

Новые гибридные материалы на основе водорастворимых фталоцианинов цинка(II) и $V_2O_5 \cdot nH_2O$

Г. С. Забродина,^{a@} С. Ю. Кетков,^a О. Н. Суворова,^a Д. Вёрле,^b Е. А. Щупак,^a
А. И. Кириллов,^a С. Г. Макаров,^a Л. В. Калакутская,^a Т. И. Лопатина,^a
Н. М. Хамалетдинова^a

^aИнститут 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

Проведен синтез новых интеркалированных материалов на основе водорастворимых фталоцианинов цинка и ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ и определена зависимость стехиометрического отношения фталоцианин: V_2O_5 в интеркалате от заместителя во фталоцианиновом кольце. На основании данных РФА сделан вывод о параллельном расположении фталоцианиновых комплексов в слоях пентаоксида ванадия. Впервые получен $(TBA)_{0.2}V_2O_5 \cdot nH_2O$ интеркалат как перспективный прекурсор для синтеза наноразмерных модификаций оксида ванадия. Показана возможность обмена тетрабутиламмонийных катионов, интеркалированных в слои $V_2O_5 \cdot nH_2O$, на водорастворимые фталоцианины цинка.

Ключевые слова: Интеркаляция, катионный обмен, пентаоксид ванадия, водорастворимый фталоцианин, стехиометрия, ориентация.

New Hybrid Materials Based on the Water Soluble Zinc(II) Phthalocyanines and $V_2O_5 \cdot nH_2O$

Galina S. Zabrodina,^{a@} Sergey Yu. Ketkov,^a Olga N. Suvorova,^a Dieter Wöhrle,^b
Elena A. Shchupak,^a Alexander I. Kirillov,^a Sergey G. Makarov,^a
Lyubov' V. Kalakutskaya,^a Tat'yana I. Lopatina,^a and Nadya M. Khamaletdinova^a

^aG.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of Russian Academy of Sciences, 603950 Nizhniy Novgorod, Russia

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

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

New intercalated materials based on water soluble zinc phthalocyanines and xerogel $V_2O_5 \cdot nH_2O$ were synthesized; the dependence of phthalocyanine: V_2O_5 stoichiometry ratio in the intercalate on the substituents in phthalocyanine ring was defined. According to the X-Ray diffraction data the conclusion about parallel arrangement of phthalocyanine complexes in vanadium pentoxide layers was made. $(TBA)_{0.2}V_2O_5 \cdot nH_2O$ intercalate was synthesized at first time as a perspective precursor for the nanosized vanadium oxide modifications. Cationic exchange of tetrabutylammonium ions intercalated into layered $V_2O_5 \cdot nH_2O$ on the water soluble zinc phthalocyanines has been shown.

Keywords: Intercalation, cation exchange, vanadium pentoxide, water soluble phthalocyanine, orientation, stoichiometry.

Введение

Слоистые неорганические соединения (оксиды металлов, двойные гидроксиды) перспективны для создания гибридных функциональных материалов, необходимых в разработке элементов химических источников тока, солнечных батарей, сенсоров, катализаторов, носителей лекарственных форм.^[1-5] Слоистые материалы служат в качестве матриц для биологически и каталитически активных молекул, таких как порфирины и фталоцианины, обладающих важнейшим фотофизическим свойством генерации синглетного кислорода, что обуславливает их широкое применение в качестве фотосенсибилизаторов для фотодиагностики и фототерапии злокачественных новообразований, активных компонентов сенсорных устройств, альтернативных материалов для солнечных батарей, гомогенных и гетерогенных катализаторов в процессах окислительной деструкции токсичных ароматических систем (фенолов) и демеркаптанзации углеводородных бензиновых фракций и нефтей.^[6-9] Однако, фотосенсибилизирующая способность фталоцианинов, особенно в водных растворах, снижается вследствие их ассоциации в агрегаты. Решением данной проблемы стало использование фталоцианиновых комплексов, иммобилизованных на различных носителях (ионообменные смолы, активированный уголь, оксиды и гидроксиды металлов). Оригинальным методом прививания органических молекул к неорганической матрице является интеркаляция (внедрение) органических комплексов в слоистые неорганические соединения,^[10-12] таким образом, варьируя разнообразие органических молекул и неорганических соединений можно конструировать новые функциональные материалы со специфичными свойствами. Пентаоксид ванадия является одной из интересных неорганических систем, образующих различные морфологии (ксерогели, нанотрубулены, нитевидные кристаллы). Большая интеркаляционная емкость ксерогеля объясняется его природой (это поливанадиевая кислота $H_2V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$) и обеспечивается отрицательным зарядом ванадий-кислородных слоев, распределенных вдоль лент V_2O_5 .^[13] Интеркалированные соединения на основе ксерогеля пентаоксида ванадия широко применяются для получения наноразмерных модификаций оксида ванадия.^[3,14-19] Использование таких наноматериалов, обладающих большой удельной площадью поверхности, высокой прочностью и химической стойкостью, в качестве матриц для фталоцианинов вызывает интерес с точки зрения создания эффективных каталитических систем. Таким образом, поиск новых интеркалированных соединений на основе $V_2O_5 \cdot nH_2O$ необходим для моделирования наноразмерных структур оксида ванадия, в том числе модифицированных фталоцианинами металлов. Известно, что слоистый гидратированный $V_2O_5 \cdot nH_2O$ легко вступает в обменные реакции с органическими катионами (например, катионными и цвиттер-ионными порфиринами) с образованием гибридных функциональных материалов.^[20-23] Однако, анализируя работы по данной теме, мы не обнаружили информации по интеркаляции фталоцианиновых комплексов в слоистый $V_2O_5 \cdot nH_2O$.

В данной работе представлены результаты синтеза новых гибридных функциональных материалов, полученных интеркалированием водорастворимых фталоцианинов цинка в межслоевое пространство $V_2O_5 \cdot nH_2O$, определены структуры, состав интеркалатов и ориентация молекул фталоцианина в слоях ксерогеля.

Экспериментальная часть

ТГА выполнен на установке Pyris 6 TGA в атмосфере азота. РФА проводился на дифрактометре ДРОН-3М, сопряженным с ПК, на $Cu-K_{\alpha}$ излучении с графитовым монохроматором на дифрагированном пучке, в режиме съёмки по точкам. ИК-спектры зарегистрированы на Perkin-Elmer SP 1000 в KBr. ЭСП получены на спектрометре Perkin Elmer Lambda 25. В работе использованы орторомбический пентаоксид ванадия (Riedel-de-Haen), Bu_4NBr (TBAB) перекристаллизован из спирта, 4-(3-пиридилокси)фталоцитрил (получен по методике^[24]), 1,3-пропансультон (Aldrich). Органические растворители (ЭКРОС) очищали по стандартным методикам непосредственно перед использованием.

2,9,16,23-Тетраakis-(3-пиридилокси)фталоцианинат цинка, $PcZn(OPy)_4$ (1). 100 мг (0.45 ммоль) 4-(3-пиридилокси)фталоцитрила и 25 мг (0.11 ммоль) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ тщательно растирали в ступке с добавлением 2 капель ДМФА. Полученную смесь загрузили в пробирку, которую заполняли аргоном и подвергали излучению в микроволновой печи при 600 Вт в течение 5 минут. Реакционную массу промывали гексаном, водой, ацетоном, сушили на воздухе. Затем продукт экстрагировали $CHCl_3$, растворитель удаляли в вакууме, выделяли синие-фиолетовые кристаллы, $PcZn(OPy)_4$ (102 мг, 94%). Найдено: С 66.32, Н 2.78, N 17.54 %. $C_{52}N_{12}H_{28}ZnO_4$ вычислено С 65.73, Н 2.95, N 17.70. ИК (KBr) ν_{max} cm^{-1} : 816, 926, 1011, 1091, 1188, 1279 (C-O-C), 1319, 1396, 1471, 1572, 1612, 3030. ЭСП (пиридин) λ_{max} нм: 675.

2,9,16,23-Тетраakis-[3-(N-метил)пиридинийокси]фталоцианинат цинка тетраиодид, $PcZn(OPy^+Me)_4I_4$ (2), получен по методике^[24] (162 мг, 98%). Найдено: С 44.79, Н 2.51, N 10.96, I 32.98 %. $C_{56}N_{12}H_{40}ZnO_4I_4$ вычислено С 44.30, Н 2.64, N 11.07, I 33.46. ИК (KBr) ν_{max} cm^{-1} : 665, 746, 819, 927, 964, 1047, 1092, 1159, 1205, 1276 (C-O-C), 1307, 1377, 1465, 1489, 1499, 1582, 1610. ЭСП (H_2O , pH 10, SDS – додецилсульфат натрия) λ_{max} нм: 675.

2,9,16,23-Тетраakis-[3-(3-сульфонатопропил)пиридинийокси]-фталоцианинат цинка, $PcZn(OPy^+PrSO_3)_4$ (3), получен по методике^[24] (60 мг, 97%). Найдено: С 53.79, Н 3.48, N 11.56, S 8.12 %. $C_{64}N_{12}H_{52}ZnO_4S_4$ вычислено С 53.43, Н 3.62, N 11.69, S 8.90. ИК (KBr) ν_{max} cm^{-1} : 526, 682, 745, 941, 1040 (SO_2), 1276 (C-O-C), 1322, 1474, 1502, 1583, 1615, 3052. ЭСП (DMF) λ_{max} нм: 676.

Гель $V_2O_5 \cdot 300H_2O$. Гель $V_2O_5 \cdot nH_2O$ был получен растворением 4 г кристаллического V_2O_5 в 250 мл концентрированной перекиси водорода (30%) при комнатной температуре.^[18,25,26] В результате сильной экзотермической реакции образуется темно-красный раствор, выдерживание которого в течение 24 часов дает темно-красный гель $V_2O_5 \cdot 300H_2O$.^[18]

Интеркаляция фталоцианинов из водных растворов I-3 в гель $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Методика 1. Раствор фталоцианина (концентрация 1 мг/мл) в воде добавляли к свежеприготовленному гелю $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Соотношение фталоцианин: $V_2O_5 \cdot nH_2O$ =0.1:1. Полученную суспензию выдерживали при перемешивании 24 часа при комнатной температуре. Осадок зеленого цвета отделяли центрифугированием, промывали водой, MeOH. Сушили на воздухе при 80°C в течение часа. Полученные интеркалированные соединения хранили без доступа воздуха.

Интеркалат 4, $[PcZn(OPy^+H)]_{4,0.06}V_2O_5 \cdot nH_2O$. Раствор 0.05 г (0.05 ммоль) фталоцианина **1** с добавлением 1-2 капель конц. HCl перемешивали с 2.7 г (0.48 ммоль) геля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ в течение суток. Продукт выделяли согласно методике 1. Порошок зеленого цвета. Найдено: С 15.12, Н 1.78, N 3.63 %. $(C_{52}N_{12}H_{32}ZnO_4)_{4,0.06}(V_2O_5)(H_2O)$ вычислено С 14.56, Н 1.52, N, 3.92. ИК (KBr) ν_{max} см⁻¹: 524 (V-O-V), 751, 1015 (V=O), 1272 (C-O-C), 1445, 1472, 1543 (CC_{py}, CN_{py}), 1614 (OH).

Интеркалат 5, $[PcZn(OPy^+Me)]_{4,0.05}V_2O_5 \cdot nH_2O$. Водный раствор 0.07 г (0.046 ммоль) фталоцианина **2** перемешивали с 2.7 г геля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ в течение суток. Продукт выделяли согласно методике 1. Порошок зеленого цвета. Найдено: С 13.65, Н 1.55, N 4.21 %. $(C_{56}N_{12}H_{40}ZnO_4)_{0.05}(V_2O_5)(H_2O)$ вычислено С 13.41, Н 1.59, N 3.35. ИК (KBr) ν_{max} см⁻¹: 521 (V-O-V), 758, 1003 (V=O), 1277 (C-O-C), 1499, 1580 (CC_{py}, CN_{py}), 1611 (OH).

Интеркалат 6, $[PcZn(OPy^+PrSO_3^-)]_{4,0.02}V_2O_5 \cdot nH_2O$. Водный раствор 0.07 г (0.048 ммоль) фталоцианина **3** перемешивали с 2.7 г геля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ в течение 24 часов. Продукт выделяли согласно методике 1. Порошок зеленого цвета. Найдено: С 6.94, Н 1.81, N 1.32 %. $(C_{64}N_{12}H_{52}ZnO_{16}S_4)_{0.02}(V_2O_5)(H_2O)$ вычислено С 6.71, Н 1.33, N 1.47. ИК (KBr) ν_{max} см⁻¹: 526 (V-O-V), 754, 1017 (V=O), 1043 (SO₂), 1484, 1499, 1581 (CN_{py}, CC_{py}), 1617 (OH).

Интеркаляция фталоцианинов 1-3 по реакции катионного обмена с (TBA)_{0.2}V₂O₅·nH₂O. Методика 2. Водный раствор фталоцианина (концентрация 1 мг/мл) перемешивали с порошком интеркалата (TBA)_{0.2}V₂O₅·nH₂O в течение 10 дней при нагревании (60°C). Реагенты смешивались в соотношении фталоцианин:(TBA)_{0.2}V₂O₅·nH₂O=0.1:1. Твердый продукт отделяли от раствора фильтрованием, многократно промывали водой, MeOH. Сушили на воздухе при 80°C в течение часа. Полученные интеркалированные соединения хранили без доступа воздуха.

Интеркалат 7, (TBA)_{0.2}V₂O₅·nH₂O. 1.5 г (4.7 ммоль) TBAV растворяли в 20 мл воды, добавляли к 27 г (4.8 ммоль) геля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ и перемешивали в течение суток. Осадок отделяли от раствора фильтрованием, многократно промывали водой, сушили при 80°C. Выделяли порошок красно-кирпичного цвета. Найдено: С 15.70, Н 3.14, N 1.46 %. $(C_{16}NH_{36})_{0.2}(V_2O_5)(H_2O)$ вычислено С 15.46, Н 3.70, N 1.13. ИК (KBr) ν_{max} см⁻¹: 539 (V-O-V), 756, 1024, 1001 (V=O), 1481, 1460 (CH), 3435, 1626 (OH).

Интеркалат 4, $[PcZn(OPy^+H)]_{4,0.06}V_2O_5 \cdot nH_2O$. Раствор 0.04 г (0.04 ммоль) фталоцианина **1** в воде с добавлением 1-2 капель конц. HCl перемешивали с 0.1 г (0.40 ммоль) порошка (TBA)_{0.2}V₂O₅·nH₂O при 60°C в течение 10 дней. Продукт выделяли согласно методике 2. Найдено: С 14.78, Н 1.69, N 3.75 %. $(C_{52}N_{12}H_{32}ZnO_4)_{0.06}(V_2O_5)(H_2O)$ вычислено С 14.56, Н 1.52, N 3.92. ИК (KBr) ν_{max} см⁻¹: 527 (V-O-V), 751, 1015 (V=O), 1272 (C-O-C), 1445, 1472, 1546 (CC_{py}, CN_{py}), 1615 (OH).

Интеркалат 5, $[PcZn(OPy^+Me)]_{4,0.05}V_2O_5 \cdot nH_2O$. Водный раствор 0.06 г (0.04 ммоль) фталоцианина **2** перемешивали с 0.1 г (0.40 ммоль) порошка (TBA)_{0.2}V₂O₅·nH₂O при нагревании 60°C в течение 10 дней. Продукт выделяли согласно методике 2. Найдено: С 13.69, Н 1.63, N 3.28 %. $(C_{56}N_{12}H_{40}ZnO_4)_{0.05}(V_2O_5)(H_2O)$ вычислено С 13.41, Н 1.59, N 3.35. ИК (KBr) ν_{max} см⁻¹: 524 (V-O-V), 1015 (V=O), 1276 (C-O-C), 1468, 1499, 1580 (CC_{py}, CN_{py}), 1614 (OH).

Интеркалат 6, $[PcZn(OPy^+PrSO_3^-)]_{4,0.02}V_2O_5 \cdot nH_2O$. Водный раствор 0.04 г (0.03 ммоль) фталоцианина **3** перемешивали с 0.1 г (0.40 ммоль) порошка (TBA)_{0.2}V₂O₅·nH₂O при нагревании 60°C в течение 10 дней. Продукт выделяли согласно методике 2. Найдено: С 7.05, Н 1.56, N 1.41 %. $(C_{64}N_{12}H_{52}ZnO_{16}S_4)_{0.02}(V_2O_5)(H_2O)$ вычислено С 6.71, Н 1.33, N 1.47. ИК (KBr) ν_{max} см⁻¹: 527 (V-O-V), 1020 (V=O), 1043 (SO₂), 1272 (C-O-C), 1484, 1550, 1581 (CN_{py}, CC_{py}), 1617 (OH).

Интеркалат 8, $[(TBA)_{0.1}(PcZn(OPy^+Me))]_{4,0.03}V_2O_5 \cdot nH_2O$. Водный раствор 0.06 г (0.04 ммоль) фталоцианина **2** перемешивали с 0.1 г (0.40 ммоль) порошка (TBA)_{0.2}V₂O₅·nH₂O при

60°C в течение 3 дней. Продукт выделяли согласно методике 2. Порошок коричневого цвета. Найдено: С 15.28, Н 2.43, N 2.93 %. $(C_{16}NH_{36})_{0.1}(C_{56}N_{12}H_{40}ZnO_4)_{0.03}(V_2O_5)(H_2O)$ вычислено С 15.47, Н 2.67, N 2.53. ИК (KBr) ν_{max} см⁻¹: 516 (V-O-V), 1018 (V=O), 1276 (C-O-C); 2959, 2872, 1469, 1399, 1376 (CH) от TBA; 1584, 1499 (CN_{py}); 1632, 1611 (OH).

Обсуждение полученных результатов

Интеркалирование водорастворимых фталоцианинов цинка **1-3** в межслоевое пространство $V_2O_5 \cdot nH_2O$ проводилось впервые. В качестве основных методов применяли интеркалирование фталоцианинов **1-3** из водных растворов в гель $V_2O_5 \cdot nH_2O$ и обменную реакцию с предварительно интеркалированным (TBA)_{0.2}V₂O₅·nH₂O соединением (TBA – тетрабутиламмонийные катионы).

В работе использован свежеприготовленный гель $V_2O_5 \cdot nH_2O$, полученный в результате экзотермической реакции каталитического разложения пероксида водорода на пентаоксиде ванадия.^[25] Содержание воды в геле $V_2O_5 \cdot nH_2O$ соответствует n=300.^[18]

На Рисунке 1 представлена схема синтеза фталоцианинов **1-3**. Синтез 2,9,16,23-тетракис-(3-пиридилокси)фталоцианината цинка (**1**) проведен с использованием микроволнового излучения. Водорастворимые тетраиодид 2,9,16,23-тетракис-[3-(N-метил)-пиридинийокси]фталоцианинат цинка (**2**) и 2,9,16,23-тетракис-[3-(3-сульфонатопропил)-пиридинийокси]фталоцианинат цинка (**3**) получены по методике.^[24]

Интеркалирование фталоцианинов 1-3 из водных растворов в гель $V_2O_5 \cdot nH_2O$

Интеркалированные соединения **4-6** получены по методу, описанному в^[20]: при добавлении водного раствора фталоцианина цинка **1-3** в гель $V_2O_5 \cdot nH_2O$ самопроизвольно выпадает осадок в виде хлопьев зеленого цвета. Осадок отделяли, промывали водой, метанолом, сушили при 80°C, выделяли порошки зеленого цвета. Полученные соединения **4-6** (Таблица 1) исследованы методами РФА (Рисунок 2), ИК-спектроскопии (Таблица 2), состав определен по данным ТГА (Таблица 3) и элементного анализа.

Фталоцианин **1** не растворяется в воде, однако добавление 1-2 капель HCl (конц.) приводит к его растворению, что связано с протонированием оксипиридилных групп фталоцианина **1**. Интеркалат $[PcZn(OPy^+H)]_{4,0.06}V_2O_5 \cdot nH_2O$ (**4**) с межслоевым расстоянием $d=13.0 \text{ \AA}$ (Рисунок 2а) получен при высушивании осадка, выделенного в результате добавления водного (с добавлением 1-2 капель конц. HCl) раствора **1** в гель $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Аналогичным образом при добавлении водного раствора **2** в гель $V_2O_5 \cdot nH_2O$ самопроизвольно выпадает осадок, дальнейшее высушивание которого приводит к интеркалату $[PcZn(OPy^+Me)]_{4,0.05}V_2O_5 \cdot nH_2O$ (**5**) с межслоевым расстоянием 12.4 Å (Рисунок 2б). Введение водного раствора фталоцианината цинка **3** в гель $V_2O_5 \cdot nH_2O$ приводит к образованию осадка, высушивание которого дает гибридный материал $[PcZn(OPy^+PrSO_3^-)]_{4,0.02}V_2O_5 \cdot nH_2O$ (**6**) с межслоевым расстоянием $d=12.6 \text{ \AA}$ (Рисунок 2в).

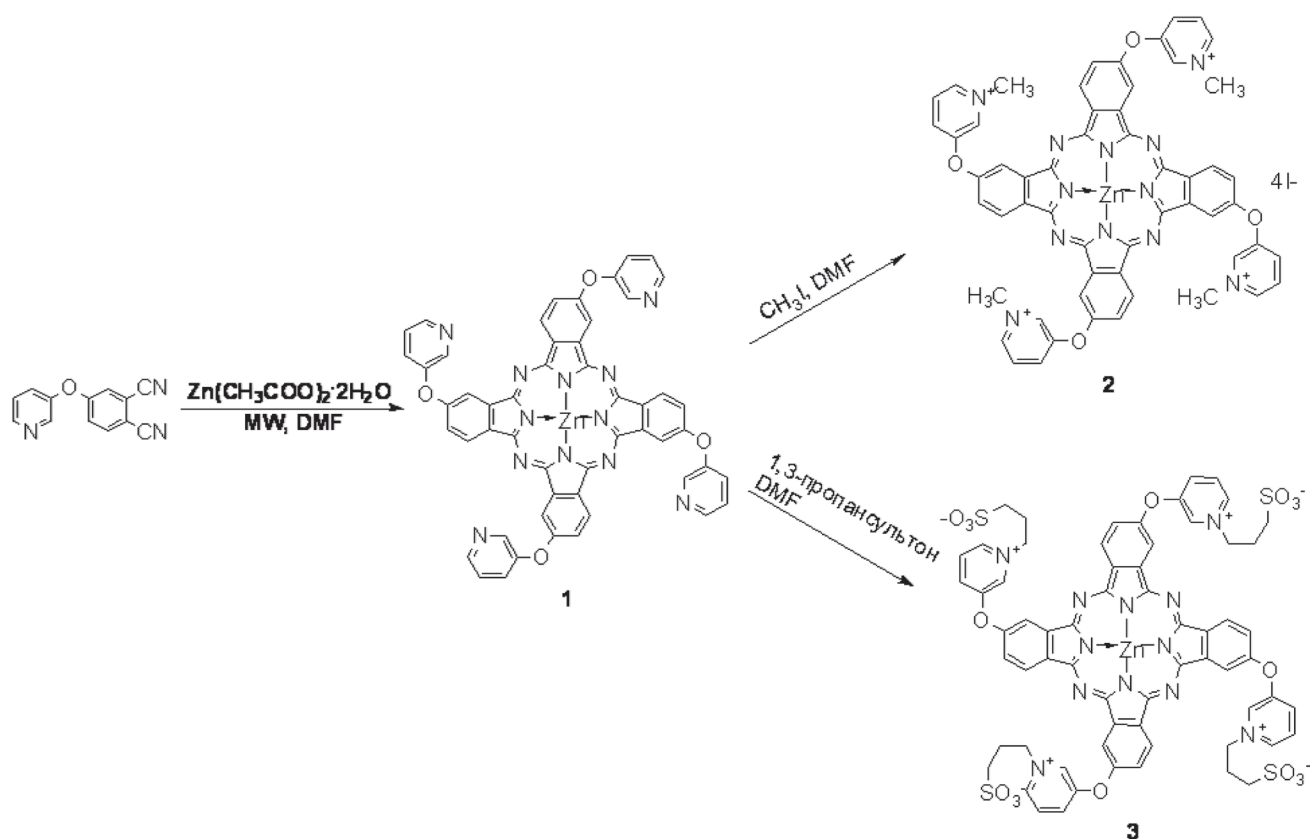


Рисунок 1. Схема синтеза фталоцианинов цинка 1-3.

 Таблица 1. Продукты интеркаляции фталоцианинов 1-3 в $V_2O_5 \cdot nH_2O$ и условия реакции.

Фталоцианин	Условия интеркаляции	Межслоевое расстояние d , Å	Состав интеркалированного соединения
1	1 день, гель $V_2O_5 \cdot nH_2O$	13.0	$[PcZn(OPy^+H)_4]_{0.06} V_2O_5 \cdot H_2O$ (4)
2	1 день, гель $V_2O_5 \cdot nH_2O$	12.4	$[PcZn(OPy^+Me)_4]_{0.05} V_2O_5 \cdot H_2O$ (5)
3	1 день, гель $V_2O_5 \cdot nH_2O$	12.6	$[PcZn(OPy^+PrSO_3^-)_4]_{0.02} V_2O_5 \cdot H_2O$ (6)

Интеркаляция фталоцианинов 1-3 в слои $V_2O_5 \cdot nH_2O$ приводит к образованию гибридных материалов 4-6 с межслоевыми расстояниями 12.4-13.0 Å (Таблица 1, Рисунок 2). Внедрение объемных фталоцианиновых молекул приводит к турбостратному разупорядочению (отклонение слоёв на некоторый угол относительно друг друга) структуры ксерогеля, что отражается на дифрактограммах интеркалированных материалов 4-6 (Рисунок 2) в виде уширения пиков (001), соответствующих набору межплоскостных расстояний.

Структура слоистого ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ представляет собой стопку пластин, собранных из бислоев V_2O_5 , разделенных молекулами воды.^[27] Межслоевое расстояние (d) в ксерогеле $V_2O_5 \cdot nH_2O$ зависит от содержания воды.^[25] Так, расстояние между бислоями в ксерогеле $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ($n=1.8$) равно 11.5 Å. Расстояние между двумя монослоями V_2O_5 , составляющими бислой, порядка 2.9 Å, таким образом, полость, занимаемая молекулами воды в ксерогеле $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ($n=1.8$) составляет

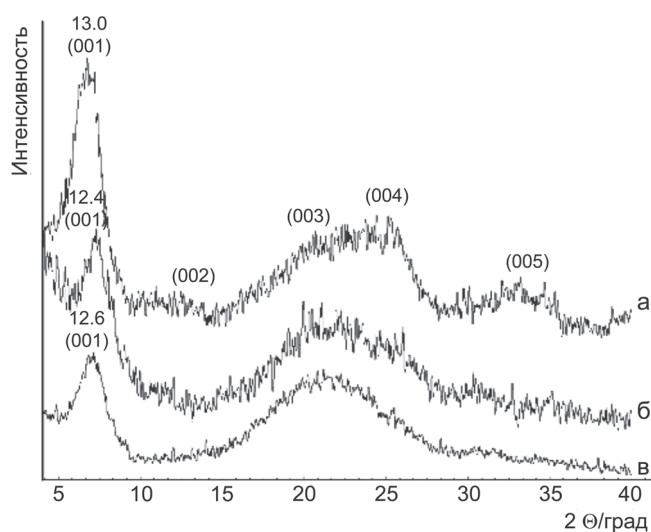


Рисунок 2. Дифрактограммы образцов 4 - а, 5 - б, 6 - в.

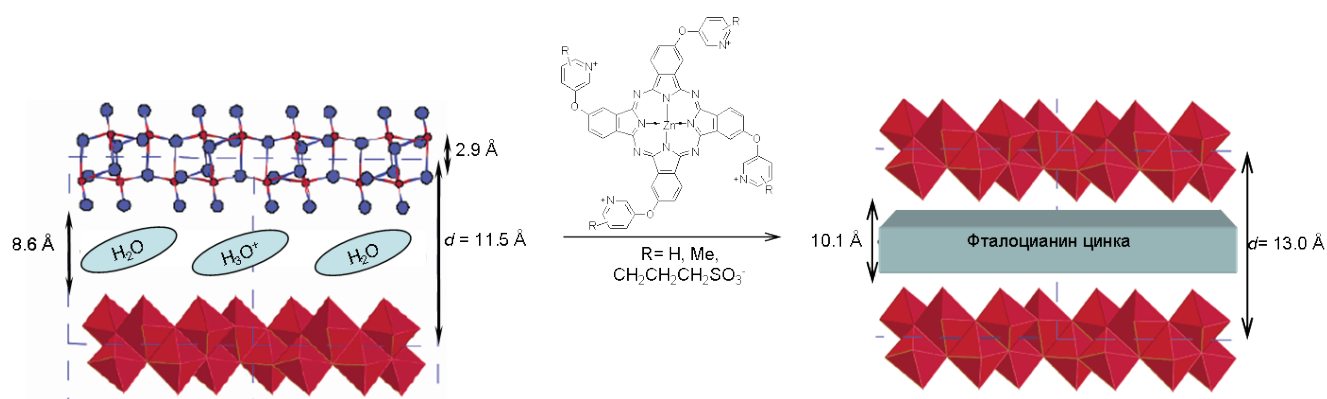


Рисунок 3. Схема интеркаляции водорастворимых фталоцианинов цинка в $V_2O_5 \cdot nH_2O$.

примерно 8.6 Å. Учитывая параметры молекулы фталоцианина цинка^[28] и величину межслоевого расстояния в интеркалатах **4-6** (около 13 Å), внедряемые молекулы фталоцианинов **1-3** вне зависимости от заместителя в кольце принимают параллельную ориентацию относительно слоев $V_2O_5 \cdot nH_2O$ (Рисунок 3). Плоское расположение органических молекул относительно слоев V_2O_5 наблюдалось в случае интеркалирования тетраакс-(*N*-метил-4-пиридиний)порфирина и тетраакс-(4-пиридил)порфирина в межслоевое пространство $V_2O_5 \cdot nH_2O$.^[20,21]

По данным ИК-спектроскопии интеркалаты **4-6** (Таблица 2) содержат полосы, относящиеся к колебаниям связей фталоцианинов **1-3**, и характерные полосы пентаоксида ванадия, что подтверждает сохранение структур фталоцианина цинка и ксерогеля в интеркалированных системах **4-6**.

В интеркалатах **4-6** в области 984-988 cm^{-1} появляется дополнительное плечо, характерное для производных четырехвалентного ванадия. Присутствие воды в интеркалатах **4-6** подтверждается наличием полосы в области 1611-1617 cm^{-1} , характеризующей колебания (О-Н) связей, и полосы при 917 cm^{-1} , характеризующей водородную связь молекул воды с решеткой пентаоксида ванадия.

Исследована термическая стабильность гибридных соединений **4-6**. Потеря массы при нагревании для

интеркалатов **4-6** проходит в несколько стадий и связана с последовательным распадом интеркалированных соединений с ростом температуры (Таблица 3). Первый процесс связан с потерей поверхностной и межслоевой воды при температуре 60-230 °С. В интервале 260-440 °С потеря массы связана с отщеплением оксипиридинных заместителей фталоцианина. Дальнейший распад фталоцианинового кольца и кристаллизация оксида ванадия (IV) проходит при температуре до 640 °С. По данным РФА остаток после ТГА содержит VO_2 тетраэдрической сингонии. По данным ТГА количество молекул воды в интеркалированных соединениях **4-6** соответствует ~1 моль H_2O на единицу V_2O_5 (Таблица 3).

Таким образом, были разработаны основы получения новых гибридных функциональных материалов на основе водорастворимых фталоцианинов цинка и ксерогеля пентаоксида ванадия. Выделены интеркалированные соединения с разным стехиометрическим соотношением фталоцианин: V_2O_5 в зависимости от объема заместителя во фталоцианиновом кольце (Таблица 1). Стехиометрия интеркалатов **4-6** определяется, главным образом, объемом заместителя во фталоцианиновом комплексе и, соответственно, с увеличением объема заместителя в органической молекуле наблюдается уменьшение содержания фталоцианина в интеркалированных материалах.

Таблица 2. Частоты (ν/cm^{-1}) в ИК-спектрах (в КВт) образцов интеркалированных соединений **4-6**.

Интеркалат		Отнесение полос
образец 4, $d = 13.0 \text{ \AA}$	образец 5, $d = 12.4 \text{ \AA}$	
Полосы фталоцианина		
1309, 1364	1306	1310 (CH)
1445, 1472, 1499, 1543	1401, 1465, 1499, 1580	1484, 1499, 1550, 1581 (C=C), (C=N)
1272	1277	1272 (C-O-C)
1093, 1206, 1248	1093, 1120, 1164, 1204	1087, 1150, 1180, 1233 (C-N), (C-C)
Полосы ксерогеля		
1614	1611	1617 (H-O-H)
984, 1015	984, 1003	988, 1017 (V=O)
917	917	917 (V-O...H)
751, 524	758, 521	754, 526 (V-O-V)

Таблица 3. Данные ТГА интеркалированных соединений 4-6.

Интеркалат	T, °C	Потеря массы (%)	Объект
[PcZn(OPy ⁺ H) ₄] _{0.06} V ₂ O ₅ ·H ₂ O (4)	62-233	4.5	H ₂ O
	292-349	1.8	(OPy ⁺ H) группы
	382-444	6.7	
	444-541	8.8	Фталоцианиновое кольцо
	541-639	5.3	
[PcZn(OPy ⁺ Me) ₄] _{0.05} V ₂ O ₅ ·H ₂ O (5)	56-211	4.3	H ₂ O
	258-318	3.9	(OPy ⁺ Me) заместители
	332-409	5.6	
	409-537	8.2	Фталоцианиновое кольцо
	537-639	6.4	
[PcZn(OPy ⁺ PrSO ₃ ⁻) ₄] _{0.02} V ₂ O ₅ ·H ₂ O (6)	58-195	4.6	H ₂ O
	266-340	4.5	(OPy ⁺ PrSO ₃ ⁻) группы
	345-389	6.7	
	389-543	8.5	Фталоцианиновое кольцо
	543-641	5.8	

Интеркаляция фталоцианинов 1-3 по реакции катионного обмена с $(TBA)_{0.2}V_2O_5 \cdot H_2O$

Амины, диамины и четвертичные аммонийные соли выступают в качестве молекулярного структурно-формирующего темплата в условиях гидротермального синтеза наноразмерных модификаций оксида ванадия (нанотрубки, наноленты, наносвитки, наностержни).^[15] Обмен аммонийных катионов, внедренных в слои пентаоксида ванадия, на более объемные органические катионы, например катионные фталоцианины, открывает новые возможности для синтеза гибридных соединений состава (аммонийный катион)_x(фталоцианин)_yV₂O₅·H₂O. Такие системы могут быть перспективными прекурсорами в процессах формирования наноразмерного оксида ванадия, модифицированного фталоцианиновыми комплексами. Подбор соответствующих условий гидротермального синтеза позволит варьировать состав, строение и, соответственно, свойства наноматериалов.

В работе показана возможность обмена тетрабутиламмонийных катионов, интеркалированных в ксерогель $V_2O_5 \cdot nH_2O$, на фталоцианиновые комплексы. Так, впервые синтезировано интеркалированное соединение $(TBA)_{0.2}V_2O_5 \cdot H_2O$ (7) с межслоевым расстоянием $d=16.2$ Å (Рисунок 4), представляющее собой порошок кирпичного цвета.

Соединение 7 охарактеризовано методами ТГА (Рисунок 5) и ИК-спектроскопии. По данным ТГА потеря массы при нагревании интеркалата 7 проходит в несколько стадий (Рисунок 5). Первый процесс связан с потерей поверхностной и межслоевой воды (3.38%) при температуре 40-233°C. В интервале 264-368°C потеря массы (12.89%) связана с распадом тетрабутиламмонийных катионов. Дальнейший распад интеркалата 7 и кристаллизация оксида ванадия(IV) проходит при температуре до 640 °C, потеря массы составляет 7.70%. Остаток после ТГА содержит VO₂ тетраэдрической сингонии по данным РФА.

ИК-спектр интеркалата 7 содержит характерные полосы ванадилных групп (539, 756, 1001, 1024 см⁻¹)

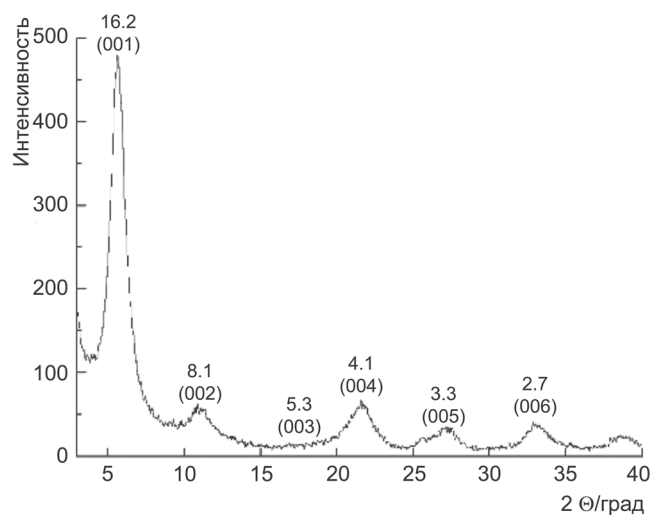
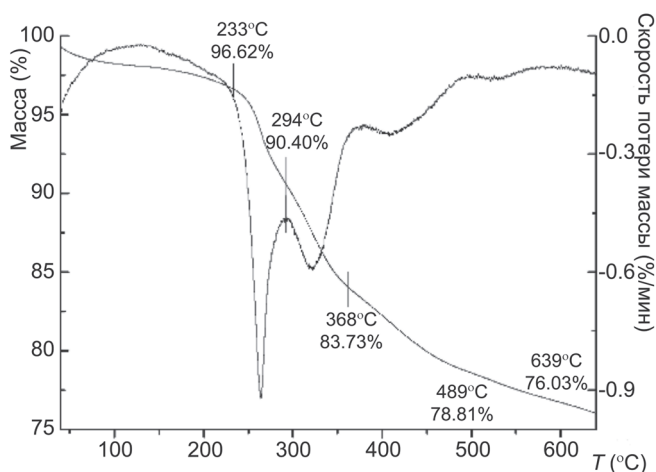
Рисунок 4. Дифрактограмма $(TBA)_{0.2}V_2O_5 \cdot H_2O$ (7).Рисунок 5. ТГА и dTGA кривые интеркалата $(TBA)_{0.2}V_2O_5 \cdot H_2O$ (7).

Таблица 4. Продукты интеркаляции фталоцианинов **1-3** в $(\text{TBA})_{0.2}\text{V}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ и условия реакции.

Фталоцианин	Условия реакции	Межслоевое расстояние d , Å	Состав интеркалата
1	10 дней, порошок 7	13.0	$[\text{PcZn}(\text{OPy}^+\text{H})_{4.0.06}\text{V}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$
2	3 дня, порошок 7	16.0 и 12.5	$[(\text{TBA})_{0.1}(\text{PcZn}(\text{OPy}^+\text{Me})_4)_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ (8)
	10 дней, порошок 7	12.5	$[\text{PcZn}(\text{OPy}^+\text{Me})_4]_{0.05}\text{V}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$
3	10 дней, порошок 7	12.6	$[\text{PcZn}(\text{OPy}^+\text{PrSO}_3^-)_{3.4}]_{0.02}\text{V}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$

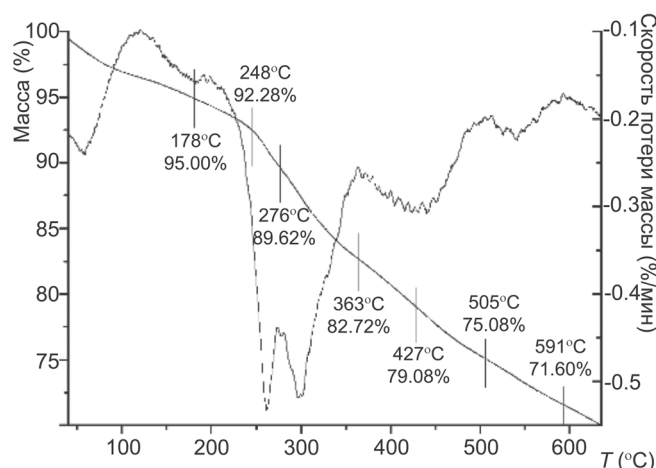
и аммонийных катионов (1379, 1460, 1481, 2871, 2932, 2963 cm^{-1}).

Гибридный материал $(\text{TBA})_{0.2}\text{V}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**7**) перспективен для гидротермального синтеза наноразмерного оксида ванадия, где в качестве структурного темплата выступают тетрабутиламмонийные катионы.^[15]

Интеркаляция водорастворимых фталоцианинов цинка в слои V_2O_5 проводилась при обработке порошка $(\text{TBA})_{0.2}\text{V}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**7**) водными растворами фталоцианинов **1-3** в течение 10 дней. Структуры интеркалатов охарактеризованы на основании РФА, состав определен по данным ТГА и элементного анализа. Выделенные интеркалированные соединения имеют строение и состав (Таблица 4), идентичные интеркалатам, полученным при внедрении фталоцианинов цинка **1-3** в гель $\text{V}_2\text{O}_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Таблица 1).

На примере фталоцианина **2** показано, что в зависимости от времени реакции проходит полный или частичный обмен тетрабутиламмонийных катионов на фталоцианиновый комплекс **2**. Так, перемешивание $(\text{TBA})_{0.2}\text{V}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ в водном растворе **2** в течение 3 дней приводит к частичному обмену тетрабутиламмонийных катионов на фталоцианин цинка **2**. В результате выделен материал состава $[(\text{TBA})_{0.1}(\text{PcZn}(\text{OPy}^+\text{Me})_4)_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**8**) (Таблица 4). По данным РФА и ТГА (Рисунок 6) образец **8** представляет собой двухфазную систему, состоящую из интеркалатов **7** и **5**. Из сравнения кривых ТГА и dTGA интеркалатов **7** и **8** (Рисунки 5, 6) видно, что для интеркалата **8** потеря массы (2.7 %) в интервале 248-276 °C соответствует удалению ТВА катионов, в интервале 276-363 °C потеря массы (6.9 %) относится к потере ТВА катионов и началу распада фталоцианиновой молекулы, дальнейшая потеря массы (11.1 %) интеркалата **8** при 363-591 °C соответствует распаду фталоцианинового кольца и кристаллизации оксида ванадия(IV). Данные ИК-спектроскопии также подтверждают наличие в интеркалате **8** фталоцианина цинка (1276, 1499, 1584 cm^{-1}) и ТВА катионов (1376, 1399, 1469, 2872, 2959 cm^{-1}).

Однако, перемешивание порошка **7** в водном растворе фталоцианина **2** в течение 10 дней приводит к полному обмену ТВА катионов на фталоцианин цинка **2**, в результате выделен интеркалат $[\text{PcZn}(\text{OPy}^+\text{Me})_4]_{0.05}\text{V}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ с межслоевым расстоянием $d=12.5$ Å, который по данным РФА, ТГА, элементного анализа и ИК-спектроскопии идентичен по составу и структуре интеркалату **5**, полученному ранее. Аналогичные результаты получены при обработке в течение 10 дней интеркалата **7** водными растворами **1** и **3** и, соответственно, выделены интеркалаты $[\text{PcZn}(\text{OPy}^+\text{H})_{4.0.06}\text{V}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{PcZn}(\text{OPy}^+\text{PrSO}_3^-)_{3.4}]_{0.02}\text{V}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$, идентичные **4** и **6** (Таблица 4). Получен-

**Рисунок 6.** Кривые ТГА и dTGA интеркалата **8**.

ные материалы охарактеризованы методами РФА, ТГА и ИК-спектроскопии.

Выводы

Представлены результаты синтеза новых гибридных материалов прямым интеркалированием из водных растворов фталоцианинов цинка в гель $\text{V}_2\text{O}_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$ и по реакции катионного обмена с $(\text{TBA})_{0.2}\text{V}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ интеркалатом. Возможность обмена аммонийных катионов на органические комплексы металлов может быть применима для синтеза наноразмерных модификаций оксида ванадия декорированного фталоцианинами металлов.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-31101мол_а).

Список литературы

References

1. Semenenko D.A., Kulova T.L., Skundin A.M., Kozlova M.G., Pomerantseva E.A., Grigorieva A.V., Goodilin E.A., Tretyakov Yu.D. *ISJAE* **2007**, 48(4), 82-86.
2. Perera S.D., Patel B., Bonso J., Grunewald M., Ferraris J.P., Balkus K.J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, 3, 4512-4517.

3. Grigorieva A.V., Badalyan S.M., Goodilin E.A., Rumyantseva M.N., Gaskov A.M., Birkner A., Tretyakov Y.D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5247-5253.
4. Kameyama H., Narumi F., Hattori T. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 258, 172-177.
5. Constantino V.R.L., Barbosa C.A.S., Bizeto M.A., Dias P.M. *An. Acad. Bras. Ci.* **2000**, 72(1), 45-49.
6. Inabe T., Tajima H. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 5503-5533.
7. Berezin B.D. *Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanine*, Moscow: Nauka, **1978**. 180 p. (in Russ.) [Березин Б.Д. *Координационные соединения порфиринов и фталоцианина*, М.: Наука, **1978**. 180 с.]
8. Simon J., Andre J.-J. *Molecular Semiconductors: Photoelectrical Properties and Solar Cells*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg Berlin, **1985**. 288 p.
9. Wöhrle D. *Macromol. Rapid. Commun.* **2001**, 22, 68-97.
10. Abellan G., Busolo F., Coronado E., Marti-Gastaldo C., Ribera C. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 15756-15764.
11. Bizeto M.A., Constantino V.R.L. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, 83(1-3), 212-218.
12. Cady S.S., Pinnavaia T.J. *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 1501-1507.
13. Livage J. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178-180, Part 2, 999-1018.
14. Grigorieva A.V., Tarasov A.B., Goodilin E.A., Volkov V.V., Tretyakov Yu. D. *Glass Phys. Chem.* **2007**, 3, 232-236.
15. Zakharova G.S., Volkov V.L., Ivanovskaya V.V., Ivanovskiy A.L. *Nanotubes and Related Nanostructures of Metal Oxides*, Ekaterinburg: UrO RAN, **2005**. 240 p. (in Russ.) [Захарова Г.С., Волков В.Л., Ивановская В.В., Ивановский А.Л. *Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов металлов*, Екатеринбург: УрО РАН, **2005**. 240 с.]
16. Patzke G.R., Krumeich F., Nesper R. *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2554-2571.
17. Bieri F., Krumeich F., Muhr H.-J., Nesper R. *Helv. Chim. Acta* **2001**, 84, 3015-3022.
18. Chandrappa G.T., Steunou N., Cassaignon S., Bauvais C., Livage J. *Catal. Today* **2003**, 78, 85-89.
19. Chandrappa G.T., Steunou N., Cassaignon S., Bauvais C., Biswas P.K., Livage J. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2003**, 26, 593-596.
20. Anaissi F.J., Engelmann F.M., Araki K., Toma H.E. *Solid State Sci.* **2003**, 5, 621-628.
21. Toma H.E., Oliveira H.P., Rechenberg H.R. *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1994**, 17, 351-363.
22. Suvorova O.N., Domrachev G.A., Shchupak E.A., Kudryavtseva G.S., Kirillov A.I., Zaitsev A.A. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2009**, 58, 2233-2239 [*Izv. AN, Ser. Khim.* **2009**, 11, 2167-2173 (in Russ.)].
23. Suvorova O.N., Wöhrle D., Shchupak E.A., Kirillov A.I., Lopatina T.I., Zabrodina G.S. *Macroheterocycles* **2010**, 3, 134-138.
24. Lapok L., Schnurpfeil G., Gerdes R., Gorun S.M., Suvorova O., Kudryavtseva G.S., Wöhrle D. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2009**, 13, 346-357.
25. Zakharova G., Volkov V. *Russ. Chem. Rev.* **2003**, 72, 311-327 [*Uspekhi Khimii* **2003**, 72, 346-362 (in Russ.)].
26. Kwon C.-W., Murugan A.V., Campet G. *Active and Passive Electronic Components* **2003**, 26, 171-183.
27. 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.
28. Scheidt R.W., Dow W. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1101-1104.

Received 19.03.2014

Accepted 15.06.2014