

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 537.635:537; 547.979.733

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР ПРИЧИН ВЛИЯНИЯ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ДИМЕРИЗАЦИЮ ФТАЛОЦИАНИНАТОАЛЮМИНИЙ(III) ХЛОРИДА И ФТАЛОЦИАНИНАТОГАЛЛИЙ(III) ХЛОРИДА В ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУРАХ

А.С. Берёзин, В.А. Надолинный, Т.В. Басова

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

E-mail: spectr@niic.nsc.ru

Статья поступила 5 мая 2012 г.

Определены причины влияния магнитного поля на димеризацию фталоцианинатоалюминий(III) хлорида и фталоцианинатогаллий(III) хлорида в пленочных структурах. Методом ЭПР установлено, что реакция димеризации указанных комплексных соединений протекает по радикальному механизму с образованием радикалов фталоцианина металла и ОН радикалов, что приводит к появлению магнитного момента у исследуемых соединений.

Ключевые слова: фталоцианин алюминия(III), фталоцианин галлия(III), спиновая ловушка, магнитный момент, электронный парамагнитный резонанс.

Актуальность исследования комплексных соединений фталоцианинов (тетраазобензопорфирины, $C_{32}H_{18}N_8$, Pc) и их производных обусловлена применением в различных областях науки и техники: в качестве красителей и пигментов, препаратов в фотодинамической терапии; соединения фталоцианинов металлов являются прекурсорами для синтеза новых функциональных материалов на их основе [1, 2].

Структурные особенности и функциональные свойства Pc металлов на данный момент исследованы достаточно хорошо [1—6]. Публикаций, относящихся к исследованию процессов, протекающих в реакциях с участием Pc металлов, представлено значительно меньше [7]. Исследование особенностей протекания реакций термической трансформации фталоцианинов приведет к более полному пониманию закономерностей протекающих реакций и к возможности синтеза новых соединений с заданными свойствами.

Настоящая работа посвящена исследованию причин влияния магнитного поля на димеризацию фталоцианинатоалюминий(III) хлорида ($C_{32}H_{16}N_8ClAl$, $ClAlPc$) и фталоцианинатогаллий(III) хлорида ($C_{32}H_{16}N_8ClGa$, $ClGaPc$) в пленочных структурах.

В работе [3] описан эффект влияния магнитного поля на перестройку структуры пленок $ClAlPc$. В этой работе показано, что при нагреве пленочных структур $ClAlPc$ в присутствии паров воды происходит образование димеров фталоцианинатоалюминия, связанных кислородным мостиком — $(AlPc)_2O$. Эффект влияния магнитного поля на этот процесс заключается в понижении температуры димеризации с 300 до 200 °С, при нагреве образца в магнитном поле напряженностью 1 Т. Авторы [3] сделали предположение, что данный эффект возникает из-за наличия магнитного момента у молекулы $ClAlPc$, обусловленного молекулярными токами сопряженной π -системы. Из более ранней работы [7] известно, что в водных растворах димеризация $ClAlPc$ и $ClGaPc$ происходит при комнатной температуре. Кроме того, для диамагнитных соединений Pc никогда не наблюдалось влияние магнитного поля на их пространственное расположение. Предполагая, что процесс взаимодействия $ClAlPc$ и $ClGaPc$ с водой в пленочных

структурах протекает по радикальному механизму, т.е. причиной влияния магнитного поля на температуру димеризации является взаимодействие магнитного поля с магнитным моментом короткоживущих радикалов, нами проведены исследования этой реакции методом спиновых ловушек. В качестве спиновой ловушки использовался *S*-фенил-*N*-*трет*-бутилнитрон (ФБН) с температурой плавления 78 °С.

Экспериментальная часть. Приготовление образцов происходило по следующей схеме: СІМРс смешивался с ФБН в пропорции ~ 1:1. Затем смесь выдерживали при температуре 85 °С в течение 30 мин при двух различных давлениях: при давлении $6 \cdot 10^{-4}$ Торр и при атмосферном давлении. Далее смесь охлаждали до комнатной температуры и растворяли в ацетоне. После чего проводили барботирование раствора гелием для удаления кислорода из раствора и проводили съемку ЭПР спектра.

Съемку спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) проводили на спектрометре E109 фирмы Varian в X диапазоне частот. Спектры ЭПР записывали при комнатной температуре и атмосферном давлении.

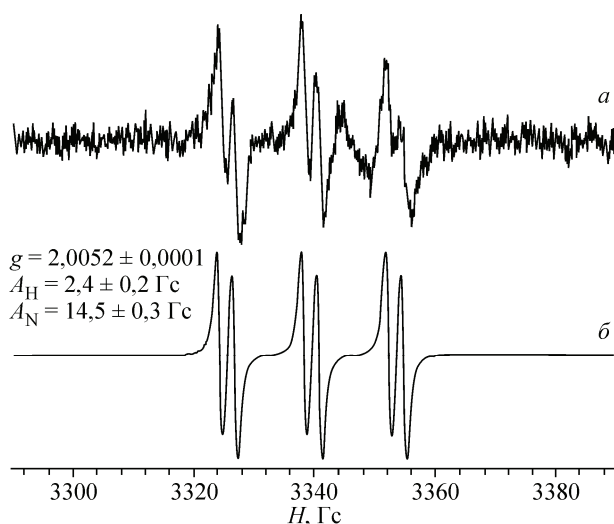
Результаты и их обсуждение. После нагрева в вакууме образец не демонстрировал никаких спектров ЭПР. После нагрева образцов при атмосферном давлении в присутствии паров воды был зафиксирован характерный спектр ЭПР от аддукта короткоживущего радикала со спиновой ловушкой. Причем как для случая СІАІРс, так и для случая СІGaРс наблюдались идентичные спектры (см. рисунок).

Спектр состоит из триплета дублетов с изотропным g -фактором $g = 2,0052 \pm 0,0001$ и константами сверхтонкого взаимодействия (СТВ) $A(H) = 2,4 \pm 0,2$ Гс и $A(N) = 14,5 \pm 0,3$ Гс. Полученные экспериментальные данные близки к значениям констант СТВ для аддукта ФБН с ОН радикалом [8, 9]. Экспериментальные значения констант СТС на атомах азота и водорода соответствуют эмпирическому соотношению между ними $A_H = 0,6A_N - 6,5$ Гс, полученному в работе [8] для аддукта ФБН с ОН радикалом в различных растворителях.

На основании полученных данных процесс димеризации в пленках можно условно представить в виде последовательности реакций. При нагревании пленки молекулы воды внедряются между слоями фталоцианина. Молекула H_2O взаимодействует с молекулой СІМРс с образованием $HC1$, MRc^+ , HO^- . Так как электронные процессы в твердой фазе протекают быстрее диффузии OH^- , электрон с HO^- переходит к MRc^+ ; образуются радикалы OH^\bullet и MRc^\bullet . Именно по причине возникновения у фталоцианина радикального состояния, у него появляется магнитный момент, который может взаимодействовать с внешним магнитным полем. Далее часть радикалов OH^\bullet становится на место СІ с образованием $НОМРс$. Затем следует реакция $НОМРс$ и СІМРс с образованием $HC1$ и μ -оксодимера $РсМОМРс$.

Помимо триплета дублетов в спектре наблюдается линия с g -фактором, близким к g свободного электрона: $g = 2,0025 \pm 0,0001$. Причем эта линия наблюдается и в исходных образцах СІАІРс и СІGaРс. Более того, подобный спектр был обнаружен и в безметальном H_2Rc фталоцианине. Однако природу данного сигнала установить не удалось. В [5] без объяснений показано наличие такого сигнала у различных производных металлсодержащих фталоцианинов.

Выводы. Таким образом, проведенные исследования показали, что превращение СІАІРс и СІGaРс в соответствующие μ -оксодимеры протекает с образованием радикаль-



Спектры ЭПР аддуктов ОН с ФБН: экспериментальный (а), расчетный (б)

ных состояний, взаимодействие магнитного момента которых с магнитным полем и определяет эффект понижения температуры реакции димеризации молекул фталоцианина в пленках.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пляшкевич В.А.* Исследование влияния молекулярного строения фталоцианинов металлов на структурные особенности их пленок. Дисс. ... канд. хим. наук. – Новосибирск: Ин-т неорганической химии СО РАН, 2011.
2. *Li L., Tang Q., Li H., Yang X., Hu W., Song Y., Shuai Z., Xu W., Liu Y., Zhu D.* // *Adv. Mater.* – 2007. – **19**, N 18. – P. 2613.
3. *Basova T., Plyashkevich V., Petraki F. et al.* // *J. Chem. Phys.* – 2011. – **134**. – P. 124703.
4. *Phthalocyanines: Properties and Applications. V. 4* / Eds. C.C. Leznoff, A.B.P. Lever. – New York: VCH, 1989—1996.
5. *Симон Ж., Андре Ж.Ж.* Молекулярные полупроводники. Фотоэлектрические свойства и солнечные элементы. – М.: Мир, 1988.
6. *Басова Т.В.* Получение, физико-химическое и КР-спектральное исследование фталоцианинов меди и алюминия и пленок на их основе. Дисс. ... канд. хим. наук. – Новосибирск: Ин-т неорганической химии СО РАН, 1999.
7. *Santerre F., Côté R., Lalande G. et al.* // *J. Phys. Chem.* – 1995. – **99**. – P. 17198.
8. *Janzen E.G., Nutter D.E., Davis E.R., Blackburn B.J., Poyer J.L., Mccay P.B.* // *Canad. J. Chem.* – 1978. – **56**, N 17. – P. 2237.
9. *Зубарев В.Е.* Метод спиновых ловушек. Применение в химии, биологии и медицине. – М.: изд-во МГУ, 1984.