

## Новые донорно–акцепторные порфирин–фуллереновые диады

Т. Н. Ломова,<sup>a@</sup> Е. В. Моторина,<sup>a</sup> М. В. Ключев<sup>b</sup>

Посвящается Академику РАН А. И. Коновалову по случаю его 80-летнего юбилея

<sup>a</sup>Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук, 153045 Иваново, Россия

<sup>b</sup>Ивановский государственный университет, 153025 Иваново, Россия

@E-mail: tnl@isc-ras.ru

Методами химической термодинамики и кинетики изучена реакция комплексообразования между гидроксооксо(5,10,15,20-тетрафенилпорфинато)молибденом(V) ( $O=Mo(OH)TPP$ ) и 2'-(4-пиридил)-5'-(2-пиридил)-1'-(3-пиридил)-метил-пирролидинил-[60]фуллереном ( $Py_3F$ ) в среде толуола. Определены стехиометрический механизм сложной реакции координации–замещения лигандов в  $O=Mo(OH)TPP$  и константы равновесия и скорости простых реакций в ходе процесса, спектральными методами идентифицированы интермедиаты и продукт реакции. Обосновано образование равновесной смеси двух донорно-акцепторных комплексов  $[O=Mo(Py_3F)TPP]^+ OH^-$ , образованных за счет координации органического основания по 2'-(4- или 1'-(3-пиридил)ному) атомам азота. Показано, что разбавленные смеси  $O=Mo(OH)TPP$  с  $Py_3F$  в толуоле представляют собой устойчивые самоорганизующиеся системы из находящихся в растворённом состоянии донорно-акцепторных комплексов металлопорфирина с органическим основанием – трис-пиридилным производным пирролидинил-[60]фуллерена. Изученные донорно-акцепторные комплексы являются потенциальными источниками активных слоев элементов для органических фотовольтаических приборов.

**Ключевые слова:** Пирролидинил-[60]фуллерен, трис-пиридилное производное, молибден(V)порфирин, координация, кинетика, равновесие.

## New Donor–Acceptor Porphyrin–Fullerene Dyades

Tatyana N. Lomova,<sup>a</sup> Elena V. Motorina,<sup>a@</sup> and Michael V. Klyuev<sup>b</sup>

Dedicated to Academician of Russian Academy of Sciences A. I. Konovalov  
on the occasion of his 80<sup>th</sup> Anniversary

<sup>a</sup>G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 153045 Ivanovo, Russia

<sup>b</sup>Ivanovo State University, 153025 Ivanovo, Russia

@Corresponding author E-mail: tnl@isc-ras.ru

The reaction of hydroxo(oxo(5,10,15,20-(tetraphenylporphyrinato)molybdenum(V) ( $O=Mo(OH)TPP$ ) with 2'-(4-pyridyl)-5'-(2-pyridyl)-1'-(3-pyridyl)-methyl-pyrrolidinyl-[60]fullerene ( $Py_3F$ ) in toluene was studied using chemical thermodynamics and kinetics. Stoichiometric mechanism of the complete reaction of coordination–ligand exchange in  $O=Mo(OH)TPP$ , as well as the equilibrium and rate constants of simple reactions during the process were obtained. Intermediates and reaction products were analyzed with the spectral methods. Formation of the equilibrium mixture of two complexes  $[O=Mo(Py_3F)TPP]^+ OH^-$  bonded by the coordination of both 2'-(4- and 1'-(3-pyridyl) N atoms was established. Dilute mixtures of  $O=Mo(OH)TPP$  -  $Py_3F$  in toluene were found to have the properties of self-organizing systems with solved donor-acceptor complexes which have a  $C_{60}$  fullerene fragment. Such complexes are potential components of photovoltaics active layers.

**Keywords:** Pyrrolidinyl-[60]fullerene, tris-pyridyl-derivatives, molybdenum(V) porphyrin, coordination, kinetics, equilibrium.

## Введение

Являясь слабым электронным акцептором ( $\sigma = 0.06^{[1]}$ ), фуллерен  $C_{60}$  практически не вступает в реакции электрофильного присоединения. Однако он образует различные по природе диады с молекулами – донорами электронов, таким как тетрагидрофульвалены, металлоцены, *N,N*-диметиламинофенил-производные, рутений(II)-трис-бипиридин, порфирины, фталоцианины, являющиеся предметом многочисленных исследований.<sup>[2-11]</sup> Значительный интерес представляют порфириин-фуллереновые диады, образованные за счет донорно-акцепторного координационного взаимодействия между электронодонорным атомом заместителя в фуллерене и атомом металла в металлопорфирине. Пиридильные или имидазольные производные пирролидинил-[60] фуллерена имеют дополнительные реакционные центры и могут выступать донорами электронной плотности по отношению к координационно ненасыщенным металлопорфиринам (MP), образуя с ними координационно-связанные диады<sup>[12-15]</sup> и молекулярные комплексы более высокого порядка.<sup>[16]</sup> Получен также порфириин-фуллерен в составе ферроцен-порфириин-фуллереновой триады за счет связывания *para*-бензоат-иона замещенного пирролидинил-[60] фуллерена на атоме алюминия в алюминийпорфирине.<sup>[17]</sup> Эти донорно-акцепторные комплексы вызывают наибольший интерес по двум причинам. Во-первых, они образуют при фотовозбуждении долгоживущие состояния с разделением заряда подобно природной фотосинтетической антенне и, во-вторых, они растворимы в органических растворителях и могут успешно исследоваться в качестве растворимых аналогов координационно-связанных фталоцианин-фуллереновых диад. Последние уже сейчас активно используются в качестве фотоактивного материала в органических солнечных батареях.<sup>[18-21]</sup>

Прогресс в синтезе координационных порфириин-фуллереновых супрамолекул явно опережает развитие их физикохимии и поэтому чаще обусловлен хаотическим выбором составов комплексов и методов их сборки или синтеза. Несколько лет назад<sup>[22,23]</sup> авторы данной статьи, имея богатый опыт в области молекулярного комплексообразования MP с неорганическими и сложными органическими основаниями,<sup>[24-27]</sup> приступили к изучению природы, состава и количественных характеристик устойчивости донорно-акцепторных порфириин-фуллереновых комплексов, при образовании которых координационно ненасыщенный MP выступает в качестве акцептора, а пиридильный заместитель в молекуле пирролидинил-[60]фуллерена – в качестве донора электронной плотности. В настоящей работе представлены результаты исследования равновесий и скоростей реакций гидроксооксо(5,10,15,20-тетрафенилпорфинато)молибдена(V) ( $O=Mo(OH)TPP$ ) с 2'-(4-пиридил)-5'-(2-пиридил)-1'-(3-пиридил)-метилпирролидинил-[60]фуллереном  $Ru_3F$ , а также рассмотрены перспективы использования полученных диад в качестве фотоактивных элементов в устройствах для оптоэлектроники.

## Экспериментальная часть

Комплекс гидроксооксо(5,10,15,20-тетрафенилпорфинато)молибден(V) ( $O=Mo(OH)TPP$ ) (1) синтезировали по методике<sup>[28]</sup> из  $H_2TPP$  и  $MoO_3$  в кипящем феноле. ЭСП ( $CHCl_3$ )  $\lambda_{max}$  нм (lg $\epsilon$ ): 620.0 (2.94), 584.0 (2.92), 456.0 (3.78). ИК (300-3500  $cm^{-1}$ , KBr)  $\nu$   $cm^{-1}$ : колебания бензольных колец – 701, 752 ( $\gamma$  C–H); 1070, 1177 ( $\delta$  C–H); 1484, 1596 ( $\nu$  C=C); колебания пиррольных колец – 800 ( $\gamma$  C–H); 1018 ( $C_3-C_4$ ,  $\nu$  C–N,  $\delta$  C–H); 1336 ( $\nu$  C–N); 1441 ( $\nu$  C=N); Mo–N – 441; Mo–O – 659; Mo=O – 928. Количественные характеристики спектров совпадают с представленными в литературе.<sup>[28]</sup>

Функционализированный фуллерен 2'-(4-пиридил)-5'-(2-пиридил)-1'-(3-пиридил)-метилпирролидинил-[60] фуллерен  $Ru_3F$  (2) синтезирован Трошиным П.А. (Институт проблем химической физики Российской академии наук) аналогично<sup>[29]</sup> по реакции в 1,2-дихлорбензоле между  $C_{60}$  и азометинилидом, полученным из (3-пиридил)-метилзамещенного 2-пиколиламида и 4-карбонил-пиридина. ЭСП  $\lambda_{max}$  нм: 294, 313, 434. ИК (твердый хаотический слой)  $\nu$   $cm^{-1}$ : 1426, 1190, 527 (колебания, относящиеся к фуллереновому каркасу),<sup>[30]</sup> 1307 (C=N пиридинового кольца),<sup>[31]</sup> 1122 и 995 (C-N пирролидинового кольца).<sup>[32]</sup>

Реакцию  $O=Mo(OH)TPP$  с  $Ru_3F$  исследовали спектрофотометрически методами молярных отношений и избыточных концентраций. Растворы  $O=Mo(OH)TPP$  и  $Ru_3F$  в свежеперегнанном толуоле готовили непосредственно перед использованием во избежание образования перекисей в среде растворителя. Измерения оптической плотности для серии растворов с постоянной концентрацией  $C_{O=Mo(OH)TPP}$  равной  $8.77 \cdot 10^{-6}$  моль/л, и концентрациями основания, изменяющимися от  $1.39 \cdot 10^{-5}$  до  $1.23 \cdot 10^{-4}$  моль/л, проводили на рабочей длине волны 462 нм в начальный момент времени ( $\tau = 0$ ) и во времени. Так как  $Ru_3F$  имеет собственное поглощение вблизи рабочей длины волны, ЭСП равновесных смесей MP - молекулярный комплекс снимали в режиме вычитания, то есть с использованием в качестве нулевой линии спектра основания той же концентрации, что и в рабочем растворе, за вычетом координированной металлопорфирином части  $Ru_3F$ . Стандартное отклонение величин оптической плотности на рабочей длине волны составляло 0.088 %. Растворы термостатировали при 298 К в закрытых кварцевых кюветках в специальной ячейке спектрофотометра. Погрешность термостатирования составляла  $\pm 0.1$  К.

Константу равновесия обратимой реакции молекулярного комплексообразования определяли по формуле (1), выведенной с использованием законов действующих масс и Бугера-Ламберта-Беера для смеси двух окрашенных соединений –  $O=Mo(OH)TPP$  и его молекулярного комплекса с  $Ru_3F$ .

$$K = \frac{A_p - A_o}{A_c - A_o} \cdot \frac{1}{1 - \frac{A_p - A_o}{A_c - A_o} \left( C_L - C_{MP}^o \frac{A_p - A_o}{A_c - A_o} \right)^n} \quad (1)$$

Здесь  $C_{MP}^o$ ,  $C_L$  – начальные концентрации соответственно  $O=Mo(OH)TPP$  и  $Ru_3F$  в растворе в толуоле;  $A_o$ ,  $A_p$ ,  $A_c$  – оптические плотности на рабочей длине волны растворов  $O=Mo(OH)TPP$ , равновесной смеси при определенной концентрации  $Ru_3F$  и продукта реакции координации,  $n$  – число присоединившихся молекул  $Ru_3F$ .

Константы скорости реакции при различных концентрациях  $Ru_3F$  рассчитывали по уравнению формального первого порядка при условии избытка  $Ru_3F$  по отношению к металлопорфирину:

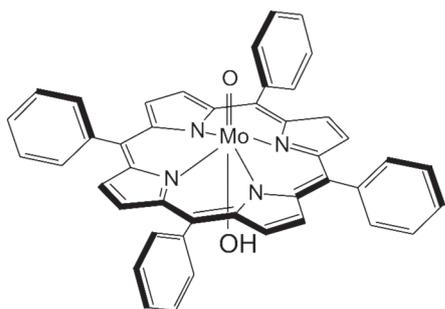
$$K_{эф} = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{A_0 - A_\infty}{A_\tau - A_\infty} \quad (2),$$

где  $A_0$ ,  $A_\tau$ ,  $A_\infty$  - оптические плотности реакционной смеси на рабочей длине волны в моменты времени 0,  $\tau$  и по окончании реакции.

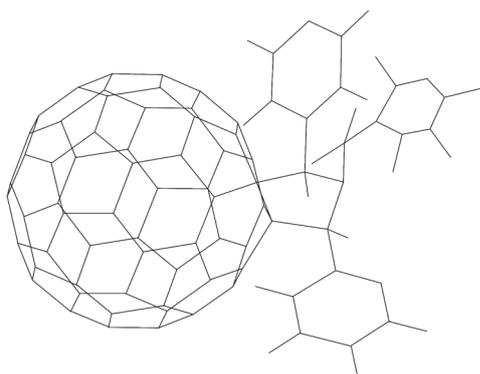
Оптимизацию величин  $K$  и  $k_{эф}$  и определение средних квадратичных отклонений проводили методом наименьших квадратов (НК) с использованием программы Microsoft Excel. Относительная ошибка в определении  $K$  и  $k_{эф}$  не превышала соответственно 13 и 10 %.

ЭСП растворов регистрировали на спектрофотометрах UV-Vis Agilent 8453 с программным обеспечением для автоматической метрологической аттестации системы и для качественного и количественного анализа, ИК спектры – на спектрометре VERTEX 80v. ИК спектры в хаотических слоях на пластинках кремния получены испарением жидкости из растворов в толуоле  $O=Mo(OH)TPP$  или продукта его взаимодействия с  $Ru_3F$  ( $C_{Ru_3F} = 7.7 \cdot 10^{-5}$  моль/л).

Квантово-химический расчет молекулы  $Ru_3F$  с полной оптимизацией геометрии выполнен Маловым М.Е. (Ивановский государственный университет) методом РМЗ.<sup>[33-35]</sup> Условием окончания счета являлся заданный градиент 0.076 кДж/(моль·Å).



1,  $O=Mo(OH)TPP$



2, структура  $Ru_3F$ , рассчитанная методом РМЗ

## Результаты и обсуждение

Для образования порфирина-фуллереновой диады в работе использованы координационно ненасыщенный металлопорфирин  $O=Mo(OH)TPP$  и  $Ru_3F$  с тремя электронодонорными атомами азота. Из оптимизированной структуры (структура 2) основания видно, что по стерическим условиям пирролидинильный атом N не может

занять выгодную позицию для координации с комплексом молибдена. То же относится к 2-пиридильному атому N. Атомы азота 2'-(4-пиридила) и 1'-(3-пиридил)-метила расположены с внешней стороны структуры молекулы  $Ru_3F$  и поэтому потенциально могут быть реакционными центрами при координации металлопорфирином. Этот вывод подтверждается анализом распределения заряда на атомах  $Ru_3F$ , из которого следует более высокая нуклеофильность 2'-(4-Ру)- и 1'-(3-Ру)-Ме-атомов азота:

Атом азота	Заряд по Малликену, заряда электрона
2'-(4-Ру)	-0.0736
1'-(3-Ру)-Ме	-0.0717
5'-(2-Ру)	-0.0698
пирролидинила	-0.0519.

Заряды на атомах фуллеренового остова отрицательны, но близки к нулю, а на атомах C, конденсированных с пирролидинильным остатком – положительны и составляют 0.0378 и 0.0432 з.э.

Реакция комплекса  $O=Mo(OH)TPP$  с основанием  $Ru_3F$  изучена в толуоле при 298 К в диапазоне концентраций последнего  $1.39 \cdot 10^{-5} \div 1.23 \cdot 10^{-4}$  моль/л. На Рисунке 1 приведены ЭСП  $O=Mo(OH)TPP$  в толуоле с различными добавками  $Ru_3F$ . При постепенном увеличении концентрации пирролидинил-[60]фуллерена наблюдали уменьшение оптической плотности полосы с максимумом при 462 нм, появление нового поглощения вблизи 490 нм и изобестическую точку при  $\lambda = 480$  нм. Характерно, что полоса с  $\lambda_{max} = 462$  нм уменьшается по интенсивности, но не исчезает в спектре равновесной смеси в точке эквивалентности (Рисунок 2(2)). Если судить по тангенсу угла наклона графика зависимости  $\lg((A_p - A_0)/(A_\infty - A_p)) - \lg C_L$  (Рисунок 2(1),  $\text{tga} = 2.2$ ), в равновесном процессе участвуют две молекулы  $Ru_3F$ .

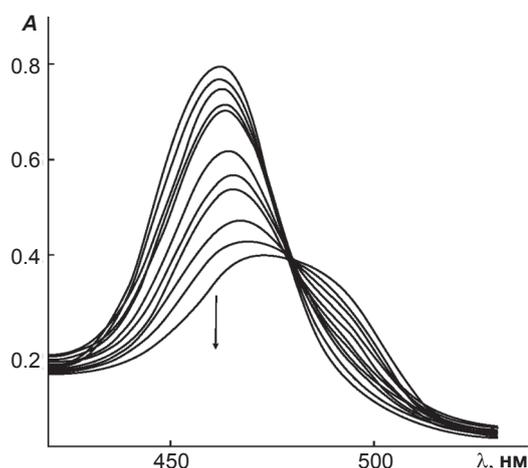
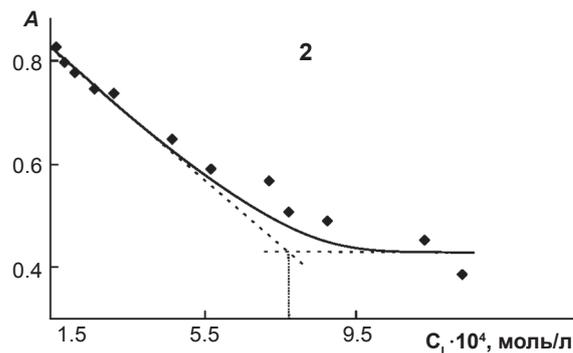
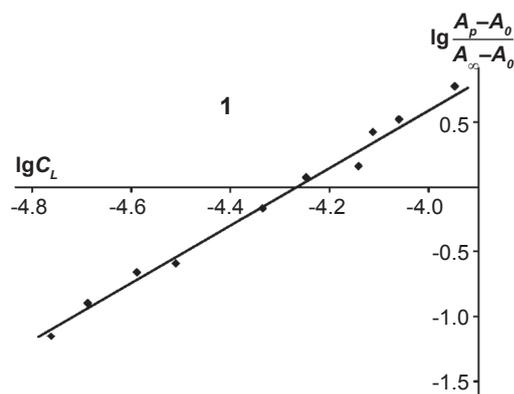


Рисунок 1. Электронные спектры поглощения  $O=Mo(OH)TPP$  в толуоле с добавками  $Ru_3F$  от  $1.39 \cdot 10^{-5}$  до  $1.23 \cdot 10^{-4}$  моль/л.  $C_{O=Mo(OH)TPP} = 8.77 \cdot 10^{-6}$  моль/л.

Известно, что равновесие в системе металлопорфирин – молекулярный лиганд может устанавливаться как во время смешивания реагентов, так и в течение более или менее продолжительного отрезка времени.<sup>[36]</sup> Были изучены также особые случаи, когда равновесие устанавливалось достаточно быстро, но затем в системе на-



**Рисунок 2.** Зависимость  $\lg((A_p - A_0)/(A_\infty - A_p)) - \lg C_L$  (1) для реакции  $O=Mo(OH)TPP$  с  $Pu_3F$  в толуоле в интервале концентраций  $Pu_3F$   $1.39 \cdot 10^{-5} \div 1.23 \cdot 10^{-4}$  моль/л ( $R^2 = 0.986$ ) и соответствующая кривая титрования (2).

блюдалась очень медленная необратимая реакция.<sup>[37,38]</sup> Для изучения таких реакций была разработана специальная методика, при которой экспериментально фиксируется массив данных «оптическая плотность - концентрация титранта - время». В случае реакции  $O=Mo(OH)TPP$  с  $Pu_3F$  равновесие устанавливается в течение 10 минут, однако затем наблюдается необратимый процесс, настолько медленный, что становится возможным с удовлетворительной точностью определить константу устанавливающегося вначале равновесия. Время установления равновесия в используемой методике определяется при расчете констант  $K$  при различных  $\tau$  и выборе константы с минимальным среднеквадратичным отклонением (Таблица 1).

**Таблица 1.** Пример расчета константы равновесия для реакции  $O=Mo(OH)TPP$  с  $Pu_3F$  при 298 К и  $\tau = 10$  мин.

$C_{Pu_3F} \cdot 10^{-5}$ , моль/л	$A_p$	$K_i \cdot 10^{-8}$ , л <sup>2</sup> /моль <sup>2</sup>	$(K \pm \delta K) \cdot 10^{-8}$ , л <sup>2</sup> /моль <sup>2</sup>
1.39	0.8269		$2.27 \pm 0.30$
1.73	0.7978	1.87	
2.05	0.7774	2.41	
2.57	0.7474	2.67	
3.08	0.7364	2.15	
4.62	0.6479	2.38	
5.65	0.5894	2.51	
7.19	0.5671	1.78	
7.70	0.5083	2.38	
8.73	0.4900	2.08	
11.30	0.4513	1.63	
12.30	0.3877	2.37	

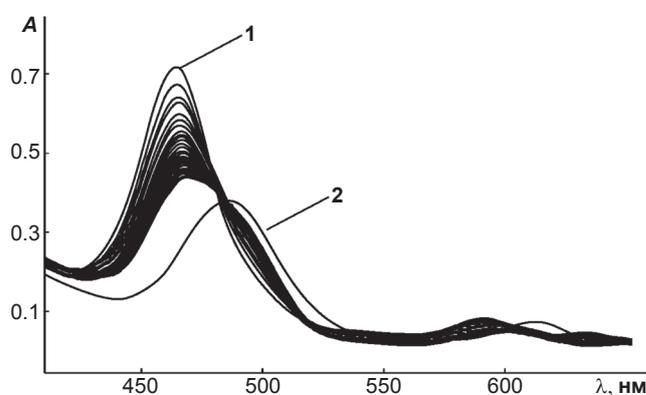
В ходе медленной односторонней реакции, наблюдаемой в равновесных смесях во времени, упомянутая выше полоса с максимумом при 462 нм полностью исчезает, а поглощение при 485 нм продолжает расти (Рисунок 3). В Таблице 2 приведены значения эффективных констант скорости  $k_{эф}$  при различных начальных концентрациях  $Pu_3F$ . Порядок реакции  $n$  по

$C_{Pu_3F}$  равен 0.9 (Рисунок 4), константа скорости реакции, определенная по данным рисунка,  $k$  (уравнение 3) равна  $0.36 \text{ с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}$ .

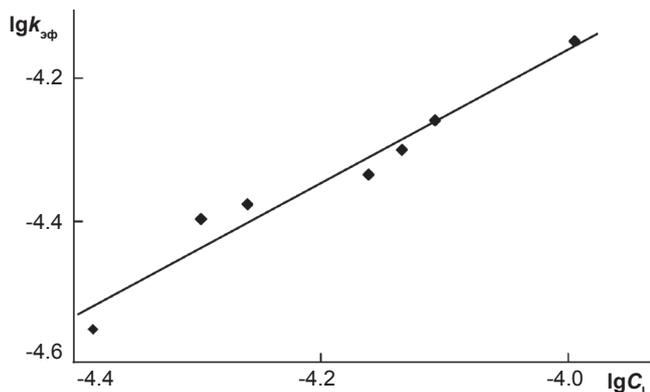
$$-dC_{O=Mo(OH)TPP}/d\tau = k C_{O=Mo(OH)TPP} C_{Pu_3F} \quad (3)$$

**Таблица 2.** Эффективные константы скорости  $k_{эф}$  реакции в системе  $O=Mo(OH)TPP - Pu_3F$  - толуол при 298 К в зависимости от концентрации  $Pu_3F$ . Константа скорости реакции  $k = 0.36$ .

$C_{Pu_3F} \cdot 10^4$ , моль/л	$(k_{эф} \pm \delta k_{эф}) \cdot 10^5$ , с <sup>-1</sup>
0.46	$2.8 \pm 0.3$
0.57	$4.0 \pm 0.3$
0.62	$4.2 \pm 0.5$
0.77	$4.6 \pm 0.5$
0.82	$5.0 \pm 0.5$
0.87	$5.5 \pm 0.6$
1.13	$7.1 \pm 0.7$

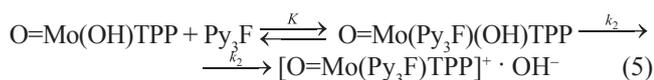
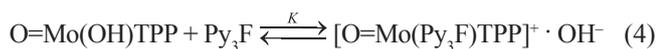


**Рисунок 3.** Электронные спектры поглощения равновесных смесей  $O=Mo(OH)TPP - Pu_3F$  в толуоле при концентрации  $Pu_3F$   $5.65 \cdot 10^{-5}$  моль/л сразу после приготовления смеси (1) и через 24 ч (2). Остальные линии соответствуют промежуточным моментам времени.



**Рисунок 4.** Зависимость  $\lg k_{\text{эф}} - \lg C_L$  для реакции  $\text{O}=\text{Mo}(\text{OH})\text{TPP}$  с  $\text{Py}_3\text{F}$  в толуоле при 298 К ( $R^2 = 0.955$ ).

Спектральные проявления и стехиометрия обратимой и односторонней реакций позволяют предположить следующую систему простых реакций в ходе сложной и использовать для описания последней приближенный метод квазиравновесия:



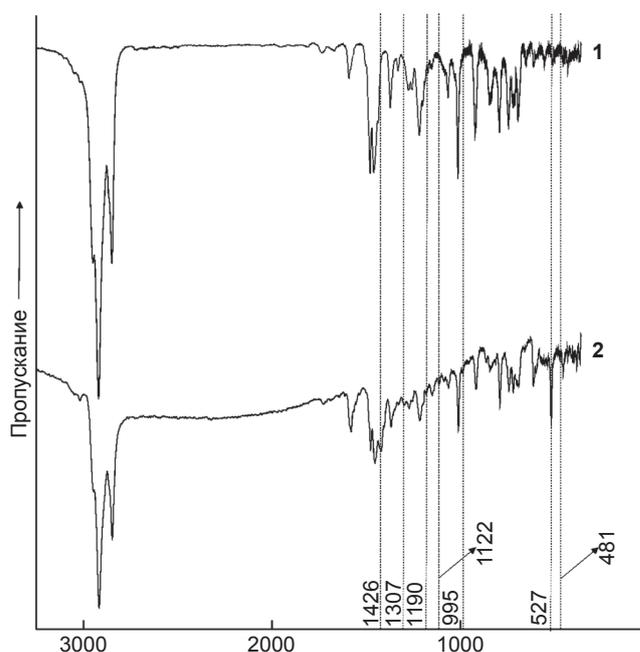
По такой схеме один из двух аксиальных фуллерен-содержащих комплексов остается в равновесной концентрации (реакция 4), в то время как второй,  $\text{O}=\text{Mo}(\text{Py}_3\text{F})(\text{OH})\text{TPP}$ , расходуется в последующей медленной односторонней реакции, что хорошо соответствует спектральной картине превращения (Рисунки 1, 3). Два различных комплекса, образующихся по обратимой реакции, могут отвечать двум различным типам координации – за счет более основного 2'-(4-*Py*)-атома азота ( $[\text{O}=\text{Mo}(\text{Py}_3\text{F})\text{TPP}]^+ \cdot \text{OH}^-$ ) и за счет менее основного 1'-(3-*Py*)-*Me*-атома N. Для этой схемы квазиравновесная величина  $C_{\text{O}=\text{Mo}(\text{Py}_3\text{F})(\text{OH})\text{TPP}}$  равна  $K \cdot C_{\text{O}=\text{Mo}(\text{OH})\text{TPP}} \cdot C_{\text{Py}_3\text{F}}$ , а скорость образования продукта  $[\text{O}=\text{Mo}(\text{Py}_3\text{F})\text{TPP}]^+ \cdot \text{OH}^-$  равна:

$$dC_{[\text{O}=\text{Mo}(\text{Py}_3\text{F})\text{TPP}]^+ \cdot \text{OH}^-} / dt = k_2 K C_{\text{O}=\text{Mo}(\text{OH})\text{TPP}} C_{\text{Py}_3\text{F}} \quad (6)$$

Отсюда экспериментальная константа скорости равна:  $k = k_2 \cdot K$ , а численное значение константы скорости медленной односторонней реакции равна  $k_2 = 0.36 / (2.27 \cdot 10^8) = 0.159 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Образование донорно-акцепторного комплекса металлопорфирина с  $\text{Py}_3\text{F}$  по реакциям (4), (5) подтверждено методом ИК спектроскопии (Рисунок 5). ИК спектры были получены отдельно для исходного  $\text{O}=\text{Mo}(\text{OH})\text{TPP}$  и конечного продукта реакций (4), (5)  $[\text{O}=\text{Mo}(\text{Py}_3\text{F})\text{TPP}]^+ \cdot \text{OH}^-$ . В ИК спектре продукта реакции обнаружены новые сигналы с частотами колебаний координированного  $\text{Py}_3\text{F}$  – 1426, 1190, 527 (колебания, относящиеся к фуллереновому каркасу  $C_{60}$ ),<sup>[30]</sup> 1307 (C=N пиридинового кольца),<sup>[31]</sup> 1122 и

995 (C–N пирролидинового кольца),<sup>[32]</sup> 481 (Mo–N)<sup>[39]</sup>, отсутствующие в спектре исходного комплекса.



**Рисунок 5.** ИК спектры  $\text{O}=\text{Mo}(\text{OH})\text{TPP}$  (1) и  $[\text{O}=\text{Mo}(\text{Py}_3\text{F})\text{TPP}]^+ \cdot \text{OH}^-$  (2) в твердом хаотическом слое на пластинках кремния. 2 – спектр вычитания.

Благодаря наличию опубликованных в литературе<sup>[38,40-43]</sup> данных по изучению реакций  $\text{O}=\text{Mo}(\text{OH})\text{TPP}$  с другими аналогичными основаниями и основания  $\text{Py}_3\text{F}$  с другими металлопорфиринами, можно провести анализ связи закономерностей образования донорно-акцепторных комплексов со структурой взаимодействующих молекул:

$[\text{O}=\text{Mo}(\text{Py}_3\text{F})\text{TPP}]^+ \cdot \text{OH}^-$  ( $2.27 \cdot 10^8 \text{ л}^2/\text{моль}^2$ , 2 изомера в толуоле) >  $(\text{Cl})(\text{Py}_3\text{F})\text{InTPP}$  ( $2.6 \cdot 10^5 \text{ л}^4/\text{моль}^4$ ,<sup>[5]</sup> 4 изомера в  $\text{CHCl}_3$ ) >  $(\text{Cl})(\text{PyF})\text{InTPP}$  ( $K_1 = 6.92 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,<sup>[22]</sup> в  $\text{CHCl}_3$ ) >  $\text{O}=\text{Mo}(\text{Py}_3\text{F})(\text{OH})\text{TPP}$  ( $1.97 \cdot 10^4$ ,<sup>[41]</sup> в толуоле) >  $(\text{PyF}^2)\text{ZnTPP}$  ( $1.6 \cdot 10^4$ ,<sup>[44]</sup> в циклогексане) >  $(\text{Py}_2\text{F})\text{ZnTPP}$  ( $1.2 \cdot 10^4$ ,<sup>[14]</sup> в циклогексане) >  $[\text{O}=\text{Mo}(\text{Py})\text{TPP}]^+ \cdot \text{OH}^-$  ( $9.1 \cdot 10^3$ ,<sup>[38]</sup> в толуоле).

Здесь  $\text{PyF}$ ,  $\text{PyF}'$ ,  $\text{Py}_2\text{F}$ ,  $\text{Py}_3\text{F}'$  и  $\text{Py}_3\text{F}''$  – соответственно, 2'-(4-пиридил)-1'-метил-пирролидинил-, *cis*-2'-(2-пиридинил)-5'-(4-имидазолилфенил)пирролидино[3',4':1,2]-, *cis*-2',5'-ди-(2-пиридинил)-пирролидино[3',4':1,2]-, 2'-(4-пиридил)-5'-(2-пиридил)-1'-(2-пиридил)-метил-пирролидинил-[60]фуллерен и 2'-(4-пиридил)-5'-(2-пиридил)-1'-(3-пиридил)-метил-пирролидинил-[60]фуллерен.

По числу образующихся изомеров и по величине суммарной константы комплекс  $\text{Py}_3\text{F}$  с порфирином  $\text{Mo}^V$  превосходит комплекс с трехзарядным индием, как и комплекс  $\text{O}=\text{Mo}(\text{OH})\text{TPP}$  с изомерным основанием  $\text{Py}_3\text{F}'$ . Комплексы металлопорфиринов с монопиридильными замещенными пирролидинил-[60]фуллеренами или с дипиридиновыми производными со стерически затрудненными реакционными центрами менее устойчивы, причем самую меньшую устойчивость имеют комплексы

с порфирином двухзарядного цинка. Донорно-акцепторный комплекс  $O=Mo(OH)TPP$  с основанием без фрагмента фуллерена – пиридином наименее устойчив. При анализе структуры фрагментов молекулярных комплексов видно, что более склонны к комплексообразованию металлопорфирины с высоким эффективным зарядом центрального атома и фуллерен-содержащие основания с двумя доступными электронодонорными атомами азота. Это означает, что при разработке устойчивых фотоактивных донорно-акцепторных порфириновых фуллереновых диад предпочтение следует отдавать порфиринам металлов со смешанной координационной сферой и формальным зарядом центрального атома  $z_{эф} > 2$ .

## Выводы

В настоящей статье представлены результаты исследования методами химической термодинамики и кинетики сложной реакции образования в толуоле новых порфириновых фуллереновых диад за счет донорно-акцепторных взаимодействий по аксиальному направлению в металлопорфириновой молекуле, с предполагающейся активностью в фотоиндуцировании состояний с разделением заряда. Определены численные значения констант равновесия и скорости, а также стехиометрия простых реакций замещения лигандов в  $O=Mo(OH)TPP$  на  $Pu_3F$ , обосновано наличие в реагирующей системе параллельных равновесной и квазиравновесной реакций с образованием за счет координации 2'-(4-*Pu*)- или 1'-(3-*Pu*)-Me-атомов азота двух изомерных комплексов состава  $[O=Mo(Pu_3F)TPP]^+ \cdot OH^-$ .

Несмотря на то, что суммарная константа равновесий реакций (4) и (5), равная  $(2.27 \pm 0.30) \cdot 10^8 \text{ л}^2/\text{моль}^2$ , относится к образованию двух изомерных донорно-акцепторных комплексов, её численное значение характеризует последние как достаточно стабильные, образующиеся в самопроизвольном процессе в условиях относительно небольшого избытка органического основания. Реализация спектрофотометрических методов для изучения комплексообразования указывает на отсутствие образования твердых фаз в условиях экспериментов. Таким образом, разбавленные смеси  $O=Mo(OH)TPP$  с  $Pu_3F$  в толуоле представляют собой устойчивые самоорганизующиеся системы из находящихся в растворённом состоянии донорно-акцепторных комплексов – потенциальных источников активных слоев элементов для органических фотовольтаических приборов.

**Благодарность.** Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Президента Российской Федерации для поддержки научных школ НШ-3993.2012.3 и РФФИ, проект № 12-03-00967. Авторы благодарят П.А. Трошина за предоставленный образец замещенного фуллерена и М.Е. Малова за проведение квантово-химического расчета.

## References

### Список литературы

1. Bagno A., Claeson S., Maggini M., Martini L. M., Prato M., Scorrano G. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1015-1023.
2. D'Souza F., Smith P.M., Zandler M.E., McCarty A.L., Mitsunari I.Y.A., Ito O. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7898-7907.
3. Schuster D.I., Li K., Guldi D.M., Palkar A., Echegoyen L., Stanisky C., Cross R.J., Niemi M., Tkachenko N.V., Lemmetyinen H. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15973-15982.
4. Kharisov B.I. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 545-571.
5. Martin N., Giacalone F., Segura J.L., Guldi D.M. *Synth. Met.* **2004**, *147*, 57-61.
6. Hizume Y., Tashiro K., Charvet R., Yamamoto Y., Saeki A., Seki S., Aida T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6628-6629.
7. Takai A., Chkounda M., Eggenpiller A., Gros C. P., Lachkar M., Barbe J.-M., Fukuzumi S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4477-4489.
8. Kaunisto K., Chukharev V., Tkachenko N.V., Efimov A., Lemmetyinen H. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 3819-3825.
9. Subbaiyan N.K., Obratsov I., Wijesinghe C.A., Tran K., Kutner W., D'Souza F. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 8982-8989.
10. Mironov A.F. *Macroheterocycles* **2011**, *4*, 186-208.
11. Konarev D.V., Lyubovskaya R.N. *Macroheterocycles* **2009**, *2*, 190-197.
12. Mateo-Alonso A., Sooambar C., Prato M. *C.R.Chimia* **2006**, *9*, 944-951.
13. Yin G., Xu D., Xu Z. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *365*, 232-236.
14. Lapshin A.N., Smirnov V.A., B. A., Lyubovskaya R.N., Goldshleger N.F. *Russ. Chem. Bull.*, **2005**, *54*, 2338-2342 [*Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.* **2005**, *54*, 2265-2269 (in Russ.)].
15. Konarev D.V., Khasanov S.S., Troshin P.A., Faraonov M.A., Lyubovskaya R.N. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 791-798.
16. Santos L.J., Carvalho Da-Silva D., Reboucas J.S., Alves M.R.A., Idemori Y.M., Matencio T., Freitas R.P., Alves R.B. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 228-235.
17. Poddutoori P.K., Sandanayaka A.S.D., Hasobe T. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 11376-11385.
18. Khan S.M., Sayyad M.H. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2012**, *16*, 1059-1067.
19. Walter M.G., Rudine A.B., Wamser C.C. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2010**, *14*, 759-792.
20. Li M., Ishihara S., Ji Q., Akada M., Jonathan P Hill, Ariga K. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2012**, *13*, 1-14.
21. Koeppel R., Troshin P.A., Lyubovskaya R.N., Sariciftci N.S. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 244102.
22. Lomova T.N., Malov M.E., Klyuev M.V., Troshin P.A. *Macroheterocycles* **2009**, *2*, 164-167.
23. Lomova T.N., Malov M.E., Klyuev M.V., Troshin P.A. Reactions of the pyridine substituted N-methyl-pyrrolidinyl[60] fullerene - (5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)-(chloro) indium(III) diade Formation. In: *Advances in Materials Science Research. Vol. 2.* (Wythers M.C., Ed.) New York: Nova Science Publishers, **2011**, p. 143-154.
24. Lomova T.N., Klyueva M.E., Berezin B.D. *Izv. Vysch. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* **1988**, *31*, 75-81 (in Russ.).
25. Lomova T.N., Berezin B.D. *Rus. J. Coord. Chem.* **2001**, *27*, 85-104.
26. Tyulyaeva E.Yu., Lomova T.N., Mozhzhukhina E.G. *Koord. Khim.* **2003**, *29*, 605-610 (in Russ.).
27. Tipugina M.Yu., Lomova T.N. *Zh. Neorg. Khim.* **2004**, *49*, 1051-1056 (in Russ.).
28. Lomova T.N., Volkova N.I., Berezin B.D. *Zh. Neorg. Khim.* **1985**, *30*, 626 (in Russ.).
29. Troshin P.A., Troyanov S.I., Boiko G.N., Lyubovskaya R.N., Lapshin A.N., Goldshleger N.F. *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.* **2004**, *12*, 435.
30. Eletski A.V., Smirnov B.M. *Uspekhi Fiz. Nauk* **1993**, *163*, 33-60 (in Russ.).
31. Nakanisi K. *Infrared Spectra and the Structure of Organic Compounds* [transl. from Engl.] (Maltsev A.A., Ed.) Moscow: Mir, **1965**. 220 p.

32. Gordon A., Ford R. *The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References* [transl. from Engl.] Moscow: Mir, **1976**, 541 p.
33. Stewart J.J.P. *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209-220.
34. Fletcher R. *Practical Methods of Optimization. Vol. 1*, New York: John Wiley & Sons. **1980**.
35. Stewart J.J.P. *J. Comput.-Aided Mol. Des.* **1990**, *4*, 1-105.
36. Lomova T.N., Motorina E.V. In: *VII International scientific conferences "Kinetics and mechanism of crystallization. Crystallization and the materials of new generation". Book of abstracts*. Ivanovo, 25-28<sup>th</sup> Sept., **2012**, p. 158 (in Russ.).
37. Lomova T.N., Motorina E.V., Ovchenkova E.N., Klyueva M.E. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2007**, *56*, 660-679
38. Tipugina M.Yu., Lomova T.N., Motorina E.V. *Russ. J. Coord. Chem.* **2005**, *31*, 357-363.
39. Cheremisina I.M. *Zh. Strukt. Khim.* **1978**, *19*, 336-351 (in Russ.).
40. Lomova T.N., Motorina E.V., Ovchenkova E.N., Klyueva M.E. *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.* **2007**, 636-654 (in Russ.).
41. Tipugina M.Y., Motorina E.V., Lomova T.N. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2007**, *52*, 394-397.
42. Motorina E.V., Lomova T.N. In: *VII International Scientific Conference "Kinetics and Mechanism of Crystallization. Crystallization and the Materials of New Generation". Book of abstracts*. Ivanovo, 25-28<sup>th</sup> Sept., **2012**, p. 159 (in Russ.).
43. Lomova T.N. *Oxid. Commun.* **2010**, *33*, 1-11.
44. Lapshin A.N. Dis. Cand. Chem. Sci., Ivanovo, Institute of Solution Chemistry of RAS, **2006**. 120 p. (in Russ.).

Received 28.06.2013

Accepted 22.11.2013