

- M.F. // J. Amer. Chem. Soc. -1986. -108. -P. 963.
26. Cohn M.J., Dong T.-Y., Hendrickson D.N. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. -1985. -P. 1095.
27. Gaussian 03, Rev. C.1 / M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. -Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
28. Becke A.D. // J. Chem. Phys. -1993. -98. -P. 5648.

Department of Chemistry and Biochemistry, University of Minnesota Duluth, Duluth
V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, Kyiv, Ukraine
Institute of Metal Physics, Kyiv, Ukraine
A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Moscow, Russia

Received 25.07.2005

УДК 546.831:667.287

И.Н. Третьякова, В.Я. Черний, Л.А. Томачинская, С.В. Волков *

ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ ФТАЛОЦИАНИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ

Рассмотрены возможности применения фталоцианиновых систем в качестве новых функциональных материалов — электрохромных, нелинейно-оптических, сенсорных, жидкокристаллических, а также использование их в биологии и медицине.

В 1928 году химики шотландской фирмы Scottish Dyes Ltd в процессе производства фталимида из фталевого ангидрида и аммиака нашли на стенках реактора темно-синее, чрезвычайно устойчивое по отношению к кислотам и основаниям, содержащее в себе железо вещество. Детальное изучение его свойств и строения привело к открытию нового класса макроциклических тетрапиррольных соединений — фталоцианинов (Pc) [1]. Исчерпывающий синтез фталоцианина железа (PcFe) был впервые описан в классических работах Р. Линстеда с сотрудниками [1—3].

Фталоцианины оказались не только новым, но и чрезвычайно перспективным практически классом макроциклических соединений благодаря их уникальным свойствам. Традиционно их используют в качестве светопрочных пигментов и красителей. В настоящее время в мире фталоцианиновые соединения выпускаются в больших объемах для удовлетворения потребностей в синих и зеленых пигментах и красителях для полиграфии, легкой промышленности, промышленности фотографических материалов, покрытий автомобилей, пластмасс. Например, фталоцианина меди производится около 50 000 т в год [4].

Наряду с высокой термической и химической стабильностью, способностью к сублимации, фталоцианины обладают замечательными оптическими, фотофизическими, электрохимическими и

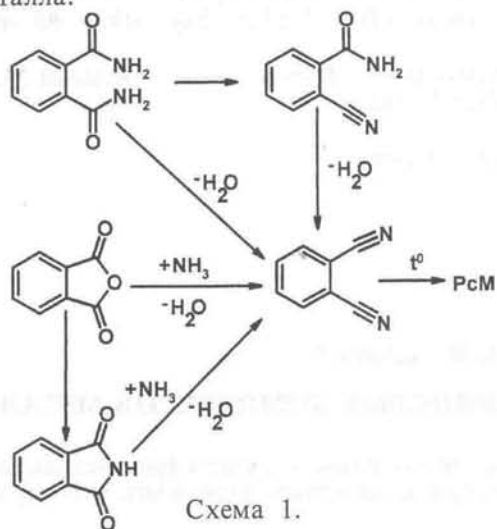
биологическими свойствами, что обеспечивает их использование не только в научных целях, но и в высокотехнологических отраслях производства [5—7]. Поэтому цель настоящего обзора — привлечь внимание исследователей из различных областей науки и техники к именно этим, интересным в практическом смысле соединениям.

Это не означает, что в литературе отсутствуют обзоры по химии фталоцианиновых соединений; первый обзор был сделан Moser F.H., Thomas A.L. уже через несколько лет после открытия фталоцианиновых комплексов [8], что свидетельствует об интересе к ним с первых дней их существования. Дальнейшие достижения в области химии фталоцианиновых красителей были обобщены Booth G. [9] и Leznoff C.C., Lever A.B.P. [10]. В 1989 г. под редакцией Е.А. Лукьянца был издан атлас спектров фталоцианиновых, нафталоцианиновых и других родственных соединений [11]. В 2002—2004 гг. вышел в свет справочник по химии порфиринов и родственных соединений, в котором несколько томов посвящено фталоцианиновым соединениям [12].

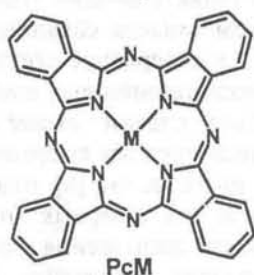
Методы синтеза фталоцианиновых комплексов. Основные методы синтеза Pc-систем были разработаны Р. Линстедом. Он показал, что фталоцианины можно получить исходя из различных производных фталевой кислоты, но ключевой всегда является стадия образования фталодинитри-

* И.Н. Третьякова — мл. науч. сотрудник, В.Я. Черний — канд. хим. наук (1998), Л.А. Томачинская — канд. хим. наук (2002), работают с С.В. Волковым с 1996 г.

ла, который тетрамеризуется в макроцикл на ионе металла:



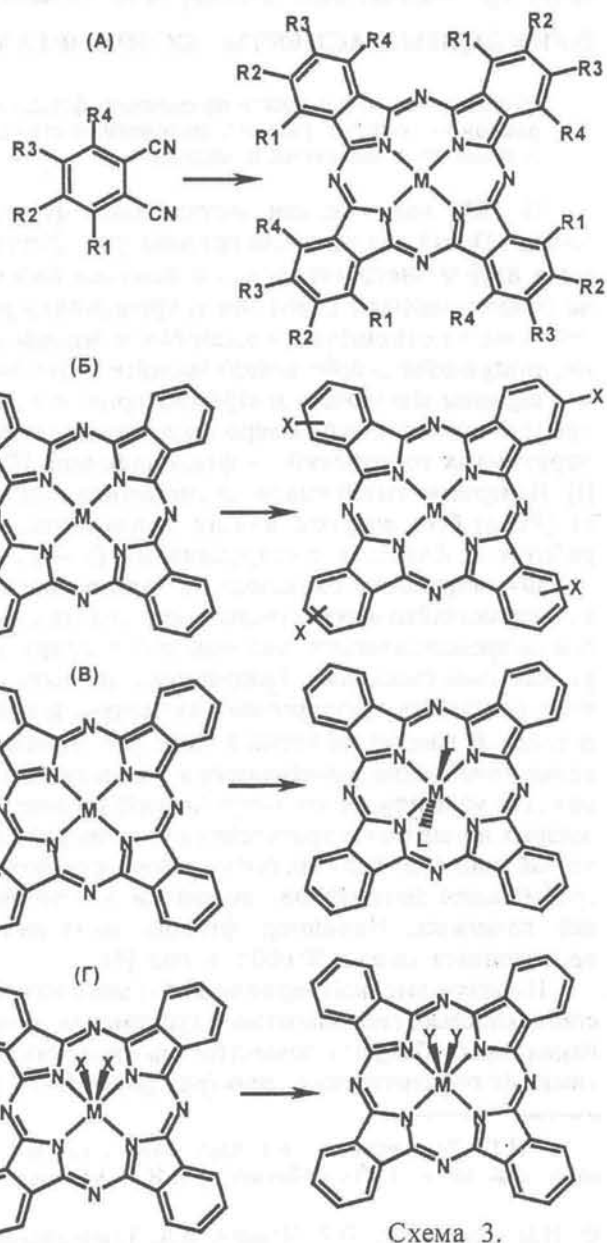
Синтезированная молекула фталоцианина с металлом — PcM (схема 2) — имеет уникальные возможности изменения строения, что создает благоприятные условия для целенаправленного поиска и исследования новых соединений этого ряда.



В последующие годы Pc -системы становились все более сложными, старый синтетический аппарат не позволял получать комплексы с термолабильными или неустойчивыми заместителями. Были разработаны новые схемы синтеза фталоцианинов, и одними из первых для этого были использованы производные аминоиноизоиндоленина [13], что позволило значительно понизить температуру проведения реакции. Мы предложили аналогичный способ получения Pc -металлокомплексов в среде абсолютного тетрагидрофурана в присутствии сильных оснований [14] или с использованием легко ароматизирующихся восстанавливающих реагентов [15]. Нами был найден интересный подход к синтезу Pc -комплексов из фталодинитрила и кислот Льюиса: во избежание галогенирования макроцикла в процессе синтеза в реак-

ционную смесь добавляли эквивалентное количество легко галогенирующегося соединения, например, метилнафталина [16].

Сейчас можно выделить четыре пути получения производных и замещенных фталоцианинов: синтез макроцикла из содержащего некоторые заместители прекурсора (А); введение заместителя в готовый макроцикл посредством электрофильной реакции (Б); присоединение аксиальных лигандов к координационно ненасыщенному центральному атому металла макроцикла (В) и по реакции обмена лигандов у центрального атома металла макроцикла (Г):



Области применения фталоцианинов. Фотодинамическая активность и биомедицина. Использование фталоцианинов в медицине основано на фотодинамическом действии, которое заключается в том, что при облучении светом клеток, содержащих фотосенсибилизатор, генерируется синглетный кислород, который вызывает их гибель. Впервые эта идея была реализована на водорастворимых порфириновых комплексах. Эффективность введенного фотосенсибилизатора зависит от его способности избирательно накапливаться в опухолевых тканях, области поглощения света (обычно используют свет, испускаемый лазерами и направляемый по оптическим волокнам) и от квантовых выходов синглетного кислорода.

Первым биомедицинским применением фталоцианина можно считать сообщение о том, что фталоцианиновые комплексы урана и меди накапливаются в опухолях [17]. В настоящее время клиническая фотодинамическая терапия (ФДТ) получила бурное развитие. Фталоцианиновые соединения относят ко второму поколению фотосенсибилизаторов. Преимуществами фталоцианиновых соединений, по сравнению с порфириновыми, являются область поглощения 640—690 нм, в которой здоровые ткани организма не поглощают света, и более высокий потенциал окисления, что снижает побочные эффекты при ФДТ. В клинической практике уже используются фталоцианиновые комплексы алюминия, цинка, кремния [18—22].

Некоторые Рс-комплексы, например аксиально замещенные фталоцианины циркония и гафния, обладают ярко выраженными цитотоксическими свойствами [23, 24], что делает их перспективными для применения в комбинированной терапии опухолевых заболеваний. Кроме того, Рс-системы могут использоваться как фотосенсибилизаторы для фотодинамической обработки крови с целью удаления вирусов [25] и как антимикробный агент [26].

Спектроскопия в биологических системах. Живая материя обладает собственными поглощением и флуоресценцией, которые используются в спектроскопических методах исследования в медицине и аналитической химии. Для сенсорного применения в биологических системах хорошо подходят красители, поглощающие в красной и ближней ИК-области спектра, так как собственная флуоресценция биологической материи уменьшается с увеличением длины волны и становится незначительной при длине волны больше 600 нм. Фталоцианины сочетают свойства длин-

новолнового поглощения и эмиссии с высокими квантовыми выходами, что обусловило их использование в качестве флуоресцентных меток для биологических систем. Аксиально замещенный РсSi используется для обнаружения ДНК и антител [27]. Разработаны флуоресцентные методы обнаружения микобактерий [28].

Способность Рс комплексов к генерации синглетного кислорода позволяет использовать их в качестве **фотодинамических дезодорантов и фотодезинфицирующих композиций** для очистки загрязненного воздуха, например, аммиаком [29]. Производные РсSi применяются в составе фотоактивных чистящих и фотодезинфицирующих композиций [30, 31]. Отходы, содержащие меркаптаны и сероводород, очищают, используя в качестве катализаторов растворы сульфоталоцианинов кобальта и железа [32]. Разработана и апробирована в пилотном масштабе на водопроводной станции технология фотодинамического обеззараживания речной воды с использованием фталоцианинов в качестве фотосенсибилизаторов [33].

Электропроводность и фотопроводимость. В 1948 г. вышла работа [34], в которой РсCu был использован для демонстрации полупроводниковых свойств органических веществ. Было установлено, что на электропроводность Рс влияют различные факторы — способ приготовления образцов (пленки, напыленные в вакууме или высаженные из раствора; спрессованные образцы; монокристаллы) [35], кристаллическая модификация [36] и даже условия исследования.

В работе [35] приводятся значения энергии активации темновой проводимости ($E_{\text{акт}}$), полученные разными авторами для РсН₂. Наиболее достоверные эксперименты дают величину $E_{\text{акт}} = (2.7-3) \cdot 10^{-19}$ Дж и сопротивление $\rho = 10^{14}-10^{17}$ Ом·м при положительном знаке носителей заряда. Сопоставление значений $E_{\text{акт}}$ для монокристаллических образцов фталоцианинов Zn, Ni, Cu, Mn, Fe, Co [37] показывает, что величины темновой энергии активации мало изменяются от комплекса к комплексу, оставаясь в пределах $(1.6-3.2) \cdot 10^{-19}$ Дж; с другой стороны, удельное сопротивление снижается на несколько порядков.

Влияние строения макроцикла на электропроводность обнаружено в работе [38], где были сопоставлены свойства РсCu с тетрапиридинпорфиразином и тетрапиразинпорфиразином меди. Удельные сопротивления этих соединений составили $1 \cdot 10^{14}$, $3 \cdot 10^{12}$ и $3 \cdot 10^9$ Ом·м, энергии активации — $2.1 \cdot 10^{-19}$, $1.9 \cdot 10^{-19}$ и $1.3 \cdot 10^{-19}$ Дж соот-

ответственно. Существенное воздействие на электропроводность, по данным работы [39], оказывает координирование фталоцианином (PcOs) экстралигандов $PcOsL_2$. В ряду $SO_4^{2-} > F^- > Br^- > Cl^-$ величина $E_{акт}$ снижается; за исключением иона SO_4^{2-} , этот ряд совпадает с ростом электроотрицательности экстралигандов.

В качестве таких лигандов может выступать ряд газообразных, как правило, электрохимически активных веществ — O_2 , H_2 , NH_3 , NO , NO_2 и др. Указанные эффекты описаны в литературе [40], они используются при создании газовых сенсоров.

Увеличение электропроводности Pc при освещении светом (фотопроводимость) была открыта в 1948 г. [41]. Величина $E_{ф}$ (энергия активации фотопроводимости) составляет $(0.16—0.48) \cdot 10^{-19}$ Дж. Фототок обычно превышает темновой ток на 2–3 порядка. [42]. Вопрос о механизме генерации носителей тока во фталоцианинах при освещении рассматривается в работе [43]. Pc-системы с высокой фотопроводимостью перспективны как активные компоненты в приборах, преобразующих световую энергию.

Сенсоры. При изучении полупроводниковых свойств фталоцианинов была обнаружена их зависимость от абсорбции и десорбции газов, что привело к созданию химических сенсоров на их основе [44, 45]. В этой связи PcM различного строения исследованы в качестве материалов чувствительных элементов датчиков токсичных газов [46]. Установлено, что в присутствии H_2S , NO_2 , Cl_2 некоторые PcM изменяют свою электропроводность на 1–2 порядка. Использование $PcSiCl_2$, $Pc(4-Cl)_4AlCl$ обеспечивает высокую чувствительность, селективность и быстрое действие электрического сигнала к воздействию газа. Пределы обнаружения H_2S , NO_2 , Cl_2 с применением чувствительных элементов датчиков на основе перечисленных соединений составляют 0.5, 0.2, 0.1 мг/м³ соответственно, времена отклика находятся в пределах 60–80 с [10].

Полупроводниковые материалы для варисторов и термисторов. Некоторые замещенные PcCu исследованы в качестве органических полупроводников для изготовления варисторов. Описано также изготовление модельных образцов тонкопленочных терморезисторов на основе некоторых комплексов PcMCl [47].

Преобразователи световой энергии. Известно, что в солнечных элементах используются органические полупроводники, в том числе и металлофталоцианины. Созданы фотопреобразовате-

ли световой энергии в электрическую поверхностно-барьерного типа $SnO_2/ОПП/Al$, где ОПП — фоточувствительный Pc или его аналог [48]. Высокую эффективность имеют фотопреобразователи на основе $PcInCl$ [49].

С целью расширения спектрального диапазона действия и повышения стабильности работы на воздухе изготовлены фотопреобразователи на основе гетеропереходов неорганический/органический полупроводник типа $SnO_2/CdS_{0.6}Se_{0.4}/ClAlPcCl/CuI$ [50].

Преобразование световой энергии в электрическую возможно не только в твердотельных фотопреобразователях, но и в фотоэлектрохимических системах, являющихся аналогами переходов металл—полупроводник, в которых вместо металла используется электролит [51].

Теплопоглощающие материалы. Красители с максимумом поглощения в ближней ИК-области эффективно поглощают тепловое излучение и поэтому могут использоваться в таких материалах. На практике такие материалы состоят из полимерной матрицы и красителя и применяются как материалы для окон, крыш, куполов, телефонных кабин и т.п. Хотя существует много хромофоров, поглощающих в ближней ИК-области, фталоцианины и их аналоги являются лучшими красителями для создания таких материалов благодаря своей устойчивости [52].

Электрохромные материалы. Электрохромизм — устойчивое, обратимое изменение цвета в ходе электрохимически индуцированных окислительно-восстановительных реакций — впервые был обнаружен для тонких пленок дифталоцианинов РЗЭ в 1970 г. [53]. С тех пор большое количество металлофталоцианинов было исследовано на наличие электрохромных свойств. В твердом состоянии электрохромизм наблюдался для фталоцианиновых соединений с более чем 30 металлами, преимущественно среди дифталоцианинов сендвичевого типа с лантаноидами и актиноидами, а также с иттрием и скандием. Кроме того, электрохромизм обнаружен у дифталоцианинов металлов IV группы Периодической системы элементов, таких, как олово, цирконий и гафний [54].

Среди комплексов лантаноидов наиболее полно изучен дифталоцианин лютеция Pc_2Lu , так как он обладает полным переходом цветов от оранжевого или красно-оранжевого до фиолетового и его пленки легко получают вакуумной сублимацией. На основе дифталоцианина лютеция были созданы электрохромные дисплеи для визуализации информации в компьютерных тех-

нологиях, которые обладают многоцветностью, высокой контрастностью, оптической памятью и независимостью от угла зрения [55]. Пленки бисфталоцианина празеодима, полученные по методике Ленгмюра–Блоджет, использованы в электрохромных тонкопленочных дисплеях [54]. Электрохромизм можно наблюдать не только на твердых пленках, но и в растворах [56].

Оптические носители информации. Развитие информационных технологий и увеличение количества пользователей компьютеров требует создания новых записывающих сред высокой плотности. Наиболее экономичной и простой в использовании системой длительного хранения данных являются оптические носители информации. Технология записи на CDR дисках основана на изменении отражающих свойств слоя органического красителя. Наиболее часто используются цианиновые красители, азокрасители и фталоцианиновые соединения. В качестве последних описано использование РСМ ($M = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn$), имеющих различные заместители в макрокольце и/или в аксиальном положении [57–60].

Красители для ксерографии и лазерных принтеров. Органические фотопроводники широко используются как ключевые материалы для ксерографии и лазерных принтеров. Цветные тонеры, которые содержат три основных цвета — желтый, красный и голубой, могут быть использованы для полной цветной печати. Обычно в цветных тонерах используют бензидиновый краситель для желтого цвета, хинокридиновый или нафтолазокрасители — для красного и фталоцианиновый или трифенилметановый красители — для голубого цвета [61].

Электрофотография в последние два десятилетия получила широкое распространение благодаря использованию в офисных копировальных аппаратах и лазерных принтерах. Наиболее широкое применение в качестве фоторецепторов для тонеров имеют фталоцианиновые системы, так как обладают спектрочувствительностью в частотной области около 800 нм, на которой излучают диодные лазеры.

Различные кристаллические формы фталоцианинов, например, α -форма безметалльного РС и РСсц, ϵ -форма РСсц и τ -форма безметалльного РС [62, 63], характеризуются высоким максимумом поглощения в ближней ИК-области и хорошей фотопроводимостью, относящейся к этому поглощению. Второй тип фталоцианинов, используемых в устройствах, работающих на диодных лазерах, включает комплексы трех- или четырехва-

лентных металлов — Al, Ga, In [64], V, Ti [65], Sn [66]. Титанилфталоцианин входит в состав фоторецепторов для ряда лазерных принтеров [66].

Лазерные фильтры. Широкое использование лазеров в науке и технике обусловило необходимость создания оптических фильтров для обеспечения безопасной работы с мощными источниками света. Обычно поглощающие фильтры изготавливают из стекла, желатина или пластика, в котором растворен или суспендирован краситель. Основные требования к красителям — высокая устойчивость к свету и температуре, высокая растворимость, низкая токсичность. Фталоцианиновые и нафтолоцианиновые красители обладают всеми из вышеперечисленных свойств и поэтому активно изучаются в качестве оптических фильтров для лазеров [67].

Материалы для нелинейной оптики. Недавно фталоцианиновые комплексы стали исследовать с точки зрения их применения в качестве материалов для нелинейной оптики в оптических коммуникациях. Установлено, что фталоцианины обладают очень интересными нелинейно-оптическими свойствами второго и третьего порядков [68, 69], а также могут выступать в роли оптических ограничителей [70].

Жидкокристаллические дисплеи. Соединения, которые поглощают свет строго на длине волны лазера, используют как добавки, растворенные в жидкокристаллическом материале, в системах, работающих с использованием лазерного луча. Такие приборы утилизируют поглощенную красителем энергию лазера для нагрева, который изменяет оптические свойства прозрачных жидкокристаллических материалов. В частности, в проекционных дисплеях свет направляется через ячейку, содержащую жидкокристаллический материал и затем проецируется на экран. Фталоцианиновые соединения имеют сильное поглощение в области 665–750 нм, то есть в той области, в которой работают GaAlAs лазеры [71].

В качестве светофильтров в жидкокристаллических дисплеях используют окрашенные прозрачные пленки на стеклянной подложке. Такие пленки получают из смеси пигментов, в том числе фталоцианиновых, например, РСсцHal [72].

Анион-селективные электроды. Сферой применения комплексных соединений в химическом анализе является, в частности, ионометрия с использованием жидкостных ионоселективных электродов. К настоящему времени описан ряд анион-селективных электродов с селективностью, основанной на способности высокопрочных комп-

лексов металлов с липофильными органическими лигандами (корринами, порфиринами, фталоцианинами и др.) к экстраординарированию анионов [73]. Описаны ионофоры на основе порфириновых и фталоцианиновых комплексов двухзарядных (Ru^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) [74], трехзарядных (Co^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+}) [75], четырехзарядных (Sn^{4+}) [76] катионов металлов.

Катализ. Металлокомплексы Pс с переходными металлами являются эффективными катализаторами [37].

Окислительную демеркаптанизацию нефти и нефтяных углеводородов в "мерокс" процессе осуществляют с применением PсCo и PсFe в качестве катализаторов [77].

Высокая каталитическая активность Pс(COOH)_nM (M = Cu, Zn, Co, Ni; n=4 или 8) используется для очистки газов от оксидов азота [78]. Степень очистки газовой смеси от оксидов азота в зависимости от структуры комплексов изменяется в пределах 87—99 %. В промышленности катализаторы на основе дисульфо- и тетрасульфофталоцианинов кобальта применяют для очистки газов коксовых печей от H₂S и HCN при жидкофазном окислении [79]. Катализаторы, содержащие PсM (M=Cu, Fe, Co), используют для оксигалогенирования ароматических соединений [80]; PсAl, ковалентно связанный с кремневой поверхностью молекулярных сит, катализирует реакции циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам для получения циклических карбонатов [81].

В топливных элементах обычно в качестве катализаторов используют наночастицы платины или ее коллоидные растворы. В связи с тем, что платина — дорогостоящий металл, предпринимаются попытки заменить ее более доступными веществами. Макроциклы с координационным узлом N₄-металл (тетразааннулены, тетрафенилпорфирины, фталоцианины железа и кобальта), адсорбированные на угле и пиролизированные в инертной атмосфере, подходят для этой цели [82, 83].

Как видим, прикладные возможности фталоцианиновых систем постепенно расширяются — от применения в качестве обычных красителей до таких современных функциональных материалов, как электрохромные, жидкокристаллические, нелинейно-оптические, оптико-информационные, сенсорные и т.д. и т.п. А учитывая то обстоятельство, что фталоцианиновые комплексы, их производные и замещенные соединения являются основой супрамолекулярных систем, то очевидно их горизонты в качестве вероятных моле-

кулярных органических фотоников и электроников, если уж не ионников.

РЕЗЮМЕ. Розглянуто можливості застосування фталоціанінових систем в якості нових функціональних матеріалів — електрохромних, нелінійно-оптичних, сенсорних, рідкокристалічних, а також використання їх в біології та медицині.

SUMMARY. The possibilities of applications of phthalocyanine systems as new electrochromic, nonlinear optic, liquid crystal materials; sensors, semiconductor; in biology and medicine are reported.

1. *Linstead R.P.* // *J. Chem. Soc.* -1934. -№ 9. -P. 1016—1028.
2. *Barrett P.A., Dent C.E., Linstead R.P.* // *Ibid.* -1936. -№ 11. -P. 1719—1733.
3. *Barrett P.A., Frue D.A., Linstead R.P.* // *Ibid.* -1938. -№ 10. -P. 1157—1163.
4. *Guillaud G., Simon J., Germain J.P.* // *Coord. Chem. Rev.* -1998. -178—180. -P. 1433—1484.
5. *Phthalocyanines – Chemistry and Functions* / Ed. by H. Shirai, N. Kobayashi. -Tokyo: IPC, 1997.
6. *McKeown N.B.* *Phthalocyanine Materials – Synthesis, Structure, and Function.* -Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
7. *Supramolecular Photosensitive and Electroactive Materials* / Ed. by H.S. Nalwa. -San Diego: Academ. Press, 2001.
8. *Moser F.H., Thomas A.L.* *The phthalocyanines.* -Boca Raton, Florida: CRC Press Inc., 1983. -Vol. 1, 2.
9. *Бумс Г.* Фталоцианины. Химия синтетических красителей / Под ред. К. Венкатарамана. -Л.: Химия, 1977.
10. *Phthalocyanines – Properties and Applications* / Ed. by C.C. Leznoff, A.B.P. Lever. -New York: VCH, 1989—1996. -Vol. 1—4.
11. *Электронные спектры фталоцианинов и родственных соединений* / Под ред. Е.А. Лукьянца. -Черкассы: НИИТЭХИМ, 1989.
12. *The Porphyrin Handbook* / Ed. by K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. -Academ. Press, Elsevier, 2003. -Vol. 15—20.
13. *Brach P.J., Grammatica S.S., Ossanna O.A., Weinberger L.* // *J. Heterocyclic Chem.* -1970. -7. -P. 1403—1408.
14. *Пат. 55010 А Україна, МПК 7 C07D487/22.* -Опубл. 17.03.2003.
15. *Пат. 41630 А Україна, МПК 7 C07D487/22, C07F19/00.* -Опубл. 17.09.2001.
16. *Пат. 38908 А Україна, МПК 7 C07D487/22, C07F19/00.* -Опубл. 15.05.2001.
17. *Pat. U.S. 3,027,391.* -Publ. -1962.
18. *Isele U., van Hoogevest P., Hilfiker R., Capraro H.G.* // *J. Pharm. Sci.* -1994. -83. -P. 1608—1613.
19. *Kassab K., Fabris C., Defilippis M.P. et al.* // *J. Photochem. and Photobiol. B: Biology.* -2000. -55. -P. 128—137.
20. *Li Z., van Lier J.E., Leznoff C.C.* // *Can. J. Chem.*

- 1999. -77. -P. 138—145.
21. *Cubeddu R., Canti G., D'Andrea C. et al.* // J. Photochem. and Photobiol. B: Biol. -2001. -60. -P. 73—78.
 22. *DeRosa M.C., Crutchley R.J.* // Coord. Chem. Rev. -2002. -233-234. -P. 351—371.
 23. *Tomachynski L., Chernii V., Gorbenko H. et al.* // Chemistry & Biodiversity. -2004. -1. -P. 862—867.
 24. *Томачинский Л.А., Горбенко Е.Н., Филоненко В.В. и др.* // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 3. -С. 11—13.
 25. *Smetana Z.* // J. Photochem. and Photobiol. -1998. -44. -P. 77—83.
 26. *Griffiths M.A., Wren B.W., Wilson M.J.* // Antimicrobial Chemotherapy. -1997. -40. -P. 873—876.
 27. *Devlin R.F., Studholme R.M., Dandiker W.B. et al.* // Clin. Chem. -1993. -39. -P. 1939—1943.
 28. *Walker G.T., Nadeau J.G., Linn C.P. et al.* // Ibid. -1996. -42. -P. 9—13.
 29. *Pat. 08,295,740, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP.* -Publ. 12.11.1996.
 30. *Pat. PCT Int. Appl. WO 97 05,202.* -Publ. 13.02.1997.
 31. *Pat. PCT Int. Appl. WO 97 05,203.* -Publ. 13.02.1997.
 32. *Pat. Eur. Appl. EP 793,996.* -Publ. 10.09.1997.
 33. *Калия О.Л., Кузьмин С.Г., Лукьянец Е.А., Ворожцов Г.Н.* // 9 Междунар. конф. по химии порфиринов и их аналогов, 8—12 сент. 2003, Суздаль (Россия). -Тр. конф. -С. 14, 15.
 34. *Eley D.D.* // Nature. -1948. -162. -P. 819.
 35. *Гутман Ф., Лайонс Л.* Органические полупроводники. -М.: Мир, 1970.
 36. *Winkane K., Newkirk A.* // J. Chem. Phys. -1961. -34, № 6. -P. 2184, 2185.
 37. *Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А.* Катализ и электрокатализ металлопорфиринами. -М.: Наука, 1982.
 38. *Danzig M.J., Liang C., Passaglia E.* // J. Amer. Chem. Soc. -1963. -85, № 6. -P. 668—671.
 39. *Вартанян А.Т., Карпович И.А.* // Докл. АН СССР. -1956. -111, № 3. -С. 561—563.
 40. *Kaufhold J., Hauffe K.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. -1965. -69, № 2. -S. 168—178.
 41. *Вартанян А.Т.* // Журн. физ. химии. -1948. -22. -С. 769—772.
 42. *Вартанян А.Т.* // Физика и техника полупроводников. -1967. -1, № 10. -С. 1515—1521.
 43. *Chen H.-Z., Wang M., Yuan J.* // J. Photochem. and Photobiol. A: Chem. -1995. -88. -P. 43—46.
 44. *Овчинников А.А., Хидекель Л.М., Спектор В.Н.* // Успехи химии. -1991. -60, № 2. -С. 676—678.
 45. *Zhou R., Josse F., Gopel W.* // Appl. Organomet. Chem. -1996. -10, № 8. -P. 557—577.
 46. *Пахомов Л.Г., Шапошников Г.П., Спектор В.Н.* // Изв. АН. Серия хим. -1996. -№ 1. -С. 236—238.
 47. *Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Майзлий В.Е.* // Успехи химии порфиринов. -С-Пб: НИИ химии СПбГУ, 1999. -Т. 2. -С. 190—222.
 48. *А.с. 534 808 СССР.* // Открытия. Изобрет. -1977. -№ 41.
 49. *Симон Ж., Андре Ж.-Ж.* Молекулярные полупроводники. Фотоэлектрические свойства и солнечные элементы. -М.: Мир, 1988.
 50. *Nor A.M., Loutfy R.O.* // Can. J. Chem. -1983. -61, № 5. -P. 901—905.
 51. *Илатовский В.А., Осипов Ю.М., Комиссаров Г.Г., Шапошников Г.П.* // Журн. физ. химии. -1989. -63, № 8. -С. 2237—2239.
 52. *Matsuoka M.* // Near-Infrared Dyes for high technology applications / Ed. by S. Daehne et al. -Kluwer Academ. Publ., 1998. -P. 203—231.
 53. *Москалев П.Н., Кирич И.С.* // Опт. и спектр. -1970. -29, № 2. -С. 414—415.
 54. *Nicholson M.M.* // Phthalocyanines: Properties and Applications / Ed. by C.C. Leznoff, A.B.P. Lever. -Weinheim: VCH, 1993. -Vol. 3.
 55. *Somani P.R., Radhakrishnan S.* // Materials Chem. and Phys. -2002. -77. -P. 117—133.
 56. *Москалев П.Н., Кирич И.С.* // Журн. физ. химии. -1972. -46, № 7. -С. 1778—1781.
 57. *Pat. 08,282,108, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP.* -Publ. 29.10.1996.
 58. *Pat. 08,291,261, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP.* -Publ. 5.11.1996.
 59. *Pat. 09,175,020, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP.* -Publ. 8.07.1997.
 60. *Pat. 09,226,249, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP.* -Publ. 2.09.1997.
 61. *Matsuoka M.* // Near-Infrared Dyes for high technology applications / Ed. by S. Daehne, U. Resch-Genger, O.S. Wolfbeis. -Kluwer Academ. Publ., 1998. -P. 203—231.
 62. *Inabe T., Tajima H.* // Chem. Rev. -2004. -104. -P. 5503—5533.
 63. *Takano S., Enokida T., Kakuta A., Mori Y.* // Chem. Lett. -1984. -P. 2037—2040.
 64. *Borsenberger P.M., Wiess D.S.* // J. Imaging. Technol. -1989. -15, № 1. -P. 6—9.
 65. *Pat. 09,190,001, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP.* -Publ. 22.07.1997.
 66. *Pat. 09,54,449, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP.* -Publ. 25.02.1997.
 67. *Fabian J., Nakazumi H., Matsuoka M.* // Chem. Rev. -1992. -92. -P. 1197—1226.
 68. *Perry J.W.* // Nonlinear optics of organic molecules and polymers / Ed. by H.S. Nalwa, S. Miyata. -Florida: CRC Press, Boca Raton, 1997. -P. 813—840.
 69. *Law K.Y.* // Chem. Rev. -1993. -93. -P. 449—486.
 70. *Law K.Y.* // Handbook of organic conductive molecules and polymers / Ed. by H.S. Nalwa. -Chichester: Wiley, 1997. -Vol. 1. -P. 487—551.
 71. *Cook M.J., Dunn A.J., Howe S.D., Thomson A.J.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. -1988. -P. 2453—2458.
 72. *Pat. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 09,05,512.* -Publ. 15.01.1997.
 73. *Antonisse M.M.G., Reinhoudt D.N.* // Electroanalysis. -1999. -11, № 4. -P. 1035—1038.
 74. *Trevin S., Bedioui F., Devynck J.* // J. Electroanal. Chem. -1996. -408, № 1—2. -P. 261—265.
 75. *Bakker E., Malinowska E., Schiller R.D., Meyerhoff M.E.* // Talanta. -1994. -41, № 6. -P. 881—883.
 76. *Malinowska E., Meyerhoff M.E.* // Analyt. Chim. Acta. -1995. -300, № 1. -P. 33—37.

77. *Borisenkova S.A.* // *Petroleum Chem.* -1991. -31. -P. 379—398.
78. *A.c. 1 761 235 СССР* // *Открытие. Изобрет.* -1992. -№ 34.
79. *Назаров В.Г., Третьякова Г.Д., Другова Н.Я.* // *Кокс. химия.* -1997. -3. -С. 22—25.
80. *Raja R., Ratnasamy P.* // *J. Catal.* -1997. -170, № 2. -P. 244—253.

81. *Lu X.-B., Wang H., He R.* // *J. Molecular Catalysis A: Chemical.* -2002. -186. -P. 33—42.
82. *Kobayashi N., Janda P., Lever A.B.P.* // *Inorg. Chem.* -1992. -31. -P. 5172—5177.
83. *Прокопчук А.Л., Пирский Ю.К., Черный В.Я., Кублановский В.С.* // *Укр. хим. журн.* -2004. -70, № 9. -С. 47—50.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
НАН Украины, Киев

Поступила 12.04.2005

УДК 544.52

Ю.С. Краснов, Г.Я. Колбасов, В.Н. Зайченко, С.В. Волков *

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И НАНОСТРУКТУРА ПЛЕНОК АМОРФНОГО WO_3

Показано, что в составе катодно осажденных электрохромных пленок аморфного оксида вольфрама доминируют нанокластеры, восстановление которых сопровождается появлением полос поглощения, характерных для поливольфраматов со структурой Кеггина и их ассоциатов. Максимумы этих полос приходятся на видимую область спектра, что способствует повышению эффективности обратимого окрашивания таких пленок и позволяет увеличить чувствительность изготовленных на их основе оптических сенсоров водорода.

Пленки аморфного оксида вольфрама ($a-WO_3$) находят применение в электрохромных приборах [1—3]. Процесс их окрашивания (и обесцвечивания) в ближней инфракрасной и видимой областях оптического спектра осуществляется посредством двойной ион-электронной инъекции и экстракции [1, 4]. Окрашивание $a-WO_3$ -электрода по мере протекания катодного тока вызвано захватом инжектированных в пленку электронов на свободные d -орбитали $W(VI)$ -центров с восстановлением их до $W(V)$ -центров, которые и являются центрами окраски $a-WO_3$. Заряд этих электронов в объеме пленки скомпенсирован подвижными однозарядными катионами, такими, как H^+ , Li^+ или Na^+ , которые входят в пленку из электролита и располагаются вблизи атомов кислорода, образующих мостиковые и концевые связи типа $W-O-W$ и $W=O$ [5, 6]. Аналогичный механизм окрашивания $a-WO_3$ реализуется в оптических сенсорах водорода за счет инъекции в пленку оксида электронов и протонов из контактирующего с нею каталитически активного слоя платины или палладия, на поверхности которого происходит окисление молекулярного водорода по реакции: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$ [7, 8].

Простым и экономичным методом получения пленок $a-WO_3$ на прозрачных токопроводящих подложках, с хорошей воспроизводимостью их электрохромных характеристик, является катодное электроосаждение из водного электролита, содержащего растворимые полиоксометаллаты и пероксометаллаты [9—14]. Получаемые осадки обычно рентгеноаморфны [9, 11, 14]; механизм катодного осаждения $a-WO_3$ рассмотрен в работе [9]. При использовании гальваностатического режима соблюдается линейная зависимость толщины пленки от времени осаждения, но гладкая однородная поверхность сохраняется у нее лишь до толщины не более одного микрона [9, 14]. Из-за высокой пористости и содержания молекул воды удельная плотность осадка на катоде на половину меньше плотности кристаллического WO_3 . Поэтому в обесцвеченном состоянии эти пленки характеризуются очень низким значением оптического показателя преломления $n = 1.6 \div 1.7$ (при $n = 2.5$ для кристаллического WO_3) [14—16].

По мере заполнения инжектированными электронами свободных d -орбиталей $W(VI)$ -центров в катодно осажденных пленках происходит катодное смещение потенциала $a-WO_3$ -электро-

* Ю.С. Краснов — канд. физ.-мат. наук (1972), Г.Я. Колбасов — докт. хим. наук (1991), В.Н. Зайченко — канд. хим. наук (1984).