

ФИЗИКОХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВУХПАЛУБНЫХ КРАУНФТАЛОЦИАНИНАТОВ ЛАНТАНИДОВ В РАСТВОРАХ И НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ¹

А.В. Шокуров, С.Л. Селектор, В.В. Арсланов

*Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: cotique@gmail.com*

Сэндвичевые фталоцианинаты лантанидов находят применение в таких областях как молекулярная электроника, фотовольтаика, устройства хранения информации, сенсоры и т. д. Одним из достоинств таких комплексов является так называемая мультистабильность, т. е. присутствие большого количества обратимых редокс-превращений и связанных с ними стабильных состояний.

В данной работе были получены и исследованы монослои и пленки Ленгмюра-Блоджетт двухпалубных фталоцианинатов лантанидов, в том числе незамещенного и краун-замещенных гомо- и гетеролептического 15-краун-5-фталоцианинатов церия. В этих комплексах катион церия, в отличие от других лантанидов, способен принимать не только характерную для ряда лантанидов степень окисления +3, но и +4. Проведенные *in situ* спектральные исследования показали, что при нанесении растворов комплексов церия в хлороформе на поверхность воды и последующем сжатии монослоя вещества на поверхности воды происходят уникальные процессы, связанные с обратимым внутримолекулярным переносом электрона между фталоцианиновым кольцом и ионом металлоцентра. С помощью метода РФЭС были охарактеризованы состояния металлоцентров в сформированных в различных условиях ультратонких пленках двухпалубных комплексов церия с различным содержанием краун-эфирных групп. Показано, что переход $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ сопровождается ростом электропроводности пленки.

Проведены спектроэлектрохимические исследования пленок Ленгмюра-Блоджетт на поверхности проводящих подложек, а также растворов комплексов в ацетонитриле. Выявлены различия свойств между краун-замещенными и незамещенными комплексами, а также между комплексами церия и других лантанидов. Показано, что редокс-переход $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ в пленке Ленгмюра-Блоджетт осуществляется при окислении комплекса, а не при его восстановлении, как это происходит в растворе. При этом восстановление комплексов трехвалентных лантанидов в растворе при потенциалах ЦВА в присутствии кислорода приводит к образованию некоего промежуточного продукта. Та же картина наблюдается и в пленках всех исследуемых комплексов. В то же время электрохимическое восстановление окто-краун-замещенного комплекса церия в растворе соответствует спектральной картине его химического восстановления.

¹ Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 11-03-12124-офи-м-2011) и Президиума РАН (П7(5))