

Адсорбция фталоцианината цинка на углеродных материалах

Е. Г. Винокуров,^{a,b@} К. В. Зуев,^{a,c} Т. Ю. Колдаева,^a В. П. Перевалов,^a
В. С. Мирошников^a

Посвящается Академику РАН Аслану Юсуповичу Цивадзе
по случаю его 75-летнего юбилея

^aРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047 Москва, Российская Федерация

^bИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071 Москва, Российская Федерация

^cИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, 119991 Москва, Российская Федерация

@E-mail: vin-62@mail.ru

В работе проанализировано влияние химической природы субстрата на процесс адсорбции фталоцианината цинка (ZnPc) из растворов в тетрагидрофуране и N-метилпирролидоне. Показано, что такие сорбенты, как графит и углеродные нанотрубки, имеют существенно большую сорбционную ёмкость по отношению к ZnPc, чем оксиды (MgO). Отмечено повышение количества осаждаемого на сорбент ZnPc после его химической обработки 4-бензолдiazония карбоксилатом в гетерогенных условиях. Полученные образцы исследованы методами оптической и ИК спектроскопии.

Ключевые слова: Фталоцианины, модифицирование поверхности, углеродные нанотрубки, графит, адсорбция.

Adsorption of Zinc Phthalocyanine on Carbon Materials

Evgeny G. Vinokurov,^{a,b@} Kirill V. Zuev,^{a,c} Tatiana Yu. Koldaeva,^a
Valery P. Perevalov,^a and Vladimir S. Miroshnikov^a

^aD.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047 Moscow, Russia

^bA.N. Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry RAS, 119071 Moscow, Russia

^cA.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, 119991 Moscow, Russia

@Corresponding author E-mail: vin-62@mail.ru

The effect of chemical nature of substrate on the adsorption of zinc phthalocyanine (ZnPc) from tetrahydrofuran and N-methyl-2-pyrrolidone solutions is analyzed. It is shown that sorbents such as graphite and carbon nanotubes have a significantly higher sorption capacity with respect to ZnPc than oxides (MgO). An increase in the amount ZnPc deposited on the sorbent after Pcs chemical treatment 4-benzenediazonium-carboxylate (Gomberg-Bachmann reaction in heterophase conditions) was noted. The obtained samples were studied by optical and IR spectroscopy.

Keywords: Phthalocyanines, modification of surface, carbon nanotubes, graphite, adsorption.

Производные фталоцианина (Pc) – объекты многочисленных исследований перспективных материалов и технологий.^[1,2] Среди таких направлений существует ряд разработок, требующих получения гибридных систем, в которых фталоцианины закрепляются на различных подложках и служат функциональным звеном в получаемом устройстве. Это, прежде всего, технологии создания новых типов органических фотовольтаических систем,^[3,4] сенсорных устройств,^[5] функциональных покрытий.^[6]

Закрепление фталоцианинов на подложках обычно происходит за счёт нековалентного либо ковалентного взаимодействия.^[7,8] В первом случае используется развитая ароматическая система фталоцианинов, позволяющая им адсорбироваться на таких субстратах, как графен и углеродные нанотрубки (УНТ) за счёт π - π -взаимодействия. Более эффективно данный процесс протекает, если в молекуле есть, например, положительно заряженные функциональные фрагменты, электростатически взаимодействующие с электроноизбыточными структурами данных углеродных материалов.^[9] За счёт адсорбционного взаимодействия могут быть получены, например, электрокаталитические материалы «Pc – графитовые нановолокна» в условиях сольвотермического синтеза фталоцианината железа на углеродных подложках.^[10] В случае ковалентного связывания используются производные Pc, содержащие активные функциональные группы ($-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ и др.), способные достаточно легко вступать во взаимодействие как с УНТ, фуллеренами и другими углеродными материалами, так и с оксидами (TiO_2 , SiO_2 , MgO и др.).^[3] В связи с этим представляет интерес изучение особенностей получения комплексных систем Pc-субстрат, особенно при нековалентном способе их связывания, протекающем технологически просто.

В данной работе исследован процесс адсорбции фталоцианината цинка (ZnPc) из его истинных и коллоидных растворов на различные подложки. ZnPc – один из наиболее доступных и ценных среди металлокомплексов фталоцианина, обладающих заметной растворимостью в органических средах и неискажённой плоской структурой молекулы. Для адсорбционного модифицирования твёрдой фазы были использованы растворы ZnPc (получен в ГНЦ «НИОПИК») в тетрагидрофуране (ТГФ) и *N*-метилпирролидоне (NMP). Также была исследована адсорбция фталоцианината цинка, модифицированного карбоксифенильными группами (ZnPc*) путем гетерогенной обработки по известным методикам.^[11]

Субстратами для осаждения ZnPc были выбраны материалы, потенциально пригодные для использования в качестве добавок в гальванические покрытия: графит марок С-1 ($S_{\text{уд}} = 12.7 \text{ м}^2/\text{г}$) и ГК-3 ($S_{\text{уд}} = 9.1 \text{ м}^2/\text{г}$); многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) марки «Таунит-М» ($S_{\text{уд}} \geq 300 \text{ м}^2/\text{г}$; $d \leq 8 \text{ нм}$; $l > 200 \text{ нм}$) и MgO ($S_{\text{уд}} = 6.2 \text{ м}^2/\text{г}$).

Во всех случаях адсорбция происходила при механическом диспергировании навески субстрата в растворе ZnPc при 20 °C в течение 2 ч с последующей выдержкой перед анализом в течение 24 ч. Количество осажденного на твердой фазе ZnPc определялось спектрофотометри-

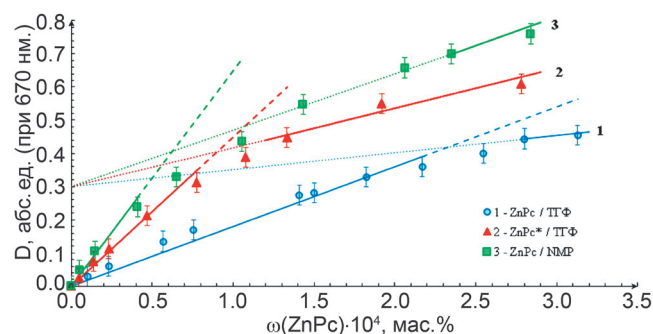


Рисунок 1. Зависимость оптической плотности растворов ZnPc и ZnPc* в ТГФ (1,2) и NMP (3) от концентрации.

чески по изменению оптической плотности и, соответственно, концентрации раствора. Оптическую плотность (D , абс.ед.) растворов измеряли на приборе Shimadzu UV-1800 при длине волны излучения, соответствующей максимуму поглощения ZnPc в используемых растворителях – 670 нм.

Для расчёта концентрации ZnPc в растворах после адсорбции были построены зависимости $D=f(C(\text{ZnPc}))$ в ТГФ и NMP (Рисунок 1). В растворах молекулы фталоцианинов склонны к агрегированию за счёт π - π -стэкинга, что подтверждается отклонением кривых от линейного закона Ламберта-Бугера-Бера. С увеличением концентрации ZnPc в растворе данный эффект усиливается, как и при переходе от ТГФ к NMP.

Отклонение функции оптической плотности от линейного закона поглощения также увеличивается при введении в молекулы ZnPc карбоксифенильных фрагментов, повышающих склонность к ассоциации макроциклов (за счёт образования *H*-агрегатов, а также возможного взаимодействия функциональных групп).

Так как определение концентрации по зависимости $D=f(C(\text{ZnPc}))$ справедливо лишь в линейной области, адсорбционное модифицирование субстратов проводилось, в основном, из низкоконцентрированных (до 0.0003 мас.%) растворов ZnPc и ZnPc* в ТГФ. Ввиду существенных различий в величине удельной поверхности субстратов изменение оптической плотности растворов при адсорбции ZnPc в удобном для исследований диапазоне D происходило при разном соотношении сорбент/сорбат. Для сравнения результатов введен коэффициент избытка сорбента $\gamma = m(\text{субстрата})/m(\text{ZnPc в растворе})$, из которого происходило осаждение). В этом случае адсорбцию (Γ) оценивали как отношение массы адсорбированного фталоцианината к массе или к единице площади сорбента.

В некоторых случаях для сравнительного анализа также было проведено осаждение ZnPc из концентрированных растворов, где наблюдается отклонение от прямолинейности. Для более точной оценки количества адсорбированного ZnPc из концентрированных растворов может быть использован трудоёмкий метод, предложенный в работе,^[12] учитывающий нелинейный характер зависимости оптической плотности от концентрации, а также характерный для каждого красителя фактор агрегации, рассчитанный с использованием урав-

Таблица 1. Результаты анализа адсорбции ZnPc на различных субстратах из низкоконцентрированных растворов.

Раствор	ZnPc/ТГФ				ZnPc-C ₆ H ₄ -COOH / ТГФ		
Субстрат	C-1	ГК-3	MgO	МУНТ	C-1	ГК-3	MgO
γ	209.3	234.2	721.8	2.7	79.2	80.2	735.1
$\Delta D/D^0$ (ZnPc)**	0.81	0.17	0.13	0.50	0.23	0.13	0.11
Γ , г(Рс)/г(сорбента)	$3.9 \cdot 10^{-3}$	$8.9 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-4}$	0.2	$6.1 \cdot 10^{-3}$	$5.2 \cdot 10^{-3}$	$5.5 \cdot 10^{-4}$

Таблица 2. Результаты анализа адсорбции ZnPc на различных субстратах из концентрированных растворов.

Раствор	ZnPc / ТГФ			ZnPc-C ₆ H ₄ -COOH / ТГФ			ZnPc / NMP		
Субстрат	C-1	ГК-3	MgO	C-1	ГК-3	MgO	C-1	ГК-3	MgO
γ	98.8	89.0	2803.4	61.3	199.3	1480.3	241.7	290.8	2275.2
$\Delta D/D^0$ (ZnPc)**	0.80	0.23	0.61	0.68	0.51	0.41	0.03	0.02	0.09

** относительное уменьшение оптической плотности раствора ZnPc в растворе после адсорбции.

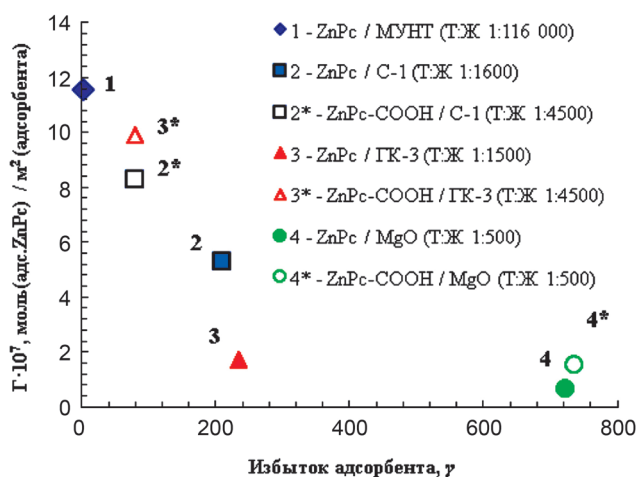


Рисунок 2. Сравнение адсорбции ZnPc и ZnPc* из низкоконцентрированных растворов в ТГФ на различных субстратах. В скобках указано соотношение твёрдой и жидкой фаз при адсорбции.

нения.^[13] Для характеристики адсорбции в нашей работе мы использовали отношение массы адсорбированного фталоцианина к массе сорбента, которое вычисляли как относительное изменение оптической плотности концентрированного раствора, деленное на γ . Данная характеристика также позволяет сравнивать результаты адсорбции из разных растворов, так как в области высоких концентраций участки аппроксимирующих прямых отсекают равные значения D на оси ординат. Полученные результаты представлены в Таблицах 1–2.

На Рисунке 2 представлено сравнение адсорбции ZnPc и ZnPc* из низкоконцентрированных растворов в ТГФ (количество осажденных фталоцианинов отнесено к удельной поверхности сорбентов) на различных субстратах. Во всех случаях карбоксилированный ZnPc адсорбируется в больших количествах. Максимальной сорбционной ёмкостью обладают углеродные нанотрубки, минимальной – оксид магния.

В целом данная зависимость коррелирует с величинами удельной поверхности адсорбентов. Несмотря на то, что графит и MgO имеют близкие значения $S_{уд}$, последний проявляет значительно меньшую сорбционную способность. Вероятно, молекулы ZnPc, образованные плоской протяженной ароматической системой, обладают сродством к также плоской π -электронной системе слоёв графита и могут взаимодействовать с ней за счёт различных сил, в том числе π - π -стэкинга, чего не происходит при адсорбции на поверхность MgO.

На Рисунке 3 приведено сравнение сорбции из низкоконцентрированных и концентрированных растворов фталоцианинов, содержащих ассоциаты молекул.

Для немодифицированного и обработанного ZnPc наблюдается схожая зависимость: при равном количестве адсорбента в концентрированных растворах оптическая плотность снижается на большую величину,

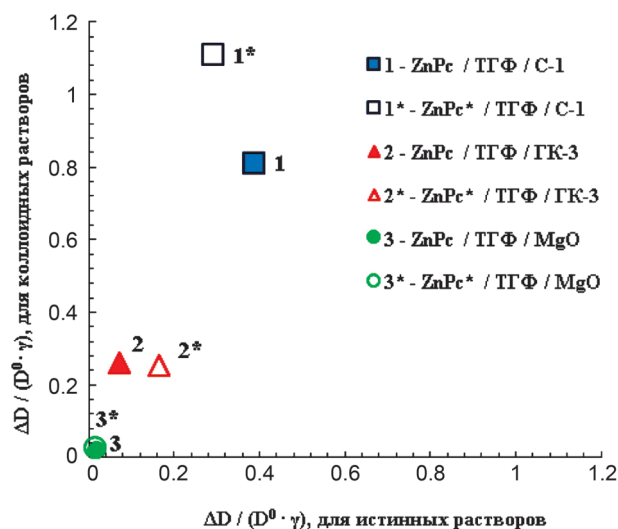


Рисунок 3. Сравнение процессов сорбции ZnPc из истинных (разбавленных до конц. 0.0002 мас.% для ZnPc и 0.0001 мас.% для ZnPc*) и коллоидных (конц. 0.0003 мас.%) растворов.

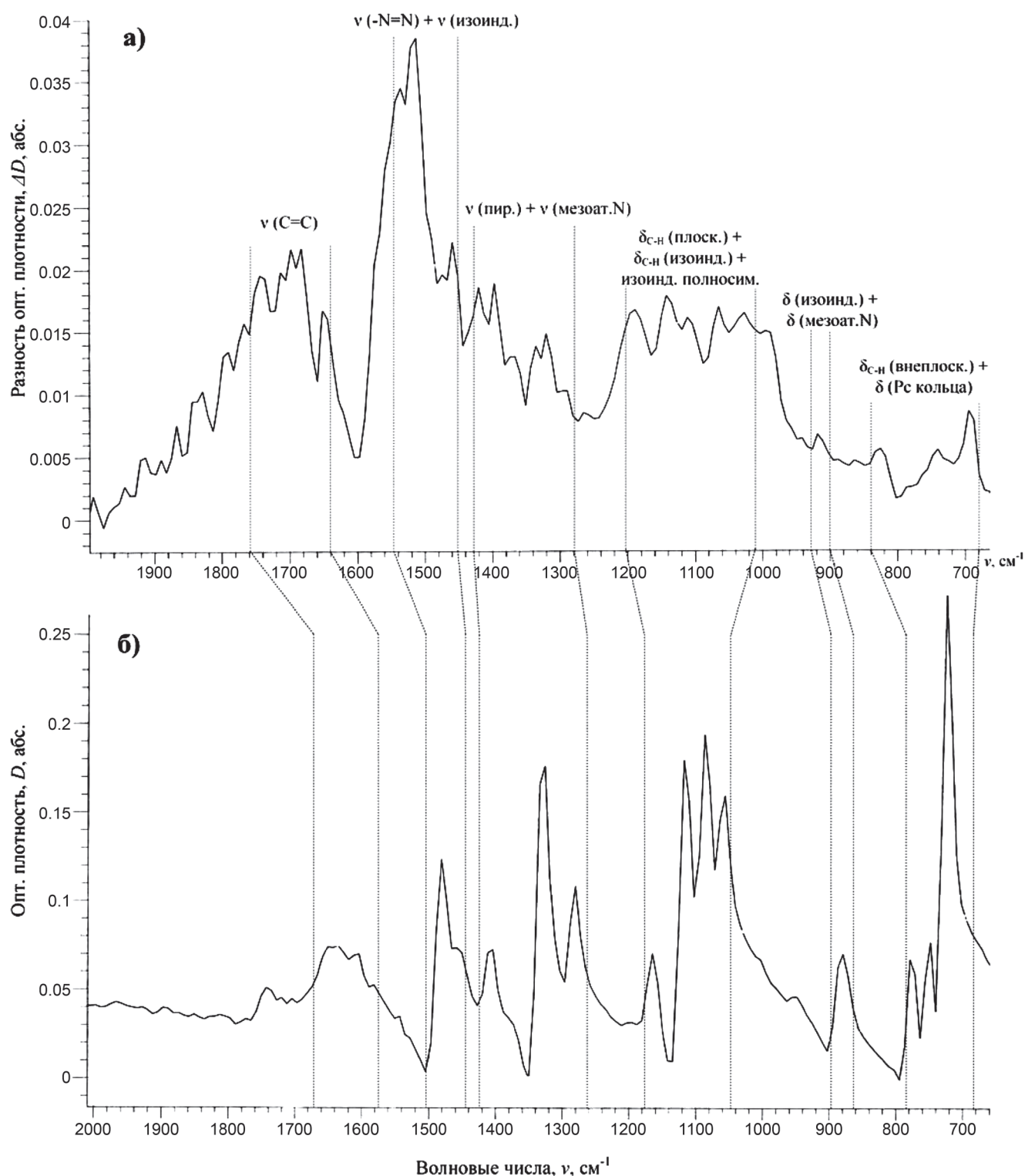


Рисунок 4. Разностный ИК-спектр образцов «ГК-3 – ZnPs» и чистого ГК-3 (а), соотнесённый с ИК-спектром образца чистого ZnPs (б). Сокращения в обозначении типа колебаний: «изоинд.» – изоиндолные фрагменты Ps, «пир.» – пиррольные фрагменты Ps, «мезоат. N» – мезо-атомы азота макроцикла Ps, «полносим.» – полносимметричные колебания.

чем в истинных растворах. Вероятно, это связано с тем, что ассоциаты ZnPs представляют собой «стопки» молекул, которые при адсорбции занимают то же количество площади поверхности сорбента, что и индивидуальная молекула, однако их вклад в снижение концентрации ZnPs в растворе и, следовательно, оптической плотности, намного более значителен.

При осаждении ZnPs из растворов в NMP наблюдается низкая сорбционная активность всех субстратов. Это может быть связано с иным сольватирующим действием NMP, препятствующим эффективному взаимодействию адсорбентов и фталоцианинов Zn.

Исследование образцов субстратов с адсорбированным на их поверхности ZnPs проводился методом ИК

спектроскопии в пресс-таблетках KBr (0.8 мг образца/200 мг KBr) на приборе Shimadzu IRAffinity-1. Для анализа данных были вычислены разностные спектры ($\Delta D=f(\nu)$, ν – волновое число) для образцов углеродных материалов, содержащих и не содержащих адсорбированный ZnPc. Полученные результаты соотносились с ИК-спектром чистого ZnPc (Рисунок 4) на основании аналогичных литературных данных для металлокомплексов Pс.^[14]

Для адсорбированного на поверхности графита ZnPc в разностном спектре (Рисунок 4а) наблюдается сдвиг практически всех полос, характерных для ИК-спектра чистого ZnPc (Рисунок 4б), преимущественно в область больших волновых чисел. Происходит также расщепление полос поглощения, связанное, вероятно, с низкими значениями ΔD . Наиболее интенсивными остаются полосы, отвечающие колебаниям изоиндолных фрагментов молекулы ZnPc (1550–1500 см^{-1}) и мостиковых (мезо-) атомов азота макроцикла (ок. 1300 см^{-1}). При этом значительно снижается интенсивность поглощения в области, соответствующей внеплоскостным деформационным колебаниям связей макроцикла (720–690 см^{-1}). Сдвиг и изменение отношения интенсивностей спектральных полос, очевидно, связан с разным окружением молекул ZnPc в образцах. Так, в случае образца чистого ZnPc, колебания некоторых связей могут усиливаться за счёт сильного межмолекулярного взаимодействия группы макроциклов в кристалле, чего не происходит при анализе отдельных молекул (и их небольших по размеру ассоциатов), адсорбированных на поверхности графита.

Таким образом, показана возможность получения нековалентно связанных систем субстрат – фталоцианин цинка путем адсорбции последнего из раствора в ТГФ или NMP. При этом модифицированный гетерогенным карбоксилированием образец ZnPc осаждается на субстраты в больших количествах, чем необработанный аналог.

Благодарность. Исследование выполнено при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 15-13-00126)

и Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения базовой части государственного задания.

References

Список литературы

1. Wöhrle D., Schnurpfeil G., Makarov S.G., Kazarin A., Suvorova O.N. *Macroheterocycles* **2012**, 5, 191–202.
2. Perevalov V.P., Vinokurov E.G., Zuev K.V., Vasilenko E.A., Tsivadze A.Y. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* **2017**, 53, 199–214 [Перевалов В.П., Винокуров Е.Г., Зуев К.В., Василенко Е.А., Цивадзе А.Ю. *Физикохимия поверхности и защита материалов* **2017**, 53, 115–131].
3. Martinez-Diaz M.V., de la Torre G., Torres T. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 7090–7108.
4. Lin C.-F., Zhang M., Liu S.-W., Chiu T.-L., Lee J.-H. *Int. J. Mol. Sci.* **2011**, 12, 476–505.
5. Van Faassen E., Kerp H. *Sens. Actuators, B* **2003**, 88, 329–333.
6. Golubchikov O.A., Larionov A.V., Balmasov A.V., Semeikin A.S. *Macroheterocycles* **2014**, 7, 225–232.
7. Bottari G., de la Torre G., Guldi D.M., Torres T. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6768–6816.
8. Kadem B., Göksel M., Senocak A., Demirbas E., Atilla D., Durmus M., Basova T., Shanmugasundaram K., Hassan A. *Polyhedron* **2016**, 110, 37–45.
9. Georgakilas V., Tiwari J.N., Kemp K.C., Perman J.A., Bourlino A.B., Kim K.S., Zboril R. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 5464–5519.
10. Arul A., Christy M., Oh M.Y., Lee Y.S., Nahm K.S. *Electrochim. Acta* **2016**, 218, 335–344.
11. Zuev K.V., Perevalov V.P., Vinokurov E.G., Zhigunov F.N., Koldaeva T.Yu. *Macroheterocycles* **2016**, 9, 250–256.
12. Tolbin A.Y., Pushkarev V.E., Tomilova L.G., Zefirov N.S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19, 12953–12958.
13. Mataga N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1957**, 30, 375–379.
14. Ziminov A.V., Ramsh S.M., Terukov E.I., Trapeznikova I.N., Shamanin V.V., Yourre T.A. *Semiconductors* **2006**, 40, 1131 [Зиминов А.В., Рамш С.М., Теруков Е.И., Трапезникова И.Н., Шаманин В.В., Юрре Т.А. *Физика и техника полупроводников* **2006**, 40, 1161–1166].

Received 30.06.2017

Accepted 18.10.2017