

Intercalation of 5,10,15,20-Tetrakis[1-(3-sulfonatopropyl)-4-pyridiniumyl]porphyrins into $V_2O_5 \cdot nH_2O$

Olga N. Suvorova,^a Dieter Wöhrle,^b Elena A. Shupak,^a Alexander I. Kirillov,^a Tat'yana I. Lopatina,^a and Galina S. Zabrodina^{a@}

^aRussian Academy of Sciences, Institute of Organometallic Chemistry, 603950 Nizhni Novgorod, Russia

^bUniversität Bremen, Institut für Organische und Makromolekulare Chemie, 28334 Bremen, Germany

@Corresponding author E-mail: kudgs@mail.ru

New intercalation compounds based on zwitterionic tetrakis[1-(3-sulfonatopropyl)-4-pyridiniumyl]porphyrins and xerogel $V_2O_5 \cdot nH_2O$ have been obtained. These compounds were characterized by methods of X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, IR-spectroscopy and scanning electron microscopy.

Keywords: Intercalation, vanadium pentoxide xerogel, porphyrin, structure, orientation.

Интеркаляция 5,10,15,20-тетракис[1-(3-сульфонатопрпил)-пиридиний-4-ил]порфиринов в $V_2O_5 \cdot nH_2O$

О. Н. Суворова,^a Д. Вёрле,^b Е. А. Щупак,^a А. И. Кириллов,^a Т. И. Лопатина,^a Г. С. Забродина^{a@}

^aУчреждение Российской академии наук Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, 603950 Нижний Новгород, Россия

^bБременский Университет, Институт органической и макромолекулярной химии, 28334 Бремен, Германия

@E-mail: kudgs@mail.ru

Получены новые интеркалатные соединения на основе цвиттер-ионных тетракис[1-(3-сульфонатопрпил)пиридиний-4-ил]порфиринов и ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ и охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, ТГА, ИК-спектроскопии и растровой электронной микроскопии.

Ключевые слова: Интеркаляция, ксерогель пентаоксида ванадия, порфирин, структура, ориентация.

Введение

Одним из методов, позволяющих получать новые функциональные материалы с определенными каталитическими, фотохимическими, магнитными, электрическими свойствами, является интеркаляция различных объектов в слоистые неорганические соединения. Используя разнообразие внедряемых молекул («гостя») и слоистых соединений («хозяина») можно осуществлять контроль над структурой и свойствами интеркалатных материалов. Порфирины, природные и синтетические тетрапиррольные соединения, обладают многообразными структурными и химическими особенностями, высокой биологической и каталитической активностью, что обуславливает их широкое применение в качестве гомогенных и гетерогенных катализаторов, пассивных затворов в лазерной технике,

фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии злокачественных новообразований, активных компонентов сенсорных устройств, хеми-, электро-, сольватохромных материалов.^[1-6] Интеркаляция порфиринов в слоистые соединения повышает эффективность таких систем, поскольку слоистые носители в интеркалатных системах способствуют стабилизации органических комплексов и препятствуют их ассоциации, что особенно важно для проведения каталитических и фотохимических реакций.^[7-17] Среди огромного числа слоистых неорганических соединений особое место занимает гидратированный пентаоксид ванадия $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Электрохимические свойства ксерогеля пентаоксида ванадия вызывают интерес исследователей для получения на его основе химических сенсоров,^[18-20] электрохромных материалов,^[21,22] быстрых переключателей,^[23] катализаторов^[24,25] и химических источников

тока с литиевым анодом.^[26-31] Также в последнее время интенсивно развивается новое направление – синтез наноразмерных материалов путем гидротермальной обработки интеркалатных соединений пентаоксида ванадия.^[32-35]

Целью нашей работы являлось получение новых материалов путем интеркаляции водорастворимых цвиттер-ионных порфиринов в межслоевое пространство $V_2O_5 \cdot nH_2O$, определение состава, структуры интеркалата и ориентации молекул порфирина в слоях ксерогеля.

Экспериментальная часть

Термогравиметрический анализ (ТГА) выполнен на установке Ругис 6 TGA в атмосфере азота. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-3М, сопряженным с ПК, на $Cu-K_{\alpha}$ излучении с графитовым монохроматором на дифрагированном пучке, в режиме съемки по точкам. ИК-спектры регистрировали на Perkin-Elmer SP 1000 в KBr. Элементный анализ проводили на анализаторе “EURO EA”. Исследования морфологии поверхности образцов проводились на ZEISS DSM 940A растровом электронном микроскопе (РЭМ) в Университете г. Бремена. В работе использован орторомбический пентаоксид ванадия (Riedel-de-Haen). Ксерогель был получен согласно известной методике.^[36] Порфирины **I** и **II** синтезированы по методике.^[37]

Интеркаляция безметаллового 5,10,15,20-тетракис-[1-(3-сульфонатопрпил)пиридиний-4-ил]порфирина (I) в $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Водный раствор 0,05 г (0,04 ммоль) порфирина **I** перемешивали с 0,1 г (0,47 ммоль) порошка $V_2O_5 \cdot nH_2O$ при 60°C в течение 7 дней. Полученную суспензию центрифугировали, промывали несколько раз дистиллированной водой, осадок наносили на стеклянные пластинки и сушили на воздухе при 20°C в течение нескольких дней. Получен образец **III** с $d = 18,0 \text{ \AA}$. ИК $\nu \text{ см}^{-1}$: 3429 (OH), 1635, 1560, 1498, 1458 (CC_{py}), (CN_{py}); 1180, 1041 (SO_2); 1012, 989 (V=O), 915 (V-OH); 756, 516 (V-O-V). Найдено, %: C 14,00, H 2,48, N 2,15, S 2,85. $[PorH_2(py^+PrSO_3^-)_4]_{0,06} V_2O_5 \cdot 1,5H_2O$ ($M=275,4 \text{ г/моль}$). Вычислено, %: C 13,59, H 2,18, N 2,44, S 2,79. Данные РФА (Рисунок 2). Состав по данным ТГА – $[PorH_2(py^+PrSO_3^-)_4]_{0,07} V_2O_5 \cdot 1,5H_2O$. РЭМ фотография **III** (Рисунок 5).

Интеркаляция 5,10,15,20-тетракис-[1-(3-сульфонатопрпил)пиридиний-4-ил]порфирина цинка (II) в $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Водный раствор 0,05 г (0,04 ммоль) порфирина **II** перемешивали с 0,1 г (0,47 ммоль) порошка $V_2O_5 \cdot nH_2O$ при 60°C в течение 7 дней. Осадок выделяли также как и в предыдущем случае. Получен образец **IV** с $d = 18,0 \text{ \AA}$. ИК $\nu \text{ см}^{-1}$: 3433 (OH), 1633, 1498, 1457 (CC_{py}), (CN_{py}); 1180, 1043 (SO_2); 1012, 988 (V=O), 916 (V-OH); 758, 518 (V-O-V). Найдено, %: C

11,60, H 2,62, N 2,06, S 2,56. $[PorZn(py^+PrSO_3^-)_4]_{0,05} V_2O_5 \cdot 1,4H_2O$ ($M=265,7 \text{ г/моль}$). Вычислено, %: C 11,74, H 1,96, N 2,11, S 2,41. Данные РФА (Рисунок 2). Состав по данным ТГА – $[PorZn(py^+PrSO_3^-)_4]_{0,06} V_2O_5 \cdot 1,4H_2O$ (Рисунок 3). РЭМ фотография **IV** (Рисунок 5).

Результаты и обсуждение

Формирование ксерогеля проходит в результате экзотермической реакции каталитического разложения пероксида водорода на пентаоксиде ванадия.^[36] Слоистый $V_2O_5 \cdot nH_2O$ представляет собой пентаоксид ванадия, интеркалированный молекулами воды, причем межслоевое расстояние (d) зависит от содержания воды в слоях оксида ванадия(V).^[38] В работе получен ксерогель состава $V_2O_5 \cdot 1,7H_2O$ и ранее охарактеризован.^[39] Микроструктура ксерогеля по данным^[40] состоит из слоёв и лент. Это хорошо согласуется с нашими результатами, полученными методом РЭМ ксерогеля (Рисунок 1).

Способность к интеркаляции ксерогеля объясняется его природой. Ксерогель является поливанадиевой кислотой $H_2V_{12}O_{31} \cdot H_2O$ и представляет собой отрицательно заряженные слои V_2O_5 с катионами H_3O^+ и молекулами воды в межслоевом пространстве ($d = 11,1 \text{ \AA}$).^[38] Основным механизмом внедрения в $V_2O_5 \cdot nH_2O$ является катионный обмен, таким образом, катионные и цвиттер-ионные порфирины способны внедряться в межслоевое пространство ксерогеля. Интеркаляция катионных порфиринов в ксерогель пентаоксида ванадия рассмотрена в нескольких работах.^[41-44]

В качестве внедряемых молекул в работе использованы цвиттер-ионные безметалльный порфирин **I** и порфирин цинка **II**.

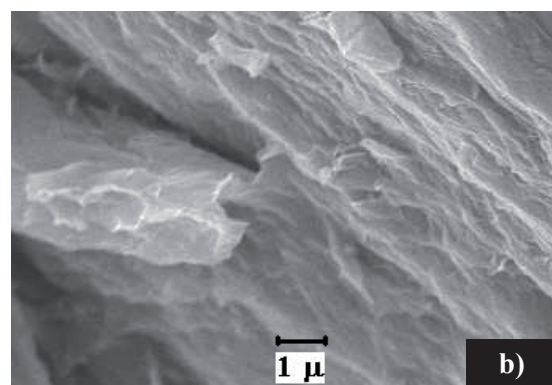
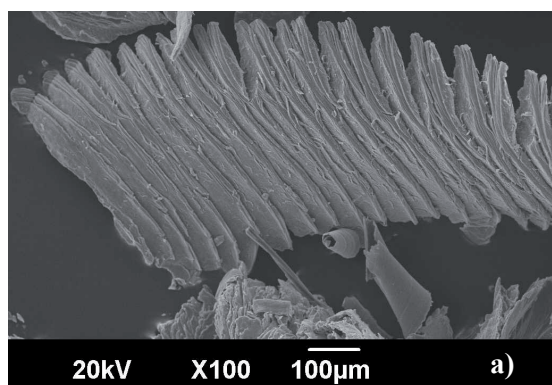
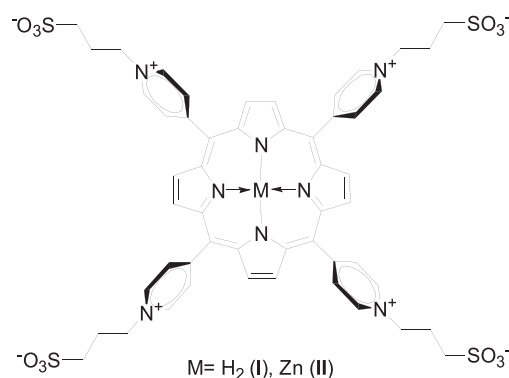


Рисунок 1. РЭМ фотографии $V_2O_5 \cdot nH_2O$ на микро- (а) и наноуровнях (б) организации.

Интеркаляция цвиттер-ионных порфиринов **I** и **II** в межслоевое пространство $V_2O_5 \cdot nH_2O$ проходит в результате перемешивания раствора соответствующего порфирина с порошком $V_2O_5 \cdot nH_2O$ при нагревании ($60^\circ C$). Выделены два материала **III** и **IV** с практически одинаковым межслоевым расстоянием $18,0 \text{ \AA}$ (Рисунок 2). Составы полученных образцов **III** и **IV** определены по данным ТГА и элементного анализа. Состав по данным ТГА – $[PorH_2(py^+PrSO_3^-)_4]_{0,07} V_2O_5 \cdot 1,5H_2O$ (**III**), $[PorZn(py^+PrSO_3^-)_4]_{0,06} V_2O_5 \cdot 1,4H_2O$ (**IV**). Результаты термогравиметрического анализа имеют небольшие расхождения с данными элементного анализа, что обусловлено сложным составом интеркалатов. Потеря массы при нагревании для интеркалатов **III** и **IV** (Рисунок 3) по данным ТГА проходит в несколько стадий.

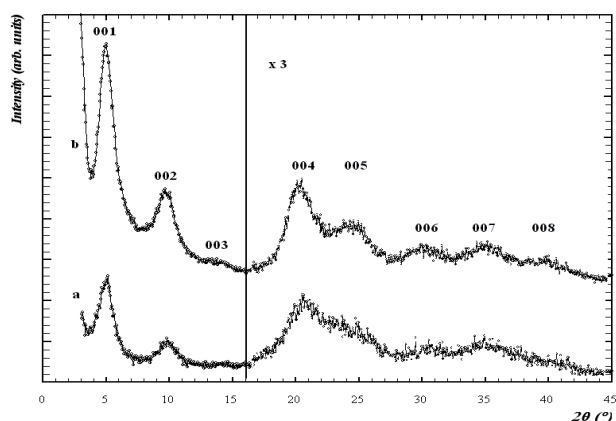


Рисунок 2. Дифрактограммы интеркалатов **III** (a) и **IV** (b).

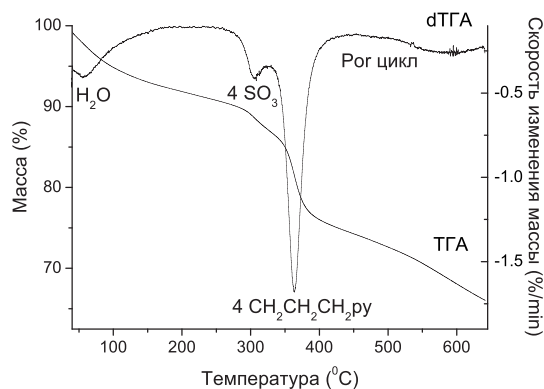


Рисунок 3. Кривые ТГА и dTGA интеркалата **IV**.

Таблица 1. Частоты в ИК-спектре образцов **III** и **IV**.

Частота, cm^{-1}		Отнесение полос
III $[PorH_2(py^+PrSO_3^-)_4]_{0,07} V_2O_5 \cdot 1,5H_2O$	IV $[PorZn(py^+PrSO_3^-)_4]_{0,06} V_2O_5 \cdot 1,4H_2O$	
516, 756	518, 758	(V-O-V)
915	916	(V-O...H)
989, 1012	988, 1012	(V=O)
1041, 1180	1043, 1180	(SO ₂)
1458, 1498, 1560, 1635	1457, 1498, 1633	(CC _{py}), (CN _{py})
3429	3433	(НОН)

Первая потеря массы при $40-260^\circ C$ связана с потерей поверхностной и слабо связанной межслоевой воды, далее идет отщепление пропансульфонатпиридиниевых заместителей в области температур $260-400^\circ C$ с последующим распадом порфиринового кольца. При температуре выше $640^\circ C$ кристаллизуется VO_2 , что подтверждено данными РФА.

Из соотношения величин межслоевого расстояния в интеркалатах ($18,0 \text{ \AA}$) и молекулярного радиуса цвиттер-ионного порфирина ($20,5 \text{ \AA}$)^[41] можно предположить, что в интеркалате реализуется наклонная ориентация молекул порфирина относительно слоев ксерогеля (Рисунок 4). Такой упаковке способствует электростатическое взаимодействие пиридиниевых групп порфирина, несущих положительный заряд,

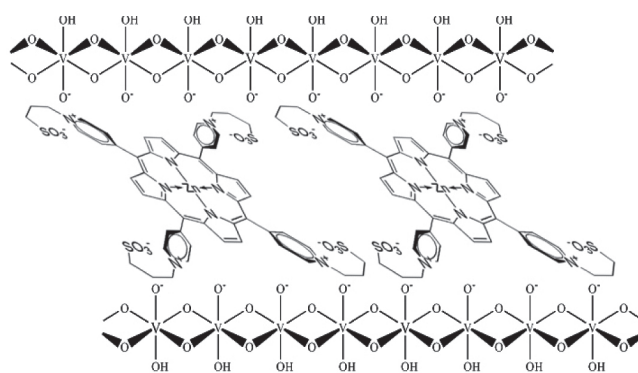


Рисунок 4. Предположительное строение интеркалата.

и отрицательно заряженных слоев V_2O_5 за счет выворачивания пропансульфонатных заместителей.

На ИК спектрах образцов **III** и **IV** присутствуют полосы, относящиеся к исходным порфиринам **I** и **II** при $1633, 1560, 1498, 1458 \text{ cm}^{-1}$ (CC_{py}, CN_{py}); $1180, 1041 \text{ cm}^{-1}$ (SO₂) (Таблица 1). Это доказывает целостность порфиринов после интеркаляции в слой $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Наклонная упаковка молекул порфирина в слоях ксерогеля также не вызывает существенных изменений полос характерных для $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Однако в области 989 cm^{-1} появляется плечо, характерное для четырехвалентного ванадия. Присутствие воды в интеркалатах **III** и **IV** подтверждается наличием полосы в области 915 cm^{-1} , характеризующей водородную связь молекул воды с решеткой пентаоксида ванадия.

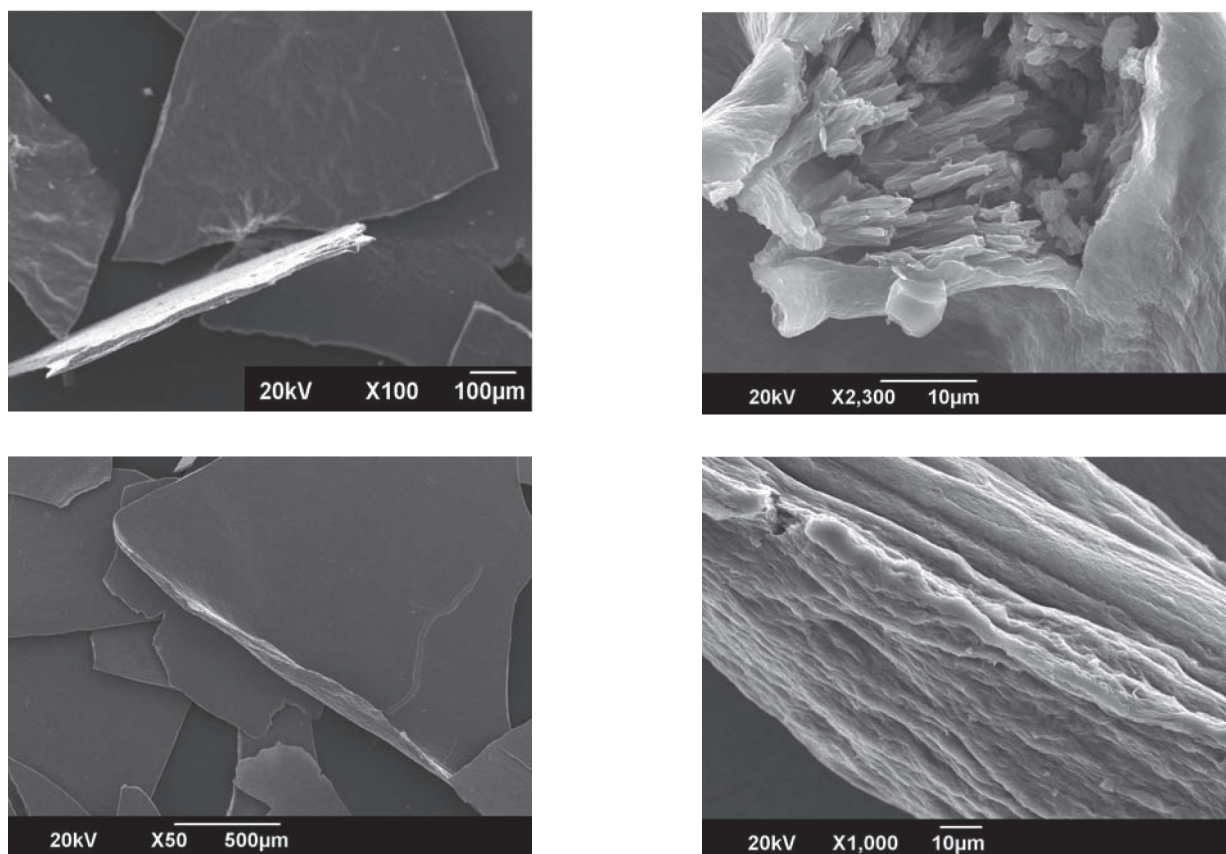


Рисунок 5. РЭМ фотографии интеркалатов III (сверху) и IV (внизу).

Однако несмотря на близкие структурные характеристики интеркалатов, РЭМ исследования образцов III и IV на микро- и наноровнях показали различия в морфологии поверхности (Рисунок 5). Образцы III и IV представляют собой пластинки серо-зеленого цвета толщиной 0,3-0,5 мм. Поверхность интеркалата III (Рисунок 5, сверху) более неоднородна, имеет складки, возможно образованные в результате неравномерного распределения безметалльного порфирина в решетке оксида ванадия(V). Меньшие размеры кристаллитов (более широкие пики на дифрактограмме, Рисунок 2а) интеркалата III могут быть обусловлены этой же причиной. Интеркалат IV представляет собой пластинки с достаточно ровной поверхностью, при увеличении которых видна пористая слоистая структура интеркалата (Рисунок 5, внизу).

Увеличение межслоевого расстояния для интеркалатных соединений приводит к разупорядочению между слоями V_2O_5 (турбостратное разупорядочение) и уменьшению размеров кристаллитов интеркалата,^[39] таким образом, интеркалатные соединения на основе $V_2O_5 \cdot nH_2O$ перспективны для получения наноразмерных систем.

Выводы

Получены новые материалы методом интеркаляции цвиттер-ионных тетраакис[N-(3-сульфонатопропил)пиридиний-4-ил]порфиринов в решетку $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Согласно данным рентгенофазового анализа молекулы

порфирина расположены наклонно относительно слоев ксерогеля. Состав интеркалатов определен по результатам ТГА и элементного анализов. Морфология поверхности полученных материалов исследована методом РЭМ.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (08-03-97054р), (09-03-97045р). Работа проводилась в рамках реализации ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009-2013 гг. (Госконтракт П337).

Список литературы

References

1. Inabe T., Tajima H. *Chem. Rev.* **2004**, 104(11), 5503-5533.
2. Law K.-Y. *Chem. Rev.* **1993**, 93(1), 449-486.
3. Berezin B.D. *Koordinatsionnyie Soedineniya Porfirinov i Ftalocianina [Coordination Compounds of Porphyrins and phthalocyanine]* Moskva: Nauka, **1978**, 180 p. (in Russ.).
4. Simon J., Andre J.-J. *Molekulyarnyie Poluprovodniki [Molecular Semiconductors]*. Moskva Mir, **1988**, 342 p. (Russ. transl.).
5. Wöhrle D., Suvorova O., Gerdes R., Bartels O., Lapok L., Baziakina N., Makarov S., Slodek A. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2004**, 8, 1020-1041.
6. Wöhrle D. *Macromol. Rapid. Commun.* **2001**, 22, 68-97.
7. Tong Z., Shichi T., Takagi K. *Mater. Lett.* **2003**, 57, 2258-2261.
8. Barbosa C.A.S., Ferreira A.D.C., Constantino V.R.L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 8, 1577-1584.

9. Iliev V.I., Ileva A.I., Dimitrov L.D. *Appl. Catal. A: General*. **1995**, *126*, 333-340.
10. Chibwe M., Ukrainczyk L., Boyd S.A., Pinnavaia T.J. *J. Mol. Catal. A: Chemical*. **1996**, *113*, 249-256.
11. Carrado K.A., Forman J.E., Botto R.E., Winans R.E. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 472-478.
12. Tong Z., Shichi T., Takagi K. *J. Phys. Chem. B*. **2002**, *106*, 13306-13310.
13. Kameyama H., Narumi F., Hattori T. *J. Mol. Catal. A: Chemical*. **2006**, *258*, 172-177.
14. Rahiman A.K., Rajesh K., Bharathi K.S., Sreedaran S., Narayanan V. *Inorg. Chim. Acta*. **2009**, *362*, 1491-1500.
15. Takagi S., Tryk D.A., Inoue H. *J. Phys. Chem. B*. **2002**, *106*, 5455-5460.
16. Nakato T., Kuroda K., Kato C. *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 128-132.
17. Nakato T., Kuroda K., Kato C. *Catal. Today*. **1993**, *16*, 471-478.
18. Glezer V., Lev O. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2533-2534.
19. Imawan C., Steffes H., Solzbacher F., Obermeier E. *Sensors and Actuators B: Chemical*. **2001**, *77*, 346-351.
20. Raju A.R., Rao C.N.R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1260-1261.
21. Reddinger J.L., Reynolds J.R. *Macromolecules* **1997**, *30*, 673-675.
22. Shimidzu T., Ohtani A., Aiba M., Honda K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1988**, *84*(11), 3941-3949.
23. Sanchez C., Morineau R., Livage J. *Phys. Status Solidi A* **1983**, *76*, 661-666.
24. Livage J. *Catal. Today*. **1998**, *41*, 3-19.
25. Khudaish E.A., Al-Hinai A.T. *Journal Electroanalytical Chemistry* **2006**, *587*, 108-114.
26. Goward G.R., Leroux F., Nazar L.F. *Electrochim. Acta*. **1998**, *43*, 1307-1313.
27. Volkov V.L., Lazarev V.F., Zakharova G.S. *Elektrokhim. Energetika* **2001**, *1*(3), 3-8 (in Russ.).
28. Coustier F., Hill J., Owens B.B., Passerini S., Smyrl W.H. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 1355-1360.
29. Leroux F., Goward G., Power W.P., Nazar L.F. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 3886-3895.
30. Lira-Cantu M., Gomez-Romero P. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 2029-2033.
31. Kuwabata S., Masui Sh., Tomiyori H., Yoneyama H. *Electrochim. Acta* **2000**, *46*, 91-97.
32. Krumeich F., Muhr H.-J., Niederberger M., Bieri F., Schnyder B., Nesper R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8324-8331.
33. Bieri F., Krumeich F., Muhr H.-J., Nesper R. *Helvetica Chimica Acta* **2001**, *84*, 3015-3022.
34. Aghabozorg H.R., Mousavi R., Asckari S., Aghabozorg H. *J. Nanoparticle Res.* **2007**, *9*, 497-500.
35. O'Dwyer C., Navas D., Lavayen V., Benavente E., Santa Ana M.A., Gonzales G., Newcomb S.B., Sotomayor Torres C.M. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3016-3022.
36. Trikalitis P.N., Petkov V., Kanatzidis M.G. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3337-3342.
37. Lapok L., Schnurpfeil G., Gerdes R., Gorun S.M., Suvorova O., Kudryavtseva G., Wöhrle D. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2009**, *13*, 346-357.
38. Zakharova G., Volkov V. *Uspekhi Khimii* **2003**, *72*, 346-362 (in Russ.).
39. Kudryavtseva G., Suvorova O., Domrachev G., Shupak E., Kirillov A., Zaytsev A. *Izv. Ross. Akad. Nauk, Ser. Khim.* **2009**, *11*, 2167-2173 (in Russ.).
40. Petkov V., Trikalitis P.N., Bozin E.S., Billinge S.J.L., Vogt T., Kanatzidis M.G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10157-10162.
41. Toma H.E., Oliveira H.P., Rechenberg H.R. *J. Incl. Phenom. and Mol. Recogn. Chem.* **1994**, *17*, 351-363.
42. Oliveira H.P., Graeff C.F.O., Rosolen J.M. *Mater. Res. Bull.* **1999**, *34*, 1891-1903.
43. Anaissi F.J., Engelmann F.M., Araki K., Toma H.E. *Solid State Sciences*. **2003**, *5*, 621-628.
44. Suvorova O., Domrachev G., Shupak E., Kudryavtseva G., Kirillov A., Zaytsev A., Wöhrle D., Bazyakina N. In: *Fifth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-5)*, July 6-11, 2008, Moscow, Russia, **2008**, p. 436.

Received 28.06.2010

Accepted 01.09.2010

First published on the web 27.09.2010