

Агрегация окта–[(4'–бензо–15–краун–5)окси]фталоцианинов в полярных растворителях

Е. В. Овсянникова,^a А. А. Ширяев,^a И. П. Калашникова,^{a,b} В. Е. Баулин,^{a,b}
А. Ю. Цивадзе,^a В. Н. Андреев,^a Н. М. Алпатова^{a@}

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071 Москва, Россия

^bФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физиологически активных веществ Российской академии наук, 142432 Черногловка, Россия

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

Продолжено изучение возможности растворения окта–[(4'–бензо–15–краун–5)окси]фталоцианинов (Mcr_8Pc) в полярных растворителях с диэлектрической проницаемостью >30 . На примере $CoCr_8Pc$ показано, что его растворимость в ряду диметилформамид – диметилсульфоксид – пропиленкарбонат – вода как в индивидуальных растворителях, так и в присутствии фоновых солей определяется сложным сочетанием нековалентных взаимодействий фталоцианин–фталоцианин и фталоцианин–среда. Методами электронной спектроскопии поглощения и рентгеновского малоуглового рассеяния исследовано влияние центрального иона Pc красителя на поведение Mcr_8Pc в водных растворах солей калия. Установлено, что все свежеприготовленные растворы (Mcr_8Pc , $M = H_2, Zn, Mg$) с концентрацией $\sim 10^{-4}$ М наряду с раствором содержат твердые частицы (~ 25 нм), причем наиболее инертным оказался $MgCr_8Pc$. Высказано предположение, что это связано с наличием кристаллической фазы в этом соединении. Показано, что для получения растворов необходима выдержка более двух недель.

Ключевые слова: Окта–[(4'–бензо–15–краун–5)окси]фталоцианин, комплексы с цинком, магнием и кобальтом, растворение, агрегация, аморфная фаза, кристаллическая фаза.

Aggregation of Octa–[(4'–benzo–15–crown–5)oxy]phthalocyanines in the Polar Solvents

Elena V. Ovsyannikova,^a Andrey A. Shiryaev,^a Irina P. Kalashnikova,^{a,b}
Vladimir E. Baulin,^{a,b} Aslan Yu. Tsivadze,^a Vladimir. N. Andreev,^a
and Ninel M. Alpatova^{a@}

^aA.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, 119071 Moscow, Russia

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

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

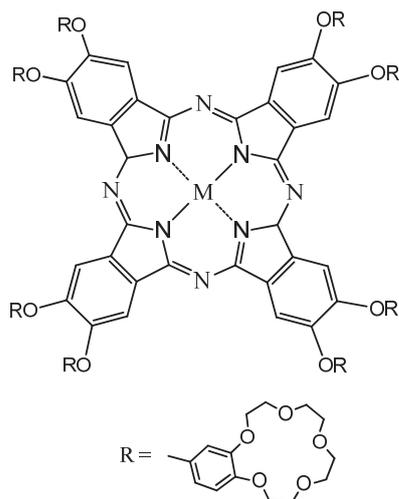
We continue to study the possibility of octa–[(4'–benzo–15–crown–5)oxy]phthalocyanines (Mcr_8Pcs) to be dissolved in some polar solvents ($\epsilon > 30$). On the example of cobalt derivative of phthalocyanine it is shown that, in the row dimethylformamide – dimethylsulfoxide – propylene carbonate – water (both in the individual solvents and salt solutions) a possibility of dissolution is determined by complex combination of non-covalent interactions between phthalocyanine molecules or between these molecules and a medium. The predominant interactions are as follows: the hydrophobic interactions of phthalocyanine rings with hydrophobic solvent fragments, donor-acceptor interactions of salt cations with crown fragments of phthalocyanines, and stacking of conjugated electron systems of phthalocyanines rings. In addition, a solvating ability of solvent towards the cations of dissolved salts is of importance. In the studied systems (except for dimethylformamide), the most effective reagent is a potassium cation. Electron spectroscopy and small-

angle X-ray scattering methods were used for investigating the effect of phthalocyanine central ion on the behavior of Mcr_8Pcs in aqueous solutions of potassium salts. The preparation of solutions with the concentration of 10^{-4} M takes a long time (weeks). Along with the solution, all freshly prepared aqueous solutions of Mcr_8Pc ($M = H, Zn, Mg$) contain solid particles (approximately 25 nm in diameter). The most slightly soluble compound is $Mgcr_8Pc$, which contains not only an amorphous phase but a crystalline phase as well. The latter hinders the dye dissolution with the formation of solution. It should be noted that the amorphous phase provides a quickly precipitating suspension whereas the crystalline phase forms long-lived suspension.

Keywords: Octa-[(4'-benzo-15-crown-5)oxy]phthalocyanine, the complexes with zinc, magnesium and cobalt, dissolution, aggregation, amorphous phase, crystalline phase.

Введение

Одним из наиболее эффективных методов модификации фталоцианинов (Pcs) является введение заместителей на периферию их молекул. Особое внимание исследователей в последние годы привлекают Pcs с краунсодержащими заместителями, которые являются комплексообразователями, прочно связывающими катионы щелочных и щелочно-земельных металлов.^[1-5] К таким соединениям относятся окта-[(4'-бензо-15-краун-5)окси]фталоцианины.^[6]



Окта-[(4'-бензо-15-краун-5)окси]фталоцианин

Эти соединения отличает большое число бензо-краун-эфирных заместителей и наличие кислородного мостика между фталоцианиновым кольцом и бензо-краун фрагментом.

Комплексы окта-краунзамещенных фталоцианинов (Mcr_8Pcs), как правило, растворимы в низкополярных хлорированных углеводородах (ди- и трихлорированных метанах). Однако для исследований и практического использования этих соединений важна их растворимость в воде, поскольку именно водные растворы фталоцианинов наиболее перспективны для практического применения в фотодинамической терапии онкологических заболеваний, а также для иммобилизации этих фталоцианинов на твердых электродах.

Как было показано ранее в работах Цивадзе, Баулина и др.,^[7-9] некоторые ПАВ эффективно растворяют $Mgcr_8Pcs$ в мицеллярной фазе, находящейся в воде. В работах^[7,10] высказано предположение, что взаимо-

действие Pcs с мицеллой додецилсульфата натрия (SDS) имеет сложный характер и обеспечивает существование Pcs в мицеллярной системе в мономерной форме. Среди ПАВ наиболее активным является SDS. Это соединение способно образовывать мицеллы, которые прочно связывают Mcr_8Pc , находящийся в мономерном состоянии. Такое связывание обеспечивается в первую очередь гидрофобным взаимодействием Pcs-кольца с углеводородными цепями SDS внутри мицеллы,^[7,10] донорно-акцепторным взаимодействием краун-эфирных групп с катионами натрия¹, а также электростатическим взаимодействием анионов SO_4^{2-} с комплексами Na^+ /краун на поверхности мицеллы.

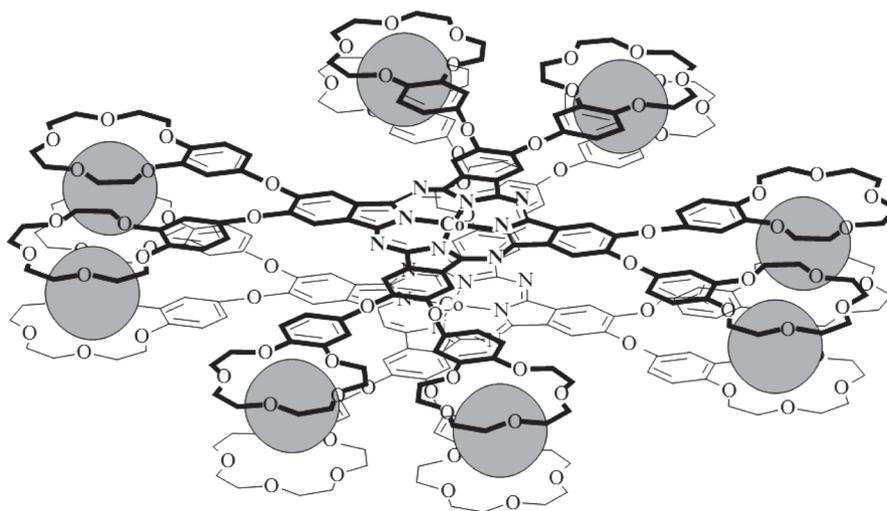
Предложенный механизм^[7,10] в основном согласуется с общепринятым механизмом солубилизации, т.е., растворением водонерастворимых соединений с помощью ПАВ. Движущей силой такого процесса обычно считается гидрофобное взаимодействие фрагментов молекул водонерастворимого соединения с объемом мицеллы. Однако особенности строения $Mgcr_8Pcs$ (наличие краун-фрагментов, способных связывать катионы) позволили предположить,^[7,10] что кроме гидрофобных взаимодействий в процессе растворения $Mgcr_8Pcs$ играют определенную роль донорно-акцепторные и электростатические силы. Однако эта гипотеза требует дальнейших исследований. Использование данного подхода позволило растворить в воде в мономерном виде $CoCr_8Pc$, H_2Cr_8Pc , $MgCr_8Pc$ и $CoCr_4Pc$.^[7,10]

Нами также был предложен другой способ растворения Mcr_8Pcs в водной среде – с участием неорганических солей калия.^[11] Из-за большого размера катиона калия не может поместиться в полости бензо-15-краун-5, но он способен к межмолекулярному взаимодействию с двумя бензо-краун-фрагментами,^[11] располагаясь между молекулами Pcs.

Кроме такого донорно-акцепторного взаимодействия катиона калия с двумя краун-заместителями, в коаксиальном димере возникает еще взаимодействие сопряженных π -систем двух фталоцианиновых колец благодаря их стягиванию катионами калия.

Интересен также тот факт, что уменьшение числа краун-заместителей до четырех (Mcr_4Pc) лишает такой фталоцианин возможности растворения в водных растворах калиевых солей.^[11]

¹ Размер внутренней полости 15-краун-5 соответствует кристаллографическому диаметру иона натрия, что позволяет последнему входить в полость крауна.



Структура коаксиального ассоциата

Ранее основными объектами исследования были соединения $M\text{c}_8\text{Pcs}$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$). Именно такие фталоцианины группы железа обладают электрокаталитической активностью, а также могут найти применение в нелинейной оптике. В настоящей работе нами продолжено исследование влияния воды, полярных органических растворителей и центрального иона металла на процессы растворения и агрегацию $M\text{c}_8\text{Pc}$.

Экспериментальная часть

2,3,9,10,16,17,23,24-Окта-[(4'-бензо-15-краун-5)-окси]фталоцианины цинка, магния и безметаллового соединения синтезированы согласно [10]. В работе использовали соли: KCl (марки «ос.ч.»), KPF_6 (98 %, «Aldrich»), NaClO_4 (марки «ч»), Bu_4NBF_4 (99 %, «Aldrich»). Все водные растворы (0.1 и 0.5 М KCl) были приготовлены на бидистиллированной воде. После приготовления полученные растворы подвергали обработке в ультразвуковой ванне (УЗВ-1/100-ТН) в течение 30 мин. Диметилформамид (ДМФ), марки «ос.ч.» для микроэлектроники, диметилсульфоксид (ДМСО), марки «х.ч.» использовали без дополнительной очистки.

Спектры поглощения водных и неводных (ДМФ, ДМСО) растворов $M\text{c}_8\text{Pcs}$ ($M = \text{Co}, \text{Zn}, \text{Mg}, \text{H}_2$) регистрировали в УФ- и видимой областях на спектрофотометре UV-3101 PC (Shimadzu). Для растворов использовали 1 и 10 мм кварцевые кюветы.

Малоугловое рассеяние растворов фталоцианинов исследовано на специализированном дифрактометре SAXSess («Anton Paar»). Образцы измеряли в герметичных стеклянных капиллярах диаметром 1.5 мм при комнатной температуре. Для большинства образцов измерения проводили как через первые сутки после приготовления растворов, так и течение 3 месяцев хранения при комнатной температуре. Обработка экспериментальных кривых включала стандартные процедуры введения коллимационных поправок.

Результаты и обсуждение

Растворимость Coc_8Pc в полярных средах

Для выяснения природы нековалентных взаимодействий, обеспечивающих растворимость окта-[(4'-бензо-15-краун-5)окси]фталоцианинов, была использована не только вода, но и другие полярные растворители с высокой диэлектрической проницаемостью (Таблица 1). Данные, полученные ранее^[11] для ПК и воды, были дополнены новыми результатами для ДМФ и ДМСО. Для полноты картины в Таблицах 1 и 2 включен и малополярный дихлорметан (ДХМ).

В таблицах представлены некоторые характеристики полярных растворителей и качественные данные о растворимости Coc_8Pc .

В Таблице 1 растворители расположены по мере увеличения их диэлектрической проницаемости.

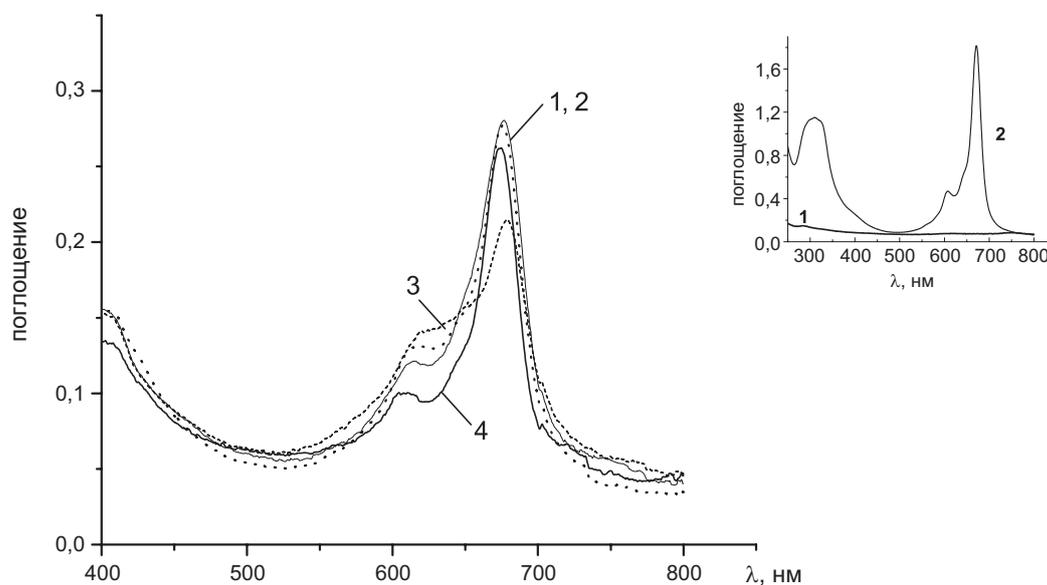
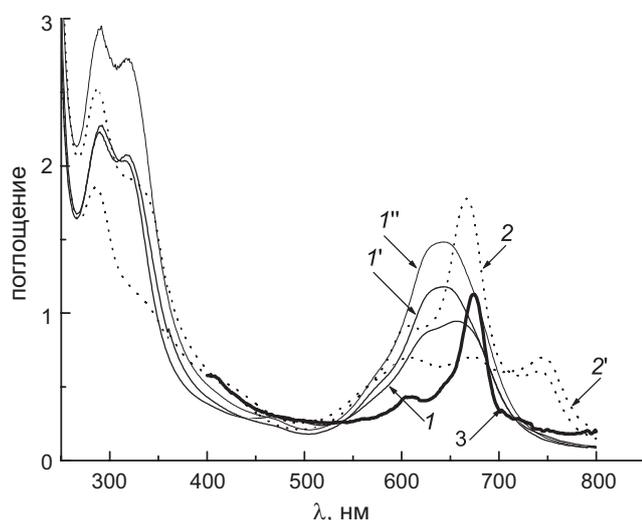
Таблица 1. Диэлектрическая проницаемость (ϵ), донорное число (ДЧ) и растворимость воды (Р.В., г/100г растворителя) для ДХМ, ДМФ, ДМСО, ПК и воды.

Растворитель	Формула	ϵ	ДЧ	Р.В.
ДХМ	CH_2Cl_2	8.9	1	0.2
ДМФ	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	36.7	26.6	∞
ДМСО	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	48.9	28.9	∞
ПК	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$	65.1	15.1	21.2
Вода	H_2O	78.5	18	∞

На Рисунке 1 представлены спектры раствора Coc_8Pc в ДМФ без фоновой соли (кривая 1) и в присутствии 0.1 М KPF_6 (кривая 2). Их форма близка к спектру мономерного Coc_8Pc в ДХМ ((кривая 3, 673 нм). На Рисунке 1 (вставка) представлен спектр Coc_8Pc в мицеллярном растворе SDS. Ранее нами было показано,^[7] что Pc в этой системе не агрегирован. Спектр Coc_8Pc в ДМФ содержит Q-полосу поглощения (λ_{max} 676 нм), которую также можно приписать образованию мономера,

Таблица 2. Качественные данные по растворимости Coc_8Pc в воде и в ряде органических растворителей.

Растворитель	ДХМ	ДМФ	ДМСО	ПК	H_2O
Индивидуальный р-ль	+	+	–	–	–
Na ⁺	+	+	–	+	–
Р-ль + фоновая соль	+	+	+	+	+
Bu ₄ N ⁺	+	–	–	+	–
Na ⁺ (SDS)	–	–	–	–	+

**Рисунок 1.** ЭСП Coc_8Pc ($[1.3 \cdot 10^{-4}, 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ M}]$) в ДМФ: кривые 1, 2 – в чистом растворителе, кривая 3 – в растворе 0.1 М KPF_6 , кривая 4 – ЭСП Coc_8Pc в ДХМ (нормирована). Вставка: ЭСП Coc_8Pc ($1 \cdot 10^{-5}$ моль/л) в воде (1) и в водном растворе SDS (2).**Рисунок 2.** ЭСП Coc_8Pc ($[5 \cdot 10^{-4} \text{ M}]$) в KPF_6 (1, 1', 1'') и 0.1 М растворах NaClO_4 (2, 2') в ДМСО, измеренные во времени: 1, 2 – после приготовления растворов; 1', 2' – через 12 час; 1'' – через 3 сут. (кривая 3 отвечает $\text{Coc}_8\text{Pc}/\text{ДХМ}$).

а полосу при 615 нм – колебательному спутнику.^[1] При добавлении KPF_6 в ДМФ сигнал от Coc_8Pc снижается и слабо смещается в длинноволновую область (679 нм), но в целом указывает на наличие неагрегированной формы Pc и ассоциатов (коаксиальных димеров) в растворе.

Растворимость Coc_8Pc в ДМФ можно связать с тем, что этот растворитель среди изученных нами полярных растворителей обладает наименьшей диэлектрической проницаемостью, которая сочетается с высокой донорной способностью по отношению к центральному иону Pc .

Наиболее примечательным является факт незначительного влияния на ЭСП добавления соли калия. Спектр трансформируется, но не имеет характерных особенностей связывания Pc в димер (см.^[11]), что и отличает ДМФ от других изученных нами полярных растворителей. Возможно, что сильное взаимодействие Pc с ДМФ, приводящее к его растворению, препятствует его димеризации.

Дальнейшее увеличение диэлектрической проницаемости растворителя (ДМСО, H_2O) приводит к потере растворимости комплекса в системе без добавления какой-либо соли.

При растворении Coc_8Pc в ДМСО раствор получен только в присутствии фоновой соли $\text{KPF}_6/\text{ДМСО}$ (Coc_8Pc , $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) (Рисунок 2). Кривые 1–1'' характеризуют изменение поглощения Coc_8Pc во времени в данной системе, где наблюдается образование коаксиального димера (ассоциата), положение максимума которого смещается в коротковолновую область спектра от 657 (исходная кривая 1) до 645 (через 12 часов, кривая 1') и до 641 (через 3 суток, кривая 1''), при этом оптическая плотность увеличивается.

Следует отметить, что в растворе ДМСО и в растворах солей Cu_4N^+ и Na^+ с неорганическими анионами при воздействии ультразвука образуется неустойчивая суспензия Pc . Для системы $\text{CoCr}_8\text{Pc}/\text{NaClO}_4/\text{ДМСО}$ трансформация спектра приведена на Рисунке 2 (кривые 2, 2'). Оптическая плотность раствора CoCr_8Pc падает во времени, а на стенках кюветы появляется осадок фталоцианина. Можно предположить, что максимумы при 605, 673 и 750 нм отвечают присутствию в растворе крупных ассоциатов (суспензия), причем самые крупные частицы оседают, а мелкие взвешены в растворе. Аналогичные результаты получены для $\text{CoCr}_8\text{Pc}/\text{ДМСО}$ на фоне Cu_4NBF_4 . По форме этот спектр совпадает с кривой 2' Рисунка 2.

В отличие от ДМФ и ДМСО, в присутствии фоновых солей натрия в ПК наблюдается растворение CoCr_8Pc с образованием мономерной формы Pc .^[11]

Это обусловлено как усилением взаимодействия колец Pc с более гидрофобным растворителем, так и облегчением связывания краун-эфирным фрагментом катиона натрия в результате уменьшения сольватации Na^+ ПК (снижение ДЧ при переходе от ДМСО к ПК).

Самая противоречивая ситуация наблюдается для солей тетрабутиламмония. В трех растворителях (ДМСО, ПК, H_2O), где Mcr_8Pc не растворяется, добавление Cu_4NBF_4 вызывает его растворение только в ПК. По-видимому, это объясняется большей гидрофобностью ПК по сравнению с ДМСО и водой. Гидрофобные алкильные цепочки катиона Cu_4N^+ , взаимодействуя с гидрофобными фрагментами молекулы ПК, увеличивают общую гидрофобность системы, что способствует увеличению растворимости гидрофобных Pcs .

Вода, как растворитель, была впервые применена для растворения Mcr_8Pc ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) на фоне солей калия и натрия в работе^[11]. Было показано, что использование водных растворов неорганических солей калия практически всегда вызывает растворение Mcr_8Pcs .

Влияние центрального иона Mcr_8Pcs на растворение Pcs в водных растворах солей калия

Изучение особенностей ЭСП Mcr_8Pc , $\text{M} = \text{Zn}, \text{H}_2, \text{Mg}$ в водных растворах солей калия выявило влияние природы центрального иона на растворение Pc . Ранее^[11] при исследовании растворов $\text{Co}(\text{Ni})\text{Cr}_8\text{Pc}$ в $\text{KCl}/\text{H}_2\text{O}$ было показано, что Pc растворяется быстро, а спектр раствора не меняется в течение длительного времени. При этом образуется раствор, содержащий ассоциаты (возможно, в димерной форме, λ_{max} 627 нм). Небольшое плечо (660 нм) исчезает при длительном хранении растворов.^[11] Для определения природы этого плеча требуются дальнейшие исследования. В качестве предварительной рабочей гипотезы можно высказать предположение, что эта полоса поглощения отвечает некоаксиальному ассоциату.^[7]

Если в случае $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ растворение происходит достаточно быстро (часы), то, как показали ЭСП, ZnCr_8Pc растворяется медленно (постоянный сигнал при концентрации $1.3 \cdot 10^{-4}$ М устанавливается примерно за две недели) (Рисунок 3).

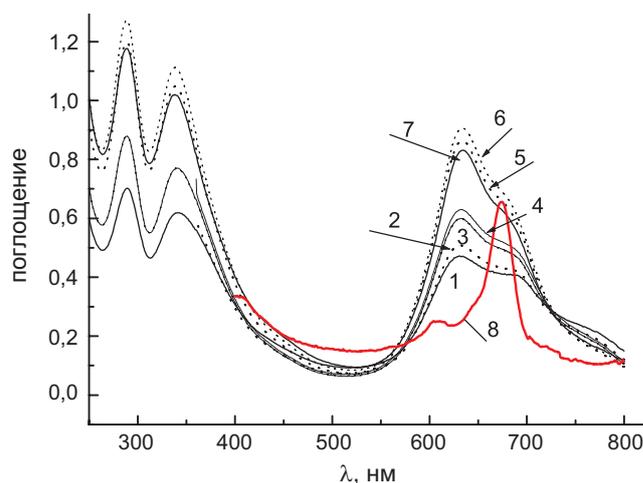


Рисунок 3. ЭСП водного раствора ZnCr_8Pc ($1.3 \cdot 10^{-4}$ М/0.5 М KCl) во времени: 1 – исходный раствор – 0 час, 2 – через 4 часа, 3 – 1 сут., 4 – 2 сут., 5 – 10 сут., 6 – 13 сут.; 7 – ZnCr_8Pc ($1.3 \cdot 10^{-5}$ М), 8 – спектр CoCr_8Pc в ДХМ.

Рост оптической плотности раствора ZnCr_8Pc практически прекращается через 11-13 суток после его приготовления, а форма спектра показывает, что основная часть Pc в растворе представляет собой коаксиальный димер (ассоциат, λ_{max} 634 нм). Кроме того, в небольшом количестве раствор содержит другую форму Pc , отвечающую за плечо в области 680 нм. Возможно, что это некоаксиальные димеры^[7] или более крупные агрегаты (суспензия).

На практическое достижение постоянства сигнала для системы $\text{ZnCr}_8\text{Pc}/0.5$ М KCl в воде указывает также близость кривых 6 и 7 на Рисунке 3.

MgCr_8Pc , как и ZnCr_8Pc , также растворяется медленно, однако при этом, согласно ЭСП, жидкая фаза изначально содержит не только коаксиальные ассоциаты, но и более крупные образования – вероятно, взвешенные агрегаты твердой фазы. Даже при концентрации $1.1 \cdot 10^{-5}$ в начальный период растворения система представляет собой в основном суспензию (Рисунок 4, кривые 1, 2).

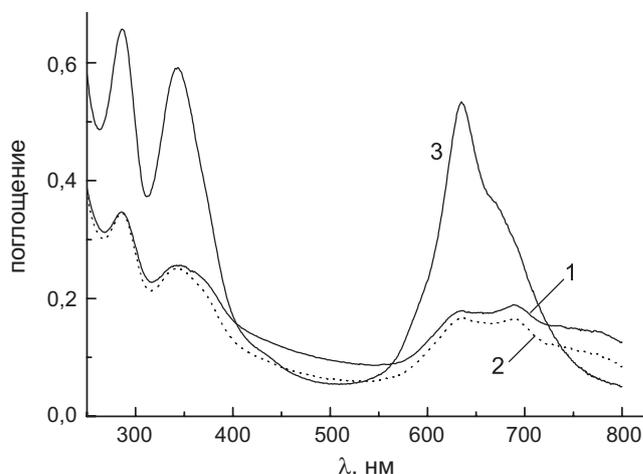


Рисунок 4. ЭСП растворов MgCr_8Pc ($1.1 \cdot 10^{-5}$ М, кривые 1, 2 и $1.3 \cdot 10^{-4}$ М, кривая 3) в воде на фоне 0.5 М KCl , измеренные во времени: 1 – после приготовления раствора; 2 – через 12 часов; 3 – через 53 сут.

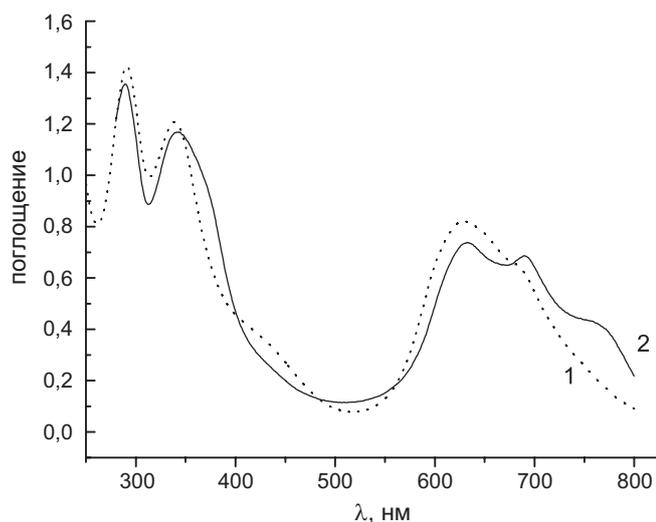


Рисунок 5. ЭСП водных растворов H_2Cr_8Pc ($1.5 \cdot 10^{-4}$ M/0.5 M KCl) (кривая 1) и $MgCr_8Pc$ ($2 \cdot 10^{-4}$ M/0.1 M KCl) (кривая 2, длительность хранения 12 час.).

Только длительное хранение (более 1 месяца, примерно 53 сут.) и высокая концентрация KCl позволяют получить раствор, содержащий коаксиальные димеры (ассоциаты, кривая 3, Рисунок 4).

Если длительность хранения растворов составляет примерно 12 часов, но раствор $MgCr_8Pc$ приготовлен в 0.1 M KCl, спектр (Рисунок 5) также указывает на явные признаки суспензии (полоса при 690 нм).

ЭСП исходного водного раствора безметалльного краунзамещенного фталоцианина (Рисунок 5, кривая 2) по форме является аналогом спектра $ZnCr_8Pc$ на ранней стадии растворения этого соединения (Рисунок 3, кривая 1). В растворе H_2Cr_8Pc также присутствуют Н-агрегаты (λ_{max} 629 нм).

Для исследования процессов, приводящих к изменениям ЭСП MCr_8Pcs (от суспензии до истинного раствора), был применен метод малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР).

На Рисунок 6 приведена зависимость интенсивности рентгеновского рассеяния от вектора рассеяния в логарифмических координатах. Показано, что по прошествии 7 суток от момента приготовления растворов, системы MCr_8Pc ($M = Zn, Mg, H_2$)/0.5 M KCl содержали крупные частицы. Размер агрегатов можно оценить из графика Гинье – $\log(I) - s^2$, получив так называемый радиус Гинье или радиус инерции. Важно отметить, что радиус Гинье – это модельно-независимый параметр. Для расчета реального размера объекта требуется знание его формы. Как известно,^[12] асимптотическое поведение кривой рассеяния от монодисперсной системы в области малых значений вектора рассеяния позволяет сделать вывод о форме рассеивающих объектов. Из близости показателя степени аппроксимирующей функции к -2 и в предположении об умеренной полидисперсности образцов можно заключить, что форма рассеивателей близка к дискообразной. Размер агрегатов в предположении об их дискообразной форме составляет примерно 27 нм. Отметим, что именно дискообразные рассеиватели сравнимых размеров ответственны за появление

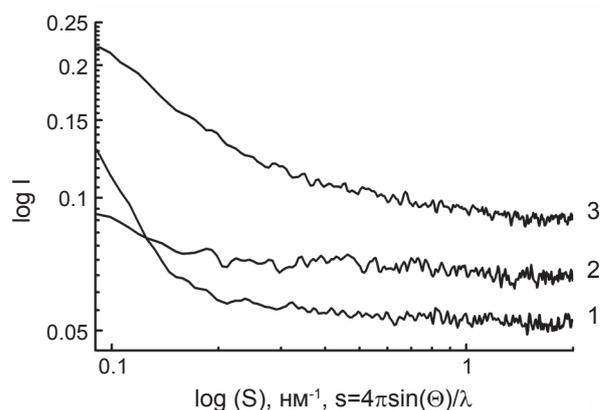


Рисунок 6. Интенсивность рассеяния рентгеновского излучения как функция вектора рассеяния (логарифмические координаты) для растворов окта-(бензо-15-краун-5)-замещенных фталоцианинов H_2Cr_8Pc (1), $MgCr_8Pc$ (2), $ZnCr_8Pc$ (3). Концентрации Pcs $(1-2) \cdot 10^{-4}$ M/0.5 M KCl.

малоуглового рассеяния в растворах высокополярного фталоцианина $C_{88}H_{42}N_8Na_8O_{24}$.^[13] Для цинк-содержащих соединений показатель степени равен -1.7 и можно также предположить их дискообразную форму. Размер рассеивателей близок к 25 нм, хотя к данной цифре надо относиться с осторожностью из-за слабости сигнала. В растворе $MgCr_8Pc$ также были обнаружены заметные, хотя и меньшие по размеру образования, возможно, дискообразной формы (Рисунок 6).

В образце H_2Cr_8Pc неоднородности самые крупные, их размер достигает 43 нм.

Агрегаты наименьшего размера оказались в растворах цинкового соединения. Это согласуется с нашими результатами о сравнительно быстрой растворимости $ZnCr_8Pc$ (см. Рисунок 3).

В тех же растворах по истечении 4-х недель картина кардинально изменилась. Наблюдалось очень слабое рассеяние от практически монодисперсной системы для сфероподобных частиц $ZnCr_8Pc$. Отметим, что предположение о сферичности частиц следует из асимптотического поведения кривой рассеяния в области малых углов. Размеры частиц уменьшились до 1-2 нм, однако спустя еще месяц сигнал МУРР практически исчез. Вероятно, в начале измерений присутствовали не растворившиеся кластеры, которые затем дезагрегировались и полностью растворились. То есть растворение комплекса цинка при его высокой концентрации произошло в течение 2 месяцев. При этом частицы в растворе имеют радиус около 0.5-0.7 нм и близки к сферической форме.

Отметим, что во многих системах в процессе хранения растворов, напротив, происходит агрегация растворенных соединений. Возможно, что этот процесс будет наблюдаться и в случае MCr_8Pc , но для этого потребуется более длительная выдержка.

В концентрированном водном растворе H_2Cr_8Pc ($1.5 \cdot 10^{-4}$ M) через месяц его хранения наблюдался отклик рентгеновского рассеяния. Исходя из значения радиуса инерции частиц (0.91-0.97 нм), был оценен «сферический» радиус H_2Cr_8Pc как 1.18-1.26 нм. Этот

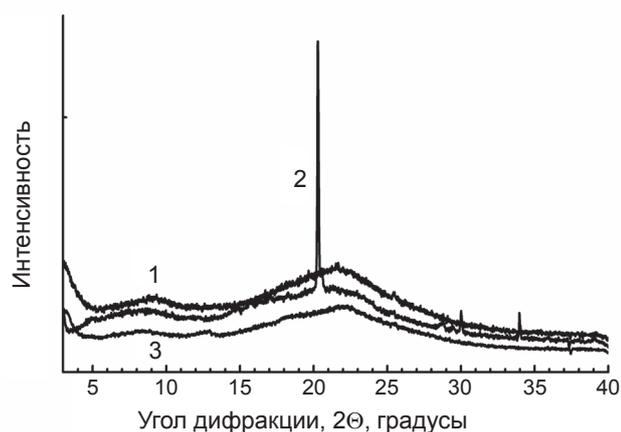


Рисунок 7. Интенсивность рассеяния рентгеновского излучения как функция угла дифракции для твердых образцов окта-(бензо-15-краун-5)замещенных фталоцианинов H_2cr_8Pc (1), $Mgcr_8Pc$ (2), $ZnCr_8Pc$ (3).

раствор даже спустя 3 месяца после его приготовления обнаруживал слабое рентгеновское рассеяние от мелких и, вероятно, полидисперсных частиц. Полидисперсность может быть связана с присутствием частиц разной формы и/или размера и, например, объясняться сосуществованием агрегатов с разным количеством слипшихся молекул.

Как и следовало ожидать, в разбавленных водных растворах Mcr_8Pc ($M = Zn, H_2, Mg$) [$1 \cdot 10^{-5}$ M] сигналы МУРР не удалось зафиксировать.

Этим же методом была сделана попытка изучения структуры Mcr_8Pc ($M = Zn, H_2, Mg$) в твердом состоянии. Установлено, что окта-краунзамещенные фталоцианины цинка и безметалльного соединения полностью аморфны, а аналогичное соединение магния представляет собой смесь аморфной и кристаллической фаз.

Вероятно, что именно частичная кристалличность соединения $Mgcr_8Pc$ объясняет меньшую скорость его растворения в системе KCl/H_2O по сравнению с соединениями $ZnCr_8Pc$ и H_2cr_8Pc . Следует также отметить, что во всех порошковых образцах есть слабая периодичность: около 2.9 нм и, возможно, 0.7 нм (H_2cr_8Pc) и 2.8 нм ($ZnCr_8Pc$ и $Mgcr_8Pc$), которая указывает на начало кристаллизации в аморфных соединениях. В случае Pc комплекса магния структурирование выражено наиболее сильно.

Следует обратить внимание на различие между данными ЭСП и МУРР для свежеприготовленных растворов Mcr_8Pc . Метод МУРР показывает наличие крупных агрегатов для $M = Mg, Zn$ и H_2 , а ЭСП – только для $M = Mg$. Это противоречие можно объяснить, если предположить, что суспензии обладают разной устойчивостью в зависимости от структуры твердой фазы. Поэтому только для соединения $Mgcr_8Pc$, благодаря частичной кристалличности его твердой фазы, образуется достаточно устойчивая суспензия, дающая отклик в ЭСП.

Выводы

Изучено растворение комплексов окта-[(4'-бензо-15-краун-5)окси]фталоцианина (Mcr_8Pc) в полярных

растворителях с диэлектрической проницаемостью > 30 . На примере $CoCr_8Pc$ показано, что его растворимость в ряду диметилформамид – диметилсульфоксид – пропиленкарбонат – вода как в индивидуальных растворителях, так и в присутствии фоновых солей определяется сложным сочетанием нековалентных взаимодействий фталоцианин-фталоцианин и фталоцианин-среда. Сравнение спектров $CoCr_8Pc/DMF$ со спектром $CoCr_8Pc/CH_2Cl_2$ выявило образование мономерной формы Pc в ДМФ. На фоне соли KPF_6 в растворе наряду с неагрегированным Pc присутствуют коаксиальные димеры (ассоциаты). Особое внимание уделено растворению окта-[(4'-бензо-15-краун-5)окси]-фталоцианинатов цинка, магния и безметалльного Pc в воде на фоне солей щелочных металлов (в основном KCl). Установлено, что для изученных в этой работе систем самым эффективным растворяющим агентом является катион калия фоновой соли. Отметим, что спектры на Рисунках 3-5 на фоне солей калия указывают на формирование 3 основных полос. Их можно приписать коаксиальным димерам (H -агрегатам, область 630-640 нм, гипсохромный сдвиг относительно мономерной формы Pc) некоаксиальным димерам (агрегатам, «плечи» в области 660-680 нм) и H -агрегатам высокого порядка с признаками кристаллической фазы (плохо выраженные «плечи» от 770 нм, Рисунки 3-5).

Исследовано влияние центрального иона на растворение краунзамещенных Pcs в водных растворах солей калия методами ЭСП и МУРР. Показано, что для получения растворов с концентрацией 10^{-4} M необходимо длительное время (~2 недели). Все свежеприготовленные растворы (Mcr_8Pc , $M = H_2, Zn, Mg$) содержат твердые частицы (~25 нм) наряду с раствором. Наиболее трудно растворимым оказался $Mgcr_8Pc$, что объясняется наличием кристаллической фазы в порошке этого соединения, обнаруженной методом МУРР.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 12-03-00174-а и № 12-03-00931-а).

Список литературы

References

1. Tsivadze A.Yu. *Uspekhi Khimii* **2004**, 73, 6-25 (in Russ.) [*Russ. Chem. Rev.* **2004**, 73, 5-23].
2. Enakieva Yu.Yu., Gorbunova Yu.G., Sakharov S.G., Tsivadze A.Yu. *Zh. Neorg. Khim.* **2002**, 47, 1973-1979 (in Russ.) [*Russ. J. Inorg. Chem.* **2002**, 47, 1815-1820].
3. Enakieva Yu.Yu., Gorbunova Yu.G., Demina L.I., Tsivadze A.Yu. *Zh. Neorg. Khim.* **2003**, 48, 1986-1991 (in Russ.) [*Russ. J. Inorg. Chem.* **2003**, 48, 1830-1834].
4. Hamuryudan E. *Dyes and Pigments* **2006**, 68, 151-157.
5. Gorbunova Yu.G., Enakieva Yu.Yu., Demina L.I., Tsivadze A.Yu. *Fiz. Khim. Pov. i Zashch. Mat.* **2011**, 47, 441-446 (in Russ.).
6. Logacheva N.M., Baulin V.E., Tsivadze A.Yu., Basova T.V., Sheludyakova L.A. *Izv. AN, Ser. Khim.* **2008**, 1439-1447 (in Russ.) [*Russ. Chem. Bull.* **2008**, 1467-1476].

7. Ovsyannikova E.V., Kalashnikova I.P., Baulin V.E., Tsivadze A.Yu., Alpatova N.M. *Zh. Obshch. Khim.* **2012**, 82, 1893-1902 (in Russ.).
8. Goldshleger N.F., Kalashnikova I.P., Baulin V.E., Tsivadze A.Yu. *Fiz. Khim. Pov. i Zashch. Mat.* **2011**, 47, 392-398 (in Russ.) [*Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* **2011**, 47, 471-477].
9. Goldshleger N.F., Chernyak A.V., Kalashnikova I.P., Baulin V.E., Tsivadze A.Yu. *Zh. Obshch. Khim.* **2012**, 82, 856-865 (in Russ.) [*Russ. J. Gen. Chem.* **2012**, 82, 927-935].
10. Baulin V.E., Ovsyannikova E.V., Kalashnikova I.P., Girina G.P., Andreev V.N., Alpatova N.M., Tsivadze A.Yu. *Fiz. Khim. Pov. i Zashch. Mat.* **2013**, 49, 5-31 (in Russ.).
11. Ovsyannikova E.V., Goldshleger N.F., Kurochkina N.M., Baulin V.E., Tsivadze A.Yu., Alpatova N.M. *Macroheterocycles* **2010**, 3, 125-133 (in Russ.).
12. *Small-angle X-ray Scattering* (Glatter O., Kratky O., Eds.), Academic Press: London, **1982**.
13. Aslamazova T.R., Kotenev V.A., Shiryaev A.A., Tsivadze A.Yu. *Fiz. Khim. Pov. i Zashch. Mat.* **2013**, 49, 280-285 (in Russ.).

Received 01.07.2013

Accepted 21.10.2013