

ОСОБЕННОСТИ ДЕСТРУКЦИИ ТЕТРА(4-ИОД-5-*трет*-БУТИЛ)ФТАЛОЦИАНИНА ПОД ВЛИЯНИЕМ *n*-БУТИЛАМИНА В СРЕДЕ БЕНЗОЛ–ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД

© 2024 г. О. А. Петров^{1,*}, Е. В. Шагалов¹, А. Н. Киселев², В. Е. Майзлиш¹

¹ Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, 153000 Россия

² Институт химии растворов имени Г. А. Крестова Российской академии наук, Иваново, 153040 Россия

*e-mail: poa@isuct.ru

Поступило в редакцию 28 августа 2024 г.

После доработки 29 октября 2024 г.

Принято к печати 2 декабря 2024 г.

Изучены свойства впервые синтезированного тетра(4-иод-5-*трет*-бутил)фталоцианина в присутствии *n*-бутиламина в среде бензол–диметилсульфоксид. Показано, что молекулярная форма тетра(4-иод-5-*трет*-бутил)фталоцианина и его комплекс с переносом протонов подвергаются деструкции под влиянием *n*-бутиламина, которая описывается различными кинетическими уравнениями. Установлено влияние полярности и основности среды на скорость и активационные параметры процесса и предложены схемы деструкции.

Ключевые слова: тетра(4-иод-5-*трет*-бутил)фталоцианин, *n*-бутиламин, диметилсульфоксид, кинетика, деструкция

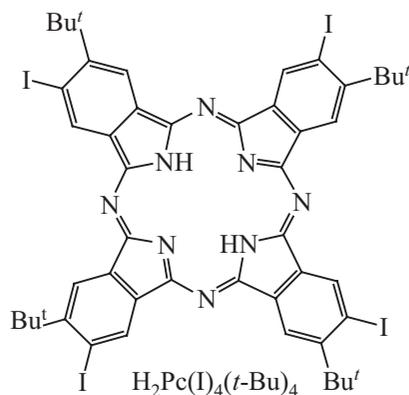
DOI: 10.31857/S0044460X24090039, **EDN:** RONGDA

ВВЕДЕНИЕ

Фталоцианины (H_2Pc) относятся к числу интенсивно исследуемых соединений в связи с возрастающими возможностями их применения в качестве сенсibilizаторов синглетного кислорода, адсорбционно-полупроводниковых датчиков токсических газов, жидкокристаллических и каталитических материалов [1–3]. Важное значение имеют структурно модифицированные H_2Pc , которые перспективны в качестве рецепторов, лежащих в основе создания высокоселективных сенсоров на хлорид-, фосфат- и салицилат-ионы, играющие ключевую роль в функционировании ряда биосистем [4]. Расширить область практического использования фталоцианинов позволяет не только получение новых multifunctionальных соединений этого ряда, но и всестороннее изучение их физико-химических свойств. Одним из редко наблюдаемых свойств H_2Pc

является их нестабильность в протоноакцепторных средах, которая во многом определяет особенности реакций электрофильного и нуклеофильного за-

Схема 1.



мещения на периферии молекулы, а также играет немаловажную роль при выборе оптимальных условий жидкофазного синтеза металлокомплексов фталоцианинов *in vitro* [5]. К настоящему времени установлены некоторые закономерности деградации β -замещенных порфиразинов [6]. Количественные данные для фталоцианинов немногочисленны [6].

В связи с этим в данной работе исследованы свойства тетра(4-иод-5-*трет*-бутил)фталоцианина $[H_2Pc(I)_4(t-Bu)_4]$ в присутствии *n*-бутиламина в среде бензол–диметилсульфоксид (схема 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительно установлено, что в малополярном бензоле и среде бензол–диметилсульфоксид с содержанием полярного компонента от 5 до 40% электронный спектр поглощения $H_2Pc(I)_4(t-Bu)_4$ содержит в видимой области две интенсивные хорошо разрешенные Q_x - и Q_y -составляющие Q-полосы с $\lambda_1 = 700$ и $\lambda_{II} = 667$ нм соответственно и В-полосу (полосу Соре) с $\lambda = 347$ нм (рис. 1). В присутствии *n*-бутиламина электронный спектр поглощения $H_2Pc(I)_4(t-Bu)_4$ в среде бензол–5(10)% ДМСО подвергается существенным изменениям в отличие от бензола. С течением времени регистрируется уменьшение интенсивности Q_x - и Q_y -составляющих Q-полосы с λ_1 и λ_{II} соответственно (рис. 2, 3). При этом исчезает В-полоса, характеризующая наличие пиррольных фрагментов в макроцикле (рис. 3), а цвет раствора изменяется от изумрудного до бесцветного.

В интервале концентраций *n*-бутиламина от 1.14 до 6.88 моль/л в среде бензол–5% ДМСО деградация

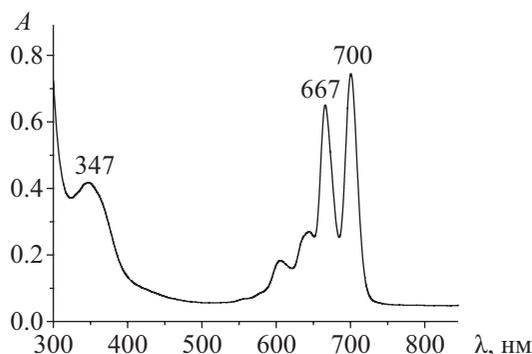


Рис. 1. Электронный спектр поглощения $H_2Pc(I)_4(t-Bu)_4$ в бензоле и среде бензол–ДМСО при 298 К.

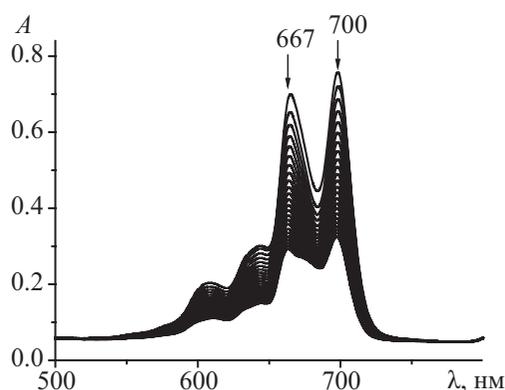


Рис. 2. Изменение электронного спектра поглощения $H_2Pc(I)_4(t-Bu)_4$ в присутствии $BuNH_2$ в среде бензол–5% ДМСО в течение 278 мин при $c_{BuNH_2}^0 = 4.58$ моль/л при 323 К.

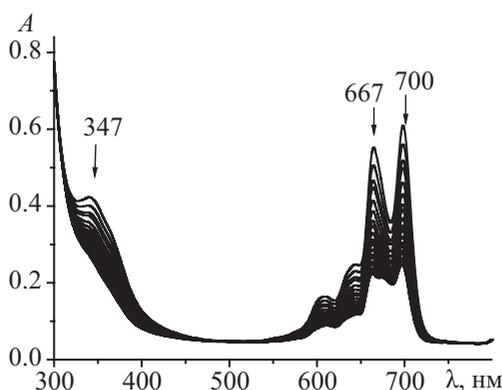


Рис. 3. Изменение электронного спектра поглощения $H_2Pc(I)_4(t-Bu)_4$ в присутствии $BuNH_2$ в среде бензол–10% ДМСО в течение 176 мин при $c_{BuNH_2}^0 = 4.58$ моль/л при 323 К.

$H_2Pc(I)_4(t-Bu)_4$ описывается суммарным кинетическим уравнением третьего порядка: первого по $H_2Pc(I)_4(t-Bu)_4$ (рис. 4) и близкого ко второму (в пределах экспериментальной ошибки опыта) по *n*-бутиламину (рис. 5):

$$-dc_1/d\tau = kc_1c_B^2, \quad (1)$$

$$k = k_H/c_B^2, \quad (2)$$

где k_H и k – наблюдаемая и истинная константы скорости деградации соответственно, c_1 – концентрация $H_2Pc(I)_4(t-Bu)_4$, B – $BuNH_2$.

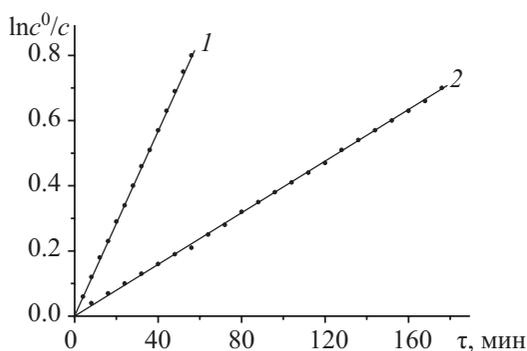


Рис. 4. Зависимость $\ln(c^0/c)$ от времени деструкции $\text{H}_2\text{Pc}(\text{I})_4(t\text{-Bu})_4$ (1) и $\text{H}_2\text{Pc}(\text{I})_4(t\text{-Bu})_4 \cdot 2\text{BuNH}_2$ (2) в присутствии BuNH_2 в среде бензол–5% ДМСО при 333 К и $[\text{BuNH}_2] = 4.58$ моль/л.

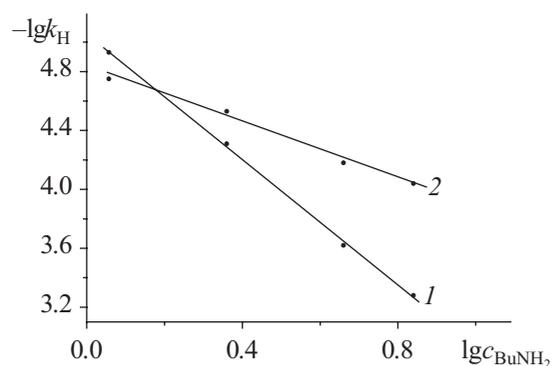
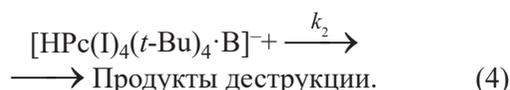
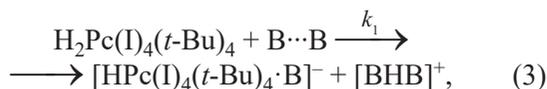


Рис. 5. Зависимость $\lg k_{\text{H}}$ от $\lg c^0_{\text{BuNH}_2}$ реакции деструкции $\text{H}_2\text{Pc}(\text{I})_4(t\text{-Bu})_4$ (1) и $\text{H}_2\text{Pc}(\text{I})_4(t\text{-Bu})_4 \cdot 2\text{BuNH}_2$ (2) в присутствии BuNH_2 в среде бензол–5% ДМСО (1) и бензол–20% ДМСО (2) при 333 К.

Аналогичным кинетическим уравнением описывается процесс распада $\text{H}_2\text{Pc}(\text{I})_4(t\text{-Bu})_4$ в среде бензол–10% ДМСО. В этом случае деструкция $\text{H}_2\text{Pc}(\text{I})_4(t\text{-Bu})_4$, скорее всего, осуществляется в две стадии в соответствии с предполагаемой схемой:



На стадии (3) димер *n*-бутиламина ($\text{B} \cdots \text{B}$), образующийся за счет NH-связи одной и неподеленной электронной пары атома азота другой молекулы [7], вступает в кислотно-основное взаимодействие с одним из двух внутрициклических протонов NH-групп $\text{H}_2\text{Pc}(\text{I})_4(t\text{-Bu})_4$. Благодаря выраженной протон-акцепторной способности *n*-бутиламина ($\text{p}K_{\text{a}}^{298} = 10.60$ [8]) и сравнительно высокой основности среды происходит его удаление из плоскости макроцикла с образованием моноаниона $[\text{HPc}(\text{I})_4(t\text{-Bu})_4 \cdot \text{B}]^-$. При этом симметрия молекулы должна понижаться от D_{2h} до C_{2v} , а электронный спектр поглощения моноанионной формы должен иметь вид электронного спектра поглощения $\text{H}_2\text{Pc}(\text{I})_4(t\text{-Bu})_4$ по числу полос, но расщепление Q-полосы должно уменьшаться за счет гипсохромного смещения ее длинноволновой компоненты Q_x [9,10]. Однако такие спектральные изменения в условиях значительного избытка основания по отношению к кислоте (табл. 1, 2)

не наблюдаются. Уменьшение концентрации $\text{H}_2\text{Pc}(\text{I})_4(t\text{-Bu})_4$ происходит с сохранением четких изобестических точек без появления в реагирующей системе спектральной формы $[\text{HPc}(\text{I})_4(t\text{-Bu})_4 \cdot \text{B}]^-$ (рис. 2, 3). Отсутствие компенсации отрицательного заряда в макроцикле приводит к быстрому самопроизвольному распаду $[\text{HPc}(\text{I})_4(t\text{-Bu})_4 \cdot \text{B}]^-$ на стадии (4) с образованием низкомолекулярных бесцветных продуктов деструкции, т. е. $k_1 < k_2$, а $k_1 = k_{\text{H}}$. При этом бимолекулярная лимитирующая стадия деструкции $\text{H}_2\text{Pc}(\text{I})_4(t\text{-Bu})_4$ характеризуется необычно низкими скоростями, судя по значениям k^{298} , и достаточно высокими значениями энергии активации (E_{a}) процесса (табл. 1, 2). Этот факт не является неожиданным, поскольку делокализованная π -связь по фталоцианиновому макроциклу, а также наличие в аннелированных бензольных кольцах объемных *трет*-бутильных заместителей и атомов иода способствует пространственному экранированию атомами и π -электронами внутрициклических протонов NH-групп $\text{H}_2\text{Pc}(\text{I})_4(t\text{-Bu})_4$, что затрудняет благоприятный контакт молекул-партнеров. Наряду с геометрической (пространственной) составляющей фталоцианинового макроцикла симбатно действует электронная (поляризационная) составляющая, которая обусловлена слабовыраженной NH-кислотностью фталоцианинов по сравнению с β -замещенными порфиразами [6, 11, 12].

Из данных табл. 2 видно, что кинетические параметры деструкции $\text{H}_2\text{Pc}(\text{I})_4(t\text{-Bu})_4$ под влиянием BuNH_2 не претерпевают изменений при увеличе-

Таблица 1. Кинетические параметры деструкции $H_2Pc(I)_4(t-Bu)_4$ и комплекса $H_2Pc(I)_4(t-Bu)_4 \cdot 2BuNH_2$ в присутствии *n*-бутиламина в среде бензол–5% ДМСО и бензол–20% ДМСО соответственно.^a

$c^0_{BuNH_2}$, моль/л	T, K^b	$k_H \cdot 10^5$, моль/л	$k \cdot 10^6$, л ⁿ /(моль ⁿ ·с)	E_a , кДж/моль
$H_2Pc(I)_4(t-Bu)_4$ в среде бензол–5% ДМСО				
1.14	298	0.03	0.23	82
	313	0.18	1.37	
	323	0.46	3.50	
	333	1.17	8.95	
2.30	298	0.15	0.26	80
	313	0.74	1.29	
	323	1.94	3.35	
	333	4.85	8.40	
4.58	298	0.73	0.30	82
	313	3.56	1.46	
	323	9.03	3.70	
	333	23.83	9.77	
6.88	298	1.66	0.29	81
	313	8.03	1.40	
	323	20.10	3.50	
	333	52.00	9.06	
$H_2Pc(I)_4(t-Bu)_4 \cdot 2BuNH_2$ в среде бензол–20% ДМСО				
1.14	298	0.07	0.62	76
	313	0.30	2.75	
	323	0.73	6.50	
	333	1.75	15.62	
2.30	298	0.11	0.52	77
	313	0.50	2.40	
	323	1.20	5.76	
	333	2.96	14.05	
4.58	298	0.28	0.71	75
	313	1.17	2.97	
	323	2.70	6.87	
	333	6.60	16.80	
6.88	298	0.37	0.65	78
	313	1.50	2.60	
	323	3.70	6.50	
	333	9.05	16.00	

^a $c^0_{H_2Pc(I)_4(t-Bu)_4} = c^0_{H_2Pc(I)_4(t-Bu)_4 \cdot 2BuNH_2} = 1.07 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

^b Значение k_H при 298 К рассчитаны по уравнению Аррениуса. n – порядок реакции по $BuNH_2$.

нии концентрации ДМСО от 5 до 10% в бензоле. Иначе обстоит дело в более полярных средах. Так, в бензоле с содержанием ДМСО от 20 до 40% электронный спектр поглощения $H_2Pc(I)_4(t-Bu)_4$ в присутствии $BuNH_2$ содержит нерасщепленную

Таблица 2. Кинетические параметры деструкции $H_2Pc(I)_4(t-Bu)_4$ и комплекса $H_2Pc(I)_4(t-Bu)_4 \cdot 2BuNH_2$ в присутствии *n*-бутиламина в среде бензол–ДМСО.^{a,б}

Среда	T, K^b	$k_H \cdot 10^5$, моль/л	$k \cdot 10^6$, л ⁿ /(моль ⁿ ·с)	E_a , кДж/моль
$H_2Pc(I)_4(t-Bu)_4$				
Бензол–5% ДМСО	298	0.73	0.30	82
	313	3.56	1.46	
	323	9.03	3.70	
	333	23.83	9.77	
Бензол–10% ДМСО	298	1.08	0.40	80
	313	5.12	2.10	
	323	13.15	5.40	
	333	32.90	13.47	
$H_2Pc(I)_4(t-Bu)_4 \cdot 2BuNH_2$				
Бензол–20% ДМСО	298	0.28	0.71	75
	313	1.17	2.97	
	323	2.70	6.87	
	333	6.60	16.80	
Бензол–30% ДМСО	298	1.05	2.67	66
	313	3.77	9.60	
	323	8.18	20.80	
	333	17.20	43.76	
Бензол–40% ДМСО	298	13.40	34.10	35
	313	26.40	67.20	
	323	38.30	97.45	
	333	59.35	151.00	

^a $c^0_{H_2Pc(I)_4(t-Bu)_4} = c^0_{H_2Pc(I)_4(t-Bu)_4 \cdot 2BuNH_2} = 1.07 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

^b $c^0_{BuNH_2} = 4.58$ моль/л.

^c Значение k_H при 298 К рассчитаны по уравнению Аррениуса. n – порядок реакции по $BuNH_2$.

Q-полосу (D_{4h} -симметрия молекулы) в отличие от расщепленной Q-полосы в бензоле (D_{2h} -симметрия молекулы) (рис. 6). Повышение симметрии молекулы от D_{2h} до D_{4h} свидетельствует о том, что тетра(4-иод-5-трет-бутил)фталоцианин, проявляя свойства двухосновной NH-кислоты, вступает во взаимодействие с *n*-бутиламином с образованием комплекса с переносом протонов – $H_2Pc(I)_4(t-Bu)_4 \cdot 2BuNH_2$. В этом комплексе протоны NH-групп, связанные с атомами азота молекул *n*-бутиламина, располагаются по разные стороны от плоскости макроцикла, что обеспечивает благоприятное пространственное расположение молекул основания. При этом перенос протонов от кислоты к основанию в $H_2Pc(I)_4(t-Bu)_4 \cdot 2BuNH_2$ может ограничиваться либо стадией образования

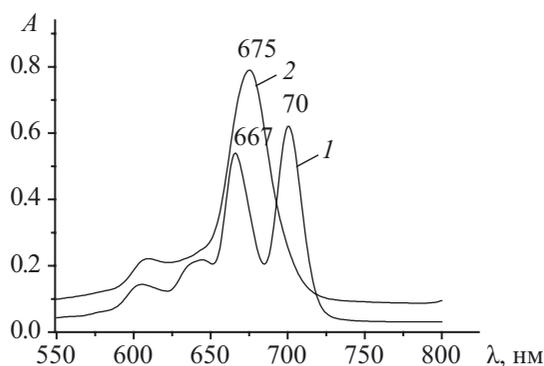


Рис. 6. Электронный спектр поглощения $H_2Pc(I)_4(t-Bu)_4$ в бензоле (1) и среде бензол–ДМСО (2) при $c_{BuNH_2}^0 = 4.58$ моль/л при 298 К.

более полярного ионного комплекса [6, 11], чему благоприятствует сравнительно высокая полярность и основность среды [7, 13, 14], либо Н-комплекса [6, 11] вследствие слабовыраженной NH-кислотности тетра(4-иод-5-*трет*-бутил)фталоцианина. Однако наиболее вероятным представляется возможность существования кислотно-основного равновесия между двумя возможными структурами [13, 14].

Дальнейшие исследования показали, что комплекс с переносом протонов $H_2Pc(I)_4(t-Bu)_4 \cdot 2BuNH_2$ в среде бензола с содержанием ДМСО от 20 до 40% является кинетически неустойчивым. В электронном спектре поглощения с течением времени регистрируется уменьшение интенсивности нерасщепленной

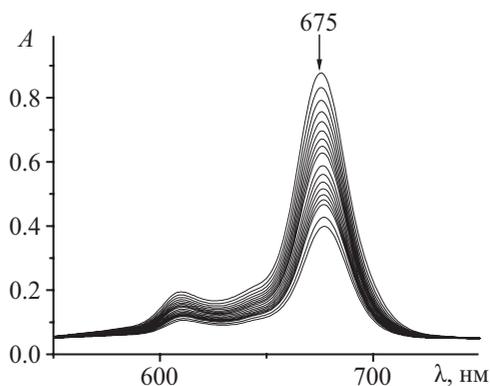


Рис. 7. Изменение электронного спектра поглощения $H_2Pc(I)_4(t-Bu)_4 \cdot 2BuNH_2$ в среде бензол–20% ДМСО в течение 135 мин при $c_{BuNH_2}^0 = 4.58$ моль/л при 323 К.

Q-полосы с $\lambda = 675$ нм (рис. 7, 8), которое сопровождается обесцвечиванием раствора.

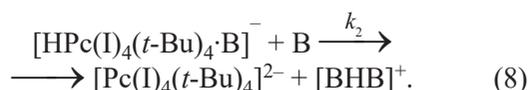
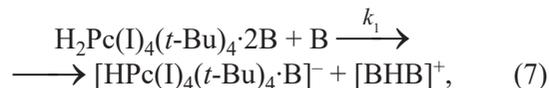
При концентрации *n*-бутиламина более 1.14 моль/л в среде бензол–20% ДМСО (табл. 1) деструкция $H_2Pc(I)_4(t-Bu)_4 \cdot 2BuNH_2$ подчиняется кинетическому уравнению второго порядка: первого по комплексу с переносом протонов (рис. 4) и первого по основанию (рис. 5):

$$-dc_1/dt = kc_1c_B, \quad (5)$$

$$k = k_H/c_B, \quad (6)$$

где k_H и k – наблюдаемая и истинная константы скорости деструкции соответственно, c_1 – концентрация $H_2Pc(I)_4(t-Bu)_4 \cdot 2BuNH_2$, B – $BuNH_2$.

В среде бензол–30(40)% ДМСО кинетическое уравнение (5) не претерпевает изменений. В этих случаях наиболее вероятная причина распад комплекса с переносом протонов с последующим разрушением макроцикла связана с протеканием конкурентной реакции за протон:



На стадии (7) молекула *n*-бутиламина вступает во взаимодействие с выведенным из плоскости

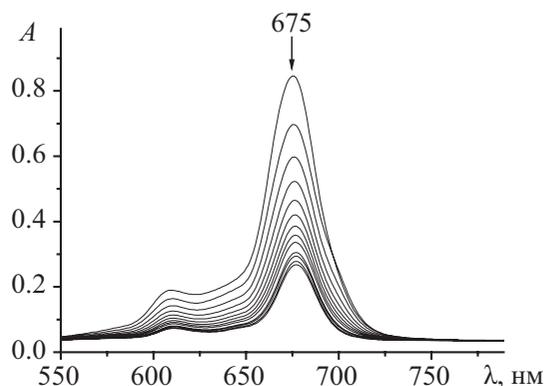


Рис. 8. Изменение электронного спектра поглощения $H_2Pc(I)_4(t-Bu)_4 \cdot 2BuNH_2$ в среде бензол–40% ДМСО в течение 117 мин при $c_{BuNH_2}^0 = 4.58$ моль/л при 333 К.

макроцикла атомом водорода $\text{H}_2\text{Pc}(\text{I})_4(t\text{-Bu})_4 \cdot 2\text{В}$ и конкурируют с макроциклом за протон. При этом высокая основность и ионизирующая способность среды благоприятствует диссоциации комплекса с переносом протонов с образованием спектрально не регистрируемого промежуточного комплекса $[\text{HPc}(\text{I})_4(t\text{-Bu})_4 \cdot \text{В}]^-$ (C_{2v} -симметрия макроцикла [10]). Образующийся на стадии (8) дианион $[\text{Pc}(\text{I})_4(t\text{-Bu})_4]^{2-}$ относится к группе симметрии D_{4h} [10], и поэтому не отличается от электронного спектра поглощения $\text{H}_2\text{Pc}(\text{I})_4(t\text{-Bu})_4 \cdot 2\text{В}$. Из-за отсутствия компенсации избыточного отрицательного заряда в макроцикле дианион тетра(4-иод-5-*трет*-бутил)фталоцианина подвергается распаду с образованием бесцветных продуктов реакции. Этот факт дает основание полагать, что $k_1 < k_2$, а $k_1 = k_{\text{H}}$. Следует отметить, что детальный механизм распада фталоцианинового макроцикла представляется достаточно сложным и требует специального углубленно изучения.

Из данных табл. 2 видно, что при увеличении концентрации ДМСО в бензоле от 20 до 40% значение k^{298} возрастает в 48 раз, а величина E_a процесса уменьшается в 2 раза. Полученные данные позволяют считать, что сильная зависимость кинетических параметров деструкции $\text{H}_2\text{Pc}(\text{I})_4(t\text{-Bu})_4 \cdot 2\text{В}$ от процентного содержания ДМСО в бензоле, прежде всего, связана с увеличением полярности и ионизирующей способности среды, которая облегчает образование комплекса с переносом протонов и в условиях значительного избытка *n*-бутиламина протеканию конкурентной реакции за протон [13]. Напротив, в менее полярных средах (азотсодержащее основание – бензол) подобные комплексы фталоцианинов не подвергаются распаду с течением времени [6, 15].

ВЫВОДЫ

Таким образом установлено, что молекулярная форма тетра(4-иод-5-*трет*-бутил)фталоцианина в присутствии *n*-бутиламина в среде бензола с концентрацией диметилсульфоксида от 5 до 10% является кинетически неустойчивой и подвергается деструкции, которая характеризуется необычно низкими скоростями и высокими значениями энергии активации процесса. В среде бензола с концентрацией диметилсульфоксида от 20 до 40%

тетра(4-иод-5-*трет*-бутил)фталоцианин вступает в кислотно-основное взаимодействие с *n*-бутиламином, которое приводит к образованию неустойчивого во времени комплекса с переносом протонов. Благодаря значительному избытку основания он вступает в конкурентную реакцию за протон, которая приводит к разрушению фталоцианинового макроцикла. Показано, что кинетические параметры деструкции комплекса с переносом протонов тетра(4-иод-5-*трет*-бутил)фталоцианина более сильно зависят от полярности среды, чем таковые для тетра(4-иод-5-*трет*-бутил)фталоцианина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C получали на спектрометре Bruker Avance-500 в стандартных растворах. В качестве внутренних стандартов использовали сигналы растворителя. ИК спектры ($3000\text{--}300\text{ см}^{-1}$) регистрировали с помощью прибора Avatar. ЭСП регистрировали на спектрофотометре Shimadzu-UV-1800. Элементный анализ проводили на анализаторе FlashEA 1112 CHNS–O. Масс-спектры MALDI-TOF положительных ионов регистрировали на времяпролетном масс-спектрометре Shimadzu AXIMA Confidence с лазерной десорбцией, связанной с матрицей на аппарате Bruker Daltonics Ultraflex.

4-Иод-5-*трет*-бутилфталоцианин. Смесь 5 г (25 ммоль) 4-амино-5-*трет*-бутилфталоцианина в 30 мл 38%-ного раствора HCl и 90 мл этанола перемешивали в течение 10 мин и охлаждали до -5°C , затем добавляли раствор 4 г (58 ммоль) NaNO_2 в 50 мл воды. Полученную суспензию перемешивали в течение 45 мин. После образования соли диазония добавляли небольшими порциями раствор 10 г (60 ммоль) KI в 50 мл холодной воды. Полученную суспензию темно-коричневого цвета перемешивали в течение 2 ч. Для удаления непрореагировавшего иода добавляли насыщенный раствор Na_2SO_3 . Полученный раствор разбавляли в 200 мл холодной воды и оставляли на 20 мин. Образующийся осадок серого цвета отфильтровывали и промывали холодной водой, затем перекристаллизовывали из этанола. Выход 6 г (0.019 моль, 79%), т. пл. $223\text{--}224^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2227 сл (CN), 1467 ср (CH₃), 1396,8 ср (*t*-Bu), 1365,7 ср (*t*-Bu), 1263 ср (C–H), 1224 ср (C–H), 1104 (C–H), 911 ср (C–H), 532 с (C–I). Спектр ЯМР ^1H (500 Гц, CDCl_3),

δ , м. д.: 8.40 с (1H), 7.79 с (1H), 1.58 с (9H, *t*-Bu). Спектр ЯМР ^{13}C (126 Гц, CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 157.41 [$\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 147.78 (CH), 131.68 (CH), 115.49 (CN), 115.13 (CN), 113.88 ($\text{C}-\text{CN}$), 113.82 ($\text{C}-\text{CN}$), 100.07 (CI), 38.00 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 29.13 (CH_3). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 310 (56) [M] $^+$. Найдено, %: С 46.56; Н 3.47; N 9.12. $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{IN}_2$. Вычислено, %: С 46.47; Н 3.58; N 9.03.

Тетра(4-иод-5-*трет*-бутил)фталоцианин.

Смесь 4-иод-5-*трет*-бутилфталонитрила (100 мг) и магния (50 мг) кипятили в 40 мл 1-пентанола в течение 2 ч. Растворитель отгоняли с водяным паром, образующийся осадок сине-зеленого цвета отфильтровывали и промывали 30 мл воды, затем добавляли 5 мл трифторуксусной кислотой и перемешивали смесь в течение 10 мин при комнатной температуре. Образующуюся суспензию разбавляли водой, затем отфильтровывали, промывали 10 мл воды и хроматографировали на силикагеле 40–60 нм, используя в качестве элюента смесь $\text{CH}_2\text{Cl}_2-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (95:5). Выход 20 мг (0.016 ммоль, 45%), R_f 0.3. Спектр ЯМР ^1H (500 Гц, CDCl_3), δ , м. д.: 8.32–7.92 м (8H), 1.33–1.38 м (36H, *t*-Bu). ЭСП (бензол), нм: $\lambda_1 = 700$ ($\lg \epsilon_1 = 5.04$), $\lambda_{\text{II}} = 667$ ($\lg \epsilon_{\text{II}} = 4.92$) и $\lambda_{\text{Соре}} = 347$ ($\lg \epsilon_{\text{Соре}} = 2.92$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1243.65 (95) [$M + \text{H}$] $^+$. $\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{I}_4\text{N}_8$.

Бензол, *n*-бутиламин и диметилсульфоксид (Acros) использовали без дополнительной очистки. Для проведения кинетических измерений в термостатируемую кювету спектрофотометра Shimadzu-UV-1800 помещали свежеприготовленный раствор $\text{H}_2\text{Pc}(\text{I})_4(\text{t-Bu})_4$ в среде бензол–ДМСО с начальной постоянной концентрацией $1.07 \cdot 10^{-5}$ моль/л и добавляли переменные количества *n*-бутиламина. Скорость деструкции $\text{H}_2\text{Pc}(\text{I})_4(\text{t-Bu})_4$ и комплекса с переносом протонов $\text{H}_2\text{Pc}(\text{I})_4(\text{t-Bu})_4 \cdot 2\text{BuNH}_2$ определяли по уменьшению оптической плотности раствора на длинах волн $\lambda = 700$ и 675 нм соответственно. Текущую концентрацию $\text{H}_2\text{Pc}(\text{I})_4(\text{t-Bu})_4$ и его комплекса с *n*-бутиламином определяли по формуле (9):

$$c = c^0(A_0 - A_\infty)/(A_\tau - A_\infty), \quad (9)$$

где A_0 , A_τ , A_∞ – оптические плотности растворов в начальный момент времени, в момент времени τ и после завершения реакции (τ_∞); c^0 и c – начальная и текущая концентрации $\text{H}_2\text{Pc}(\text{I})_4(\text{t-Bu})_4$ и

$\text{H}_2\text{Pc}(\text{I})_4(\text{t-Bu})_4 \cdot 2\text{BuNH}_2$. Все измерения проводили в условиях реакции псевдопервого порядка, поэтому наблюдаемую константу скорости деструкции $\text{H}_2\text{Pc}(\text{I})_4(\text{t-Bu})_4$ и $\text{H}_2\text{Pc}(\text{I})_4(\text{t-Bu})_4 \cdot 2\text{BuNH}_2$ рассчитывали по формуле (10):

$$k_{\text{H}} = (1/\tau) \ln(c^0/c). \quad (10)$$

Точность кинетических параметров оценивали 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 не более 3.97 и 7.15% соответственно.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Петров Олег Александрович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3424-7135>

Шагалов Евгений Владимирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9628-2692>

Киселев Алексей Николаевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6664-6221>

Майзлиш Владимир Ефимович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5424-3297>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Phthalocyanines: Properties and Applications / Eds. C.C. Leznoff, A.B.P. Lever. New York: VCH Publ., 1996. Vol. 4. 524 p.
2. Gounden D.I., Nombona N., Zul Van W.E. // Coord. Chem. Rev. 2020. Vol. 420. P. 213359. doi 10.1016/j.ccr. 213359
3. Ibrahim-Ouali M., Dumur M. // Molecules. 2019. Vol. 24. P. 1412. doi 10.3390/molecules24071412
4. Сесслер Дж.Л., Гейл Ф.А., Вон-Сеоб Хо. Химия анионных рецепторов. М.: Красанд, 2011. 371 с.
5. Петров О.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2022. Т. 71. С. 613; Petrov O.A. // Russ. Chem. Bull. 2022. Vol. 71. P. 613. doi 10.1007/S11172-022-34-59-5
6. Петров О.А. // ЖФХ. 2022. Т. 96. № 3. С. 324; Petrov O.A. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2022. Vol. 96. N 3. P. 470. doi 10.31857/S0044453722030207
7. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 764 с.

8. The Handbook of Chemistry and Physics / Ed. W.M. Haynes. Boca Raton; London; New York: Taylor and Francis, 2013. 2668 p.
9. Toyota K., Hasegawa J., Nokatsuji H. // Chem. Phys. Lett. 1996. Vol. 250. N 5–6. лла P. 437. doi 10/1016/0009-2614(96)00043-7
10. Stuzhin P.A., Khelevina O.G., Berezin B.D. Phthalocyanines: Properties and Applications. New York: VCH Publ. Inc, 1996. Vol. 4. P. 23.
11. Петров О.А. // ЖФХ. 2021. Т. 95. № 4. С. 549; Petrov O.A. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2021. Vol. 95. N 4. P. 696. doi 10.31857/S004445372104021X
12. Stuzhin P.A. // J. Porph. Phthal. 2003. Vol. 7. P. 813. doi 10.1142./s1088424-603001014
13. Молекулярные взаимодействия / Под ред. Г. Рагайчак, У. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1984. 599 с.
14. Zundell G. Hydrogen Bonds with Large Proton Polarizability and Transfer Processes in Electrochemistry and Biology. New York: Willy and Sons Inc., 2000. 217 p.
15. Петров О.А., Осипова Г.В., Майзлиш В.Е., Аганичева К.А., Чуркина М.М. // ЖОрХ. 2021. Т. 57. № 9. С. 1281; Petrov O.A., Osipova G.V., Mayzlish V.E., Aganicheva K.A. // Russ. J. Org. Chem. 2021. Vol. 57. N 9. P. 1428. doi 10.1134/s1070363218040187

Destruction Features of Tetra(4-iodo-5-*tert*-butyl)phthalocyanine Under the Action of *n*-Butylamine in Benzene–DMSO Media

O. A. Petrov^{1,*}, E. V. Shagalov¹, A. N. Kiselev², and V. E. Maizlish¹

¹ Ivanovo State University of Chemical Technology, Ivanovo, 153000 Russia

² Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, 153045 Russia

*e-mail: poa@isuct.ru

Received August 28, 2024; revised October 29, 2024; accepted December 2, 2024

The properties of the newly synthesized tetra(4-iodo-5-*tert*-butyl)phthalocyanine were studied in the presence of *n*-butylamine in a benzene–dimethyl sulfoxide media. It was shown that the molecular form of tetra(4-iodo-5-*tert*-butyl)phthalocyanine and its proton transfer complex undergo degradation under the action of *n*-butylamine, which is described by various kinetic equations. The influence of the polarity and basicity of the media on the speed and activation parameters of the process was established and destruction schemes were proposed.

Keywords: tetra(4-iodo-5-*tert*-butyl)phthalocyanine, *n*-butylamine, DMSO, kinetics, destruction