

В. А. Кулёв, мл. науч. сотр.,
Н. Л. Печникова, науч. сотр.,
В. Д. Коробова, студ.,
Т. А. Агеева, канд. хим. наук, зав. каф.
(ИГХТУ, г. Иваново, Российская Федерация)

ПОЛУЧЕНИЕ ГЕТЕРОКОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИФТАЛОЦИАНИНАТОВ И ПИРИДИЛ-ЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНАТОВ d-МЕТАЛЛОВ

Супрамолекулярные системы на основе металлокомплексов тетрапиррольных макрогетероциклических соединений (МГЦ) позволяют создавать супрамолекулярные структуры, обладающие достаточной жёсткостью и прочностью для некоторых процессов: межфазного переноса, целевой доставки лекарственных веществ, фотогенерации электрического тока, селективной сорбции молекул, катализа и др. [1]. Исследования межмолекулярных взаимодействий различных классов соединений и установление влияния структуры строительных блоков позволяет целенаправленно формировать материалы с уникальным набором свойств не присущих исходным компонентам. Поскольку супрамолекулярная химия оперирует структурами, находящимися в равновесии, такие образования могут достаточно легко разрушены путём изменения равновесных условий.

Значительные результаты достигнуты в области исследований образования гетерокомплексов на основе разно заряженных макрогетероциклов. Взаимодействие между соединениями, содержащими разноименно заряженные заместители, протекает за счёт кулоновского притяжения между противоположно заряженными заместителями. Зачастую исследователи останавливаются на гомоядерных супрамолекулярных комплексах, состоящих из макрогетероциклов одинаковой природы [2–5].

Нами были получены гетерокомплексы типа фталоцианинин - порфирин на основе тетра- (MPc4) и октакарбоксизамещённых фталоцианинатов металлов (MPc8) с *мезо*-тетра-*кис*(N-гексил-4-пиридинил)порфирином тетрабромидом ($\text{CoP}(\text{Py}^+\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}^-)_4$) и его кобальтовым комплексом в среде диметилсульфоксида (ДМСО) и исследованы их спектральные свойства. Объединение двух структурно родственных соединений с разными физико-химическими свойствами внутри одного комплекса за счет исключительно межмолекулярных взаимодействий позволяет в значительной мере расширить спектральную область поглощения системы без сильного изменения структур-

ного и электронного состояния. При таком взаимодействии, будет происходить формирование донорно-акцепторного комплекса, что приведет к увеличению подвижности электронов внутри гетерокомплекса и, как следствие, проводимости материала.

Спектрофотометрическим титрованием раствора одного компонента другим были определены соотношения исходных соединений в составе образующихся гетерокомплексов.

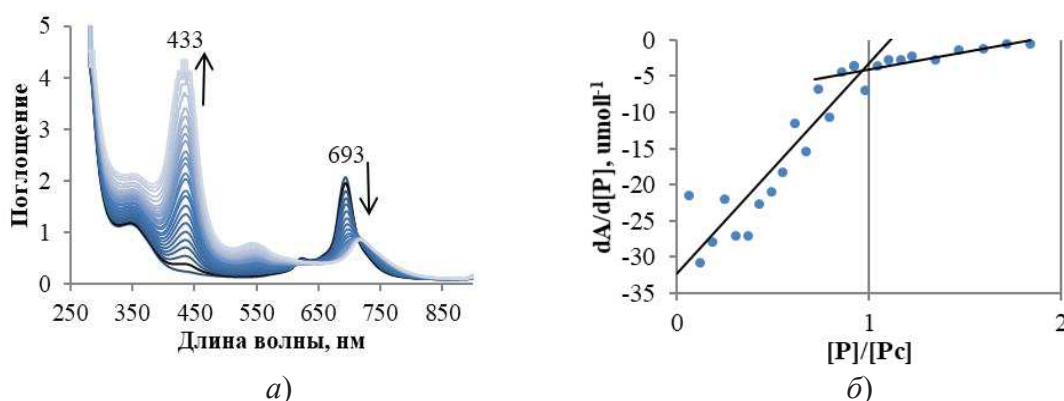


Рисунок – Изменение спектров поглощения в ходе титрования раствора **CuPc8** раствором **CoP(Py⁺C₆H₁₃Br⁻)₄** в ДМСО (а) и зависимость скорости падения интенсивности Q-полосы **CuPc8** от мольного соотношения исходных соединений (б)

В ходе титрования раствора октакарбокситаллоцианината меди *мезо*-тетра-кис(*N*-гексил-4-пиридирил)порфирином тетрабромидом кобальта в электронных спектрах поглощения наблюдается снижение основной Q-полосы $\lambda = 693$ нм с одновременным батохромным смещением ее максимума (рисунок а). На зависимости скорости падения интенсивности Q-полосы **CuPc8** от мольной доли **CoP(Py⁺C₆H₁₃Br⁻)₄** наблюдается точка перегиба, которая соответствует изменению протекающих процессов (рисунок б). До точки перегиба протекает процесс образования гетерокомплекса. После точки перегиба зависимость становится почти параллельной оси абсцисс, что свидетельствует о наличии только процесса разбавления исследуемого раствора титрантом. Таким образом, точка перегиба является точкой завершения процесса образования гетерокомплекса, а соответствующее её значение по оси абсцисс – мольной долей **CoP(Py⁺C₆H₁₃Br⁻)₄** в составе гетерокомплекса. Проведение обратного титрования *мезо*-тетра-кис(*N*-гексил-4-пиридирил)порфирина тетрабромидом кобальта октакарбокситаллоцианином меди демонстрирует те же соотношения исходных макрогетероциклических соединений в составе комплекса. Аналогичным образом было проведено определение соотношения исходных компонентов в составе гетерокомплексов на основе тетра- и

октакарбокситфталоцианинатов кобальта, меди, цинка и скандия с *мезо-тетра-кис*(N-гексил-4-пиридирил)порфирином тетрабромидом или его кобальтовым комплексом. Полученные результаты были сведены в таблицу.

Таблица – Мольные соотношения исходных компонентов
в составе гетерокомплексов

[P]/[Pc]	$H_2P(Py^+C_6H_{13}Br^-)_4$	$CoP(Py^+C_6H_{13}Br^-)_4$
CoPc4	$\frac{1}{2}$	-
CoPc8	$\frac{1}{2}$	2
CuPc8	$\frac{1}{2}$	1
ZnPc8	$\frac{1}{2}$	1
O(ScPc8) ₂	$\frac{1}{2}$	1

Стоит отметить, что образование комплексов между карбоксизамещенными фталоцианинатами металлов и безметальным порфирином сопровождается только одним соотношением исходных соединений, при котором на 1 молекулу порфирина приходится 2 молекулы карбоксифталоцианината металла. В случае получения гетерокомплексов с участием порфирина кобальта соотношение фталоцианин : порфирин находится на уровне 1 : 1. Данное явление согласуется с литературными данными и может быть объяснено тем, что ДМСО является сильным координирующим растворителем с высоким донорным числом по шкале Гутмана [6]. В связи с этим, металлокомплексы порфиринов и фталоцианинов в растворе диметилсульфоксида будут существовать в виде пятикоординатных квадратных пирамид с экстакоординированной одной молекулой ДМСО. В таком случае только одна грань макроцикла остаётся доступной для образования гетерокомплексов [7]. Именно поэтому в случае получения гетерокомплексов металлопорфирина и металлофталоцианина наблюдается соотношение фталоцианин : порфирин = 1 : 1, при этом для гетерокомплексов, состоящих из безметаллоного порфирина, соотношение исходных компонентов достигает фталоцианин : порфирин = 2 : 1.

Из общего тренда выбиваются смеси исходных МГЦ, состоящие из их кобальтовых комплексов. Для гетерокомплекса на основе **CoPc8** с **CoP(Py⁺C₆H₁₃Br⁻)₄** зависимость dA/d[P] от [P]/[Pc] имеет точку перегиба при соотношении фталоцианин : порфирин 1 : 2. При образовании гетерокомплекса на основе **CoPc4** с **CoP(Py⁺C₆H₁₃Br⁻)₄** точка перегиба наблюдается в районе значения [Pc]/[P] ≈ 1/6 (таблица). Этот факт ярко демонстрирует наличие специфического типа взаимодействия для данных гетерокомплексов, обусловленного одинаковой природой атома металла в координационной полости макроциклов. Вероятнее всего, в данных гете-

рокомплексах протекает процесс образования связи между двумя атомами металлов, который вносит большую погрешность в результаты спектрофотометрического титрования. В связи с этим определение точного мольного соотношения исходных соединений в составе гетерокомплекса с использованием спектральных методов сильно затруднено. Данный эффект для гетерокомплексов на основе макрогетероциклов нами был обнаружен впервые и требует дальнейшего детального изучения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания
(Проект № FZZW-2023-0009).*

ЛИТЕРАТУРА

1. Self-assembling systems based on porphyrins: A Review / G. M. Mamardashvili [et. al.] // Russian Chemical Reviews. – 2008. – Vol. 77. – P. 59–75.
2. Ambipolar Organic Thin Film Transistor-like Behavior of Cationic and Anionic Phthalocyanines Fabricated Using Layer-by-Layer Deposition from Aqueous Solution / J. Locklin [et. al.] // Chem. Mater. – 2003. – Vol. 15. – P. 1404–1412.
3. Electrochemical reduction of carbon dioxide catalyzed by cofacial dinuclear metalloporphyrin / O. Enoki [et. al.] // Macromol. Symp. – 2003. – Vol. 204. – P. 151–158.
4. Self-assembly and photoconductivity of binary porphyrin nanostructures of meso-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphine and Co(III) meso-tetra(4-pyridyl)porphine chloride / E.A. Koposova [et. al.] // Colloids Surf., A. – 2018. – Vol. 548. – P. 172–178.
5. Self-assembled porphyrinnanostructures / C. J. Medforth [et. al.] // Chem. Commun. – 2009. – N 47. – P. 7261–7277.
6. Gutmann V. Principles of coordination chemistry in non-aqueous solutions. – Vienna: Springer-Verlag, 1968. – 182 p.
7. Assemblies of phthalocyanines with porphyrins and porphyrazines: ground and excited state optical properties. / T. H. Tran-Thi // Coordination chemistry reviews. – 1997. – Vol. 160. – P. 53–91.