

МЕХАНИЗМ САМОСБОРКИ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ТРИАД НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНОВОГО КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА(II) И ФУЛЛЕРО[60]ПИРРОЛИДИНОВ ПО ДАННЫМ МЕТОДОВ СПЕКТРОСКОПИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ

© 2020 г. Н. Г. Бичан^{a,*}, Е. Н. Овченкова^a, В. А. Мозгова^{a,b}, Н. О. Кудрякова^a,
М. С. Груздев^a, Т. Н. Ломова^a

^aРоссийская академия наук, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, Иваново, Россия

^bИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: bng@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 28.06.2019 г.

После доработки 28.06.2019 г.

Принята к публикации 17.09.2019 г.

Изучены кинетика и равновесия реакций 5,10,15,20-(тетра-4-изопропилфенил)21Н,23Н-порфирина кобальта(II) (CoTPP) с 1-метил-2-(4-(1Н-имидазол-1'-ил)фенил)- и 1-метил-2-(пиридин-4'-ил)-3,4-фуллеро[60]пирролидинами (ImC₆₀ и RuC₆₀ соответственно), заканчивающихся образованием донорно-акцепторных супрамолекулярных триад (ImC₆₀)₂CoTPP/(RuC₆₀)₂CoTPP. Химическая структура триад установлена методами УФ-, видимой, ИК-, ¹H ЯМР-спектроскопии, окислительно-восстановительное поведение – методом циклической вольтамперометрии. Показано, что образование триад сопровождается сдвигом окислительно-восстановительных потенциалов прекурсоров, указывающим на наличие взаимодействий между π-системами донора и акцептора. Сделан вывод, что полученные результаты необходимо учитывать в дальнейших исследованиях донорно-акцепторных систем с прогнозируемой устойчивостью для фотовольтаических ячеек.

Ключевые слова: порфирин кобальта(II), фуллеро[60]пирролидины, супрамолекулярная система, спектральные свойства, кинетика и термодинамика образования

DOI: 10.31857/S0044453720060060

Для получения супрамолекулярных систем с заданными свойствами часто используется комплексообразование металл–пиридин/имидазол [1]. Данный подход применяется для формирования фотоактивных порфириносодержащих систем [2]. Аксиальная координация лигандов, содержащих фуллереновые фрагменты, металлопорфиринами позволяет получить супрамолекулы, способные к фотоиндуцированному разделению разноименных зарядов – фундаментальному процессу, необходимому как для естественного фотосинтеза, так и для преобразования солнечной энергии [3]. В таких надмолекулярных системах металлопорфирины выступают в качестве донорных платформ [4]. Большое количество исследований проведено для порфирин/фталоцианин-фуллереновых систем, в которых в качестве доноров электронов выступают порфирины/фталоцианины цинка [5–10].

Перспективным подходом для расширения возможностей дизайна фотоактивных надмолекулярных систем является использование порфи-

риновых/фталоцианиновых комплексов других металлов [11–16], в том числе кобальта [17–20]. Авторы работы [11] в качестве донорной платформы для получения супрамолекул с фуллеренами используют фталоцианин рутения. Использование фталоцианинов рутения(II) вместо соответствующих комплексов цинка(II) позволяет избежать подавление потери энергии и нежелательной рекомбинации зарядов. Использование порфирина алюминия позволяет получать супрамолекулы, в которых дополнительные доноры электронов и акцепторы могут быть ковалентно связаны с центральным атомом алюминия. В триаде, полученной в работе [12], дополнительный донор электронов – тетрафенилэтиламин (TPE) связан ковалентно, а акцептор ImC₆₀ – через координационные связи. Показано, что данная триада способна к поэтапному, индуцированному светом разделению зарядов сначала между TPE и порфирином алюминия(III) (AlP) до образования (TPE)^{•+}-(AlP)^{•-} ← ImC₆₀, затем до конечного со-

стояния с разделением заряда (ТРЕ)⁺-AIP ← ← Im(C₆₀)^{•-} с временем жизни 25 нс. Примечательно, что оба состояния с разделением заряда имеют высокие энергии: 2.14 и 1.78 эВ, соответственно. Поэтому авторы сообщают, что данная триада перспективна в области искусственного фотосинтеза и фотовольтаики.

Авторами [13] проведено спектроскопическое исследование процесса самосборки 5,10,15,20-(тетрафенил)-21Н,23Н-порфирина магния(II) (MgTPP) и ImC₆₀. Выявлено образование диады (ImC₆₀)MgTPP с достаточно высокой константой устойчивости $(1.5 \pm 0.3) \times 10^4$ л моль⁻¹, однако ожидаемая триада (ImC₆₀)₂MgTPP не наблюдалась. Диада (ImC₆₀)MgTPP способна к фотоиндуцированному разделению зарядов, скорость прямого переноса электронов характеризуется константой $k_{CS} = 1.1 \times 10^{10}$ с⁻¹, константа скорости рекомбинации заряда $k_{CS} = 8.3 \times 10^7$ с⁻¹.

В продолжение наших исследований реакций образования и свойств супрамолекулярных систем на основе кобальтовых комплексов в данной работе представлены данные по формированию донорно-акцепторных комплексов на основе 5,10,15,20-(тетра-4-изопропилфенил)21Н,23Н-порфирина кобальта(II) (CoTPP) и 1-метил-4-(1Н-имидазол-1'-ил)фенилфуллеро[60]пирролидина (ImC₆₀)/1-метил-2-(пиридин-4'-ил)-3,4-фуллеро[60]пирролидина (P_uC₆₀). Полученные данные об устойчивости этих систем, об их электронно-оптических и электрохимических свойствах позволят получить зависимости типа "структура—свойство", необходимые для продолжения исследований в области разработки систем с прогнозируемой устойчивостью для фотоэлектрохимических ячеек.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

5,10,15,20-(тетра-4-изопропилфенил)21Н,23Н-порфин (H₂TPP) синтезировали по методике [21]. К 100 мл кипящей пропионовой кислоты при постоянном перемешивании последовательно по каплям добавляли пиррол (3.39 г, 32 ммоль) и 4-изопропилбензальдегид (4.74 г, 32 ммоль). После добавления альдегида реакционную массу кипятили при перемешивании 30 мин. Раствор охлаждали до комнатной температуры и помещали в морозильную камеру на 12 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали метанолом (3 раза по 10 мл) и горячей водой (3 раза по 30 мл). Полученные пурпурные кристаллы высушивали на воздухе, а затем в вакууме. Выход 20.25%. ЭСП в CHCl₃ (λ_{max} , нм): 420, 450, 515, 555, 670. Спектр ¹H ЯМР (CDCl₃), δ , м.д.: -2.75 с.уш. (2H, NH), 1.55 м (24H, CH₃), 3.29–3.24 м (4H, CH), 7.61 д (8H_m,

J 7.6 Гц), 8.14 д (8H_o, *J* 7.84 Гц), 8.87 с (8H_β). Масс-спектр MALDI-TOF, *m/z* (*I*_{отн}, %): 782 (95) [M]⁺.

(5,10,15,20-(тетра-4-изопропилфенил)21Н,23Н-порфинато)кобальт(II), (CoTPP) получали реакцией соответствующего порфирина (64 мг, 0.082 ммоль) с Co(АсО)₂ · 4Н₂О (105 мг, 0.42 ммоль) в кипящем диметилформамиде (DMFA) в течение 40 мин. После окончания реакции содержимое реакционной колбы охлаждали и экстрагировали продукты в хлороформ. Раствор в СНCl₃ многократно промывали дистиллированной водой для удаления DMFA. Растворитель частично отгоняли, продукт хроматографировали на колонке с Al₂O₃ (II степень активности по Брокману) с использованием хлороформа. Получали основную оранжевую зону, соответствующую CoTPP. Выход составил 82%. ЭСП в толуоле (λ_{max} , нм (lg ε)): 415 (5.21), 531 (3.97), 615 (2.93). ИК-спектр (KBr) ν , см⁻¹: 377, 447, 503, 572, 717, 753, 799, 813, 837, 853, 1002, 1032, 1055, 1074, 1097, 1140, 1165, 1185, 1206, 1245, 1272, 1298, 1351, 1382, 1406, 1459, 1505, 1547, 1608, 1687, 1726, 1804, 1910, 2869, 2927, 2959, 3022. ¹H ЯМР (CDCl₃), δ , м.д.: 2.79 с (24H, CH₃), 4.73 с (4H, CH), 9.82 с (8H_m), 13.21 уш.с. (8H_o), 16.06 уш.с. (8H_β). Масс-спектр MALDI-TOF, *m/z* (*I*_{отн}, %): 840.05 (100) [M]⁺.

1-метил-2-(пиридин-4'-ил)-3,4-фуллеро[60]пирролидин (P_uC₆₀) синтезировали по методике, представленной в работе [22]. ЭСП в толуоле (λ_{max} , нм): 312, 328, 433. ИК-спектр (KBr) ν , см⁻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. ¹H ЯМР (CDCl₃), δ , м.д.: 2.83 с (3H), 4.96 с (1H), 4.31 д (1H, *J* 9.77 Гц), 5.02 д (1H, *J* 9.77 Гц), 7.82 м (2H), 8.71 д (2H, *J* 5.49 Гц). Масс-спектр MALDI-TOF, *m/z* (*I*_{отн}, %): 853 (99) [M-H]⁺, 854 (76) [M]⁺.

1-метил-2-(4-(1Н-имидазол-1'-ил)фенилфуллеро[60]пирролидин (ImC₆₀) синтезировали по методике, представленной в работе [22]. С₆₀ (100 мг, 0.14 ммоль), 4-(1Н-имидазол-1-ил)бензальдегид (120 мг, 0.70 ммоль) и N-метилглицин (40 мг, 0.45 ммоль) перемешивали в 90 мл толуола при температуре кипения в течение 2 ч, затем растворитель удаляли вакуумной отгонкой. Реакционную смесь хроматографировали на колонке с Al₂O₃ (II степень активности по Брокману) с использованием толуола для первой зоны из непрореагировавшего С₆₀, метанола — для непрореагировавшего альдегида и смеси толуол—этилацетат (4 : 1) — для третьей зоны, содержащей ImC₆₀. Выход 51%. ЭСП в толуоле (λ_{max} , нм): 312, 329, 434. ИК-спектр (KBr) ν , см⁻¹: 376, 399, 430, 464, 476,

527, 544, 553, 562, 566, 575, 583, 599, 606, 617, 656, 694, 706, 727, 737, 746, 759, 767, 771, 789, 802, 833, 842, 863, 901, 908, 962, 1018, 1033, 1053, 1091, 1099, 1107, 1143, 1151, 1163, 1179, 1215, 1233, 1243, 1259, 1282, 1301, 1320, 1333, 1357, 1367, 1429, 1447, 1463, 1483, 1521, 1540, 1610, 2328, 2346, 2779, 2839, 2919, 2946, 3114. ¹H ЯМР (CDCl₃), δ, м. д.: 2.82 с (3H), 4.29 д (1H, *J* = 4.28 Гц), 5.00 м (2H), 7.17 м (1H), 7.32 т (1H, *J* 1.35 Гц), 7.48 д (1H, *J* 8.41 Гц), 7.90 м (2H). Масс-спектр MALDI-TOF, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 920.75 (100) [M]⁺.

Толуол марки “ЭКОС” осушали гидроксидом калия и перед использованием перегоняли (*t*_{кип} = 110.6°C). Содержание воды определяли титрованием по Фишеру, оно не превышало 0.01%.

Кинетику двухсторонней реакции CoTIPR с ImC₆₀/RuC₆₀ в толуоле изучали спектрофотометрически при 298 К в диапазоне концентраций ImC₆₀ 5.88 × 10⁻⁵–1.57 × 10⁻⁴ моль/л, RuC₆₀ 4.38 × 10⁻⁵–1.17 × 10⁻⁴ моль/л методом избыточных концентраций. Растворы CoTIPR и ImC₆₀/RuC₆₀ в свежеперегнанном толуоле готовили непосредственно перед использованием во избежание образования пероксидов в среде растворителя. Измерения оптической плотности для серии растворов с постоянной концентрацией CoTIPR (6.28 × 10⁻⁶ моль/л) и переменной концентрацией замещенного фуллерена проводили на рабочей длине волны 415 нм сразу после смешивания реагентов и во времени. ЭСП реагирующей системы снимали с использованием в качестве нулевой линии спектр ImC₆₀/RuC₆₀ той же концентрации, что и в рабочем растворе. Растворы термостатировали при 298 ± 0.1 К в закрытых кварцевых кюветах в специальной ячейке спектрофотометра. Константы скорости реакции рассчитывали по уравнению

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

где *A*₀, *A*_τ, *A*_∞ – оптические плотности реакционной смеси в моменты времени 0, τ и по окончании реакции.

Равновесие реакции CoTIPR с ImC₆₀/RuC₆₀ в толуоле исследовали при 298 К в диапазоне концентраций RuC₆₀ 1.46 × 10⁻⁶–1.31 × 10⁻⁴ моль/л, ImC₆₀ 1.37 × 10⁻⁶–1.57 × 10⁻⁴ моль/л времязависимым спектрофотометрическим титрованием методом молярных отношений. Константы равновесия (*K*) определяли по уравнению

$$K = \frac{(A_i - A_0)/(A_\infty - A_0)}{1 - (A_i - A_0)/(A_\infty - A_0)} \times \frac{1}{(C_L^0 - C_{CoTIPR}^0)(A_i - A_0)/(A_\infty - A_0)},$$

где *C*_L⁰ и *C*_{CoTIPR}⁰ – начальные концентрации L (RuC₆₀/ImC₆₀) и CoTIPR в толуоле соответствен-

но; *A*₀, *A*₁, *A*_∞ – оптические плотности CoTIPR, равновесной смеси при определенной концентрации L и продукта реакции. Относительная ошибка в определении *K* не превышала 25%. Стехиометрию реакции определяли как тангенс угла наклона прямой lg *I* – *f*(lg *C*_L), где *I* = (*A*₁ – *A*₀)/(*A*_∞ – *A*₁).

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

Электрохимические измерения проводили при 298 К в анаэробных условиях в трехэлектродной ячейке с помощью импульсного потенциостата ПИ 50-Pro-3 с программным обеспечением PS Rack 2. Вольтамперметрические кривые снимали при скорости развертки потенциала 100 мВ/с. В качестве рабочего электрода и противозэлектрода использовали соответственно платиновый электрод и платиновую проволоку. Электрод сравнения – насыщенный каломельный электрод. Исследования электрохимических свойств CoTIPR, RuC₆₀/ImC₆₀ и донорно-акцепторных триад на их основе проводили в их свежеприготовленных растворах в дихлорметане с добавлением вспомогательного электролита (0.1 моль/л (*n*-Bu)₄NClO₄) под током аргона.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектральный анализ синтезированных соединений CoTIPR, фуллеро[60]пирролидинов (ImC₆₀, RuC₆₀) надежно характеризует их химические структуры. ЭСП фуллеро[60]пирролидинов имеют характерное поглощение в области 430 нм [22, 23]. ЭСП комплекса двухвалентного кобальта CoTIPR содержит полосу Core (1*a*_{1g} → 2*e*_u) при 415 нм и Q-полосу (1*a*_{1g} → 1*e*_u) при 531 нм [24].

Исследование реакции CoTIPR с ImC₆₀ проводили спектрофотометрическим методом. Для процессов, протекающих при взаимодействии CoTIPR с ImC₆₀, удается обнаружить установление двух равновесий: первое – устанавливается мгновенно после сливания растворов реагентов, а второе – во времени с измеримой скоростью. Используя подход, основанный на спектрофотометрическом времязависимом титровании (обработка данных по спектрофотометрическому титрованию при τ = 0 и τ = ∞ после прохождения медленной реакции при всех составах смеси), удается количественно описать оба равновесия и скорость второй стадии реакции. Схема образования супрамолекулярных порфири-фуллереновых комплексов CoTIPR с ImC₆₀ представлена на рис. 1.

Спектральные проявления взаимодействия CoTIPR с ImC₆₀ на первой стадии (в нулевой момент времени) представлены на рис. 2. На первой стадии после установления равновесий при всех

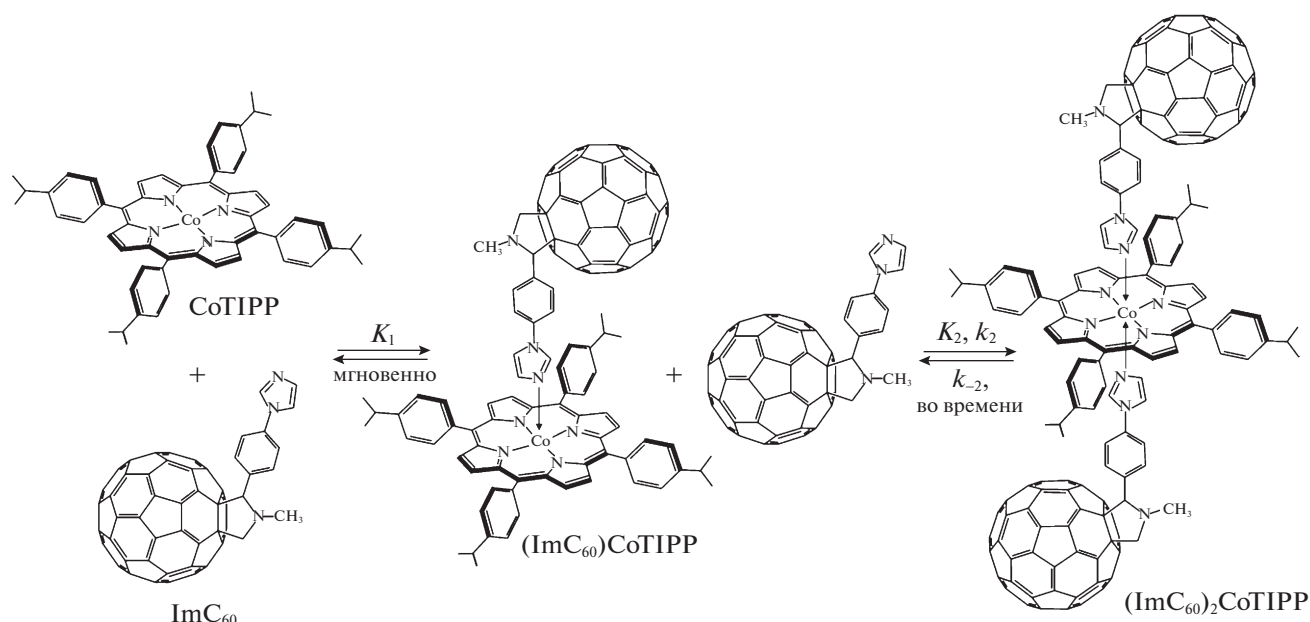


Рис. 1. Схема образования супрамолекулярных порфирин-фуллереновых комплексов CoTIPP с ImC₆₀.

составах реакционных смесей дальнейшее медленное взаимодействие в системе CoTIPP–ImC₆₀ сопровождается постепенным уменьшением интенсивности поглощения полосы Soret при 415 и появлением новой полосы при 436 нм. Динамика спектра однозначно подтверждает образование гексакоординационного комплекса кобальта [25]. Второе равновесие в системе порфирина кобальта(II)–замещенный фуллерен устанавливается во времени, которое зависит от концентрации фуллерена в растворе и составляет в среднем

10–15 мин (рис. 3). Состав образующихся донорно-акцепторных систем CoTIPP с ImC₆₀ на первой и второй ступенях определяли из линейных зависимостей $\lg I - \lg C_{\text{ImC}_{60}}$. Тангенс угла наклона ($\text{tg } \alpha$) данных прямых на первой и второй ступенях равен 1.02 и 1.27 соответственно. Уравнения реакций, численные значения констант равновесий и общая константа устойчивости (образования) (β) триады $(\text{ImC}_{60})_2\text{CoTIPP}$ представлены в табл. 1.

В ходе изучения кинетики медленной прямой реакции второй равновесной стадии (уравнение (2) в табл. 1) определен первый порядок по $(\text{ImC}_{60})\text{CoTIPP}$, а значит, и по CoTIPP (квазиравновесие). Эффективные константы скорости представлены в табл. 2. Линейная зависимость $\lg k_{2\text{эф}} - \lg C_{\text{ImC}_{60}}$ имеет тангенс угла наклона (порядок реакции по концентрации ImC₆₀) близкий к 1 ($\text{tg } \alpha = 0.90$, $R^2 = 0.99$). Численное значение константы скорости k_2 для реакции (2), найденное с помощью оптимизации зависимости $\lg k_{2\text{эф}} - \lg C_{\text{ImC}_{60}}$, равно $40.55 \text{ моль}^{-1} \text{ л с}^{-1}$.

Для изучения влияния химического строения фуллеро[60]пирролидинов на устойчивость донорно-акцепторных комплексов на основе порфирина кобальта(II) была изучена реакция CoTIPP с 1-метил-2-(пиридин-4'-ил)-3,4-фуллеро[60]пирролидином (PуC₆₀). Реакция CoTIPP с PуC₆₀ изучалась аналогично описанной выше, в толуоле ($C_{\text{CoTIPP}} = 5.31 \times 10^{-6} \text{ моль/л}$, $C_{\text{PуC}_{60}}$ изменяется от 0 до $1.31 \times 10^{-4} \text{ моль/л}$). Эта реакция также представляет собой последовательную двухстадийную координацию молекул PуC₆₀ на атоме кобальта в составе порфиринового ком-

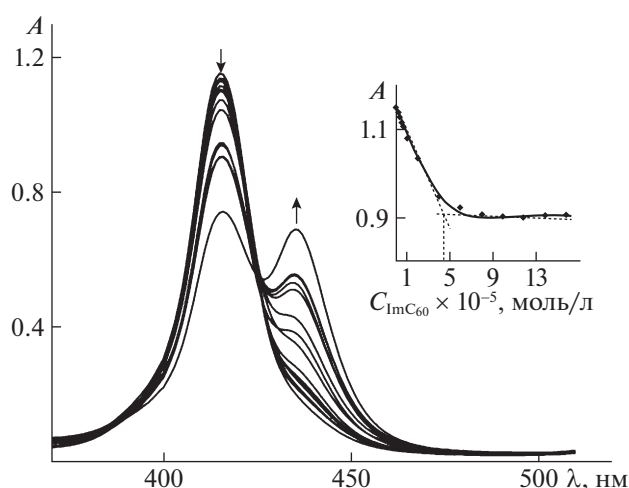


Рис. 2. Изменение электронного спектра поглощения CoTIPP в толуоле при 298 К с добавкой ImC₆₀, возрастающей от 0 до $1.57 \times 10^{-4} \text{ моль/л}$ при $\tau = 0$. На вставке – соответствующая кривая спектрофотометрического титрования, полученная на рабочей длине волны 415 нм.

плекса (значение $\text{tg } \alpha$ линейных зависимостей $\lg I - \lg C_{\text{PyC}_{60}}$ на первой и второй ступенях равно 1.17 и 1.06 соответственно), закачивающуюся образованием супрамолекулярного 1: 2 комплекса $(\text{PyC}_{60})_2\text{CoTIPP}$. Уравнения реакций, численные значения констант равновесий и общая константа устойчивости $(\text{PyC}_{60})_2\text{CoTIPP}$ представлены в табл. 1. Эффективные константы скорости медленной прямой реакций второй равновесной стадии (уравнение (4) в табл. 1) представлены в табл. 2. Линейная зависимость $\lg k_{2\text{эф}} - \lg C_{\text{PyC}_{60}}$ характеризуется $\text{tg } \alpha$, равным 0.93 ($R^2 = 0.99$). Численное значение константы скорости k_2 для реакции (4), найденное с помощью оптимизации зависимости $\lg k_{2\text{эф}} - \lg C_{\text{PyC}_{60}}$, равно $81.32 \text{ моль}^{-1} \text{ л с}^{-1}$.

Образование супрамолекулярных триад $(\text{ImC}_{60})_2\text{CoTIPP}/(\text{PyC}_{60})_2\text{CoTIPP}$ было дополнительно подтверждено данными ИК-, ^1H ЯМР-спектроскопии и циклической вольтамперометрией. В ИК-спектре CoTIPP проявляются сигналы характеристических колебаний связей макроцикла, пропильных заместителей (в области 2950–2850, 1381 см^{-1}) и сигнал с частотой 446 см^{-1} , характерный для координационных связей $\text{Co}-\text{N}$

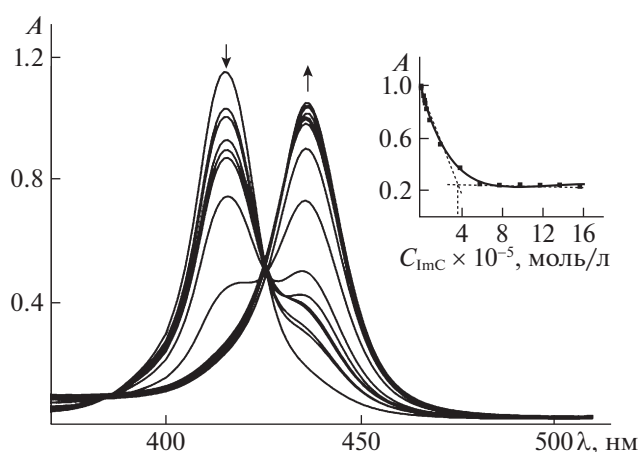


Рис. 3. Изменение электронного спектра поглощения CoTIPP в толуоле при 298 К с возрастающей добавкой ImC_{60} от 1.37×10^{-6} до 1.76×10^{-4} моль/л в толуоле при $\tau = \infty$ (при полном окончании реакций). На вставке – соответствующая кривая спектрофотометрического титрования, полученная на рабочей длине волны 415 нм.

(рис. 4а). При образовании донорно-акцепторных триад $(\text{ImC}_{60})_2\text{CoTIPP}/(\text{PyC}_{60})_2\text{CoTIPP}$ проявляются новые сигналы по сравнению со спек-

Таблица 1. Уравнения реакций кобальт(II)порфирина с фуллеро[60]пирролидинами и соответствующие константы устойчивости

Уравнение реакции	K_n , л/моль ($\lg K_n$)	$\beta = K_1 K_2$, л ² моль ⁻² ($\lg \beta$)
$\text{CoTIPP} + \text{ImC}_{60} \xrightleftharpoons{K_1} (\text{ImC}_{60})\text{CoTIPP}$ (1)	$(3.29 \pm 0.49) \times 10^4$ (4.52)	$(2.05 \pm 0.35) \times 10^9$ (9.31)
$(\text{ImC}_{60})\text{CoTIPP} + \text{ImC}_{60} \xrightleftharpoons{K_2} (\text{ImC}_{60})_2\text{CoTIPP}$ (2)	$(6.23 \pm 0.61) \times 10^4$ (4.79)	
$\text{CoTIPP} + \text{PyC}_{60} \xrightleftharpoons{K_1} (\text{PyC}_{60})\text{CoTIPP}$ (3)	$(1.59 \pm 0.45) \times 10^4$ (4.20)	$(3.21 \pm 0.95) \times 10^9$ (9.51)
$(\text{PyC}_{60})\text{CoTIPP} + \text{PyC}_{60} \xrightleftharpoons{K_2} (\text{PyC}_{60})_2\text{CoTIPP}$ (4)	$(2.02 \pm 0.38) \times 10^5$ (5.31)	
$\text{CoTIPP} + \text{PyC}_{60} \xrightleftharpoons{K_1} (\text{PyC}_{60})\text{CoTIPP}$	$(5.43 \pm 1.21) \times 10^4$ (4.73)	$(4.69 \pm 1.23) \times 10^9$ (9.67)
$(\text{PyC}_{60})\text{CoTIPP} + \text{PyC}_{60} \xrightleftharpoons{K_2} (\text{PyC}_{60})_2\text{CoTIPP}$ [27]	$(8.69 \pm 1.39) \times 10^4$ (4.94)	
$\text{CoTBPP} + \text{PyC}_{60} \xrightleftharpoons{K_1} (\text{PyC}_{60})\text{CoTBPP}$	$(1.04 \pm 0.11) \times 10^4$ (4.02)	$(1.34 \pm 0.12) \times 10^{10}$ (10.13)
$(\text{PyC}_{60})\text{CoTBPP} + \text{PyC}_{60} \xrightleftharpoons{K_2} (\text{PyC}_{60})_2\text{CoTBPP}$ [28]	$(1.21 \pm 0.32) \times 10^6$ (5.91)	
$\text{CoP} + \text{PyC}_{60} \xrightleftharpoons{K_1} (\text{PyC}_{60})\text{CoP}$	$(1.79 \pm 0.33) \times 10^4$ (4.25)	$(1.04 \pm 0.12) \times 10^{10}$ (10.02)
$(\text{PyC}_{60})\text{CoP} + \text{PyC}_{60} \xrightleftharpoons{K_2} (\text{PyC}_{60})_2\text{CoP}$ [18]	$(5.76 \pm 0.60) \times 10^5$ (5.76)	
$\text{CoP} + \text{Py}_3\text{C}_{60} \xrightleftharpoons{K_1} (\text{Py}_3\text{C}_{60})\text{CoP}$	$(9.30 \pm 0.80) \times 10^3$ (3.97)	$(5.58 \pm 0.16) \times 10^8$ (8.75)
$(\text{Py}_3\text{C}_{60})\text{CoP} + \text{Py}_3\text{C}_{60} \xrightleftharpoons{K_2} (\text{Py}_3\text{C}_{60})_2\text{CoP}$ [19]	$(6.0 \pm 1.2) \times 10^4$ (4.78)	

Обозначения: CoP – (2,3,7,8,12,18-гексаметил,13,17-диэтил,5-(2-пиридил)порфинато)кобальт(II); CoTBPP – 5,10,15,20-(тетра-4-трет-бутилфенил)21Н,23Н-порфинато)кобальт(II) K_n – ступенчатая константа равновесия.

Таблица 2. Эффективные константы скорости ($k_{2эф}$) реакции $(ImC_{60})CoTPRP$ с $ImC_{60}/(PuC_{60})CoTPRP$ с PuC_{60} в толуоле при 298 К

$C_{ImC_{60}} \times 10^5$, моль/л	$(k_{2эф} \pm \delta k_{2эф}) \times 10^3$, c^{-1}	$C_{PuC_{60}} \times 10^5$, моль/л	$(k_{2эф} \pm \delta k_{2эф}) \times 10^3$, c^{-1}
5.88	6.41 ± 0.45	4.38	6.46 ± 0.60
7.83	8.09 ± 0.43	5.83	8.17 ± 0.23
9.80	9.75 ± 0.23	7.29	10.90 ± 0.82
11.80	11.90 ± 1.04	8.75	12.80 ± 0.79
13.70	13.70 ± 0.87	10.02	14.0 ± 0.94
15.70	15.30 ± 1.04	11.70	15.90 ± 1.05

Таблица 3. Химические сдвиги H_β и H_o порфириновых комплексов кобальта и супрамолекулярных систем с фуллеро[60]пирролидинами

Комплекс	δH_β , м.д.	δH_o , м.д.
CoTPRP	16.06	13.21
$(ImC_{60})_2CoTPRP$	13.55	11.36
$(PuC_{60})_2CoTPRP$	14.31	10.97
CoTPRP [27]	15.94	13.16
$(PuC_{60})_2CoTPRP$ [27]	13.50	9.88
CoTBPP [28]	16.05	13.24
$(PuC_{60})_2CoTBPP$ [28]	14.62	11.40

тром CoTPRP, относящиеся к координированным фуллеро[60]пирролидинам. Так, в ИК-спектре $(ImC_{60})_2CoTPRP$ появляются полосы при 2851, 2782, 1522, 1485, 1431, 1333, 1261, 1244, 1109, 1032, 963, 842, 771, 767, 747, 726, 657, 620, 599, 583, 553, 527, 487, 476 cm^{-1} (рис. 4в). В ИК-спектре $(PuC_{60})_2CoTPRP$ следующие сигналы соответствуют колебаниям N-связанного PuC_{60} : 2786, 2329,

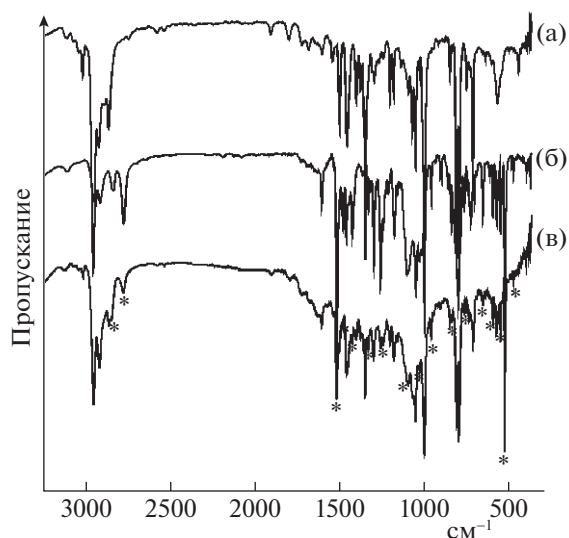


Рис. 4. ИК-спектры CoTPRP (а), ImC_{60} (б) и $(ImC_{60})_2CoTPRP$ (в) в КВг.

1429, 1335, 1282, 1268, 1232, 1163, 1060, 963, 909, 832, 767, 747, 737, 541, 486, 479, 451, 447 cm^{-1} . Колебательные частоты пропильных заместителей макроциклического лиганда в области 2950–2850 cm^{-1} при образовании донорно-акцепторных комплексов понижаются на 1–3 cm^{-1} по сравнению с исходным CoTPRP. В области проявления колебаний связей кобальт–азот в ИК-спектрах супрамолекул от 440 до 460 cm^{-1} для триады $(PuC_{60})_2CoTPRP$ наблюдаются три сигнала с частотами 443, 447, 451 cm^{-1} , а для $(ImC_{60})_2CoTPRP$ наблюдается уширение сигнала при 447 cm^{-1} . Все эти изменения дополнительно подтверждают образование донорно-акцепторных комплексов.

Спектр 1H ЯМР CoTPRP имеет вид, характерный для парамагнитных комплексов [26]. Сигналы β -протонов и *орто*-протонов фенильных заместителей проявляются в виде уширенных синглетов при 16.02 и 13.21 м.д. соответственно. Сигнал *мета*-протонов фенильного кольца проявляется в виде синглета при 9.82 м.д., большее удаление данного сорта протонов от парамагнитного центрального атома кобальта ($3d^7$) не приводит к его уширению. Протоны пропильных заместителей H_{-CH} и H_{-CH_3} проявляются также в виде синглетов при 4.73 и 2.79 м.д. соответственно. Образование донорно-акцепторной триады $(ImC_{60})_2CoTPRP$ сопровождается сильнопольным смещением сигналов β - и *орто*-протонов (табл. 3), как и в случае, когда в качестве донорной платформы в супрамолекуле с PuC_{60} выступает CoTPRP [27]. Такие изменения в 1H ЯМР спектре триады можно объяснить изменением эффекта кольцевого тока порфиринового кольца вследствие образования супрамолекул с фуллеро[60]пирролидинами.

Как видно из табл. 1, устойчивость полученных супрамолекул зависит от природы заместителей как макроцикла, так и фуллеро[60]пирролидина. Самыми устойчивыми донорно-акцепторными триадами являются $(PuC_{60})_2CoTBPP$ [28] и $(PuC_{60})_2CoP$ [18]. По-видимому, наличие электронодонорных алкильных заместителей в порфириновом лиганде стабилизирует донорно-акцепторные супрамолекулы. Константы устойчивости супрамолекул на основе CoTPRP и CoTPRP можно считать соизмеримыми, учитывая погрешность эксперимента.

Величины констант скорости образования супрамолекулярных комплексов на основе CoTPRP приблизительно соизмеримы с таковыми для реакций образования донорно-акцепторных систем $(PuC_{60})_2CoTBPP$ [28], $(PuC_{60})_2CoP$ [18], $(Pu_3C_{60})_2CoP$ [19] на основе порфиринов, содержащих донорные заместители по периферии макроцикла и превышают в 4 и 8 раз константу для триады $(PuC_{60})_2CoTPRP$.

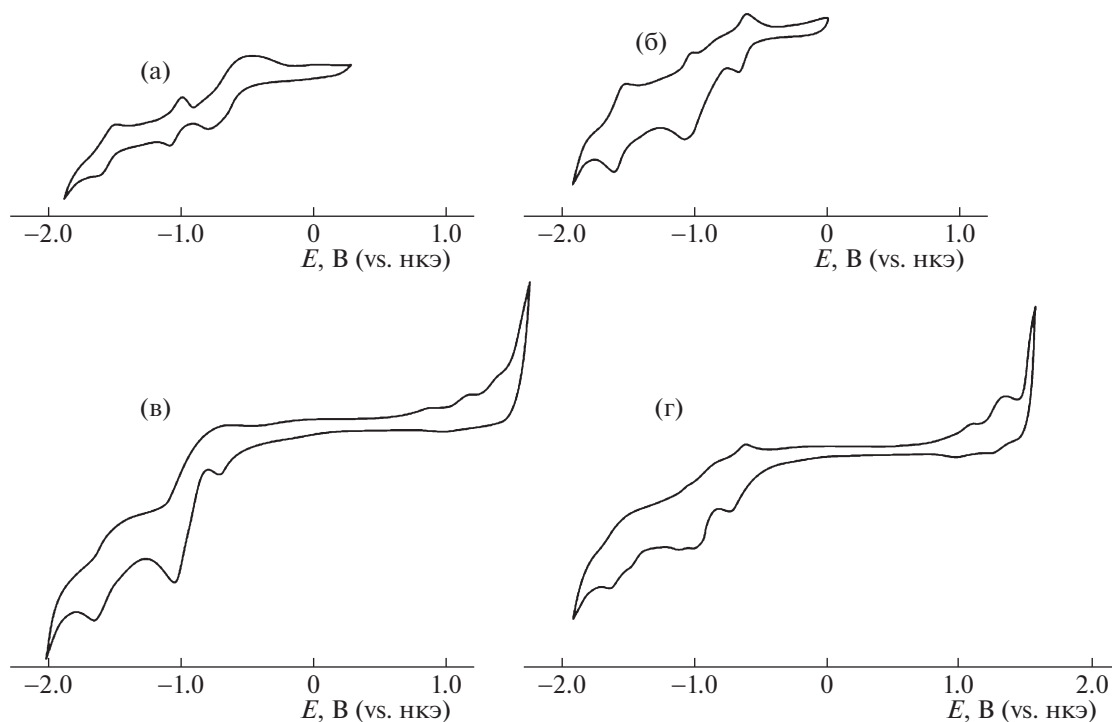


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы RuC_{60} ($C_{\text{RuC}_{60}} = 4.03 \times 10^{-4}$ моль/л) (а); ImC_{60} ($C_{\text{ImC}_{60}} = 5.2 \times 10^{-4}$ моль/л) (б); $(\text{RuC}_{60})_2\text{CoTTPP}$ (в); $(\text{ImC}_{60})_2\text{CoTTPP}$ (г) в дихлорметане с 0.1 моль/л $(n\text{-Bu})_4\text{NClO}_4$. Скорость развертки потенциала 100 мВ/с.

Видно, что более заметное влияние на скорость процесса оказывают заместители макроцикла, а не химическая структура фуллеро[60]пирролидинов. Константы скорости k_{-2} для процессов (2) и (4) равны $6.51 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ($40.55 \text{ моль}^{-1} \text{ л с}^{-1} / 6.23 \times 10^4 \text{ л моль}^{-1}$) и $4.03 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ($81.32 \text{ моль}^{-1} \text{ л с}^{-1} / 2.02 \times 10^5 \text{ л моль}^{-1}$). Соотношение констант скоростей прямых и обратных реакций (k_2 и k_{-2}) указывает на допустимость пренебрежения обратной реакцией при изучении кинетики двухсторонних процессов на второй стадии реакций CoTTPP с фуллеро[60]пирролидинами (RuC_{60} , ImC_{60}).

Супрамолекулярные системы $(\text{RuC}_{60})_2\text{CoTTPP}/(\text{ImC}_{60})_2\text{CoTTPP}$ и их компоненты исследовались методом циклической вольтамперометрии. На рис. 5 представлены циклические вольтамперограммы для RuC_{60} и ImC_{60} , которые схожи по форме и показывают три пары пиков, характерные для фуллеро[60]пирролидинов [29, 30]. В области отрицательных потенциалов для ImC_{60} наблюдаются три пика восстановления фуллерена (-0.66 , -1.01 , -1.60 В) и сопряженные с ними пики окисления (-1.53 , -1.02 , -0.60 В), что согласуется с данными [12]. ЦВА RuC_{60} описана в работе [27]. Эксперимент для получения ЦВА донорно-акцепторных комплексов $(\text{RuC}_{60})_2\text{CoTTPP}/(\text{ImC}_{60})_2\text{CoTTPP}$ выполнен в условиях соблю-

дения молярного соотношения в точке эквивалентности в спектрофотометрическом эксперименте титрования. ЦВА диад (рис. 5в, 5г), по существу представляет собой сумму пиков CoTTPP и фуллеро[60]пирролидина. В области положительных потенциалов для обеих диад $(\text{RuC}_{60})_2\text{CoTTPP}/(\text{ImC}_{60})_2\text{CoTTPP}$ наблюдаются два пика, относящихся к окислению порфириновой части диады, 0.85, 1.17 и 1.09, 1.32 В соответственно, тогда как для свободного CoTTPP проявляются три пика окисления, с потенциалами 0.82, 0.95, 1.14 В. В области отрицательных потенциалов наблюдаются пики, относящиеся к процессам, протекающим на фуллереновой части диады. Анализ значений пиков показывает, что образование донорно-акцепторных комплексов сопровождается сдвигом окислительно-восстановительных потенциалов как фуллеро[60]пирролидина, так и порфирина кобальта, что является еще одним подтверждением образования супрамолекул и наличием в них взаимодействий между π -системой донора и акцептора.

Таким образом, получены супрамолекулярные триады $(\text{ImC}_{60})_2\text{CoTTPP}/(\text{RuC}_{60})_2\text{CoTTPP}$, реакции их образования изучены методами химической кинетики и термодинамики. Описаны спектральные и электрохимические характеристики данных донорно-акцепторных комплексов. Константы устойчивости для $(\text{RuC}_{60})_2\text{CoTTPP}/(\text{ImC}_{60})_2\text{CoTTPP}$ равны $(3.21 \pm 0.95) \times 10^9$ и

$(2.05 \pm 0.35) \times 10^9 \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2}$ соответственно. Рассмотрена корреляция констант устойчивости донорно-акцепторных систем на основе порфиринов кобальта (табл. 1) с их химическим строением. Выявлено, что на скорость процесса образования супрамолекул наибольшее влияние оказывает природа заместителей макроцикла. Полученные данные необходимы для дальнейших исследований супрамолекулярных систем с прогнозируемой устойчивостью для фотовольтаических ячеек.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований” в рамках Программы государственных академий наук (Тема № 0092-2014-0002) в части изучения кинетики самосборки супрамолекулярных триад; при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Ивановской области № 18-43-370022 (синтез парамагнитного комплекса CoTPP), № 18-43-370023 (синтез и получение спектральных, электрохимических характеристик триад).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Waterloo A.R., Lippert R., Jux N., Tykwinski R.R.* // J. Coord. Chem. 2015. V. 68. № 17–18. P. 3088. <https://doi.org/10.1080/00958972.2015.1057711>
2. *Zhang Q., Wu F.-Y., Liu J.-C. et al.* // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2018. V. 191. № . P. 398. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.10.046>
3. *Trukhina O., Rudolf M., Bottari G. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 2015. V. 137. № 40. P. 12914. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b06454>
4. *Kc C.B., D'Souza F.* // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 322. P. 104. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.05.012>
5. *D'Souza F., Ito O.* // Chemical Communications. 2009. V. . № 33. P. 4913. <https://doi.org/10.1039/b905753f>
6. *Santos L.J., Carvalho Da-Silva D., Rebouças J.S. et al.* // Tetrahedron. 2011. V. 67. № 1. P. 228. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2010.10.066>
7. *Bottari G., Trukhina O., Ince M., Torres T.* // Coord. Chem. Rev. 2012. V. 256. № 21. P. 2453. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.03.011>
8. *D'Souza F., Deviprasad G.R., Zandler M.E. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. № 13. P. 3243. <https://doi.org/10.1021/jp013165i>
9. *Stangel C., Schubert C., Kuhri S. et al.* // Nanoscale. 2015. V. 7. № 6. P. 2597. <https://doi.org/10.1039/c4nr05165c>
10. *Subbaiyan N.K., Obratsov I., Wijesinghe C.A. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. № 20. P. 8982. <https://doi.org/10.1021/jp900507s>
11. *Rodríguez-Morgade M.S., Plonska-Brzezinska M.E., Athans A.J. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 30. P. 10484. <https://doi.org/10.1021/ja902471w>
12. *Zarrabi N., Agatemor C., Lim G.N. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. № 1. P. 131. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09500>
13. *D'Souza F., El-Khouly M.E., Gadde S., McCarty A.L., Karr P.A., Zandler M.E., Araki Y., Ito O.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 20. P. 10107. <https://doi.org/10.1021/jp0505911>
14. *Zhao H., Zhu Y., Chen C., Zheng J.* // Polymer. 2014. V. 55. № 8. P. 1913. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.02.058>
15. *Ovchenkova E.N., Bichan N.G., Kudryakova N.O. et al.* // Dyes and Pigments. 2018. V. 153. № P. 225. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.02.023>
16. *Motorina E.V., Lomova T.N., Klyuev M.V.* // Mendeleev Comm. 2018. V. 28. № 4. P. 426. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.07.029>
17. *To C.T., Chan K.S.* // New J. Chem. 2018. V. 42. № 10. P. 7599. <https://doi.org/10.1039/c7nj05081j>
18. *Bichan N.G., Ovchenkova E.N., Kudryakova N.O. et al.* // Ibid. 2018. V. 42. № 15. P. 12449. <https://doi.org/10.1039/c8nj00887f>
19. *Bichan N.G., Ovchenkova E.N., Kudryakova N.O., Lomova T.N.* // J. Coord. Chem. 2017. V. 70. № 14. P. 2371. <https://doi.org/10.1080/00958972.2017.1335867>
20. *Ovchenkova E.N., Bichan N.G., Kudryakova N.O., Lomova T.N.* // J. Mol. Liq. 2019. V. 280. P. 382. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.025>
21. *Adler A.D., Longo F.R., Finarelli J.D. et al. Goldmacher J., Assour J., Korsakoff L.* // J. Organ. Chem. 1967. V. 32. № 2. P. 476. <https://doi.org/10.1021/jo01288a053>
22. *Prato M., Maggini M., Giacometti C. et al.* // Tetrahedron. 1996. V. 52. № 14. P. 5221. [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(96\)00126-3](https://doi.org/10.1016/0040-4020(96)00126-3)
23. *Troshin P.A., Peregudov A.S., Mühlbacher D., Lyubovskaya R.N.* // Eur. J. Organ. Chem. 2005. V. 2005. № 14. P. 3064. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200500048>
24. *Mack J., Stillman M.J., Kobayashi N.* // Coord. Chem. Rev. 2007. V. 251. № 3. P. 429. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.05.011>
25. *Terazono Y., Patrick B.O., Dolphin D.H.* // Inorgan. Chim. Acta. 2003. V. 346. P. 265. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(02\)01392-0](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(02)01392-0)
26. *Walker F.A.* in “Handbook of Porphyrin Science”. V. 6. World Scientific Publishing Company, 2010. P. 1.
27. *Бичан Н.Г., Овченкова Е.Н., Мозгова В.А. и др.* // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 5. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19050027>
28. *Бичан Н.Г., Овченкова Е.Н., Груздев М.С., Ломова Т.Н.* // Журн. структур. химии. 2018. Т. 59. № 3. С. 734. <https://doi.org/10.26902/JSC20180332>
29. *Troshin P.A., Peregudov A.S., Troyanov S.I., Lyubovskaya R.N.* // Russ. Chem. Bull. 2008. V. 57. № 5. P. 887. <https://doi.org/10.1007/s11172-008-0126-4>
30. *D'Souza F., Deviprasad G.R., Zandler M.E. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. № 24. P. 4801. <https://doi.org/10.1021/jp030363w>