

КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 547.979.733

РЕАКЦИЯ ОБРАЗОВАНИЯ, СПЕКТРОСКОПИЯ  
И ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЯ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОГО КОМПЛЕКСА  
(5,10,15,20-ТЕТРАФЕНИЛ-21,23Н-ПОРФИНАТО)КОБАЛЬТА(II)  
С ПИРИДИЛЗАМЕЩЕННЫМ ФУЛЛЕРО[60]ПИРРОЛИДИНОМ

© 2019 г. Н. Г. Бичан<sup>1, \*</sup>, Е. Н. Овченкова<sup>1</sup>, В. А. Мозгова<sup>1, 2</sup>, Н. О. Кудрякова<sup>1</sup>, Т. Н. Ломова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,  
ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет,  
пр-т Шереметьевский, 7, Иваново, 153000 Россия

\*E-mail: bng@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 24.09.2018 г.

После доработки 11.10.2018 г.

Принята к публикации 15.10.2018 г.

Представлены кинетические и термодинамические параметры донорно-акцепторной самоорганизации в системе (5,10,15,20-тетрафенил-21Н,23Н-порфириinato)кобальт(II) (CoTPP)–1-метил-2-(пиридин-4'-ил)-3,4-фуллера[60]пирролидин (RuC<sub>60</sub>)–толуол с образованием 1 : 2 комплекса (RuC<sub>60</sub>)<sub>2</sub>CoTPP. Химическая структура супрамолекулярной триады установлена методами УФ-, видимой, ИК-, ЯМР (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C)-спектроскопии. Получены фотоэлектрохимические характеристики Ti/TiO<sub>2</sub>-электрода, модифицированного триадой и прекурсорами для ее получения, и изучено методом циклической вольтамперометрии окислительно-восстановительное поведение последних в дихлорметане.

*Ключевые слова:* порфирин кобальта(II), фуллера[60]пирролидин, донорно-акцепторная триада, кинетика и термодинамика образования, фотоактивность

DOI: 10.1134/S0044457X19050027

ВВЕДЕНИЕ

Фуллерены являются уникальными, обладающими многими преимуществами в качестве функциональных материалов для техники и одновременно малоизученными объектами для науки. Известно [1–3] применение фуллеренов как анодного материала, способствующее увеличению емкости аккумуляторных батарей. Использование фуллеренов в органических фотоэлементах с сухой обработкой и с обработкой негалогенированными растворителями позволило получить экологически чистые и недорогие фотоэлементы [4, 5]. Фуллерены применимы в биомедицинских областях как мощные антиоксиданты, быстро вступающие в реакцию со свободными радикалами [6], как кандидаты для фотодинамической терапии, образующие кислородные комплексы под воздействием видимого света [7, 8]. Особое внимание уделено модифицированным фуллеренами композитам в области фотовольтаики и оптических устройств [9, 10].

Свойство фуллеренов индуцировать быстрое разделение противоположных зарядов делает их

перспективными составляющими фотоактивных супрамолекулярных систем [11]. В качестве донорной платформы таких систем в последнее время широко используют порфирины и их комплексы [12–19], поскольку они являются хромофорами с высокими коэффициентами экстинкции, обладают электронодонорно-акцепторными свойствами и способны образовывать полупроводниковые слои  $\pi$ -типа [20, 21]. Так, комплекс кобальта(II) с 5,10,15,20-тетрафенил-21Н,23Н-порфирином (CoTPP) изучается уже не одно десятилетие [22, 23], но не потерял актуальность и в настоящее время [24–27]. В работах [27, 28] получены многокомпонентные ионные комплексы, содержащие CoTPP и фуллерены (C<sub>60</sub>, C<sub>60</sub>(CN)<sub>2</sub>, C<sub>70</sub>). По данным ЭПР и магнитных измерений, эти комплексы диамагнитны и обладают электрической проводимостью  $2 \times 10^{-3}$ – $4 \times 10^{-6}$  См см<sup>-1</sup> при комнатной температуре. Показано, что повышение температуры выше 320 К приводит к диссоциации ионных комплексов и восстанавливает парамагнитные свойства CoTPP [27]. Получены также нейтральные комплексы CoTPP с C<sub>60</sub>, C<sub>60</sub>(CN)<sub>2</sub> и

$C_{70}$  [29], которые в противоположность ионным комплексам являются изоляторами и демонстрируют парамагнитное поведение.

На эффекте гашения флуоресценции основано предложение об использовании донорно-акцепторного комплекса CoTPP с дансилпиперазином для обнаружения  $NH_3$  в неполярных средах [30]. Наноккомпозит на основе CoTPP и восстановленного оксида графена (RGO) обнаруживает высокую электрокаталитическую активность как для окисления, так и для восстановления  $H_2O_2$  [31]. Нековалентный высокостабильный композит CoTPP-RGO [32] показал более быстрый перенос электронов и более сильный электрокатализ, чем CoTPP, RGO или их смесь, что может сделать его перспективным материалом для разработки датчиков или биоэлектрохимических устройств.

В настоящей работе в целях дальнейшей разработки систем с прогнозируемой устойчивостью для фотоэлектрохимических ячеек использована реакция донорно-акцепторной самосборки CoTPP с 1-метил-2-(пиридин-4'-ил)-3,4-фуллеро[60]пирролидином (PyC<sub>60</sub>) (рис. 1).

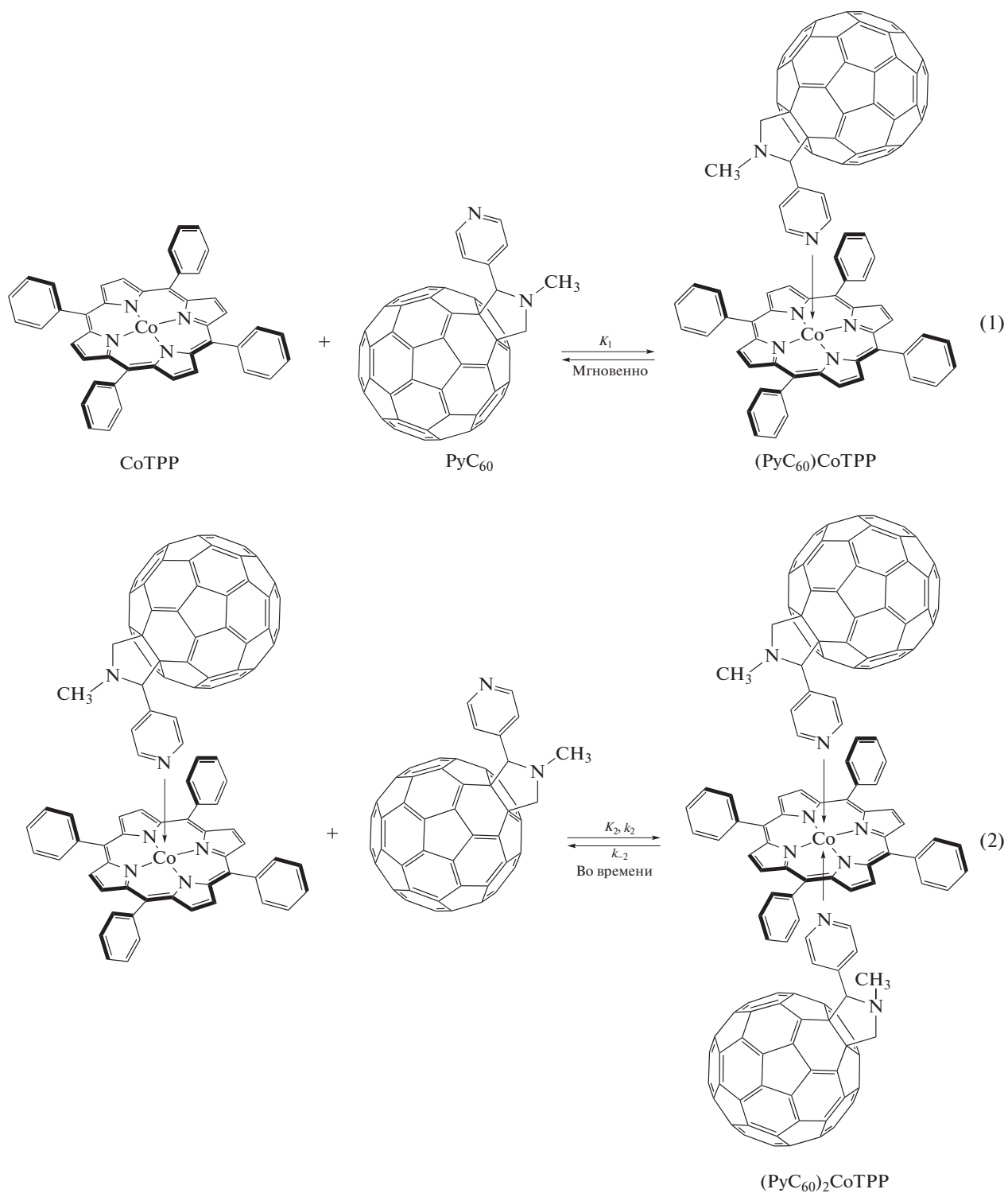
#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**(5,10,15,20-Тетрафенил-21Н,23Н-порфина-то)кобальт(II) CoTPP** был получен в результате реакции 5,10,15,20-тетрафенил-21Н,23Н-порфина ( $H_2TPP$ ) (50 мг, 0.081 ммоль) с  $Co(AcO)_2 \cdot 4H_2O$  (101 мг, 0.41 ммоль) в кипящем диметилформамиде (ДМФА) в течение 10 мин. По окончании реакции, что фиксируется по исчезновению полос  $H_2TPP$  и прекращению изменений в электронном спектре поглощения (ЭСП) пробы реакционной смеси в хлороформе, содержащее реакционной колбы охлаждали и экстрагировали продукты в хлороформ после разбавления водой. Раствор в  $CHCl_3$  многократно промывали дистиллированной водой для удаления ДМФА.  $CHCl_3$  частично отгоняли, остаток раствора очищали хроматографией на колонке с  $Al_2O_3$  (II степень активности по Брокману) с использованием хлороформа. Выход CoTPP составил 87%. ЭСП в толуоле ( $\lambda_{max}$ , нм (lgε)): 413 (5.35), 529 (4.38). ИК-спектр в KBr ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 415, 467, 527, 557, 567, 621, 650, 671, 700, 716, 751, 797, 835, 846, 900, 923, 997, 1005, 1020, 1071, 1155, 1178, 1205, 1236, 1309, 1350, 1441, 1492, 1540, 1576, 1599, 2852, 2922, 3025, 3052. ЯМР  $^1H$  в  $CDCl_3$  ( $\delta$ , м. д.): 9.83 (м, 12H<sub>м,п</sub>), 13.16 (уш. с., 8H<sub>о</sub>), 15.94 (уш. с., 8H<sub>β</sub>). ЯМР  $^{13}C$  в  $CDCl_3$  ( $\delta$ , м. д.): 157.59, 141.79, 131.38, 130.92, 99.61. MS (MALDI-TOF) ( $m/z$ ): 671.25 [M]<sup>+</sup>.

**1-Метил-2-(пиридин-4'-ил)-3,4-фуллеро[60]пирролидин (PyC<sub>60</sub>)** был синтезирован по методике [33], измененной с целью оптимизации синтеза в

соотношении реагентов, времени реакции и методики очистки [34], а именно по реакции  $C_{60}$  с пиридин-4-карбоксальдегидом и N-метилглицином в толуоле при температуре кипения смеси в течение 2 ч. Выход 52%. PyC<sub>60</sub> очищали хроматографически на колонке с  $Al_2O_3$  (II степень активности по Брокману) (толуол–этилацетат 20 : 1). ЭСП в толуоле ( $\lambda_{max}$ , нм (lgε)): 312, 328, 433 (3.56). ИК-спектр в KBr ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 404, 431, 448, 479, 504, 527, 553, 574, 598, 635, 664, 707, 737, 767, 785, 824, 840, 910, 940, 989, 1034, 1067, 1083, 1109, 1123, 1179, 1215, 1246, 1268, 1314, 1334, 1409, 1430, 1463, 1561, 1595, 1736, 2783, 2845, 2920, 2948. ЯМР  $^1H$  в  $CDCl_3$  ( $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц)): 2.83 (с, 3H), 4.31 (д,  $J = 9.77$ , 1H), 4.96 (с, 1H), 5.02 (д,  $J = 9.77$ , 1H), 7.82 (м, 2H), 8.71 (д,  $J = 5.49$ , 2H). ЯМР  $^{13}C$  в  $CDCl_3$  ( $\delta$ , м. д.): 155.89, 153.74, 152.54, 152.02, 149.52, 147.63, 146.60, 146.51, 146.25, 145.92, 145.74, 145.65, 145.52, 144.98, 144.79, 144.69, 144.58, 143.45, 143.30, 143.03, 142.91, 142.84, 142.46, 142.33, 142.09, 142.13, 142.05, 141.97, 141.85, 140.53, 140.23, 139.85, 137.38, 136.53, 136.36, 135.80, 129.26, 128.46, 124.72, 82.53, 70.26, 69.39, 40.23. MS (MALDI-TOF) ( $m/z$ , относительная интенсивность, %): 853 (99) [M – H]<sup>+</sup>, 854 (76) [M]<sup>+</sup>.

**(5,10,15,20-Тетрафенил-21Н,23Н-порфина-то)бис-(1-метил-2-(пиридин-4'-ил)-3,4-фуллеро[60]пирролидин)кобальт(II) ((PyC<sub>60</sub>)<sub>2</sub>CoTPP)** синтезирован по оригинальной методике в результате реакции между CoTPP и PyC<sub>60</sub> (молярное соотношение 1 : 5) в толуоле при 298 К в течение 30 мин. Синтез заканчивали, когда прекращались изменения в ЭСП реакционной смеси. Твердый образец ((PyC<sub>60</sub>)<sub>2</sub>CoTPP) в смеси с избытком PyC<sub>60</sub> получали отгонкой толуола. Спектральные характеристики индивидуальной триады ((PyC<sub>60</sub>)<sub>2</sub>CoTPP) получены методом количественного вычитания спектров PyC<sub>60</sub>. ЭСП в толуоле ( $\lambda_{max}$ , нм): 434 (I), 555 (II) с относительным соотношением полос по интенсивности I > II. ИК-спектр в KBr ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 413, 428, 464, 479, 486, 505, 527, 541, 553, 562, 575, 583, 598, 607, 621, 636, 665, 701, 715, 725, 737, 752, 767, 797, 825, 832, 840, 909, 921, 939, 995, 1004, 1019, 1038, 1072, 1108, 1123, 1142, 1153, 1162, 1177, 1205, 1231, 1245, 1267, 1281, 1313, 1334, 1351, 1371, 1410, 1421, 1429, 1440, 1463, 1492, 1542, 1561, 1575, 1598, 2782, 2847, 2920, 2948, 3021, 3052. ЯМР  $^1H$  в  $CDCl_3$  ( $\delta$ , м. д.): 2.26 (с, H<sub>CH<sub>3</sub>-PyC<sub>60</sub></sub>), 3.40 (уш. с., H<sub>PyC<sub>60</sub></sub>), 4.12 (уш. с., H<sub>PyC<sub>60</sub></sub>), 7.67 (м, H<sub>м-PyC<sub>60</sub></sub>), 8.56 (м, H<sub>м,п</sub>), 9.08 (с., H<sub>о-PyC<sub>60</sub></sub>), 9.88 (уш. с., H<sub>о</sub>), 13.50 (уш. с., H<sub>β</sub>). ЯМР  $^{13}C$  в  $CDCl_3$  ( $\delta$ , м. д.): 153.68, 152.64, 151.01, 148.11, 144.99, 144.38, 143.54, 142.71, 142.30, 139.30, 139.09, 138.56, 130.17, 129.96, 129.66, 128.86, 128.21, 127.32, 126.41, 125.93, 71.33, 66.96, 40.17, 30.32, 22.08, 20.33.



**Рис. 1.** Схема образования порфирина-фуллереновых донорно-акцепторных комплексов CoTPP с  $\text{PyC}_{60}$ .

Толуол марки “ЭКОС” осушали гидроксидом калия и перед использованием перегоняли ( $t_{\text{кип}} = 110.6^\circ\text{C}$ ). Содержание воды, которое определяли титрованием по Фишеру, не превышало 0.01%.

Кинетику обратимой реакции CoTPP с  $\text{PyC}_{60}$  в толуоле изучали спектрофотометрически при 298 К в диапазоне концентраций  $\text{PyC}_{60}$   $3.97 \times 10^{-5}$ – $8.93 \times 10^{-5}$  моль/л методом избыточных

концентраций. Растворы CoTPP и  $\text{PuC}_{60}$  в свежеперегнанном толуоле готовили непосредственно перед использованием во избежание образования перекисей в среде растворителя. Измерения оптической плотности для серии растворов с постоянной концентрацией CoTPP, равной  $6.13 \times 10^{-6}$  моль/л, и переменной концентрацией замещенного фуллере на проводили на рабочей длине волны 413 нм сразу после смешивания реагентов и во времени. ЭСП реагирующей системы снимали с использованием в качестве нулевой линии спектра  $\text{PuC}_{60}$  той же концентрации, что и в рабочем растворе. Растворы термостатировали при  $(298 \pm 0.1)$  К в закрытых кварцевых кюветах в специальной ячейке спектрофотометра. Константы скорости реакции рассчитывали по уравнению:

$$k_{\text{эф}} = (1/\tau) \ln((A_0 - A_{\infty})/(A_{\tau} - A_{\infty})), \quad (3)$$

где  $A_0$ ,  $A_{\tau}$ ,  $A_{\infty}$  – оптические плотности реакционной смеси при  $\lambda = 413$  нм в моменты времени 0,  $\tau$  и по окончании реакции.

Равновесие реакции CoTPP с  $\text{PuC}_{60}$  в толуоле исследовали при 298 К и  $C_{\text{CoTPP}} 6.13 \times 10^{-6}$  моль/л в диапазоне концентраций  $\text{PuC}_{60} 4.96 \times 10^{-6} - 8.93 \times 10^{-5}$  моль/л спектрофотометрически и методом молярных отношений с учетом времени установления равновесий [35]. Константы равновесия ( $K$ ) определяли по уравнению (4) для трехкомпонентной равновесной системы (CoTPP,  $\text{PuC}_{60}$ ,  $(\text{PuC}_{60})_2\text{CoTPP}$ ) с двумя окрашенными соединениями методом наименьших квадратов (МНК) с использованием программы Microsoft Excel:

$$K = \frac{(A_i - A_0)/(A_{\infty} - A_0)}{1 - (A_i - A_0)/(A_{\infty} - A_0)} \times \frac{1}{(C_{\text{PuC}_{60}}^0 - C_{\text{CoTPP}}^0(A_i - A_0)/(A_{\infty} - A_0))}, \quad (4)$$

где  $C_{\text{PuC}_{60}}^0$ ,  $C_{\text{CoTPP}}^0$  – начальные концентрации соответственно  $\text{PuC}_{60}$  и CoTPP в толуоле;  $A_0$ ,  $A_i$ ,  $A_{\infty}$  – оптические плотности при  $\lambda = 413$  нм CoTPP, равновесной смеси и продукта реакции. Относительная ошибка в определении  $K$  не превышала 25%. Стехиометрию реакции определяли как тангенс угла наклона прямой  $\lg(A_i - A_0)/(A_{\infty} - A_i) - f(\lg C_{\text{PuC}_{60}} [\text{моль/л}]) (\lg I - f(\lg C_{\text{PuC}_{60}} [\text{моль/л}]))$ .

ЭСП, ИК-, ЯМР- и масс-спектры регистрировали соответственно на спектрофотометре Agilent 8453, спектрометрах VERTEX 80v, Bruker Avance III-500 и масс-спектрометре Shimadzu Confidence.

Фотоэлектрохимические свойства титанового анода с естественной оксидной пленкой (ЕОП), модифицированного CoTPP,  $\text{PuC}_{60}$  и  $(\text{PuC}_{60})_2\text{CoTPP}$ , изучали в кварцевой ячейке (пропускание света

92–95%) при  $(298 \pm 2)$  К. Образцы освещали монохроматическим ультрафиолетовым светом (365 нм) интенсивностью  $1.5 \text{ мВт/см}^2$  с использованием лампы MiniMAX UV-5A/F. Измеряли плотность фототока ( $j_{\text{ph}}$ ) и показатель эффективности преобразования энергии падающего фотона в ток (“монохроматическая версия” внешнего квантового выхода, IPCE). Фототок был измерен в короткозамкнутой электрохимической ячейке Ti|пленка CoTPP/ $\text{PuC}_{60}$ /( $\text{PuC}_{60}$ )<sub>2</sub>CoTPP|0.5 моль/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ |Pt, оборудованной вольтметром В7-77. Расстояние между электродами составляло 2 мм. Численные значения IPCE рассчитывали по уравнению:

$$\text{IPCE} = \frac{1240j_{\text{sc}}}{\lambda P_{\text{in}}}, \quad (5)$$

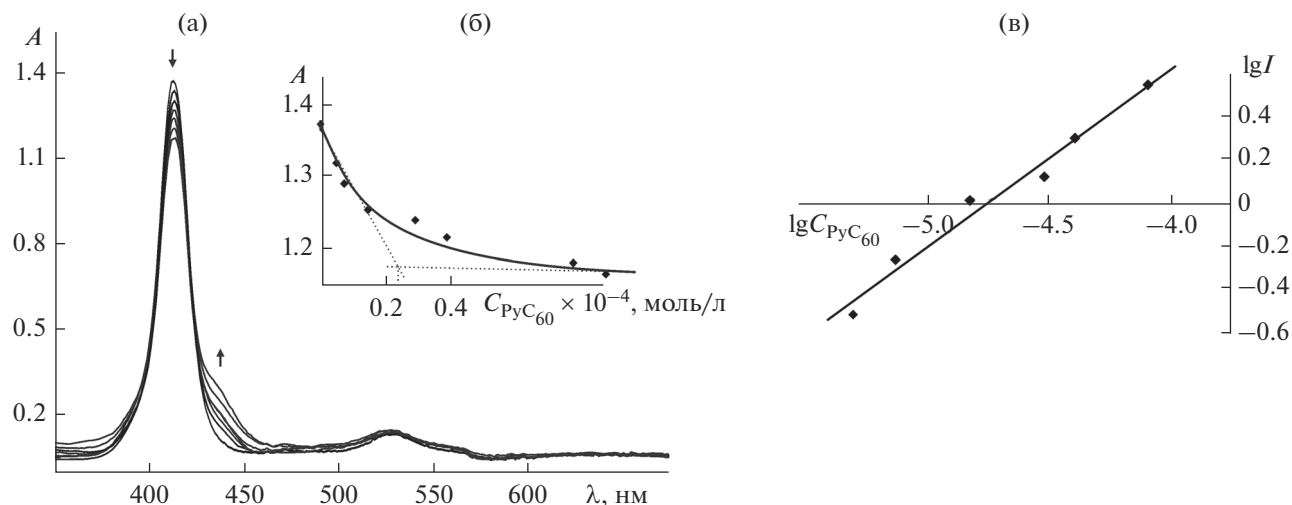
где  $j_{\text{sc}}$  – плотность тока короткого замыкания,  $\text{мА/см}^2$ ;  $\lambda$  – длина волны монохроматического света, нм;  $P_{\text{in}}$  – удельная мощность падающего света,  $\text{мВт/см}^2$ .

Электрохимические измерения проводили при комнатной температуре (298 К) в анаэробных условиях в трехэлектродной ячейке с помощью импульсного потенциостата ПИ 50-Pro-3 с программным обеспечением PS Pack 2. Вольтамперометрические кривые снимали при скорости развертки потенциала 100 мВ/с. В качестве рабочего электрода и противоэлектрода использовали соответственно платиновый электрод и платиновую проволоку. Электрод сравнения – насыщенный каломельный электрод. Исследования электрохимических свойств CoTPP,  $\text{PuC}_{60}$  и  $(\text{PuC}_{60})_2\text{CoTPP}$  проводили в их свежеприготовленных растворах в дихлорметане с добавлением вспомогательного электролита (0.1 моль/л  $(n\text{-Bu})_4\text{NClO}_4$ ) под током аргона.

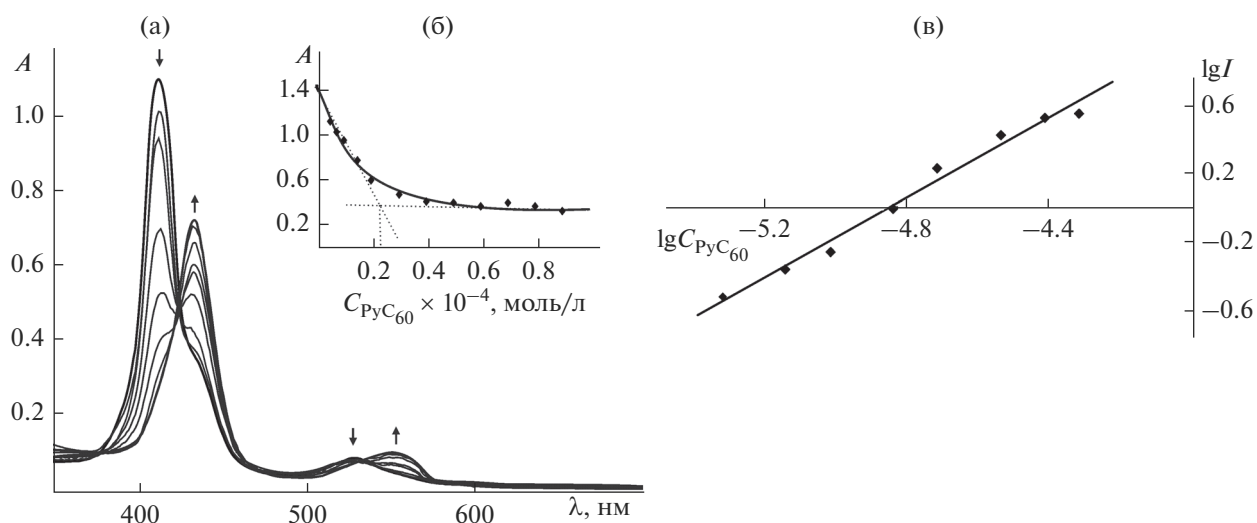
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данные спектральных методов надежно характеризуют синтезированный комплекс CoTPP как порфириновый комплекс двухвалентного кобальта. Изменение степени окисления кобальта в составе порфириновой молекулы или присоединение лигандов по аксиальной оси вызывает большие изменения в их ЭСП [34, 36, 37], что делает этот методический подход удобным для изучения их свойств.

ЭСП CoTPP в толуоле содержит полосу Core ( $1a_{1g} \rightarrow 2e_u$ ) при 413 нм и Q-полосу ( $1a_{1g} \rightarrow 1e_u$ ) при 529 нм [38]. Анализ динамики ЭСП (рис. 2, 3) позволил обнаружить установление двух равновесий в ходе реакции CoTPP с  $\text{PuC}_{60}$ , первое из которых устанавливается сразу после сливания растворов реагентов, а второе – во времени, т.е. процесс является двухступенчатым во временном



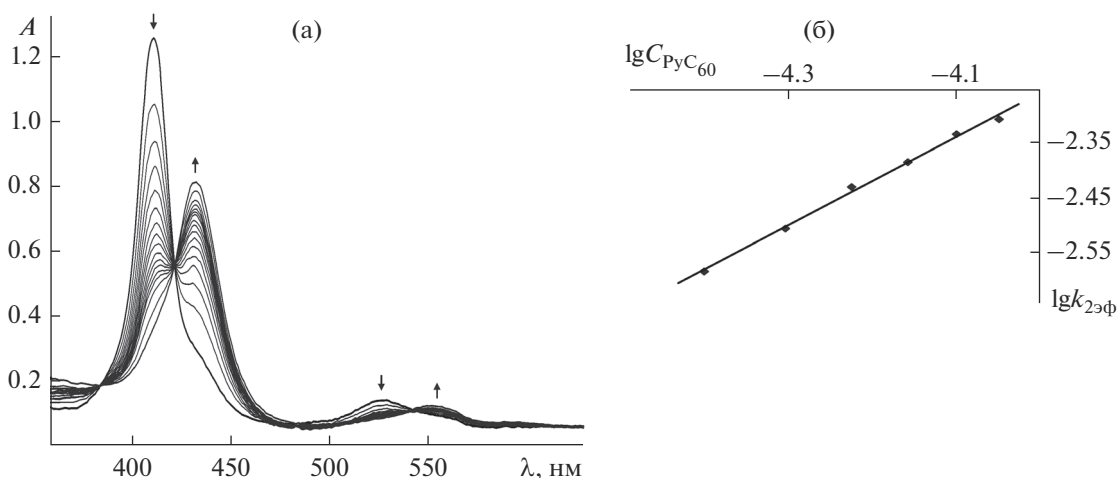
**Рис. 2.** Изменение электронного спектра поглощения СоТТР в толуоле при 298 К с добавкой  $\text{RuC}_{60}$  от 0 до  $8.93 \times 10^{-5}$  моль/л (а), соответствующая кривая спектрофотометрического титрования, полученная на рабочей длине волны 413 нм, (б) и зависимость  $\lg I$  от  $\lg C_{\text{RuC}_{60}}$  ( $R^2 = 0.98$ ) для реакции СоТТР с  $\text{RuC}_{60}$  при 298 К и  $\tau = 0$  (в).



**Рис. 3.** Изменение электронного спектра поглощения СоТТР в толуоле при 298 К с добавкой  $\text{RuC}_{60}$  в диапазоне от  $4.96 \times 10^{-6}$  до  $8.93 \times 10^{-5}$  моль/л (а), соответствующая кривая спектрофотометрического титрования, полученная на рабочей длине волны 413 нм, (б) и зависимость  $\lg I$  от  $\lg C_{\text{RuC}_{60}}$  ( $R^2 = 0.98$ ) для реакции СоТТР с  $\text{RuC}_{60}$  при 298 К и  $\tau = \infty$  (в).

поле (в отличие от классических двухступенчатых реакций в концентрационном поле). Количественной обработкой данных по кинетике титрования, идентификацией продукта реакции, отсутствием превращений  $\text{RuC}_{60}$  типа ассоциации [34], агрегации в условиях спектрофотометрического эксперимента доказано прохождение последовательных двухсторонних реакций координации двух молекул  $\text{RuC}_{60}$  на центральном атоме в СоТТР (рис. 1).

Спектральная картина взаимодействия СоТТР в толуоле с  $\text{RuC}_{60}$  в нулевой момент времени (первая ступень) представлена на рис. 2. После установления равновесия на первой стадии при всех составах реакционных смесей дальнейшее медленное взаимодействие в системе СоТТР– $\text{RuC}_{60}$  сопровождается постепенным снижением поглощения при 413 и 529 нм и появлением новых полос при 434 и 555 нм, что свидетельствует об образовании гексакоординационного комплекса ко-



**Рис. 4.** Изменение электронного спектра поглощения  $(\text{RuC}_{60})\text{CoTPP}$  в толуоле при 298 К с добавкой  $\text{RuC}_{60}$   $5.95 \times 10^{-5}$  моль/л в течение 30 мин (а) и зависимость  $\lg k_{2\text{эф}} [\text{c}^{-1}] - \lg C_{\text{РyC}_{60}} [\text{моль/л}]$  ( $R^2 = 0.99$ ) (б).

бальта [34, 39]. Реакция обратима: в течение 30 мин или менее в зависимости от концентрации фуллера устанавливается равновесие (рис. 3). В реакциях на первой и второй ступенях участвует по одной молекуле  $\text{RuC}_{60}$  ( $\text{tg} \alpha = 0.83$  (рис. 2в) и 1.19 (рис. 3в) соответственно). Численные значения констант равновесия равны:  $K_1 = (5.43 \pm 1.21) \times 10^4$  ( $\lg K_1 = 4.73$ ) и  $K_2 = (8.69 \pm 1.39) \times 10^4$  ( $\lg K_2 = 4.94$ ) л моль $^{-1}$ . Константа устойчивости (образования)  $(\text{RuC}_{60})_2\text{CoTPP}$ , записанная как  $\beta = K_1 \cdot K_2$ , равна  $(4.69 \pm 1.23) \times 10^9$  л $^2$  моль $^{-2}$  ( $\lg \beta = 9.67$ ).

В ходе изучения кинетики медленной прямой реакции второй равновесной стадии (рис. 4, ур. (2)) определен первый порядок по  $(\text{RuC}_{60})\text{CoTPP}$ , а значит и по  $\text{CoTPP}$  (квазиравновесие). Эффективные константы скорости ( $k_{2\text{эф}}$ ) представлены в табл. 1.

Линейные зависимости  $\lg k_{2\text{эф}} [\text{c}^{-1}] - f(\lg C_{\text{РyC}_{60}} [\text{моль/л}])$  с тангенсом угла наклона, близким к 1 ( $\text{tg} \alpha = 0.80$ ) (рис. 4б), свидетельствуют о первом порядке реакции по  $\text{RuC}_{60}$ . Численное значение константы скорости  $k_2$  равно  $9.57 \pm 0.15$  моль $^{-1}$  л с $^{-1}$ .

**Таблица 1.** Эффективные константы скорости ( $k_{2\text{эф}}$ ) реакции  $(\text{RuC}_{60})\text{CoTPP}$  с  $\text{RuC}_{60}$  в толуоле при 298 К

$C_{\text{РyC}_{60}} \times 10^{-5}$ , моль/л	$(k_{2\text{эф}} \pm \delta k_{2\text{эф}}) \times 10^3$ , с $^{-1}$
3.97	$2.61 \pm 0.21$
4.96	$3.11 \pm 0.09$
5.95	$3.72 \pm 0.18$
6.94	$4.08 \pm 0.32$
7.93	$4.59 \pm 0.32$
8.93	$4.90 \pm 0.31$

Константа скорости  $k_{-2}$  равна  $1.1 \times 10^{-4}$  с $^{-1}$  ( $9.57$  моль $^{-1}$  л с $^{-1}$  /  $8.69 \times 10^4$  л моль $^{-1}$ ). Соотношение значений констант скоростей прямой и обратной реакций ( $k_2$  и  $k_{-2}$ ) указывает на допустимость пренебрежения обратной реакцией при изучении кинетики двухстороннего процесса на второй стадии реакции  $\text{CoTPP}$  с  $\text{RuC}_{60}$ .

В ИК-спектре  $(\text{RuC}_{60})_2\text{CoTPP}$  (рис. 5) проявляются новые по сравнению со спектром  $\text{CoTPP}$  сигналы с частотами 2948, 2920, 2847, 2782, 1561, 1463, 1429, 1421, 1410, 1371, 1334, 1267, 1245, 1162, 1123, 1108, 939, 909, 825, 737, 725, 636, 607, 598, 575, 541, 527, 505, 479, 428 см $^{-1}$ , соответствующие колебаниям N-связанного  $\text{RuC}_{60}$ . Сигналы при 1429, 575 и 527 см $^{-1}$  соответствуют колебаниям фуллеренового каркаса  $\text{C}_{60}$  [40], которые не меняют своего положения при образовании триады. Колебательные частоты пиридинового и пирролидинового кольца фуллера повышаются примерно на 1–17 см $^{-1}$  по сравнению с колебаниями связей исходного  $\text{RuC}_{60}$  (экспериментальная часть). Известно, что химическая модификация металлопорфиринов посредством аксиального связывания лигандов вызывает изменения скелетных колебаний порфириновых молекул в ИК-спектре, что связано со смещением металла из плоскости макроцикла [41]. В нашем случае положение и интенсивность колебаний пиррольных колец  $\text{CoTPP}$  практически не изменяются в спектре  $(\text{RuC}_{60})_2\text{CoTPP}$ , следовательно, Со остается в плоскости макроцикла при координации двух молекул  $\text{RuC}_{60}$ . Этот факт подтверждается теоретическими расчетами [42].

ЯМР  $^1\text{H}$  спектр  $\text{CoTPP}$  указывает на парамагнетизм комплекса. Об этом свидетельствуют слабopольное расположение и уширенный вид сиг-

налов  $\beta$ -протонов при 15.94 м. д. и протонов фенильных заместителей в области 13.16 и 9.83 м. д. (рис. 6а). В спектре  $(\text{PcC}_{60})_2\text{CoTPP}$  вышеупомянутые сигналы претерпевают сильнополюсный сдвиг. Сигналы  $H_\beta$  претерпевают сдвиг на 2.44 м. д. и оказываются при 13.50 м. д.; сигналы  $H_o$  и  $H_{m,п}$  фенильных заместителей  $\text{CoTPP}$  сдвигаются до 9.88 и 8.56 м. д. соответственно (рис. 6б). Такие сдвиги для резонанса протонов макроцикла в составе  $(\text{PcC}_{60})_2\text{CoTPP}$  можно объяснить уменьшением эффекта кольцевого тока порфиринового кольца вследствие образования донорно-акцепторных связей  $\text{Co}-\text{N}_{\text{PcC}_{60}}$ . ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектр  $(\text{PcC}_{60})_2\text{CoTPP}$  также подтверждает образование донорно-акцепторного комплекса, в спектре которого сигналы углерода замещенного фуллерена и порфиринового кольца претерпевают сдвиг относительно их сигналов в соответствующих спектрах прекурсоров (рис. 7).

Ранее нами была изучена аналогичная реакция с участием (5,10,15,20-(тетра-4-*трет*-бутилфенил)-21Н,23Н-порфинато)кобальта(II) ( $\text{Co}^{\text{VBP}}$ ) [34] и (2,3,7,8,12,18-гексаметил,13,17-диэтил,5-(2-пиридил)порфинато) кобальта(II) ( $\text{CoP}$ ) [42]. Константы образования 1 : 2 комплексов в этих случаях равны соответственно  $(1.34 \pm 0.12) \times 10^{10}$  ( $\lg\beta = 10.13$ ) и  $(1.04 \pm 0.12) \times 10^{10}$  ( $\lg\beta = 10.02$ ) л<sup>2</sup> моль<sup>-2</sup>. Можно констатировать, что электронодонорные заместители в структуре кобальт(II)порфирина (*трет*-бутильные группы в  $\text{Co}^{\text{VBP}}$  и метильные/этильные в  $\text{CoP}$ ), как и отсутствие электроноакцепторных фенилов (в  $\text{CoP}$ ), способствуют повышению прочности связи  $\text{Co}-\text{N}_{\text{PcC}_{60}}$  в донорно-акцепторных комплексах.

Исследование фотоактивности диоксид-титанового электрода, модифицированного донорно-акцепторной триадой  $(\text{PcC}_{60})_2\text{CoTPP}$  (табл. 2), показало, что фотоэлектрохимические характеристики (плотность фототока, IPCE) не зависят от природы растворителя ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ , толуол), из которого получены слои модификаторов (пленки). ЭСП  $\text{CoTPP}$ ,  $\text{PcC}_{60}$  и  $(\text{PcC}_{60})_2\text{CoTPP}$  в растворе толуола/дихлорметана и пленок на

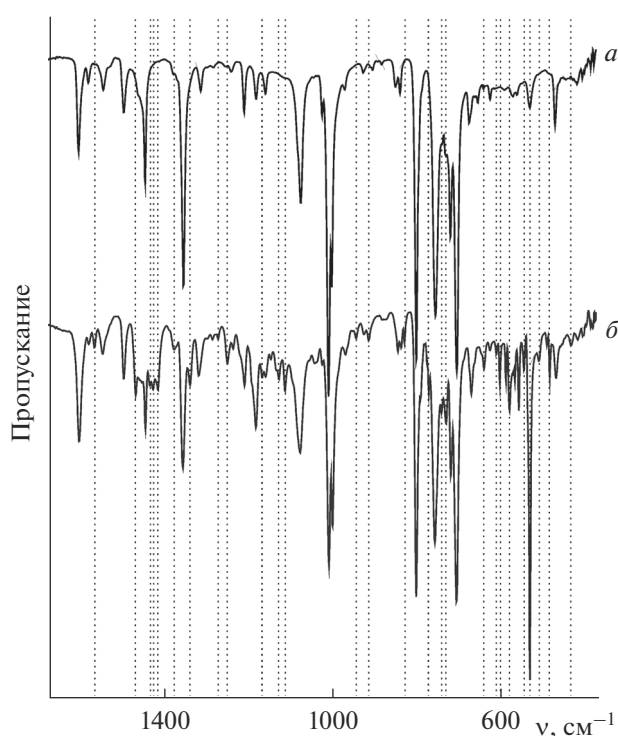


Рис. 5. ИК-спектры  $\text{CoTPP}$  (а) и донорно-акцепторного комплекса  $(\text{PcC}_{60})_2\text{CoTPP}$  (б) в КВг. (Пунктиром выделены частоты координированного  $\text{PcC}_{60}$ ).

кварцевых подложках аналогичны. Значения плотности фототока и IPCE пленок были получены в короткозамкнутой электрохимической ячейке  $\text{Ti}|пленка|0.5 \text{ моль/л } \text{Na}_2\text{SO}_4|\text{Pt}$  при облучении модифицированных титановых электродов светом с  $\lambda = 365 \text{ нм}$ . При модификации электродов  $(\text{PcC}_{60})_2\text{CoTPP}$  и  $(\text{PcC}_{60})_2\text{Co}^{\text{VBP}}$  [34] фототок с нулевого значения для титанового электрода с ЕОП увеличивается до 77.53 и 85.80 мкА/см<sup>2</sup> соответственно, что превышает значения  $j_{\text{ph}}$  для отдельных компонентов донорно-акцепторных систем. Значения IPCE для  $(\text{PcC}_{60})_2\text{CoTPP}$  и  $(\text{PcC}_{60})_2\text{Co}^{\text{VBP}}$ , достигающие 40.22 и 42.18% при

Таблица 2. Плотность фототока и IPCE системы  $\text{Ti}|пленка|0.5 \text{ моль/л } \text{Na}_2\text{SO}_4|\text{Pt}$

Титановый электрод с естественной оксидной пленкой (ЕОП)	$j_{\text{ph}}^{\text{сред}}$ , мкА/см <sup>2</sup>	IPCE <sup>365 нм</sup> , %
ЕОП	0	0
$\text{CoTPP}$ ( $C_{\text{CoTPP}} = 3.5 \times 10^{-6}$ моль/л)	77.53	18.68
$\text{Co}^{\text{VBP}}$ ( $C_{\text{Co}^{\text{VBP}}} = 4.2 \times 10^{-6}$ моль/л) [34]	85.80	20.67
$\text{PcC}_{60}$ ( $C_{\text{PcC}_{60}} = 2.7 \times 10^{-5}$ моль/л)	78.95	19.02
$(\text{PcC}_{60})_2\text{CoTPP}$ ( $C_{\text{CoTPP}} = 3.5 \times 10^{-6}$ моль/л, $C_{\text{PcC}_{60}} = 2.7 \times 10^{-5}$ моль/л)	166.91	40.22
$(\text{PcC}_{60})_2\text{Co}^{\text{VBP}}$ ( $C_{\text{Co}^{\text{VBP}}} = 4.2 \times 10^{-6}$ моль/л, $C_{\text{PcC}_{60}} = 2.7 \times 10^{-5}$ моль/л) [34]	175.05	42.18

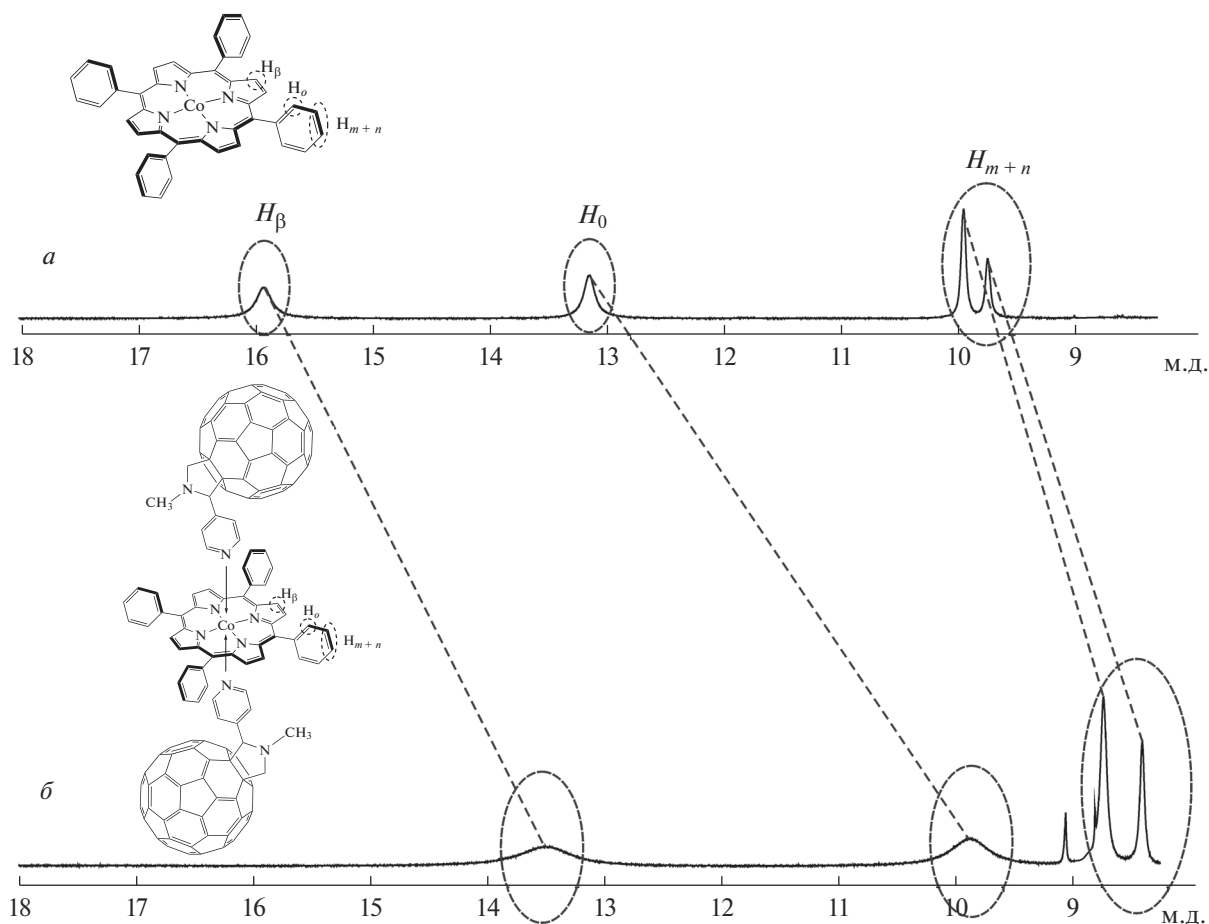


Рис. 6. ЯМР  $^1\text{H}$  спектры CoTPP (а) и донорно-акцепторного комплекса  $(\text{RuC}_{60})_2\text{CoTPP}$  (б) в  $\text{CDCl}_3$ .

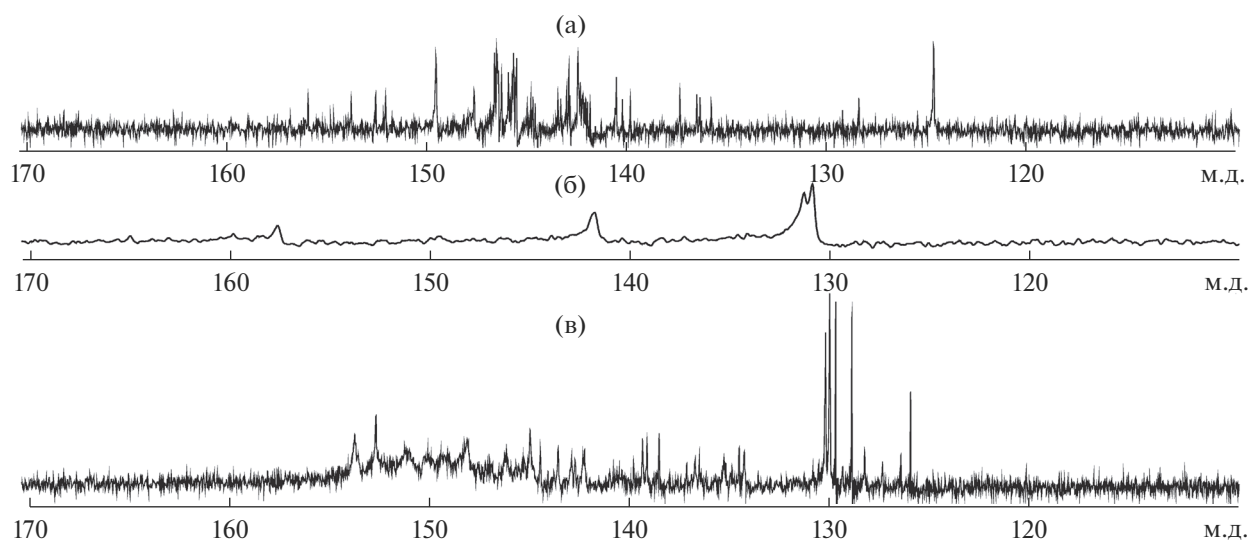
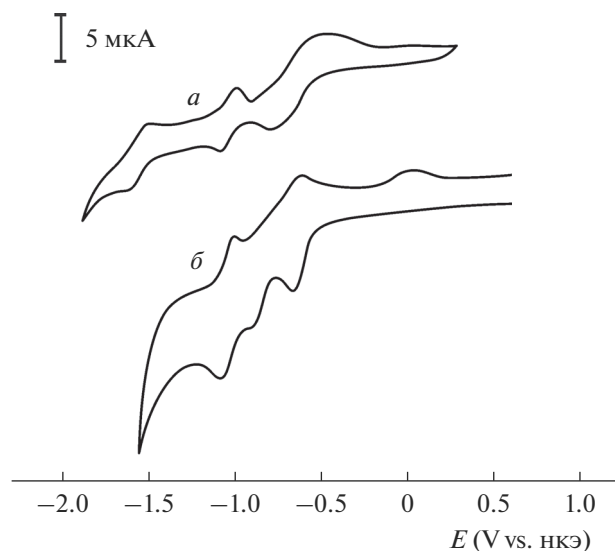


Рис. 7. ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектры  $\text{RuC}_{60}$  (а), CoTPP (б) и донорно-акцепторного комплекса  $(\text{RuC}_{60})_2\text{CoTPP}$  (в) в  $\text{CDCl}_3$ .





**Рис. 8.** Циклическая вольтамперограмма  $\text{RuC}_{60}$  (а) и  $(\text{RuC}_{60})_2\text{CoTPP}$  (б) в дихлорметане. Скорость развертки потенциала 100 мВ/с.

$\lambda_{\text{exc}} = 365$  нм, также больше, чем для отдельных компонентов.

Наибольшими значениями плотности фототока и IPCE обладают пленки, модифицированные (порфириinato)кобальтом(II), содержащим на периферии электронодонорные заместители. Так, значение IPCE (при возбуждении светом с длиной волны 365 нм) для донорно-акцепторной триады на основе (2,3,7,8,12,18-гексаметил,13,17-диэтил,5-(2-пиридил)порфинато)кобальта(II) и  $\text{RuC}_{60}$  составляет 69.16% [42], тогда как для  $(\text{RuC}_{60})_2\text{CoTPP}$  40.22%. Введение электронодонорных *трет*-бутильных групп в фенильные кольца в  $\text{Co}^{\text{V}}\text{BPP}$  приводит к промежуточному значению IPCE 42.18%.

На рис. 8а показана циклическая вольтамперограмма (ЦВА) для раствора  $\text{RuC}_{60}$  в дихлорметане ( $C_{\text{RuC}_{60}} = 4.03 \times 10^{-4}$  моль/л), характеризующаяся типичными для фуллеропирролидинов [43–45] тремя парами пиков. В области отрицательных потенциалов для  $\text{RuC}_{60}$  наблюдаются три пика восстановления фуллерена с образованием  $\pi$ -анион-радикала (–0.78 В), дианиона (–1.10 В) и трианиона (–1.62 В) и сопряженные с ними пики окисления (–1.55, –1.04, –0.57 В). ЦВА для  $\text{CoTPP}$  ( $C = 1.03 \times 10^{-3}$  моль/л) совпадает с литературными данными [46]. В области положительных и отрицательных потенциалов – три обратимых пика (окисление  $\text{CoTPP}$ ) и один необратимый пик (восстановление  $\text{CoTPP}$ ). Для наблюдения ЦВА  $(\text{RuC}_{60})_2\text{CoTPP}$  были взяты прекурсоры триады в молярном соотношении, соответствующем точке эквивалентности в спектрофотометрическом

титровании ( $C_{\text{CoTPP}} = 8.56 \times 10^{-5}$  моль/л,  $C_{\text{RuC}_{60}} = 5.13 \times 10^{-4}$  моль/л). 100%-ный переход  $\text{CoTPP}$  в  $(\text{RuC}_{60})_2\text{CoTPP}$  сопровождается положительным сдвигом окислительно-восстановительных потенциалов фуллерена (пики восстановления –0.66, –0.7, –1.08 В; пики окисления –1.01, –0.61, 0.02 В), что указывает на наличие взаимодействия между  $\pi$ -системой  $\text{CoTPP}$  (донором) и фуллереновым фрагментом  $\text{RuC}_{60}$  (акцептором) (рис. 8б). Пики порфириновой составляющей не проявляются на ЦВА триады из-за ее низкой концентрации ( $8.56 \times 10^{-5}$  моль/л).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе методами ЭСП, химической кинетики и термодинамики изучена реакция донорно-акцепторного 1 : 2 комплексообразования (5,10,15,20-тетрафенил)-21Н,23Н-порфинато)кобальта(II) с 1-метил-2-(пиридин-4'-ил)-3,4-фуллеро[60]пирролидином. Химическое строение триады  $(\text{RuC}_{60})_2\text{CoTPP}$  установлено спектральными методами: УФ-, видимая, ИК-, ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ )-спектроскопия, константа устойчивости  $\beta$  определена равной  $(4.69 \pm 1.23) \times 10^9$  л<sup>2</sup> моль<sup>-2</sup>. Получены электрохимические (ЦВА) и фотоэлектрохимические (плотность фототока и IPCE) параметры триады  $(\text{RuC}_{60})_2\text{CoTPP}$  и прекурсоров для ее получения. С использованием аналогичных данных для тетра-4-*трет*-бутилзамещенного аналога  $(\text{RuC}_{60})_2\text{Co}^{\text{V}}\text{BPP}$  [34] определена корреляция между устойчивостью, фотоэлектрохимическими параметрами и молекулярной структурой порфирин-фуллереновых донорно-акцепторных комплексов, что перспективно для использования при разработке донорно-акцепторных систем для фотоэлектрохимических ячеек.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований” и при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Ивановской области (№ 18-43-370023, 18-43-370022 (синтез)).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li M., Liu Y.-J., Zhao J.-X. et al. // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 355. № 17. P. 1145. doi 10.1016/j.apusc.2015.03.144
2. Moradi M., Bagheri Z., Bodaghi A. // Physica E. 2017. V. 89. P. 148. doi 10.1016/j.physe.2017.02.018
3. Qiao L., Sun X., Yang Z. et al. // Carbon. 2013. V. 54. P. 29. doi 10.1016/j.carbon.2012.10.066

4. Tada K. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2014. V. 130. P. 331. doi 10.1016/j.solmat.2014.07.032
5. Tada K. // Appl. Phys. Express. 2014. V. 7. № 5. P. 051601. doi 10.7567/APEX.7.051601
6. Kalacheva N.V., Tarasova G.R., Fazleeva G.M. et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2018. V. 28. P. № 6. 1097. doi 10.1016/j.bmcl.2018.02.009
7. Chen Z., Ma L., Liu Y. et al. // Theranostics. 2012. V. 2. № 3. P. 238. doi 10.7150/thno.3509
8. Goodarzi S., Da Ros T., Conde J. et al. // Mater. Today. 2017. V. 20. № 8. P. 460. doi 10.1016/j.mat-tod.2017.03.017
9. Borovkov N.Yu., Blokhina S.V. // Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects. 2011. V. 377. № 1–3. P. 393. doi 10.1016/j.colsurfa.2011.01.044
10. Baibarac M., Baltog I., Daescu M. et al. // J. Mol. Struct. 2016. V. 1125. P. 340. doi 10.1016/j.mol-struc.2016.07.001
11. Chandra B.K.C., D'Souza F. // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 322. P. 104. doi 10.1016/j.ccr.2016.05.012
12. Solis C., Ballatore M.B., Suarez M.B. et al. // Electrochim. Acta. 2017. V. 238. P. 81. doi 10.1016/j.electacta.2017.04.015
13. Li L.-L., Diao E.W.-G. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 1. P. 291. doi 10.1039/C2CS35257E
14. Higashino T., Imahori H. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2015. V. 44. № 2. P. 448. doi 10.1039/C4DT02756F
15. Urbani M., Grätzel M., Nazeeruddin M.K. et al. // Chem. Rev. 2014. V. 114. № 24. P. 12330. doi 10.1021/cr5001964
16. Imahori H., Umeyama T., Kurotobi K. et al. // Chem. Commun. 2012. V. 48. № 34. P. 4032. doi 10.1039/C2CC30621B
17. Lomova T.N., Motorina E.V., Klyuev M.V. // CRC Concise Encyclopedia of Nanotechnology / Ed. Kharisov B.I., Kharissova O.V., Ortiz-Mendez U. London: CRC Press, 2016.
18. Motorina E.V., Lomova T.N., Klyuev M.V. // Mend. Commun. 2018. V. 28. № 4. P. 426. doi 10.1016/j.men-com.2018.07.029
19. Ovchenkova E.N., Bichan N.G., Kudryakova N.O. et al. // Dyes Pigm. 2018. V. 153. P. 225. doi 10.1016/j.dyepig.2018.02.023
20. Gottfried J.M. // Surf. Sci. Rep. 2015. V. 70. № 3. P. 259. doi 10.1016/j.surfrep.2015.04.001
21. Lyons D.M., Kesters J., Maes W. et al. // Synth. Met. 2013. V. 178. P. 56. doi 10.1016/j.synthmet.2013.06.013
22. Ciurli S., Gambarotta S., Floriani C. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1986. V. 98. № 25. P. 553.
23. Fukuzumi S., Maruta J. // Inorg. Chim. Acta. 1994. V. 226. № 1–2. P. 145. doi 10.1016/0020-1693(94)04080-X
24. Choi W., Ingole P.G., Li H. et al. // J. Cleaner Prod. 2016. V. 133. P. 1008. doi 10.1016/j.jclepro.2016.06.031
25. Saravia L.P.H., Anandhakumar S., Parussulo A.L.A. et al. // J. Electroanal. Chem. 2016. V. 775. P. 72. doi 10.1016/j.jelechem.2016.05.026
26. Li H., Choi W., Ingole P.G. et al. // Fuel. 2016. V. 185. P. 133. doi 10.1016/j.fuel.2016.07.097
27. Konarev D.V., Khasanov S.S., Otsuka A. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2009. № 32. P. 6416. doi 10.1039/B904293H
28. Konarev D.V., Khasanov S.S., Otsuka A. et al. // Chem. Eur. J. 2003. V. 9. № 16. P. 3837. doi 10.1002/chem.200204470
29. Конарев Д.В., Хасанов С.С., Саито Г. и др. // Тез. докл. Междунар. Молодежной науч. школы “Химия порфиринов и родственных соединений”. Иваново, 2012. С. 59.
30. Kim J., Lim S.H., Yoon Y. et al. // Tetrahedron Lett. 2011. V. 52. № 21. P. 2645. doi 10.1016/j.tetlet.2011.03.048
31. Zheng L., Dan Y., Xiong L. et al. // Anal. Chim. Acta. 2013. V. 768. P. 69. doi 10.1016/j.aca.2013.01.019
32. Deng K., Zhou J., Li X. // Electrochim. Acta. 2013. V. 114. P. 341. doi 10.1016/j.electacta.2013.09.164
33. Prato M., Maggini M., Giacometti C. et al. // Tetrahedron. 1996. V. 52. № 14. P. 5221. doi 10.1016/0040-4020(96)00126-3
34. Bichan N.G., Ovchenkova E.N., Gruzdev M.S. et al. // Russ. J. Struct. Chem. 2018. V. 59. № 3. P. 711. https://doi.org/10.1134/S0022476618030320. [Бичан Н.Г., Овченкова Е.Н., Груздев М.С. и др. // Журн. структур. химии. 2018. Т. 59. № 3. С. 734. 10.26902/JSC20180332].
35. Моторина Е.В., Ломова Т.Н., Ключев М.В. // Макрогетероциклы. 2013. Т. 6. № 4. С. 327. doi 10.6060/mhc1306441
36. Bichan N.G., Ovchenkova E.N., Kudryakova N.O. et al. // J. Coord. Chem. 2017. V. 70. № 14. P. 2371. doi 10.1080/00958972.2017.1335867
37. Mansour A., Zaied M., Ali I. et al. // Polyhedron. 2017. V. 127. P. 496. doi 10.1016/j.poly.2016.10.031
38. Macka J., Stillman M.J., Kobayashi N. // Coord. Chem. Rev. 2007. V. 251. P. 429.
39. Terazono Y., Patrick B.O., Dolphin D.H. // Inorg. Chim. Acta. 2003. V. 346. P. 265.
40. Martin M.C., Du X., Mihaly L. // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 173.
41. Ovchenkova E.N., Bichan N.G., Lomova T.N. // Russ. J. Org. Chem. 2016. V. 52. № 10. P. 1503. doi 10.1134/S1070428016100213 [Овченкова Е.Н., Бичан Н.Г., Ломова Т.Н. // Журн. орг. химии. 2016. Т. 52. № 10. С. 1509].
42. Bichan N.G., Ovchenkova E.N., Kudryakova N.O. et al. // New J. Chem. 2018. № 42. P. 12449. doi 10.1039/C8NJ00887F
43. D'Souza F., Deviprasad G.R., Zandler M.E. et al. // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. № 13. P. 3243. doi 10.1021/jp013165i
44. D'Souza F., Deviprasad G.R., Zandler M.E. et al. // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. № 24. P. 4801. doi 10.1021/jp030363w
45. Troshin P.A., Peregodov A.S., Mühlbacher D. et al. // Eur. J. Org. Chem. 2005. № 14. P. 3064. doi 10.1002/ejoc.200500048
46. Kadish K.M., Lin X.Q., Han B.C. // Inorg. Chem. 1987. V. 26. № 25. P. 4161. doi 10.1021/ic00272a006