

УДК 544.355:544.6:667.287.5

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ХЛОРФЕНОКСИЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ КОБАЛЬТА И МЕДИ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

© 2023 г. М. А. Кованова^а, *, Т. В. Тихомирова^а, И. Ф. Сахапов^б, З. Н. Гафуров^б, Д. Г. Яхваров^б,
А. С. Вашурин^а

^аИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

^бИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

*e-mail: mariia.a.kovanova@gmail.com

Поступила в редакцию 26.08.2022 г.

После доработки 06.12.2022 г.

Принята к публикации 05.01.2023 г.

Методом циклической вольтамперометрии исследовано электрохимическое поведение тетра-4-[4-(2,4,5-трихлорфенокси)]фталоцианинатов кобальта(II) (CoPc) и меди(II) (CuPc) в *N,N*-диметилформамиде на фоне 0.1 М Bu_4NBF_4 . Экспериментально установлено, что оба металлокомплекса способны необратимо восстанавливаться. На реверсной части ЦВА-кривой для CoPc при этом наблюдается пик окисления, отсутствующий при анодном сканировании, соответствующий продукту катодной реакции. Сами металлокомплексы в рассматриваемых условиях не окисляются.

Ключевые слова: кобальт, медь, фталоцианин, трихлорфенокси-группы, электрохимия, циклическая вольтамперометрия

DOI: 10.31857/S0424857023090074, **EDN:** MIQFLM

ВВЕДЕНИЕ

В современной химии фталоцианины (Pcs) и их производные представляют большой интерес для создания новых функциональных материалов, применяемых в областях современной электроники и медицины [1–3]. К настоящему времени получено и охарактеризовано огромное количество замещенных Pcs, различающихся между собой количеством (от одного до шестнадцати), местоположением и природой функциональных групп в составе периферического окружения макроцикла. В литературе отмечается существенное влияние структурных факторов на свойства данных соединений [4, 5].

Способность атомов металлов металлофталоцианинов к координации дополнительными аксиальными лигандами наряду с их способностью к легкому присоединению электронов (или к их потере) обуславливает каталитическую активность этих молекул в химических реакциях, имеющих большое практическое значение [6]. Переменная валентность переходных металлов способствует многообразию окислительно-восстановительных превращений их комплексов.

Введение подходящих функциональных заместителей в периферические или непериферические положения Pcs дает возможность управлять

растворимостью этих соединений в водных и органических средах, что немаловажно при создании жидкофазных систем и гибридных материалов [7]. Так, например, в процессах сероочистки и очистки сероводородных сточных вод производные фталоцианинатов кобальта, имеющие в качестве заместителей в аннелированных бензольных фрагментах сульфо-, гидроксогруппы или галогены, эффективнее других подобных катализаторов [8].

Ранее нашей группой был осуществлен синтез, изучены спектральные и некоторые физико-химические свойства ряда комплексов *d*-металлов с фталоцианиновыми лигандами, замещенными периферическими и непериферическими хлорфеноксильными и сульфо-фрагментами [9, 10]. Выбор данных соединений был обусловлен тем, что большинство из них относятся к группе комплексов, характеризующихся высокой каталитической активностью в процессах сероочистки [11–14]. Наличие арилоксизаместителей во фталоцианиновом кольце обеспечивало хорошую растворимость макрогетероциклов в органических растворителях, что, в свою очередь, облегчало процесс выделения и очистки целевых продуктов [15].

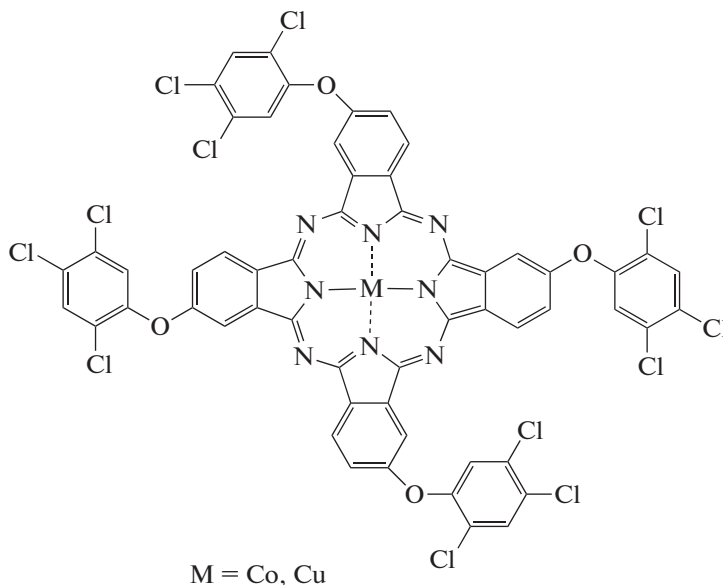


Рис. 1. Структурные формулы 2,4,5-трихлорфеноксизамещенных фталоцианинатов кобальта(II) и меди(II).

Целью данной работы стало изучение электрохимических свойств 2(3),9(10),16(17),23(24)-тетра-[4-(2,4,5-трихлорфенокси)]фталоцианинатов кобальта(II) (**CoPc**) и меди(II) (**CuPc**) в среде органического растворителя — *N,N*-диметилформамида (ДМФА).

Синтез объектов исследования проводили методом темплатной конденсации из соответствующих фталодинитрилов по методике, описанной в работе [10]. Структура **CoPc** и **CuPc** была доказана данными элементного анализа, MALDI-TOF спектрометрии и спектроскопии ЯМР. Структурные формулы изучаемых соединений представлены на рис. 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрохимические свойства **CoPc** и **CuPc** исследовали при использовании метода циклической вольтамперометрии (ЦВА). В качестве рабочего электрода использовали стеклоуглеродный дисковый электрод (**СУ**) с площадью рабочей поверхности 3.14 мм². Циклические вольтамперограммы (ЦВА-кривые) регистрировали при включении электрохимической ячейки по трехэлектродной схеме при использовании потенциостата BASI EC Epsilon (США) с ячейкой СЗ. Регистрацию ЦВА-кривых осуществляли в ДМФА с использованием 0.1 М ⁿBu₄NBF₄ в качестве фонового электролита при скоростях линейной развертки потенциала от 5 до 100 мВ с⁻¹. Электродом сравнения служила система Ag/0.01 М AgNO₃ в CH₃CN (*E*₀(Fc/Fc⁺) = +0.20 В). Все потенциалы в работе приведены относительно этого электрода сравнения. В качестве вспомогательного элект-

трода использовали Pt-проволоку диаметром 1 мм и длиной 20 мм. Деаэрирование и перемешивание анализируемых растворов в ячейке на стадии электролитического накопления осуществляли пропусканием газообразного азота с содержанием кислорода менее 0.001%. Электрохимические измерения проводили в ячейке в инертной атмосфере (азот) при комнатной температуре. При проведении экспериментов объем рабочего раствора был равен 5 мл, а концентрация субстрата составляла 5 × 10⁻³ моль л⁻¹.

Тетрабутиламмония тетрафторборат (ⁿBu₄NBF₄, “ос. ч.” 99%) — коммерчески доступный реактив (Sigma-Aldrich) осушали расплавлением в вакууме непосредственно перед использованием для удаления следов остаточной воды. Используемые в работе растворители *N,N*-диметилформамид (ДМФА, “ос. ч.” 99%, Sigma-Aldrich) и ацетонитрил (CH₃CN, “ос. ч.” 99%, Sigma-Aldrich), а также нитрат серебра (AgNO₃, “х. ч.”, Sigma-Aldrich) использовались без дополнительной очистки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 и 3 приведены циклические вольтамперограммы (установившиеся циклы), полученные для **CoPc** и **CuPc** в ДМФА в присутствии ⁿBu₄NBF₄ (**СУ**) при различных скоростях развертки потенциала. Как видно из представленных данных, наблюдается ряд пиков в катодной и анодной областях, по-видимому, связанных с восстановлением и окислением центрального иона металла и органического лиганда.

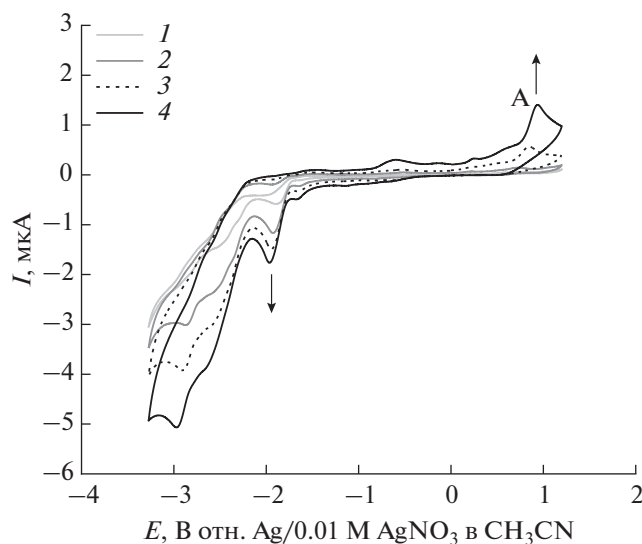


Рис. 2. Влияние скорости развертки потенциала на морфологию ЦВА-кривых соединения CoPc (5×10^{-3} моль л $^{-1}$) в ДМФА в присутствии Bu_4NBF_4 (рабочий электрод — СУ). Скорость линейной развертки потенциала, мВ с $^{-1}$: 1 — 5, 2 — 25, 3 — 50, 4 — 100.

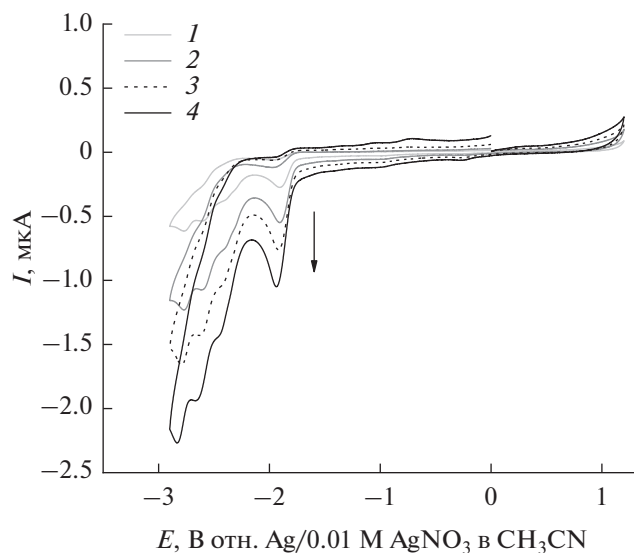


Рис. 3. Влияние скорости развертки потенциала на морфологию ЦВА-кривых соединения CuPc (5×10^{-3} моль л $^{-1}$) в ДМФА в присутствии Bu_4NBF_4 (рабочий электрод — СУ). Скорость линейной развертки потенциала, мВ с $^{-1}$: 1 — 5, 2 — 25, 3 — 50, 4 — 100.

В зависимости от скорости сканирования положение и величина тока для наблюдаемых максимумов существенно не изменялись, однако можно отметить закономерное смещение положения катодных максимумов в область отрицательных значений потенциалов, а анодных максимумов — в область положительных значений (рис. 2 и 3, табл. 1). Особенностью электрохимического поведения изучаемых фталоцианиновых соединений в отличие от порфиринов и их структурных аналогов являлось то, что с увеличением скорости сканирования в целом не изменялась морфология ЦВА-кривых.

Идентификация наблюдаемых нами процессов проводилась на основании имеющихся в литературе данных по электрохимическим свойствам родственных соединений [16–18]. Следует отметить, что характерные для фталоцианинатов кобальта(II) и меди(II) пики окисления/восстановления ионов металлов ($\text{Co}^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$ при +0.2 В, $\text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{1+}$ при –0.5 В и $\text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{1+}$ при –0.4 В) выражены слабо или вовсе отсутствуют на ЦВА-кривых соединений CoPc и CuPc (рис. 2 и 3). В то же время при сканировании потенциала рабочего электрода в сторону катодных значений для обоих металлокомплексов наблюдается четы-

Таблица 1. Потенциалы пиков на ЦВА-кривых* (СУ) CoPc и CuPc (5×10^{-3} моль л $^{-1}$) в ДМФА в присутствии Bu_4NBF_4 (1×10^{-1} моль л $^{-1}$)

Металлокомплекс	ν , мВ с $^{-1}$	C_1 , В	C_2 , В	C_3 , В	C_4 , В	A, В
CoPc	5	–2.84	–2.51	–1.89	–1.63	—
	25	–2.86	–2.54	–1.92	–1.63	0.75
	50	–2.90	–2.56	–1.94	–1.63	0.84
	100	–2.97	–2.63	–1.96	–1.64	0.94
CuPc	5	–2.76	–2.57	–2.36	–1.88	—
	25	–2.77	–2.58	–2.39	–1.89	—
	50	–2.78	–2.62	–2.40	–1.90	—
	100	–2.84	–2.65	–2.45	–1.92	—

* ЦВА зарегистрированы без IR -компенсации, потенциалы приведены относительно электрода сравнения Ag/AgNO $_3$, 0.01 М в CH $_3$ CN ($E_0(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0.20$ В).

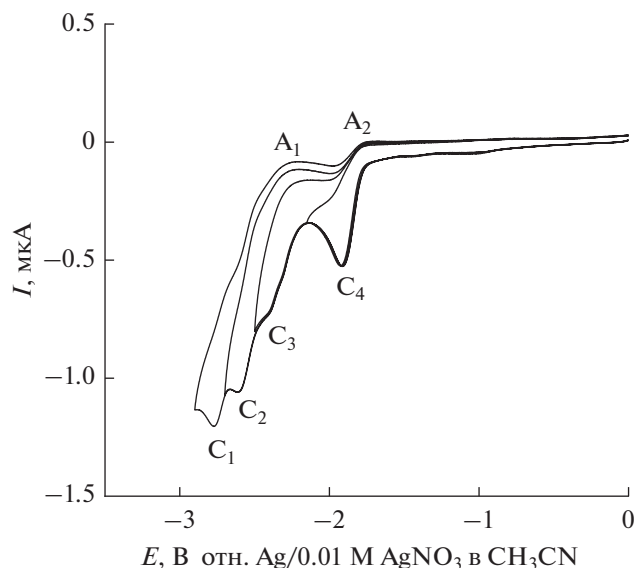


Рис. 4. ЦВА-кривые CuPc (5×10^{-3} моль л $^{-1}$) в ДМФА в присутствии Bu_4NBF_4 (рабочий электрод – СУ). Скорость линейной развертки потенциала 25 мВ с $^{-1}$.

ре необратимых пика восстановления C_1 , C_2 , C_3 и C_4 , имеющих пики реокисления A_1 и A_2 (рис. 4). Можно полагать, что при электровосстановлении макрогетероциклических соединений на электроде претерпевают изменение либо сами макроциклические лиганды, либо связанные с ними электрохимически активные функциональные группы (например, происходит восстановление хлора). Однако и до, и после электрохимического эксперимента максимумы полос Q CoPc и CuPc в электронных спектрах поглощения в ДМФА фиксировались на λ 662 и 621 нм соответственно, что косвенно может свидетельствовать об устойчивости металлокомплексов к воздействию электрического тока. При более катодных значениях потенциала рабочего электрода происходит восстановление используемого фоновго электролита.

При катодной активации CoPc на реверсной части ЦВА-кривой наблюдается пик окисления А (рис. 2, табл. 1), отсутствующий при анодном сканировании и таким образом соответствующий продукту катодной реакции. Отсутствие подобных пиков на ЦВА-кривых CuPc (рис. 3) может служить подтверждением того, что восстановленная форма меди, в отличие от кобальта, не является электрохимически активной в рассматриваемой области анодных потенциалов. Сами металлокомплексы в данных условиях не окисляются.

Зависимость тока пика от скорости развертки потенциала позволяет характеризовать кинетику электрохимического процесса. В общем случае эта зависимость выражается как:

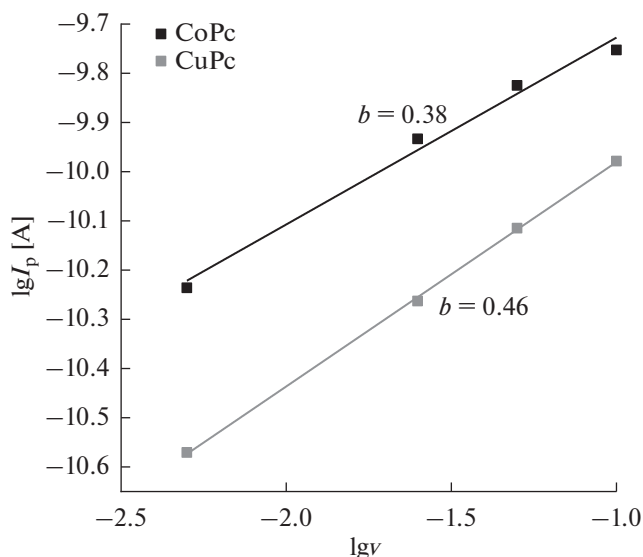


Рис. 5. Зависимости $\lg I_p - \lg v$ для катодных токов CoPc и CuPc.

тику электрохимического процесса. В общем случае эта зависимость выражается как:

$$I_p = av^b, \quad (1)$$

где I_p – ток пика (А), v – скорость развертки потенциала (В с $^{-1}$), a и b – коэффициенты.

Значение коэффициента b в данном случае определяет характер процесса как диффузионный ($b = 0.5$) или контролируемый поверхностной реакцией ($b = 1$). Для нахождения величины коэффициента b можно использовать нахождение коэффициента наклона в билогарифмической зависимости $\lg I_p - \lg v$. На рис. 5 представлены зависимости $\lg I_p - \lg v$ для CoPc и CuPc. Установлено, что для обоих металлокомплексов значение коэффициента b близко к 0.5, что указывает преимущественно на диффузионный контроль токов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (проект МК-4839.2022.1.3). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671). Работа И.Ф. Сахапова, З.Н. Гафурова, Д.Г. Яхварова выполнялась в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- De la Torre, G., Claessens, C.G., and Torres, T., Phthalocyanines: old dyes, new materials. Putting color in nanotechnology, *Chem. Commun.*, 2007, vol. 20, p. 2000.
<https://doi.org/10.1039/B614234F>
- Wöhrle, D., Schnurpfeil, G., Makarov, S.G., Kazarin, A., and Suvorova, O.N., Practical Applications of Phthalocyanines – from Dyes and Pigments to Materials for Optical, Electronic and Photo-electronic Devices, *Macroheterocycles*, 2012, vol. 5, no. 3, p. 191.
<https://doi.org/10.6060/mhc2012.120990w>
- Koifman, O.I., Ageeva, T.A., Beletskaya, I.P., Averin, A.D., Yakushev, A.A., Tomilova, L.G., Dubinina, T.V., Tsivadze, A.Yu., Gorbunova, Yu.G., Martynov, A.G., Konarev, D.V., Khasanov, S.S., Lyubovskaya, R.N., Lomova, T.N., Korolev, V.V., Zenkevich, E.I., Blaudeck, T., Von Borczyskowski, C., Zahn, D.R.T., Mironov, A.F., Bragina, N.A., Ezhov, A.V., Zhdanova, K.A., Stuzhin, P.A., Pakhomov, G.L., Rusakova, N.V., Semenishyn, N.N., Smola, S.S., Parfenyuk, V.I., Vashurin, A.S., Makarov, S.V., Deroven'kov, I.A., Mamardashvili, N.Zh., Kurtikyan, T.S., Martirosyan, G.G., Burmistrov, V.A., Aleksandriiskii, V.V., Novikov, I.V., Pritmov, D.A., Grin, M.A., Suvorov, N.V., Tsygankov, A.A., Fedorov, A.Yu., Kuzmina, N.S., Nyuchev, A.V., Otvagin, V.F., Kustov, A.V., Belykh, D.V., Berezin, D.B., Solovieva, A.B., Timashev, P.S., Milaeva, E.R., Gracheva, Yu.A., Dodokhova, M.A., Safronenko, A.V., Shpakovsky, D.B., Syrбу, S.A., Gubarev, Y.A., Kiselev, A.N., Koifman, M.O., Lebedeva, N.Sh., and Yurina, E.S., Macroheterocyclic compounds a key building block in new functional materials and molecular devices, *Macroheterocycles*, 2020, vol. 13, no. 4, p. 311.
<https://doi.org/10.6060/mhc200814k>
- Kondratenko, N.V., Nemykin, V.N., Lukyanets, E.A., Kostromina, N.A., Volkovan, S.V., and Yagupolskii, L.M., The synthesis and properties of some polyfluoroalkoxy substituted phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 1997, vol. 1, no. 4, p. 341.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1409\(199710\)1:4<341::AID-JPP37>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1409(199710)1:4<341::AID-JPP37>3.0.CO;2-K)
- Furuyama, T., Satoh, K., Kushiya, T., and Kobayashi, N., Design, Synthesis, and Properties of Phthalocyanine Complexes with Main-Group Elements Showing Main Absorption and Fluorescence beyond 1000 nm, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2014, vol. 136, no. 2, p. 765.
<https://doi.org/10.1021/ja411016f>
- Sorokin, A.B., Phthalocyanine metal complexes in catalysis, *Chem. Rev.*, 2013, vol. 113, no. 10, p. 8152.
<https://doi.org/10.1021/cr4000072>
- Койфман, О.И., Агеева, Т.А. Общие подходы к синтезу тетрапиррольных макрогетероциклических соединений – перспективных материалов для фотовольтаических устройств. *Высокомолекуляр. соединения. Сер. С*. 2014. Т. 56. № 1. С. 89. [Koifman, O.I. and Ageeva, T.A., Common approaches to the synthesis of tetrapyrrole macroheterocyclic compounds: promising materials for photovoltaic devices, *Polymer Science. Series C*, 2014, vol. 56, no. 1, p. 84.]
<https://doi.org/10.1134/S1811238214010056>
<https://doi.org/10.7868/S2308114714010051>
- Вашурин, А.С., Бадаукайте, Р.А., Футерман, Н.А., Пуховская, С.Г., Шапошников, Г.П., Голубчиков, О.А. Каталитические свойства кобальтовых комплексов сульфозамещенных фталоцианинов, иммобилизованных на полимерной матрице. *Нефтехимия*. 2013. Т. 53. № 3. С. 221. [Vashurin, A.S., Badaukaite, R.A., Futerman, N.A., Pukhovskaya, S.G., Shaposhnikov, G.P., and Golubchikov, O.A., Catalytic properties of polymer matrix-immobilized cobalt complexes with sulfonated phthalocyanines, *Petroleum Chemistry*, 2013, vol. 53, no. 3, p. 197.]
<https://doi.org/10.1134/S0965544113030122>
<https://doi.org/10.7868/S0028242113030131>
- Botnar, A., Tikhomirova, T., Kazaryan, K., Bychkova, A., Maizlish, V., Abramov, I., and Vashurin, A., Synthesis and properties of tetrasubstituted phthalocyanines containing cyclohexylphenoxy-groups on the periphery, *J. Mol. Struct.*, 2021, vol. 1238, p. 130438.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130438>
- Erzunov, D., Tikhomirova, T., Filippov, D., Maizlish, V., Abramov, I., and Vashurin, A., Tetrasubstituted (4-chlorophenoxy)- and (2,4,5-trichlorophenoxy)phthalocyanine metal(II) complexes and their sulphonated derivatives: synthesis and properties, *Eur. Chem. Bull.*, 2019, vol. 8, no. 11, p. 376.
<https://doi.org/10.17628/ecb.2019.8.376-382>
- Вашурин, А.С., Кузьмин, И.А., Литова, Н.А., Петров, О.А., Пуховская, С.Г., Голубчиков, О.А. Каталитические свойства кобальтовых комплексов производных тетрапиразинопорфирина и фталоцианина. *Журн. физ. химии*. 2014. Т. 88. № 12. С. 1904. [Vashurin, A.S., Kuzmin, I.A., Litova, N.A., Petrov, O.A., Pukhovskaya, S.G., and Golubchikov, O.A., Catalytic properties of cobalt complexes with tetrapyrrazino porphyrine and phthalocyanine derivatives, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2014, vol. 88, no. 12, p. 2064.]
<https://doi.org/10.1134/S0036024414120395>
<https://doi.org/10.7868/S0044453714120395>
- Vashurin, A., Maizlish, V., Pukhovskaya, S., Voronina, A., Kuzmin, I., Futerman, N., Golubchikov, O., and Koifman, O., Novel aqueous soluble cobalt (II) phthalocyanines of tetracarboxyl-substituted: Synthesis and catalytic activity on oxidation of sodium diethyldithiocarbamate, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2015, vol. 19, no. 4, p. 573.
<https://doi.org/10.1142/S1088424614501028>
- Петров, А.В., Базанов, М.И., Юрина, Е.С. Электрохимические и электрокаталитические свойства металлополимерных и макрогетероциклических комплексов с кобальтом. *Электрохим. энергетика*. 2010. Т. 10. № 3. С. 141. [Petrov, A.V., Bazanov, M.I., and Yurina, E.S., Electrochemical and electrocatalytic properties of metal-polymer and macroheterocyclic complexes with cobalt, *Elektrohimich. energetika* (in Russian), 2010, vol. 10, no. 3, p. 141.]
- Турчанинова, И.В., Филимонов, Д.А., Базанов, М.И., Майзлиш, В.Е. Исследование электрохимических и электрокаталитических свойств ряда производ-

- ных фталоцианина меди. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2011. Т. 54. № 2. С. 105. [Turchaninova, I.V., Filimonov, D.A., Bazanov, M.I., and Maizlish, V.E., Study of electrochemical and electrocatalytic properties of a number of copper phthalocyanine derivatives, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* (in Russian), 2011, vol. 54, no. 2, p. 105.]
15. Гогин, К.К., Знойко, С.А., Наконечная, А.Н., Кустова, Т.В., Акопова, О.Б., Бумбина, Н.В., Усольцева, Н.В. Синтез и свойства металлокомплексов тетра[4,5](2,4,5-трихлорфеноксифталоцианина. *Жидкие кристаллы и их практ. использование*. 2020. Т. 20. № 4. С. 35. [Gogin, K.K., Znoyko, S.A., Nakonechnaya, A.N., Kustova, T.V., Akopova, O.B., Bumbina, N.V., and Usol'tseva N.V., Synthesis and properties of tetra[4,5](2,4,5-trichlorophenoxy)phthalocyanine metal complexes, *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2020, vol. 20, no. 4, p. 35.] <https://doi.org/10.18083/LCAppl.2020.4.35>
16. Алпатова, Н.М., Овсянникова, Е.В., Семенихин, О.А., Томилова, Л.Г., Коренченко, О.В., Казаринов, В.Е. Влияние природы растворителя и фонового электролита на редокс-превращения электрополимеризованного тетрааминофталоцианина меди. *Электрохимия*. 2000. Т. 36. С. 173. [Alpatova, N.M., Ovsyannikova, E.V., Semenikhin, O.A., Tomilova, L.G., Korenchenko, O.V., and Kazarinov, V.E., Effect of solvent and supporting electrolyte on redox conversions of electropolymerized copper tetraaminophthalocyanine, *Russ. J. Electrochem.*, 2000, vol. 36, p. 155.] <https://doi.org/10.1007/BF02756899>
17. Nevin, W.A., Hempstead, M.R., Liu, W., Leznoff, C.C., and Lever, A.B.P., Electrochemistry and spectroelectrochemistry of mononuclear and binuclear cobalt phthalocyanines, *Inorg. Chem.* 1987, vol. 26, no. 4, p. 570. <https://doi.org/10.1021/ic00251a017>
18. Базанов, М.И., Филимонов, Д.А., Волков, А.В., Койфман, О.И. *Макрогетероциклические соединения: Электрохимия, электрокатализ, термохимия*, М.: ЛЕНАНД, 2016, 320 с. [Bazanov, M.I., Filimonov, D.A., Volkov, A.V., and Koifman, O.I., Macroheterocyclic compounds: Electrochemistry, electrocatalysis, thermochemistry (in Russian), Moscow: LENAND, 1974, 320 p.]