

Behavior of Octa(benzo-15-crown-5)substituted Metal Phthalocyanines in Polar Media and their Immobilization on Solid Supports

Elena V. Ovsyannikova,^a Nataliya F. Goldshleger,^b Nadezhda M. Kurochkina,^a Vladimir E. Baulin,^{a,c} Aslan Yu. Tsivadze,^a and Ninel M. Alpatova^{a@}

^aA.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia

^bInstitute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 142432 Chernogolovka, Russia

^cInstitute of Physiologically Active Compounds, Russian Academy of Sciences, 142432 Chernogolovka, Russia

@Corresponding author E-mail: alpatova@elchem.ac.ru

Self-organization of phthalocyanines (Pc) as a result of stacking interaction between aromatic rings provides, in particular, their rather low solubility which increases when alkyl, alkylaromatic and polar groups for organic and aqueous media, respectively, are introduced as substituents in macrocycles. The presence of crown ethers groups both enhances solubility of Pc and provides new properties for these macrocyclic compounds: the crown fragments annulated or introduced via oxygen bridges provide self-organization of the Pc molecules involving the guest cation, whose stability depends on the observation of the principle of geometrical conformity and multiplicity of interactions, namely, a growing number of reacting groups. Phthalocyanine molecules comprising eight crown containing substituents, octa-(benzo-15-crown-5)phthalocyanines, to the utmost meet these requirements. Electronic spectroscopy as the most informative method for studying the aggregation of crown-substituted phthalocyaninates of metals in solution was used to study: 1) the behavior of octa-(benzo-15-crown-5) phthalocyaninates of nickel (Nicro₈Pc) and cobalt (Cocr₈Pc) in mixed solvents and in polar media including water; 2) the formation of related composites on ITO and quartz by the layer by layer deposition method; 3) the embedding of Pc in the tetraalkylammonium bromide matrix. In such conditions crown containing Pc can form a number of structures, for example, 'sandwich' heteronuclear complexes if a complex forming cation is larger than the crown ether cavity. It has been shown that complex formation between crown fragments of Mcr₈Pc (M = Ni, Co) and cations (Na⁺, K⁺ and TBA⁺) provides such phthalocyanines with solubility in a polar organic medium, namely, propylene carbonate. It was suggested that the possibility of dissolution is due to the presence of both a great number of substituents and an oxygen bridge between a benzo-crown group and a phthalocyanine macrocycle. The presence of a spacer provides crown groups with mobility which makes it possible to obtain identical 'stack' structures of Pc involving K⁺ or TBA⁺ cations. For inorganic polar solvent (water), the presence of K⁺ in solution results in the dissolution of Mcr₈Pc (M = Ni, Co) and the formation of stable charged forms of octa-crown-metallophthalocyaninates what allows them to be used in the development of composites consisted of ultra-thin layers of differently charged ions, K⁺/Mcr₈Pc- PSS⁻.

Keywords: Octa(benzo-15-crown-5)substituted phthalocyaninates of nickel and cobalt, dissolution, heteronuclear complexes, composites, layer by layer deposition (LbL), tetraalkylammonium salts.

Поведение окта(бензо–15–краун–5)замещенных металлофталоцианинов в полярных средах и иммобилизация их на твердых подложках

Е. В. Овсянникова,^a Н. Ф. Гольдшлегер,^b Н. М. Курочкина,^a В. Е. Баулин,^{a,c}
А. Ю. Цивадзе,^a Н. М. Алпатова^{a@}

^aУчреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119991 Москва, Россия

^bУчреждение Российской академии наук Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, Россия

^cУчреждение Российской академии наук Институт физиологически активных веществ РАН, 142432 Черноголовка, Россия

@E-mail: alpatova@elchem.ac.ru

В работе исследовано поведение окта-(бензо-15-краун-5)-фталоцианинатов никеля ($NiCr_8Pc$) и кобальта ($CoCr_8Pc$) в смешанных растворителях и в полярных средах, в том числе в воде, и формирование с их участием композитов на ИТО или кварце путем электростатической сборки, а также внедрения в матрицу бромид тетраактиламмония. Показано, что комплексообразование между краун-фрагментами Mcr_8Pc ($M = Ni, Co$) и катионами (Na^+ , K^+ и TBA^+) обеспечивает таким фталоцианинам растворимость в полярной органической среде - пропилен карбонате. Предположено, что возможность растворения обусловлена наличием как большого числа заместителей, так и кислородного мостика между бензокраун-группой и фталоцианиновым макроциклом. Наличие спейсера обеспечивает подвижность краун-групп, которая в сочетании с их конформационной лабильностью дает возможность получения идентичных “стековых” структур Pc с участием K^+ или TBA^+ . В случае полярного неорганического растворителя (воды) наличие в растворе K^+ приводит к растворению Mcr_8Pc ($M = Ni, Co$) с образованием устойчивых заряженных форм окта-краун-металлофталоцианинатов, что позволяет использовать их для создания композита из ультратонких слоев разноименно заряженных ионов - композиции $K^+/Mcr_8Pc-PSS^-$.

Ключевые слова: Окта-(бензо-15-краун-5)замещенные фталоцианинаты никеля и кобальта, растворение, гетероядерные комплексы, композиты, электростатическая сборка (LbL), тетраалкиламмониевые соли.

Введение

Благодаря своим комплексообразующим, электрофизическим, оптическим и др. свойствам, фталоцианины (Pc) давно привлекают внимание.^[1] Они применяются в биологии, катализе, используются для создания супрамолекулярных агрегатов в устройствах молекулярной электроники и сенсорах. Самоорганизация Pc в результате “стекинг” взаимодействий между ароматическими кольцами приводит, в том числе, к их ограниченной растворимости, которая повышается при введении в макроцикл заместителей – алкильных, алкилароматических и полярных групп для органических и водных сред соответственно. Присутствие краун-эфирной группы в заместителе не только повышает растворимость Pc , но и придает новые свойства этим макроциклическим соединениям.^[2] Краун-фрагменты – аннелированные^[2] или введенные через кислородный мостик^[3] (Рисунок 1, соединения **1** и **2**, соответственно) – способствуют самоорганизации молекул Pc с участием катиона-гостя, которая обеспечивается выполнением принципа геометрического соответствия,^[4,5] а также множественностью взаимодействия - увеличением числа реагирующих групп. Фталоцианины с восемью краунсодержащими заместителями – окта-(бензо-15-краун-5)-фталоцианины^[3] – в наибольшей степени отвечают этим требованиям.

Формирование стабильных и структурно организованных пленок, в том числе с использованием Pc , представляет собой эффективный метод создания электроактивных функциональных материалов. Для соединений типа **1** изучено электрохимическое поведение покрытий, нанесенных методами полива или Ленгмюра-Блоджетт на твердую поверхность.^[6,7] Не меньший интерес представляют исследования фталоцианинов, внедренных в различные матрицы, поскольку это дает возможность оценить влияние взаимодействий Pc - Pc и Pc -матрица на электрофизические свойства последних. К настоящему времени известен ряд композитов на основе металлофталоцианинов (как с анионными, так и катионными заместителями в макроцикле) и полиэлектролитов (см., например, работы^[8-16]). В то же время сведения о получении и свойствах электроактивных композитов с участием краунсодержащих металлофталоцианинов отсутствуют.

В данной работе методом электронной спектроскопии исследовано поведение окта(бензо-15-краун-5)-фталоцианинатов никеля (**2a**, $NiCr_8Pc$) и кобальта (**2b**, $CoCr_8Pc$) в смешанных растворителях и в полярных средах, в том числе в воде, и формирование с их участием композитов на ИТО или кварце путем электростатической сборки,^[17] а также внедрения в матрицу бромид тетраактиламмония.^[18] Для краун-содержащих Pc в

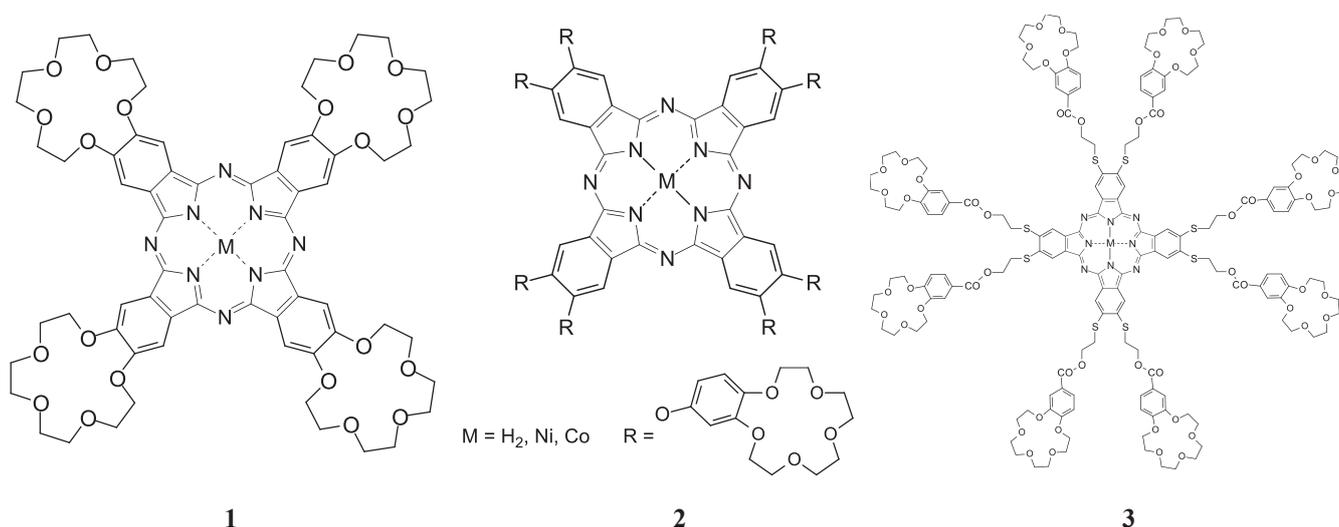


Рисунок 1. Структурные формулы некоторых макроциклических соединений. **1** – тетра(бензо-15-краун-5)фталочианин ($M = 2H^+, Co^{2+}$); **2** – окта[(4'-бензо-15-краун-5)окси]фталочианин ($M = 2H^+, Ni^{2+}, Co^{2+}$); **3** – окта[(бензо-15-краун-5-карбоксии)этилно]порфиразин ($M = 2H^+, Co^{2+}$).

этих условиях возможно образование ряда структур, например, гетероядерных комплексов типа “сэндвич” при размерах катиона-комплексобразователя больше размера полости краун-эфира.

Экспериментальная часть

Реактивы

2,3,9,10,16,17,23,24-Окта[(4'-бензо-15-краун-5)окси]фталочианинаты никеля и кобальта (соединения **2a** и **2b**) синтезированы согласно [3]. В работе использовали тетраоктиламмоний бромистый (ТОАБ, 98%, “Lancaster” или “Aldrich”), $NaClO_4$, KPF_6 , KCl и $NaCl$ (марки “чда” для электрохимии). Растворы 0,5 М KCl/H_2O , $NaCl/H_2O$ и $NaClO_4/H_2O$ были приготовлены на бидистиллированной воде. В качестве фоновых растворов применялись также 0,1 М растворы Bu_4NBF_4 , $NaClO_4$ и KPF_6 в пропиленкарбонате (ПК, anhydrous, “Aldrich”), который был использован без дополнительной очистки. Дихлорметан (марки “для спектрофотометрии”, “Aldrich”) перед употреблением перегоняли. Этиловый спирт обезвоживали согласно [19].

Получение композитов методом электростатической сборки

Композитные пленки по методу электростатической сборки (*LbL*) получали последовательным погружением ИТО или кварцевой пластинки в водные растворы полистиролсульфоната натрия (PSS, М.В. 70 000, “Aldrich”, 1 мг PSS/1 мл H_2O) и $CoCr_8Pc$ или $NiCr_8Pc$ ($2 \cdot 10^{-4}$ М/0,5 М KCl) с промыванием полученных слоев бидистиллатом после каждого погружения.

Получение композитов путем введения в матрицу

Покрyтия получали методом “капельного” полива. $CoCr_8Pc$ (1,0 мг, $3,54 \cdot 10^{-7}$ моль) или $CoCr_8Pc$ (1,3 мг, $4,6 \cdot 10^{-7}$ моль) + ТОАБ (18 мг, $3,3 \cdot 10^{-5}$ моль) растворяли в CH_2Cl_2 (1,5 и 3 мл соответственно). Раствор (0,05 мл) наносили на подложку ($S = 1$ см²) и сушили в токе аргона. Устойчивость покрытия испытывалась в воде или водных растворах KCl ,

$NaCl$ и октан-1,8-диаммоний дихлорида ($[NH_3^+(CH_2)_8NH_3^+]Cl_2$), концентрации которых составляли $5,4 \cdot 10^{-2}$, $3,2 \cdot 10^{-2}$ и $5 \cdot 10^{-2}$ М соответственно.

Спектры поглощения

Спектры поглощения в УФ- и видимой областях регистрировали на спектрофотометрах Specord UV-vis и UV-3101 PC (Shimadzu) в растворах и на *LbL*-пленках. Для растворов использовали 1, 2 и 10 мм кварцевые кюветы. Спектры пленок и растворов измеряли относительно воздуха.

Результаты

Системы на основе окта(бензо-15-краун-5)фталочианинатов никеля и кобальта

Растворы в дихлорметане. Спектр поглощения окта-(бензо-15-краун-5)замещенного фталочианината кобальта (II)^[3] в CH_2Cl_2 , в котором присутствует интенсивный $\pi-\pi^*$ переход при 673 нм ($\epsilon = 1,47 \cdot 10^5$ л·моль⁻¹·см⁻¹) со спутником более низкой интенсивности со стороны меньших длин волн (*Q*-полоса) и второй, интенсивный и более широкий, $\pi-\pi^*$ переход в ближней УФ области (полоса *Core*), типичен для *Pc*, находящегося в растворе в виде мономера. Полуширина *Q*-полосы составляет ~ 500 см⁻¹. В интервале концентраций $2,5 \cdot 10^{-6}$ – $2,5 \cdot 10^{-5}$ М для растворов $CoCr_8Pc$ не наблюдается отклонений от закона Бугера-Ламберта-Бера. В смешанном растворителе, этиловый спирт–дихлорметан, при увеличении объемной доли спирта $CoCr_8Pc$ остается в виде мономера, по крайней мере, до отношения $C_2H_5OH/CH_2Cl_2 = 0,2$, хотя интенсивность *Q*-полосы при 673 нм медленно падает с одновременным небольшим ростом при 628 нм (Рисунок 2). При $C_2H_5OH/CH_2Cl_2 = 3$ характер спектра $CoCr_8Pc$ по сравнению с таковым в CH_2Cl_2 меняется, и падение интенсивности *Q*-полосы вместе с ее уширением и гипсохромным смещением свидетельствует об ассоциации молекул $CoCr_8Pc$ даже при низких концентрациях фталочианина. В насыщенном водой дихлор-

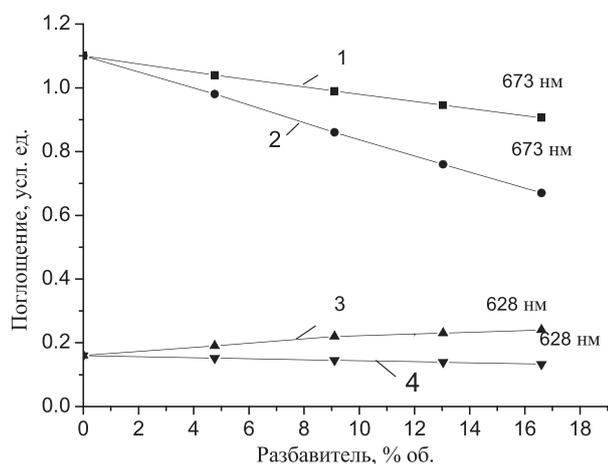


Рисунок 2. Изменение оптической плотности раствора соединения **2b** ($7,5 \cdot 10^{-6}$ M) в CH_2Cl_2 при разбавлении дихлорметаном (1 и 4) и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2 и 3).

метане* заметных изменений в спектре CoCr_8Pc (подобно CoCr_4Pc [20]) не наблюдается. Присутствие ТОАБ или Bu_4NBF_4 ($\sim 0,015$ M) также практически не влияет на характер спектра данного фталоцианина ($7,4 \cdot 10^{-6}$ M) в растворе CH_2Cl_2 , но в смешанном растворителе $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 0,1$ (более полярной среде) влияние Bu_4NBF_4 на агрегацию **2b** выше по сравнению с ТОАБ.

Системы в пропиленкарбонате.

На Рисунке 3 представлены спектры поглощения для систем ПК-**2a** (1) и той же системы с добавлением Bu_4NBF_4 (2). Их сравнение ясно указывает на отличия в состоянии фталоцианина.

Внешний вид системы и ее спектральные характеристики (спектр 1) позволяют предположить, что она представляет собой высокодисперсную суспензию из агрегатов NiCr_8Pc , стабилизированную ПК. При добавлении Bu_4NBF_4 спектр приобретает вид (см. Рисунок 3), характерный для фталоцианина, находящегося в растворе преимущественно в димерном состоянии, как в случае системы тетра-краун-металлофталоцианин/ KCl . [20,21] Такая трансформация спектра указывает на

* Содержание воды специально не определялось.

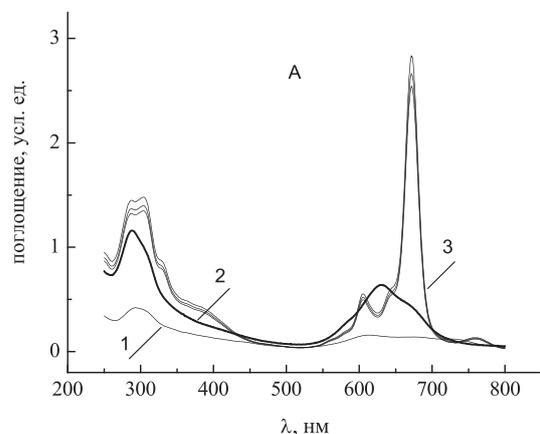


Рисунок 4. Спектры поглощения NiCr_8Pc в пропиленкарбонате. А: без фона (1) и на фоне 0,1 M KPF_6 (2) и 0,1 M NaClO_4 (3), $[\text{NiCr}_8\text{Pc}] = 2 \cdot 10^{-5}$ M; Б: на фоне 0,1 M Bu_4NBF_4 (стрелка - направление изменения концентрации димеров Pc).

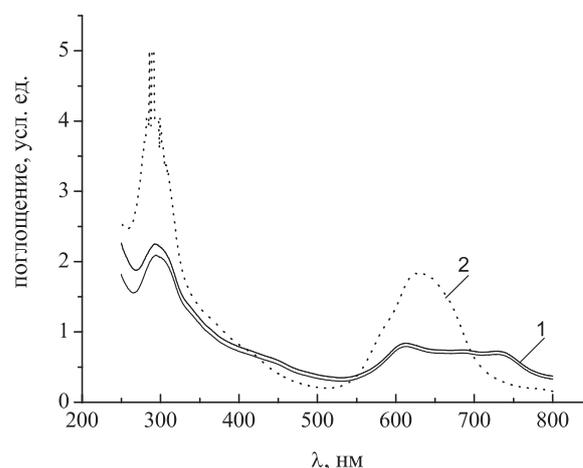


Рисунок 3. Спектры поглощения растворов NiCr_8Pc ($5 \cdot 10^{-5}$ M) в пропиленкарбонате без фоновой соли (1) и на фоне 0,1 M Bu_4NBF_4 (2).

взаимодействие катиона тетрабутиламмония (TBA^+) с краун-фрагментами NiCr_8Pc , хотя диаметр TBA^+ значительно превосходит как диаметр K^+ , так и полости 15-краун-5 (Таблица 1).

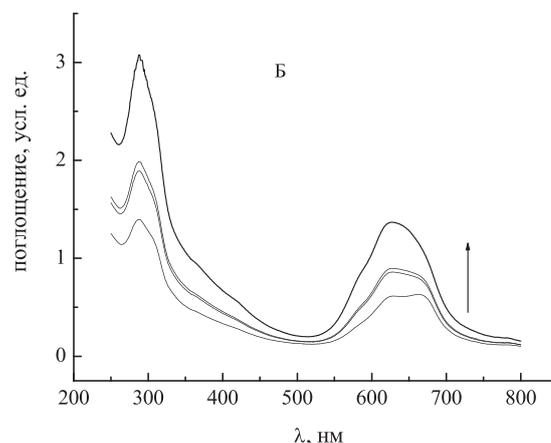
Таблица 1. Геометрические параметры некоторых катионов и полостей краун-эфиров.

Катион ^а	Диаметр иона, Å ^б	Краун-эфир	Диаметр полости, Å ^в
Li^+	1,36	12-Краун-4	1,2-1,5
Na^+	1,90	15-Краун-5	1,7-2,2
K^+	2,66	18-Краун-6	2,6-3,2
Cs^+	3,38	21-Краун-7	3,4-4,3
ТЭА ⁺	8,2		
ТБА ⁺	11,6		
ТОА ⁺	19,0		

^а Катионы тетраалкиламмония (ТАА⁺) – ТЭА⁺, ТБА⁺ и ТОА⁺ – тетраэтил, тетрабутил- и тетраоктиламмония.

^б Максимальный диаметр катиона ТАА⁺. [22]

^в Диаметры полостей для бензокраун- и краунэфиров несколько отличаются.



На Рисунке 4А приведены спектры суспензии соединения **2a** и его растворов в ПК в присутствии солей калия и натрия (спектры 1,2 и 3, соответственно). Видно, что соль калия, как и соль ТБА⁺, превращает суспензию соединения **2a** в пропиленкарбонате в раствор “стекового” димера, а соль натрия – в раствор мономера. Это происходит аналогично растворам в низкополярных хлорметанах, являющихся обычно растворителями для изучения взаимодействия тетра-краун-фталоцианинов с катионами щелочных металлов[†]. Отметим также, что в системах с ТБА⁺ концентрация димера возрастает по мере растворения NiCr₈Pc (см. Рисунок 4Б).

Системы в воде

При переходе от ПК к воде поведение NiCr₈Pc меняется - в отсутствие добавленной соли или в присутствии перхлората натрия сколько-нибудь устойчивая суспензия не образуется даже при длительной ультразвуковой обработке. Однако замена NaClO₄ на NaCl приводит в этих условиях к формированию водной суспензии NiCr₈Pc (Рисунок 5), спектр которой близок к спектру его суспензии в ПК (Рисунок 3, спектр 1).

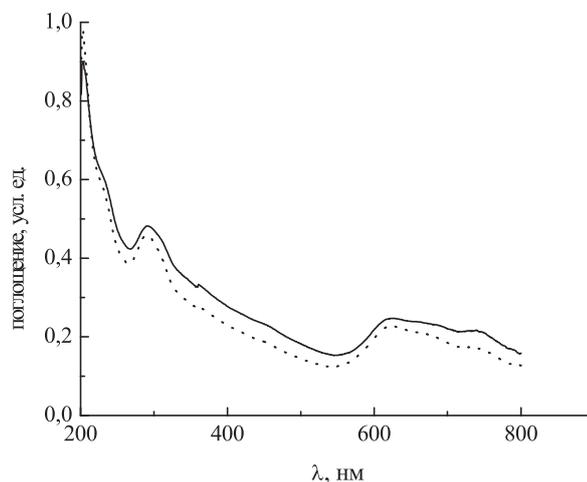


Рисунок 5. Спектры поглощения суспензии NiCr₈Pc в водном растворе 0,5 М NaCl (нижний спектр снят относительно раствора сравнения).

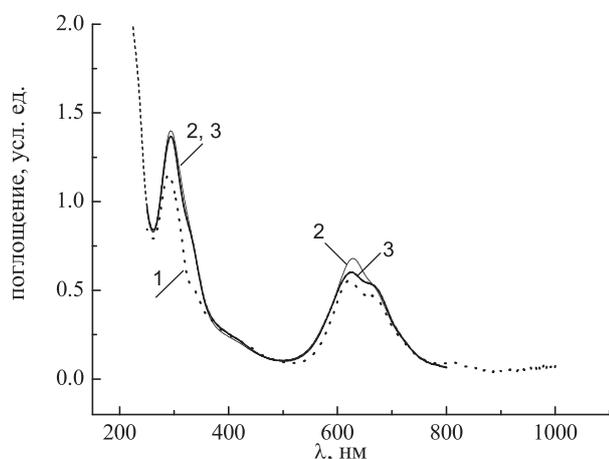


Рисунок 6. Спектры поглощения водных растворов NiCr₈Pc (1) и CoCr₈Pc (2, 3) на фоне 0,5 М KCl. Концентрация металлофталоцианинов в обоих растворах равна 2·10⁻⁴ М.

[†] Для повышения растворимости соли и полярности среды процесс проводят с добавлением спирта.

NiCr₈Pc растворяется в воде при замене NaCl на KCl. Скорость и полнота растворения соединений **2a** и **2b** зависят от концентрации KCl. В таком растворе, т.е. в присутствии KCl, димерная и мономерная формы металлофталоцианина ($\lambda = 627$ и 670 нм соответственно) сосуществуют, причем димеры в нем преобладают (Рисунок 6, спектр 1). Аналогичная форма спектра наблюдается и для CoCr₈Pc/K⁺ (Рисунок 6, спектр 2).

Отметим, что спектры 2 и 3 (см. Рисунок 6) относятся к свежеприготовленному образцу CoCr₈Pc/KCl и тому же раствору, но выдержанному при комнатной температуре в течение 4,5 мес. соответственно. Стабильность электронного спектра поглощения (ЭСП) свидетельствует об устойчивости образовавшихся гетероядерных комплексов окта(бензо-15-краун-5)-замещенного фталоцианината кобальта с катионом K⁺ в водном растворе.

Полислойные композиты

Композиты окта(бензо-15-краун-5)-металлофталоцианин – полистиролсульфонат (PSS).

На Рисунках 7 и 8 приведены спектры композитов, полученных путем послойной сборки в результате электростатического взаимодействия **2b** (2a)/K⁺ и аниона PSS⁻. Видно, что с увеличением числа погружений поглощение в области Q-полос растет, что подтверждает формирование LbL-композита при использовании

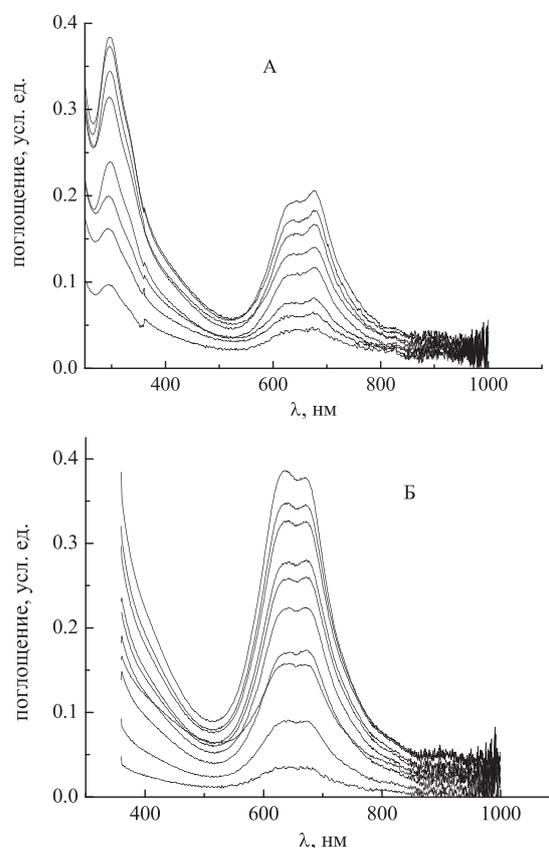


Рисунок 7. Спектры поглощения электростатических ансамблей, собранных на кварце (А) и ИТО (Б) из анионного полимера (1 мг PSS/1 мл H₂O) и катионной формы CoCr₈Pc (2·10⁻⁴ М Pc/0,5 М KCl).

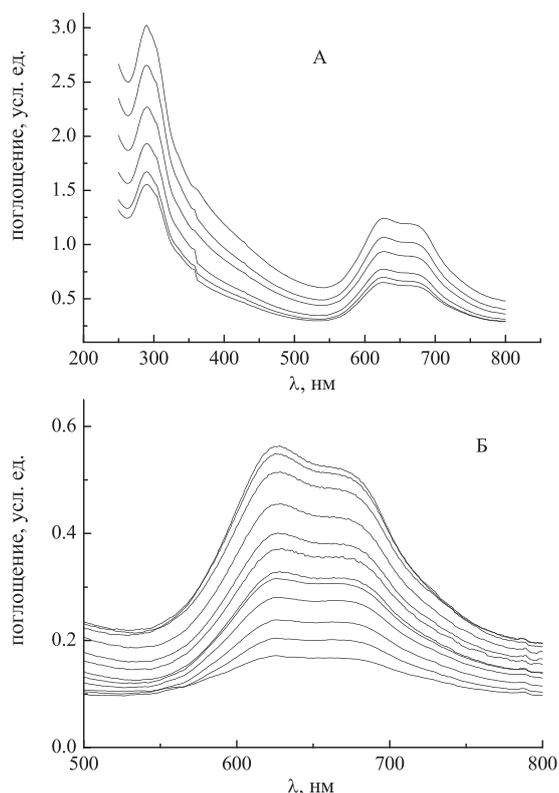


Рисунок 8. Спектры поглощения электростатических ансамблей, собранных на кварце (А) и ИТО (Б) из анионного полимера (1 мг PSS/1 мл H_2O) и катионной формы $NiCr_8Pc$ ($2 \cdot 10^{-4}$ М $Pc/0,5$ М KCl). Спектры зарегистрированы через два бислоя.

водного раствора $CoCr_8Pc/K^+$. В ЭСП композита сохраняются основные полосы комплексов, получающихся в этом случае из окта-краунметаллофталоцианина **2b** - последний в композите представлен мономерной и димерной формами. Следует также отметить небольшое отличие в соотношении Q -полос для композитов, собранных с участием $CoCr_8Pc$ и $NiCr_8Pc$ - с увеличением числа слоев (толщины пленки) степень агрегации Pc в большей степени возрастает для **2a** (см. Рисунки 7 и 8).

Композит **2a**-нафион

Полислоиные композиты на прозрачных подложках можно получить, используя в качестве анионного компонента нафион. Кроме того, их сборка возможна и

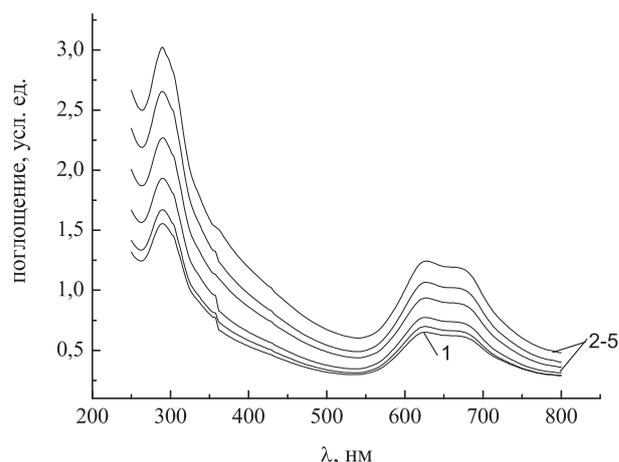


Рисунок 9. Электростатический ансамбль (5 бислоев, спектры 2-5), собранный из анионного нафиона (5 мг/1 мл H_2O) и катионной формы $NiCr_8Pc$ ($2 \cdot 10^{-4}$ М $Pc/0,5$ М KCl/H_2O) на композите из 8 бислоев PSS- $NiCr_8Pc/KCl$ (спектр 1).

на поверхности композита, собранного из соединения **2a** и с полистиролсульфоната (Рисунок 9).

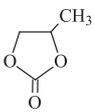
Обсуждение результатов

Приведенные результаты показывают, что растворитель, катионы и анионы влияют на агрегацию металлофталоцианинов, несущих на периферии макроцикла восемь краун-содержащих заместителей. Сложность систем позволяет пока сделать качественные выводы, в том числе, о нековалентных взаимодействиях и формирующихся с их участием агрегатах для окта(бензо-15-краун-5)замещенных фталоцианинатов d -металлов в растворах и твердых покрытиях.

В Таблице 2 приведены некоторые свойства растворителей, которые были использованы в данном исследовании. Видно, что в этом ряду реализуется переход от низкополярного (ДХМ) к полярным органическому (ПК) и неорганическому (вода) растворителям.

Особенностью пропиленкарбоната и краун-групп в изучаемых Pc является наличие как гидрофобных (углеводородных), так и гидрофильных фрагментов. Частичная гидрофобность ПК приводит к тому, что в отличие от многих апротонных растворителей (ацетонитрил, диметилсульфоксид и др.) ПК смешивается с

Таблица 2. Свойства использованных растворителей.^[23]

№№	Растворитель	Мол. вес	Т. кип., °С	ϵ , 25°С	ДЧ	Растворимость H_2O , г/100 г растворителя
1	Дихлорметан CH_2Cl_2	84,94	40	8,9	0 (1)	0,198
2	Пропиленкарбонат	102,09	240	65,1	15,1	21,2
						
3	Вода H_2O	18,02	100	78,5	(18) 33,2	

ДЧ – донорное число, ϵ - диэлектрическая постоянная.

водой лишь в ограниченном интервале концентраций (Таблица 2). Простым критерием роста гидрофобности растворителя при переходе от ПК к ДХМ может служить резкое уменьшение растворимости воды. Рассмотрим гидрофобный и другие типы взаимодействий в изучаемых системах.

1. Для системы фталоцианинат $Ni^{2+}(Co^{2+})$ -растворитель гидрофобное взаимодействие и его изменение отчетливо проявляется в ряду ДХМ – ПК – вода. Так, в ДХМ оба соединения, $NiCr_8Pc$ и $CoCr_8Pc$, дают истинный раствор и находятся в мономерной форме, что свидетельствует о гидрофобном механизме взаимодействия молекул слабо полярного растворителя и Pc . В этом случае и присутствие в растворе TAA^+ солей (~0,01 М) не приводит к агрегации, например, $CoCr_8Pc$, т.е. эффект поляризации среды не играет заметной роли при таких концентрациях солей и фталоцианина. В ПК возможно образование суспензии окта-краунсодержащих Pc , стабилизация которой достигается путем более слабого гидрофобного взаимодействия поверхностных молекул фталоцианина с молекулами ПК, содержащими $-CH_2-$ фрагменты. В воде при отсутствии растворенной соли получить суспензию окта-краун-фталоцианинов не удается.

2. Комплексообразование Pc с четырьмя аннелированными фрагментами бензо-15-краун-5 (Рисунок 1, соединение **1**) и катионов, способных инкорпорироваться в макрокольцо эфира, показано в хлороформе.^[2,21,24] Аналогичный комплекс с катионом Na^+ образуется и для соединения **2a** (Рисунок 1) в ПК, обеспечивая тем самым растворение Pc . В воде растворимые аддукты с катионом Na^+ для этого соединения получить не удалось.

3. Агрегация фталоцианинов, в частности, тетра-краун-фталоцианинатов металлов, зависит от ряда факторов. В полярной среде они, как правило, находятся в агрегированном состоянии, о чем свидетельствует гипсохромное смещение Q -полосы.^[24] Добавление солей щелочных металлов, в частности K^+ , к растворам тетра-краун-фталоцианинатов металлов также приводит к агрегации, но уже катион-индуцированной. В зависимости от взаимного расположения краун-групп соседних молекул Pc образуются коаксиальные или некоаксиальные димеры или агрегаты.^[2]

Согласно спектрам поглощения, ассоциация окта-краунсодержащих металлофталоцианинов типа **2**, подобно тетра-краун- Pc типа **1** (Рисунок 1), происходит и в полярных средах, и в присутствии катионов. При этом взаимодействие краун-эфирных заместителей в соединениях **2a** и **2b** с катионами K^+ и TBA^+ , размеры которых не позволяют им инкорпорироваться в полость 15-краун-5 эфира (Таблица 1), возможно приводит к образованию нескольких типов ассоциатов.

А. Коаксиальные структуры (стопочные или *H*-агрегаты) возникают благодаря “стягиванию” плоскостей фталоцианиновых макроциклов катионами, находящимися между краун-эфирными фрагментами соседних молекул, причем все “краун-места” должны быть заняты. Необходимым условием образования димеров является большой диаметр катиона-комплексообразователя по сравнению с диаметром по-

лости краун-эфира, а характерным признаком - наличие в Q -полосе фталоцианина поглощения, сдвинутого в область коротких длин волн относительно полосы поглощения его мономерных форм^{‡,§}.

На Рисунках 4 и 6 продемонстрировано наличие “стековых” димеров для соединений **2a** и **2b** в пропиленкарбонате (катионы K^+ , TBA^+) и в воде (K^+). Принцип геометрического соответствия,^[4,5] принятый в химии краун-эфиров, нарушается, когда под влиянием растворителя, противоиона (аниона) и межмолекулярных взаимодействий вынужденно реализуется такой тип конформации краун-соединения, при котором становится выгодной координация с катионом, имеющим размеры, отличные от размеров, требуемых принципом соответствия.^[2] Каким же образом можно совместить характерные черты коаксиального димера Pc и размеры катиона TBA^+ (Таблица 1)?

Известно, что краун-эфиры могут связывать органические катионы, выступая как акцепторы водорода. Так, они влияют на электропроводность водных растворов алкилзамещенных аммонийных солей, причем для одного и того же краун-эфира, например, 15-краун-5, изменение электропроводности раствора соли следует ряду $(C_2H_5)_3NHCl > (C_2H_5)_4NBr > (CH_3)_3NPhI$. В случае $(C_2H_5)_4NBr$ предполагается формирование комплексов краун/ $(C_2H_5)_4N^+$ состава 1:1 и 2:1.^[25] Это позволяет предположить образование комплекса с участием краун-содержащих групп в изучаемых Pc и катиона TBA^+ , что и приводит к растворению фталоцианина в полярной органической среде (ПК). В присутствии K^+ наличие в Pc восьми фрагментов бензо-15-краун-5 благоприятствует протеканию этого процесса даже в воде. И если наличие длинного спейсера у краун-заместителя в соединении **3** (Рисунок 1) предотвращает K^+ -индуцированную агрегацию последнего (структуры типа “сэндвич” образуются внутримолекулярно),^[26] то конформационная лабильность краун-групп и их подвижность относительно макроциклического лиганда в соединениях **2a** и **2b** за счет кислородного мостика между бензокраун-группой и периферией Pc могут обеспечить возможность краун-фрагментам последних участвовать в реакции комплексообразования с TBA^+ . Формированию комплексов очевидно должен благоприятствовать поворот одного фталоцианинового макроцикла относительно плоскости второй молекулы Pc вокруг проходящей через их центры оси на такой угол, при котором сохраняются условия, необходимые для π - π -взаимодействия и формирования коаксиальных ассоциатов соответственно. Об этом свидетельствуют как положение Q -полос в спектре поглощения, например, $NiCr_8Pc$ ($\lambda = 628$ нм), так и форма линий (полуширина

‡ Гипсохромный сдвиг свидетельствует о преимущественной ориентации “плоскость к плоскости”, что характерно для димеров, ассоциатов в растворе, кристаллов и жидких кристаллов фталоцианинов. Величина смещения Q -полосы зависит от расстояния между взаимодействующими переходными диполями, возникающими в результате электронного переноса во фталоцианиновых лигандах.

§ Образование димеров в случае K^+ доказано для тетра-краунсодержащих фталоцианинов в органических растворителях.

110 и 101 нм) и их близкие величины гипсохромного смещения (37 и 41 нм) относительно положения мономера Pс в пропиленкарбонате в присутствии ТБА⁺ и К⁺ соответственно. По-видимому, должен существовать также критический размер комплексообразователя - катиона ТАА⁺. Косвенным подтверждением этого является более сильное по сравнению с ТОАБ влияние Вu₄NBF₄ на агрегацию Pс в смешанном растворителе C₂H₅ОН/CH₂Cl₂ = 0,1 - диаметр ТОА⁺ значительно превышает диаметр ТБА⁺ (Таблица 1). Таким образом, при образовании комплексов окта-краун-Рс/катион (Na⁺, К⁺ и ТБА⁺), по-видимому, можно говорить о самоорганизации компонентов, которая осуществляется за счет сил Ван-дер-Вальса, π-π и электростатического взаимодействия.

Б. Некоаксиальные димеры приняты в качестве структур, возникающих на начальной стадии добавления катиона щелочного металла к краун-содержащим фталоцианинам в неполярных хлорметанах.^[27] Наряду с коаксиальными димерами (λ = 628 нм) они могут существовать в ряде исследованных нами систем (ТБА⁺ в ПК и К⁺ в воде). Участие нековалентных взаимодействий, в том числе, С-Н...π, в организации молекул Pс в композите, например, PSS⁻-Coc₈Pc/K⁺, вероятно, проявляется через соотношение интенсивностей Q-полос (см. Рисунки 7, 8), характерных для димера и мономера окта-краун-Рс, в их спектрах поглощения. Тем не менее, исходя из коэффициентов молярного погашения (7,7·10⁴ и 1,47·10⁵ л·моль⁻¹·см⁻¹ для димера и мономера Pс соответственно) именно коаксиальный димер сохраняется как основная частица в композитах PSS⁻-Coc₈Pc/K⁺, полученных методом LbL.

Другой метод получения композита с участием электроактивного соединения заключается во введении последнего в матрицу искусственного липида - четвертичной аммониевой соли с длинными алкильными радикалами.^[18] При этом достигаются высокая степень дисперсности электроактивного соединения и упорядоченность структуры покрытия. Анализ спектров поглощения литых пленок Coc₈Pc или композиции **2b**-ТОАБ показывает, что характерная Q-полоса мономера Coc₈Pc (λ = 676 нм) сохраняется и в твердой фазе. Это говорит о том, что наличие краун-заместителей предотвращает агрегацию соединения, хотя переход **2b** из раствора (1,47·10⁻⁴ М) в конденсированное состояние вызывает уширение спектра и небольшое смещение Q-полосы. Большее уширение спектра для композита **2b**-ТОАБ, вероятно, связано с неоднородностью окружения вокруг молекул Pс, их взаимодействием друг с другом и ТОАБ. Отметим, что спектр композита **2b**-ТОАБ на ИТО отличается от его спектра на кварце меньшей шириной линий. Причиной этого может быть упорядочение молекул ТОАБ в покрытии за счет электростатического взаимодействия последнего с подложкой^[18] и повышение в результате степени диспергирования Pс по сравнению с его состоянием на кварце.

Исходя из строения молекул краун-эфира, можно предположить наличие как гидрофобного, так и электростатического типов взаимодействия в композите **2b**-ТОАБ, а именно, взаимодействие углеводородных фрагментов краун-эфирных групп с

алкильными группами ТОАБ и кислородных атомов молекул краун-эфира с атомом азота катиона ТОА⁺ соответственно. Длительное выдерживание такой композиции - **2b**-ТОАБ/кварц (ИТО) – в воде приводит к её частичному разрушению и появлению в спектре раствора поглощения, характерного для агрегированных форм Pс, причем скорость разрушения заметно возрастает при введении в раствор KCl. На примере соединения Coc₈Pc, внедренного в катионную матрицу ТОАБ, видно, что октильные группы последнего не создают гидрофобного окружения вокруг молекул Pс, которое необходимо для функционирования покрытия в водной среде. Отметим, что покрытия из (алкил-тио)замещенных дифталоцианинов, например, [(C₆H₁₃S)₈Pc]₂Lu, внедренных в катионную матрицу тетраоктилфосфоний бромида или ТОАБ, были стабильны в водном растворе KCl.^[28]

Выводы

Показано, что комплексообразование между краун-фрагментами Mcr₈Pc (M = Ni, Co) и катионами (Na⁺, К⁺ и ТБА⁺) обеспечивает таким фталоцианинам растворимость в полярной органической среде (ПК). Высказано предположение о том, что возможность растворения обусловлена наличием как большого числа заместителей, так и кислородного мостика между бензокраун-группой и фталоцианиновым макроциклом. Наличие спейсера обеспечивает подвижность краун-групп, которая дает возможность получения идентичных “стековых” структур Pс с участием К⁺ или большого ТБА⁺.

В случае полярного неорганического растворителя (воды) наличие в растворе К⁺ приводит к растворению Mcr₈Pc (M = Ni, Co) с образованием устойчивых заряженных форм окта-краун-металлофталоцианинатов, что позволяет использовать их для создания композита из ультратонких слоев разноионно заряженных ионов, например, композиции К⁺/Mcr₈Pc- PSS⁻.

Благодарность. Авторы благодарят Ю. Г. Горбунову и А. Ф. Шестакова за полезную дискуссию. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-03-00227 и проект № 09-03-01208а).

Список литературы

References

1. Leznoff C.C., Lever A.P.B. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Eds. New York: VCH, Vol. 1, 1989; Vol. 2, 1992; Vol. 3, 1993; Vol. 4, 1996.
2. Tsivadze A.Yu. *Uspekhi Khimii* **2004**, 73, 6–25 (in Russ.) [*Russ. Chem. Rev.* **2004**, 73, 5–23, in Engl].
3. Logacheva N.M., Baulin V.E., Tsivadze A.Yu., Basova T.V. Sheludyakova L.A. *Izv. AN, Ser. Khim.* **2008**, 1439–1447 (in Russ.) [*Russ. Chem. Bull.* **2008**, 1467–1476, in Engl].
4. Pedersen C.J. *J. Amer. Chem. Soc.* **1967**, 89, 2495–2596.
5. Pedersen C.J. *J. Amer. Chem. Soc.* **1970**, 92, 391–394.
6. Selector S.L., Arslanov V.A., Gorbunova Yu.G., Raitman O.A., Shenina L.S., Birin K.P., Tsivadze A.Yu. *J. Porph. Phthal.* **2008**, 12, 1154–1162.

7. Kharisov B.I., Blanco L.M., Gorbunova Y.G., Kharissova O.V., Tsivadze A.Yu., Ortiz M.U. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry* **2009**, *39*, 247–249.
8. Lvov Y.M., Kamau G.N., Zhou D.-L., Rusling D.F. *J. Colloid and Interface Sci.* **1999**, *212*, 570–575.
9. Li L.S., Jia Q.X., Li A.D.Q. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1159–1165.
10. Zucolotto V., Ferreira M., Cordeira M.R., Costantino C.J.L., Moreira W.C., Oliveira Jr.O.N. *Synth. Metals.* **2003**, *137*, 945–946.
11. Zucolotto V., Ferreira M., Cordeira M.R., Costantino C.J.L., Balogh D. T., Zanata A.R., Moreira W.C., Oliveira O.N. *J. Phys. Chem. B.* **2003**, *107*, 3733–3737.
12. Shinbo K., Onishi K., Miyabayashi S., Takahashi K., Katagiri S., Kato K., Kaneko, F. Advincula R. C. *Thin Solid Films* **2003**, *438-439*, 177–181.
13. Ding H., Zhang X., Ram M. K., Nicolini C. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *290*, 166–171.
14. He C., Wu Y., Shi G., Duan W., Song W., Song Y. *Organic Electronics* **2007**, *8*, 198–205.
15. Locklin J., Shinbo K., Onishi K., Kaneko F., Bao Z., Advincula R.C. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1404–1412.
16. Doherty III W.J., Friedlein R., Salaneck W.R. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2724–2729.
17. Decher G., Hong J.D. *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* **1991**, *46*, 321–327.
18. Goldshleger N.F., Shestakov A.F., Ovsyannikova E.V., Alpatova N.M. *Uspekhi Khimii* **2008**, *77*, 870–891 (in Russ.) [*Russ. Chem. Rev.* **2008**, *77*, 815–835, in Engl.].
19. Gordon A.J., Ford R.A. *A Handbook of Practical Data, Technique, and References*. New York-London-Sydney-Toronto: Wiley & Sons, **1972**. [Gordon A., Ford R. *Sputnik Khimika*. Moskva: Mir, **1976**, in Russ.].
20. Gorbunova Yu.G., Sin'ko P.S., Zhilov V.I., Tsivadze A.Yu., Dvorkin V.I. *Koord. Khim.* **1999**, *25*, 840–842 (in Russ.).
21. Kobayashi N., Togashi M., Osa T., Ishii K., Yamauchi S., Hino H. *J. Amer. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1073–1085.
22. Huang C.J., Favre I., Moczydlowski E. *J. General Physiology* **2000**, *115*, 435–454.
23. Marcus Y. *Ion Solvation*. Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore: Wiley & Sons, 1985. 306 p.
24. Sielken O.E., van Tilborg M.M., Rocks M.F.M., Hendriks R., Drenth W., Nolte R.J.M. *J. Amer. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4261–4265.
25. Marji D., Abbas K., Saymeh R., Taha Z. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **1999**, *34*, 49–56.
26. Koca A., Sağlam Ö.G., Gül A. *Monatshefte für Chemie* **2003**, *134*, 11–21 (in Germ.).
27. Sheng N., Zhang Y., Xu H., Bao M., Sun X., Jiang J.Z. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3268–3275.
28. Kadish K.M., Nakanishi T., Gürek A., Ahsen V., Yilmaz I. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9817–9821.

Received 09.06.2010

Accepted 29.06.2010

First published on the web 08.09.2010