к пиперидину сопровождается увеличением констант устойчивости. Введение бензотриазольного фрагмента способствует обратному эффекту.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования научного оборудования ИГХТУ при поддержке государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение № 4.1929.2017/4.6) и гранта Президента РФ для государственной поддержки российских молодых ученых кандидатов наук (МК-204.2019.3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gorbunov A.V., Garcia Iglesias M., Guillemé J. et al. // *Sci. Adv.* 2017. V. 3. № 9. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1701017>
2. Shehzad F.K., Zhou Y., Zhang L. et al. // *J. Phys. Chem.* 2018. V. 1280. № 2. P. 1280. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11244>
3. Gontero D., Lessard-Viger M., Brouard D. et al. // *Microchem. J.* 2017. P. 316. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.10.007>
4. Du X., Fan R., Wang X. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2015. V. 316. № 5. P. 2402. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b0019>
5. Bartlett G.J., Newberry R.W., VanVeller B. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. № 49. P. 18682. <https://doi.org/10.1021/ja4106122>
6. Bottari G., Suanzes J.A., Trukhina O. et al. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2011. V. 2. № 8. P. 905. <https://doi.org/10.1021/jz200241k>
7. Liu J., Postupalenko V., Lörcher S. et al. // *Nano Lett.* 2016. V. 16. № 11. P. 7128. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03430>
8. Círcera B., Trukhina O., Björk J. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. № 40. P. 14129. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b06406>
9. Berezin D.B., Solodukhin T.N., Shukhto O.V. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2018. V. 67. № 7. P. 1273. <https://doi.org/10.1007/s11172-018-2212-6>
10. Vashurin A.S., Maizlish V.E., Kuzmin I.A. et al. // *J. Porphyr. Phthalocyanines.* 2017. V. 21. № 1. P. 37. <https://doi.org/10.1142/S108842461750002X>
11. Tikhomirova T., Nalimova K., Kerner A. et al. // *J. Porphyr. Phthalocyanines.* 2019. V. 23. P. 575. <https://doi.org/10.1142/S1088424619500251>
12. Stymne B., Sauvage F.X., Wettermark G. // *Spectrochim. Acta, Part A.* 1980. V. 36. № 4. P. 397. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(80\)80152-8](https://doi.org/10.1016/0584-8539(80)80152-8)
13. Chandra B.K.C., D'Souza F. // *Coord. Chem. Rev.* 2016. V. 322. P. 104. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.05.012>
14. Zhang X.-F., Xi J., Zhao Q. // *J. Mater. Chem.* 2010. V. 20. № 32. P. 6726. <https://doi.org/10.1039/C0JM00695E>
15. Snow A. *Porphyr. Handb. Phthalocyanines Prop. Mater.* 17, 129 (200AD).
16. Цивадзе А.Ю. // *Успехи химии.* 2004. Т. 73. № 1. С. 6. <https://doi.org/10.1070/RC2004v073n01ABEN000862>
17. Ogunsipe A., Durmuş M., Atilla D. et al. // *Synth. Met.* 2008. V. 158. № 21–24. P. 839. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2008.06.007>
18. Nyokong T. // *Coord. Chem. Rev.* 2007. V. 251. № 13. P. 1707. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.11.011>
19. Воронина А.А., Кузьмин И.А., Ващури А.С. и др. // *Журн. общ. химии.* 2014. V. 84. № 9. С. 1540.
20. Voronina A.A., Filippova A.A., Znoyko S.A. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. № 11. P. 1537. [Воронина А.А., Филиппова А.А., Знойко С.А. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2015. Т. 60. № 11. С. 1537.] <https://doi.org/10.7868/S0044457X15110239>
21. Filippova A.A., Voronina A.A., Vashurin A.S. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 62. № 6. P. 1537. [Филиппова А.А., Воронина А.А., Ващури А.С. // *Журн. неорган. химии.* 2017. Т. 62. № 6. С. 794.] <https://doi.org/10.7868/S0044457X1706006X>
22. Weber J.H., Busch D.H. // *Inorg. Chem.* 1965. V. 4. P. 472. <https://doi.org/10.1021/jc50026a007>
23. Dumoulin F., Durmuş M., Nyokong T. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2010. V. 254. P. 2792. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.05.002>

24. Кулинич В.П., Шапошников Г.П., Бадаукайте Р.А. // Макрогетероциклы. 2010. Т. 3. № 1. С. 23. <https://doi.org/10.6060/mhc2010.1.23>
25. Vashurin A.S., Filippova A.A., Znoyko S.A. et al. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2015. V. 19. № 8. P. 983. <https://doi.org/10.1142/S1088424615500753>
26. Sakamoto K., Ohno-Okumura E. // Materials. 2009. V. 2. № 3. P. 1127. <https://doi.org/10.3390/ma2031127>
27. Weissberger A., Proskauer E.S., Riddick J.A. et al. Organic Solvent: Physical Properties and Methods of Purification. New York: Inter. Science Publishers Inc., 1955.
28. Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Майзлис В.Е. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги. М.: КРАСАНД, 2012. С. 480.
29. Matardashvili G.M., Chizhova N.V., Kaygorodova Ye.Yu. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 62. № 3. P. 296. [Мамардашвили Г.М., Чижова Н.В., Кайгородова Е.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 62. № 3. С. 296.] <https://doi.org/10.7868/S0044457X17030126>
30. Filippova A., Vashurin A., Znoyko S. et al. // J. Mol. Struct. 2017. V. 1149. P. 17. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.07.086>
31. Voronina A., Filippova A., Razumov M. et al. // Eur. Chem. Bull. 2015. V. 4. P. 335. <https://doi.org/10.17628/ecb.2015.4.335-339>
32. Джоуль Д., Смит Г. Основы химии гетероциклических соединений. М.: Мир, 1975.
33. Сергеев Н.М. Спектроскопия ЯМР. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1981.
34. Гиллеспи Р. Геометрия молекул. М.: Мир, 1975.
35. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 09, Revision A.01. Gaussian, Inc. Wallingford CT, 2009.