

Фотофизические свойства и фотохимическая активность металлокомплексов фталоцианина, адсорбированных на поверхности модифицированного монтмориллонита

М. А. Градова,^{a@} И. И. Осташевская,^b О. В. Градов,^a А. В. Лобанов,^a В. Б. Иванов^a

^aИнститут химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 119991 Москва, Россия

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991 Москва, Россия

@E-mail: m.a.gradova@gmail.com

Металлокомплексы фталоцианина с d^0 - и d^{10} -металлами являются перспективными фотосенсибилизаторами и фотокатализаторами благодаря интенсивному поглощению света в красной области спектра, высоким коэффициентам экстинкции и способности к образованию долгоживущих триплетных состояний с высоким квантовым выходом. Однако их широкое применение на практике ограничено малой растворимостью в большинстве органических растворителей и склонностью к ассоциации с образованием агрегатов различного типа. При этом в большинстве случаев межхромофорное взаимодействие в агрегатах приводит к снижению эффективности генерации активных форм кислорода и уменьшению каталитической активности материалов на их основе. Одним из способов управления агрегационным состоянием и, как следствие, фотофизическими свойствами данных соединений, является их иммобилизация на поверхности инертного твердого носителя, препятствующая агрегации макроциклов. В данной работе рассматривается методика получения гетерогенных фотокатализаторов на основе фталоцианинатов цинка(II), алюминия(III) и кремния(IV), адсорбированных на поверхности дисперсных минеральных частиц модифицированного катионными ПАВ. Подробно рассмотрено агрегационное поведение и фотофизические свойства адсорбированных металлокомплексов, сопоставлена их фотокаталитическая активность в составе полученных суспензий в реакциях фотосенсибилизированного окисления модельного субстрата – 9,10-дифенилантрацена кислородом воздуха при облучении видимым светом. Изучено взаимодействие адсорбатов в процессе адсорбции из раствора, содержащего смесь различных металлокомплексов фталоцианина. Доказана роль аксиальных ацидолигандов в регуляции агрегационного состояния и, как следствие, фотохимической активности металлокомплексов в адсорбционном слое.

Ключевые слова: Металлокомплексы фталоцианина, модифицированный монтмориллонит, *H*-агрегаты, *J*-агрегаты, адсорбционная модификация, фотосенсибилизированное окисление, фотокатализаторы.

Photophysical Properties and Photochemical Activity of Metal Phthalocyanines Adsorbed on Modified Montmorillonite

Margarita A. Gradova,^{a@} Irina I. Ostashevskaya,^b Oleg V. Gradov,^a Anton V. Lobanov,^a and Viktor B. Ivanov^a

^aSemenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia

^bLomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, 119991 Moscow, Russia

@Corresponding author E-mail: m.a.gradova@gmail.com

Phthalocyanine metal complexes (MPc) with d^0 - and d^{10} -metals are known to be promising photosensitizers and photocatalysts due to high molar extinction coefficients within 600–800 nm spectral range and long lifetime of the triplet excited states. However, their wide practical application is strongly limited by their poor solubility in most organic solvents and inherent tendency to form different types of aggregates. In most cases, interchromophore interactions in the aggregates result in the decrease of the triplet state lifetime, and hence, reduce both photodynamic

and catalytic activity of the phthalocyanine-based materials. Control upon the aggregation state and photophysical properties of phthalocyanines can be performed after their immobilization on the surface of a solid inert carrier, which prevents macrocycles from aggregation. This paper describes a preparation procedure of heterogeneous photocatalysts based on zinc(II), aluminum(III) and silicon(IV) phthalocyanines adsorbed on the surface of organophilic clay particles composed of a cationic surfactant-modified montmorillonite. The aggregation behavior and photophysical properties of the adsorbed metal complexes are considered in details, and their photocatalytic activity in photosensitized oxidation of a model compound – 9,10-diphenylanthracene under visible light irradiation is compared. The interaction between the adsorbates during adsorption from a solution containing a mixture of the metal phthalocyanine complexes is also described. The crucial role of the axial ligands in regulating the aggregation state, and hence, the photophysical properties and photochemical activity of the phthalocyanine metal complexes in the adsorption layer is established. It was found, that a mixed solvent containing DMF-EtOH-H₂O with 1:2:1 volume ratio allows to increase MPC adsorption efficiency up to 95 %, compared to the pure DMF or EtOH solutions, providing only 25 and 35 %, respectively. Hence, the decrease in the solvation capacity of the solvent towards MPC results in a more favorable interaction of the adsorbate with the clay surface. The organophilic clay powder modified with MPC produced a stable transparent suspension after sonication in toluene. In the resulting suspensions ZnPc and SiCl₂Pc were found to be stabilized in a fluorescent monomolecular form, while AlClPc was shown to assemble into J-type aggregates through the bridging axial ligands. The simultaneous presence of ZnPc and AlClPc at the clay surface prevents the latter from self-assembly into J-type aggregates, while a successful formation of H-type aggregates was observed in this mixture. For the toluene suspensions containing AlClPc adsorbed on the mineral particle surface, the increase in the amount of both types of aggregates was observed upon storage, while the other metal phthalocyanines in the adsorption layer remained in a monomolecular form. In the case of SiCl₂Pc, the reason for the enhanced stability towards aggregation is the steric hindrances produced by two axial ligands which are located on the opposite sides of the macrocycle plane, preventing them from interchromophore interactions. Despite the effective monomolecular form stabilization at the clay surface, SiCl₂Pc in toluene suspensions was shown to possess lower photocatalytic activity in the photosensitized oxidation of 9,10-diphenylanthracene, compared to ZnPc. This may be due to the hindered access of the molecular oxygen towards the excited photosensitizer molecule by the axial ligands in the course of the energy transfer process. As expected, AlClPc with the dominating aggregated forms on the clay surface demonstrated the lowest photochemical activity in similar conditions. Therefore, metal phthalocyanine complexes with the unsaturated coordination sphere possess an increased tendency to form supramolecular aggregates via axial ligand-assisted self-assembly, and hence, are not suitable for photocatalytic applications without additional stabilization of their monomolecular form at the organophilic montmorillonite surface.

Keywords: Zinc(II) phthalocyanine, aluminum(III) phthalocyanine chloride, silicon(IV) phthalocyanine dichloride, H-aggregates, J-aggregates, montmorillonite, adsorption modification, photocatalysis.

Введение

Фотосенсибилизированное окисление органических веществ активными формами кислорода, протекающее в присутствии молекул фотосенсибилизаторов (ФС) при облучении реакционной смеси видимым светом, лежит в основе многих технологических процессов. В частности, оно используется для очистки сточных вод от различных загрязнителей,^[1] а также в современном органическом синтезе, основанном на принципах зеленой химии, для получения целевых продуктов.^[2] Доступность, высокая стабильность и ценные фотофизические свойства делают тетрапиррольные соединения (и, в частности, фталоцианины) наиболее подходящими кандидатами на роль ФС. Основной проблемой при их использовании является их склонность к самоассоциации в полярных средах с образованием агрегатов различного типа. При этом межхромофорное взаимодействие в большинстве случаев приводит к снижению квантового выхода синглетного кислорода и эффективному самотушению возбужденных состояний в агрегатах, в том числе, за счет процессов триплет-триплетной аннигиляции.^[3] В редких случаях удается

добиться формирования надмолекулярных агрегатов J-типа на основе фталоцианинов со строго упорядоченной структурой, обладающих флуоресценцией и способностью к генерации синглетного кислорода при облучении.^[4] Однако даже незначительное нарушение порядка в расположении мономеров препятствует когерентному распространению экситонного возбуждения в системе сопряженных хромофоров, что приводит к неизбежному ухудшению фотофизических свойств материалов на их основе.^[3] В связи с этим, актуальной задачей в химии тетрапиррольных соединений является поиск новых путей стабилизации мономерной формы ФС в составе гибридных супрамолекулярных систем, обеспечивающих сохранение их ценных фотофизических свойств.

В настоящее время известно несколько способов контроля над агрегационным состоянием ФС и предотвращения их межхромофорного взаимодействия. Одним из таких способов является непосредственная химическая модификация фталоцианинов путем введения в периферийные положения макроцикла заместителей с гидрофильными заряженными функциональными группами, препятствующих ассоциации молекул

ФС в полярных растворителях.^[5,6] Данный подход позволяет достичь растворимости ФС в реакционной смеси и повысить эффективность протекания фотохимических процессов в гомогенной системе, однако, это может вызывать серьезные затруднения при выделении целевых продуктов. Кроме того, ковалентная модификация зачастую является трудоемким и дорогостоящим процессом, требующим использования больших объемов токсичных органических растворителей в процессе синтеза, выделения и очистки целевых продуктов, что существенно усложняет промышленное внедрение новых материалов на основе фталоцианинов. Аналогичные ограничения имеют место и для конъюгатов фталоцианинов с различными функциональными фрагментами и наноразмерными структурами (квантовые точки, полимерные наночастицы и т.п.).

Альтернативным способом стабилизации мономерной формы фталоцианинов в водных растворах является их солюбилизация в мицеллярных системах на основе поверхностно-активных веществ или амфифильных блок-сополимеров.^[7] Данные микрогетерогенные системы обеспечивают надежную изоляцию соседних хромофоров и благоприятствуют протеканию химических реакций в локальном микрообъеме, а процесс солюбилизации протекает быстро, самопроизвольно и не требует дополнительных препаративных манипуляций. Однако наличие мицеллярной оболочки может создавать существенные диффузионные ограничения для протекания фотохимических процессов, а солюбилизация целевых продуктов может препятствовать их дальнейшему выделению. Кроме того, есть вероятность окислительного повреждения мицеллярных структур при непосредственном контакте с выделяющимися активными формами кислорода (АФК).

Еще одним подходом, препятствующим агрегации ФС, является иммобилизация их мономерной формы в полимерных матрицах. Для этих целей могут использоваться различные по химической природе полимеры и сополимеры, способные образовывать тонкие пленки.^[8] Преимуществом данного подхода является фиксированная локализация молекул фталоцианинов в полимерных пленках, обеспечивающая быстрое отделение фотокатализатора от реакционной смеси. Однако в ряде случаев жесткая фиксация молекул ФС в структуре полимера препятствует свободному доступу молекулярного кислорода к активному центру макроцикла и, как в случае с мицеллярными системами, генерация АФК непосредственно в полимерной матрице может приводить к окислительной деструкции.

Помимо перечисленных способов, стабилизация мономерной формы ФС достигается при их адсорбции на поверхности твердых минеральных носителей. В роли последних могут использоваться нанодисперсные порошки металлов и их оксидов,^[9,10] а также различные дисперсные природные минералы, в том числе, алюмосиликаты,^[11,12] и синтетические слоистые двойные гидроксиды.^[13,14] Преимуществом данного типа носителей является их низкая себестоимость, устойчивость к воздействию АФК, а также возможность быстрого отделения от реакционной смеси фильтрованием^[15] (при условии, что целевые и промежуточные продукты

реакции не адсорбируются на минеральной поверхности).^[16] Единственным недостатком данного типа носителей является склонность его частиц к седиментации, обуславливающая необходимость перемешивания реакционной смеси в процессе облучения. Однако эта проблема может быть легко решена за счет непрерывного барботирования реакционной смеси воздухом, которое одновременно обеспечивает доступ молекулярного кислорода к активному центру ФС и препятствует агрегации и оседанию частиц фотокатализатора.

На сегодняшний день в литературе предложено несколько вариантов гибридных органико-неорганических композитов на основе глинистых минералов с адсорбированными металлокомплексами фталоцианина, обладающих как темновой,^[17,18] так и фотоиндуцированной каталитической активностью в реакциях окисления различных поллютантов.^[15,16,19-21] Для данного вида гетерогенных фотокатализаторов показана возможность проявления фотодинамической активности обоих типов, связанной либо с генерацией синглетного кислорода в результате переноса энергии с фотовозбужденной молекулы ФС на кислород, либо с фотопереносом электрона с образованием АФК.^[15,21] При этом использование глинистых минералов, модифицированных катионными ПАВ, приводит к нейтрализации заряда на поверхности дисперсных частиц, что способствует адсорбции и интеркаляции в межслоевом пространстве минерала молекул нейтральных гидрофобных красителей (в том числе, фталоцианинов) и поллютантов, а также значительно повышает диспергируемость полученных композитов в органических растворителях.^[16,20,22]

Несмотря на активный интерес к данной области исследования, в большинстве работ не уделяется достаточно внимания агрегационному поведению адсорбированных молекул тетрапирролов и механизмам межхромофорного взаимодействия в адсорбционном слое, а также изменению агрегационного состояния адсорбатов со временем. В данной работе рассматривается методика получения и фотофизические свойства коллоидных систем, содержащих дисперсные частицы монтмориллонита (ММ), модифицированного катионными ПАВ, с адсорбированными на них металлокомплексами фталоцианина (МРС).

Материалы и методы

В качестве минерального носителя в работе использовался дисперсный природный алюмосиликат монтмориллонит (ММ), модифицированный катионными ПАВ со структурой $(\text{HT})_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^-$, где HT – алкильные фрагменты ($\text{C}_{18} \sim 65\%$, $\text{C}_{16} \sim 30\%$ и $\text{C}_{14} \sim 5\%$), содержание которых в образце составляло 0.1 масс%. Межплоскостное расстояние для частиц минерального носителя Cloisite 20A (Southern Clay Products, USA) не превышало 3 нм, что обеспечивает возможность интеркаляции молекул МРС в межслоевом пространстве. Размер частиц ММ, согласно спецификации производителя, составлял менее 10 мкм, а развитая удельная поверхность минеральных частиц ($S_{\text{уд}} = 750 \text{ м}^2/\text{г}$) способствовала быстрой и, в ряде случаев, количественной адсорбции МРС из растворов.

В качестве адсорбатов были выбраны коммерческие образцы фталоцианинов цинка(II), алюминия(III) и кремния(IV), а также свободное порфириновое основание 5,10,15,20-тетракис(4-сульфонатофенил)порфирина. Выбранные МРс отличаются хорошей растворимостью в ДМФА, высокими квантовыми выходами синглетного кислорода в органических средах и различаются между собой числом аксиальных ацидологандов, связанных с центральным атомом металла: ZnPc, AlClPc и SiCl₂Pc, соответственно (Рисунок 1).

Получение суспензий фотокатализаторов производилось в несколько стадий. На первой стадии происходила адсорбция МРс на поверхности частиц монтмориллонита из водно-спиртовых или смешанных органических (этанол/ДМФА) растворов при постепенном добавлении раствора МРс в ДМФА и постоянном перемешивании суспензии в течение 5-10 минут. В дальнейшем производилось отделение дисперсной фазы путем фильтрования и высушивание ее до постоянной массы на воздухе в защищенном от света месте. Массовая доля фталоцианинов в полученном композите составляла 0.5 %. Процент адсорбции определялся по соотношению оптической плотности в Q-полосе поглощения МРс в исходном растворе и в фильтрате. На последнем этапе производилось ультразвуковое диспергирование полученных порошков в толуоле в течение 30 секунд при мощности 600 Вт и частоте УЗ-генератора 22 кГц до получения устойчивой однородной прозрачной суспензии.

Исследование фотохимической активности образцов производилось при облучении суспензий порошков в толуоле, содержащих 1 масс. % фотокатализатора, при комнатной температуре в насыщенных воздухом растворах. В качестве источника освещения для фотохимических экспериментов использовалась осветительная система, состоящая из галогенной лампы мощностью 150 Вт, трехлинзового сферического конденсора с отражателем, тепловым и УФ-фильтрами и светофильтра ОС-13, пропускающего свет с $\lambda \geq 600$ нм. Мощность светового потока составляла 10 мВт/см². В качестве модельного соединения для оценки эффективности процесса фотоокисления был выбран 9,10-дифенилантрацен (DPA), не имеющий полос поглощения в области с $\lambda > 450$ нм, который добавлялся к суспензии фотокатализаторов ($C_{DPA} = 0.2$ мМ) непосредственно перед началом облучения. Кинетические кривые для процесса фотоокисления DPA в присутствии различных фотокатализаторов были получены по данным мониторинга интенсивности поглощения модельного восстановителя при 395 нм.

Электронные спектры поглощения полученных суспензий и кинетика изменения концентрации DPA в процессе облучения записывались на приборе Nach DR 4000V (Nach-Lange, USA). Измерения производились в кварцевых кюветах шириной 10 мм в диапазоне длин волн 320–900 нм с шагом в 1 нм. Стационарные спектры флуоресценции регистрировались на спектрофлуориметре Perkin Elmer LS-50 (USA) в кварцевых кюветах шириной 10 мм при комнатной темпера-

туре. Длина волны возбуждения соответствовала $\lambda_Q = 615$ нм для фталоцианинов и $\lambda_B = 420$ нм для порфирина.

Оценка размеров частиц в суспензиях производилась методом динамического рассеяния света на приборе Zetasizer Nano-S (Malvern Instruments, UK) при комнатной температуре с гелий-неоновым лазером в качестве источника излучения ($\lambda = 633$ нм) с мощностью 4 мВт. Электронные микрофотографии образцов суспензии фотокатализаторов после высушивания на металлической подложке были получены на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-T330A при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Обработка полученных данных производилась с использованием программного пакета Origin 8.0.

Результаты и обсуждение

Адсорбционная модификация минерального носителя и взаимодействие адсорбатов

Исходные порошки дисперсного ММ характеризуются широким распределением частиц по размерам. При оптической микроскопии обнаруживаются агрегаты частиц неправильной формы диаметром до 20 мкм. Однако после УЗ-диспергирования диапазон размеров частиц в суспензии резко сужается, и их гидродинамический диаметр, по данным динамического светорассеяния, не превышает 1 мкм (Рисунок 2а), что хорошо согласуется с данными растровой электронной микроскопии (Рисунок 2б). Адсорбционная модификация тетрапиррольными соединениями не оказывает существенного влияния на морфологию и размерные параметры минеральных частиц.

При адсорбционной модификации частиц ММ фталоцианинами состав растворителя оказывает существенное влияние на эффективность данного процесса. При использовании ДМФА в качестве дисперсионной среды процент адсорбции AlClPc оказался невысок ($\eta_{адс} = 25$ %), что объясняется его хорошей растворимостью в данном растворителе. Для спиртового раствора $\eta_{адс}$ составил порядка 35 %. Использование смешанных растворителей позволило повысить процент адсорбции AlClPc до 95–100 % в смеси DMF-EtOH-H₂O с объемным соотношением компонентов 1:2:1, соответственно. Данный эффект обусловлен снижением в приведенном ряду сольватирующей способности растворителей по отношению к МРс, и, как следствие, предпочтительному взаимодействию адсорбата с поверхностью адсорбента. Аналогичный эффект влияния «плохого» растворителя наблюдался и в случае ZnPc, который отличается существенно меньшей растворимостью в ДМФА

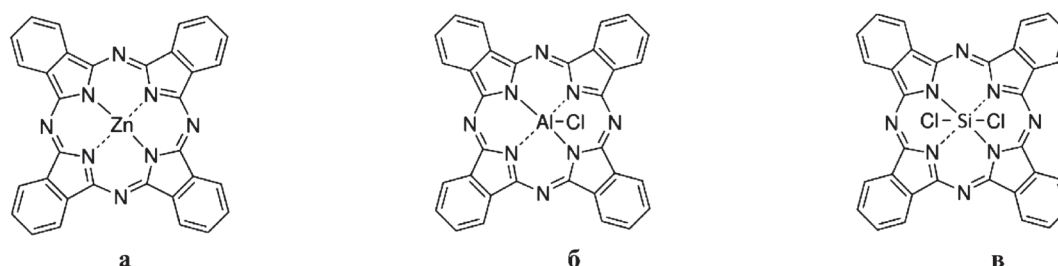


Рисунок 1. Структурные формулы металлокомплексов фталоцианина: а – ZnPc, б – AlClPc, в – SiCl₂Pc.

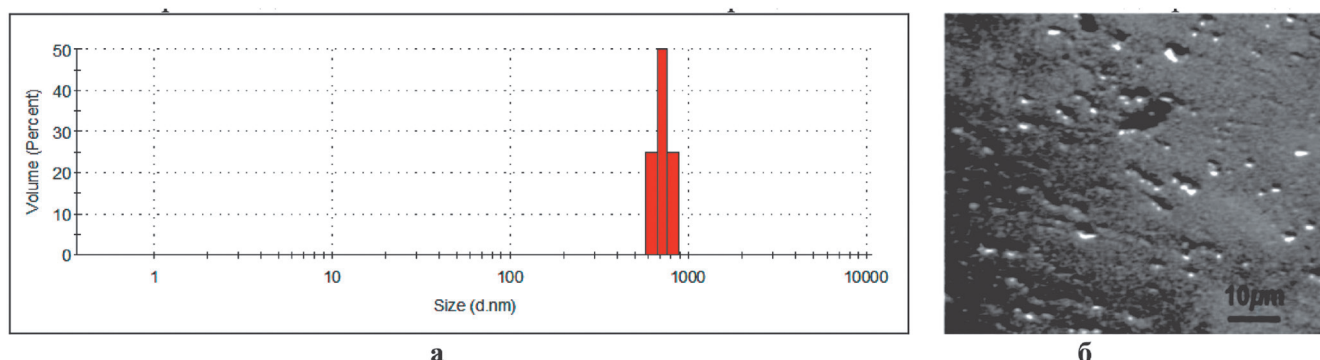


Рисунок 2. Распределение частиц по размерам в суспензии фотокатализатора после УЗ-диспергирования (а) и электронная микрофотография образца суспензии после высушивания на воздухе (б).

($S^{298}=0.2$ мМ) по сравнению с AlClPc, что объясняет его более высокую степень адсорбции. При нанесении эквимольной смеси ZnPc и AlClPc на поверхность носителя происходило незначительное снижение процента связывания обоих адсорбатов до 90 %.

Для нанесения водорастворимого тетрасульфофенилпорфирина (TPPS) на ММ был использован водно-спиртовой раствор с объемным соотношением компонентов 1:1 и рН 10, обеспечивающим устойчивость мономерной формы данного порфирина к агрегации. При этих условиях TPPS количественно адсорбировался на поверхности ММ в мономерной флуоресцентно-активной форме. Совместное нанесение порфирина и фталоцианина при адсорбции из смеси с эквимольным соотношением компонентов приводило к небольшому снижению процента связывания порфирина с адсорбентом и повышению степени адсорбции фталоцианинового компонента, как менее сольватированного и более гидрофобного. Таким образом, подбор оптимального соотношения растворителей в смеси позволяет достигать количественной адсорбции МРс на минеральной поверхности при их массовом содержании 1–3 %.

Агрегационное состояние и фотофизические свойства адсорбированных тетрапирролов

После УЗ-диспергирования в растворителях ароматического ряда (бензол, толуол, ксилол) образцы ММ с адсорбированными МРс образуют прозрачные суспензии, пригодные для исследования спектральными методами. Из данных электронных спектров поглощения и флуоресценции, приведенных на Рисунке 3, можно заключить, что ZnPc адсорбируется на поверхности ММ исключительно в мономерной форме с максимумом поглощения при 673 нм, обладающей интенсивной флуоресценцией в области 680 нм. Для SiCl₂Pc, содержащего два аксиальных ацидолиганда по разные стороны от плоскости макроцикла, препятствующих сближению соседних молекул, также характерно нахождение в устойчивой флуоресцентно-активной мономерной форме на поверхности частиц ММ, не проявляющей со временем признаков агрегации (данные не приводятся).

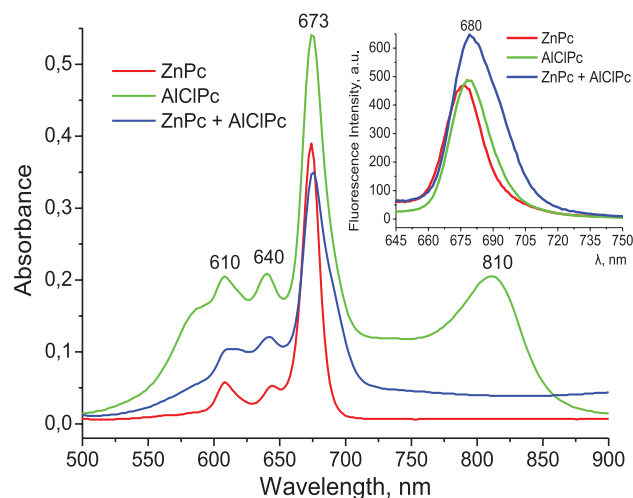


Рисунок 3. Электронные спектры поглощения и флуоресценции (вставка) для суспензий фотокатализаторов в толуоле.

В отличие от ZnPc и SiCl₂Pc, у AlClPc, содержащего один аксиальный ацидолиганд, проявляется выраженная тенденция к самоассоциации на поверхности адсорбента с образованием агрегатов *J*-типа, характеризующихся значительным bathochromic сдвигом полосы поглощения в ближнюю ИК-область. При этом также наблюдается частичное тушение флуоресценции (Рисунок 3). В соответствии с современными представлениями о структуре надмолекулярных агрегатов, для *J*-агрегатов характерно лестничное расположение мономеров в составе надмолекулярного ансамбля с острым углом между плоскостью ароматической системы и линией, соединяющей центры соседних макроциклов. Можно предположить, что формирование подобных структур может происходить за счет образования мостиковых связей >Al–Cl–Al< между соседними макроциклами, опосредованных аксиальными ацидолигандами.^[23] При этом одновременно достигается насыщение координационной сферы центрального атома алюминия и задается повторяющийся мотив самосборки надмолекулярного ансамбля.

Для суспензий ММ, полученных при совместном нанесении ZnPc и AlClPc из смеси с эквимольным

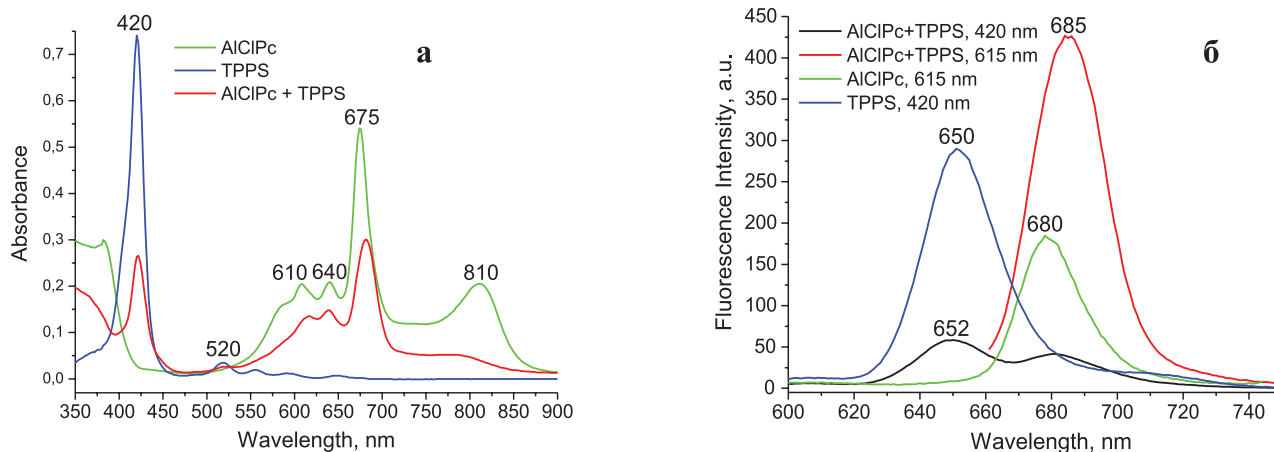


Рисунок 4. Электронные спектры поглощения (а) и спектры флуоресценции (б) для суспензий фотокатализаторов, содержащих порфириновый и фталоцианиновый ФС.

содержанием компонентов наблюдается резкое снижение вклада агрегированной формы АІСІРс в спектр поглощения (Рисунок 3), что может быть связано с нарушением регулярной структуры агрегатов из-за присутствия в адсорбционном слое молекул ZnPc. Аналогичный эффект был обнаружен при замене ZnPc на безметалльный тетрасульфофенилпорфирин (TPPS), который также препятствует образованию *J*-агрегатов АІСІРс (Рисунок 4а). Помимо этого, совместное нанесение порфирина и АІСІРс при адсорбции из эквимольной смеси приводит к значительному тушению флуоресценции порфирина при одновременном разгорании флуоресценции фталоцианина, что может быть следствием переноса энергии между двумя тетрапиррольными соединениями в адсорбционном слое (Рисунок 4б). Данное предположение согласуется с имеющимися литературными данными.^[24,25]

Помимо описанных выше различий, при хранении в течение нескольких суток с момента получения в суспензиях, содержащих АІСІРс, происходит изменение положения агрегационного равновесия. Как видно из Рисунок 5а, со временем у адсорбированного АІСІРс возрастает доля агрегатов как *J*-, так и *H*-типа.

Последние характеризуются стопчатым расположением макроциклов в структуре агрегата и отличаются гипсохромным смещением максимума поглощения на 40 нм.^[26] В связи с этим, на электронных спектрах поглощения суспензии АІСІРс после хранения, помимо полосы остаточного мономера при 678 нм и ее колебательного спутника при 610 нм, отчетливо видны две дополнительные полосы, соответствующие агрегатам *J*- и *H*-типа (640 и 811 нм, соответственно).

В случае ZnPc и SiCl₂Pc форма спектров поглощения и положение полос на них со временем не изменяются, что говорит о нахождении адсорбатов в мономерной форме (данные не приводятся). В суспензии, содержащей эквимольную смесь ZnPc и АІСІРс, нанесенную на ММ, со временем также наблюдается формирование агрегатов *H*-типа, характерное для индивидуального АІСІРс, однако, признаки образования агрегатов *J*-типа в смеси фталоцианинов отсутствуют (Рисунок 5б). Сопоставление полученных результатов подтверждает активное участие мостиковых аксиальных лигандов в процессе самосборки агрегатов *J*-типа и их ключевую роль в регуляции агрегационного состояния адсорбированных МРс.

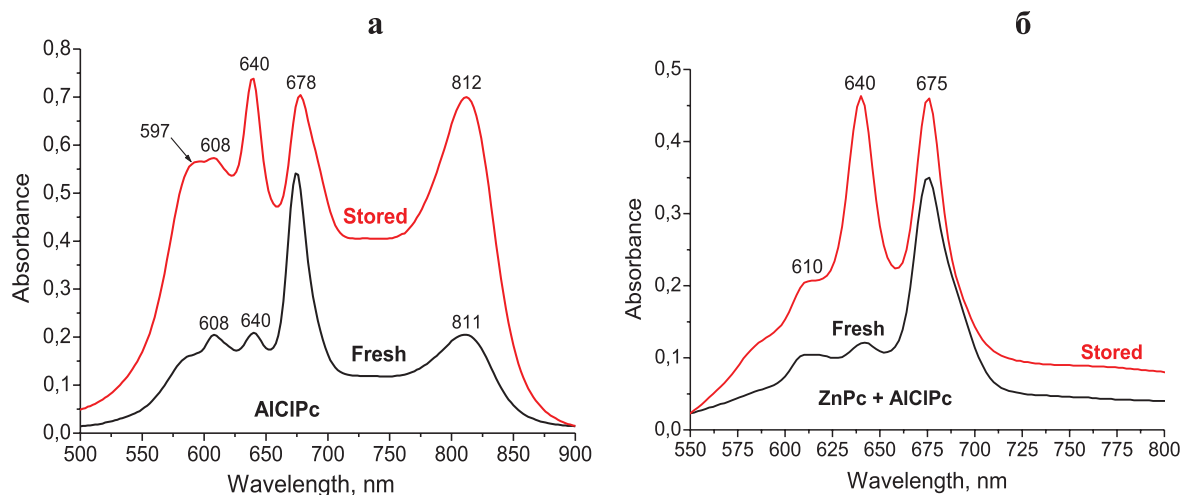


Рисунок 5. Изменение электронных спектров поглощения суспензий фотокатализаторов со временем при хранении в течение 48 часов.

Фотохимическая активность адсорбированных металлокомплексов фталоцианина

Поскольку агрегационное состояние МРс оказывает существенное влияние на фотохимическую активность, для всех полученных систем была сопоставлена скорость фотосенсибилизированного окисления модельного субстрата – 9,10-дифенилантрацена (DPA) кислородом воздуха при облучении суспензии в толуоле видимым светом в диапазоне длин волн 600–800 нм. Данное соединение селективно взаимодействует с синглетным кислородом по реакции циклоприсоединения с образованием бесцветного эндопероксида (DPAP) (Схема 1). Это позволяет контролировать эффективность фотогенерации $^1\text{O}_2$ в суспензиях фотокатализаторов по изменению интенсивности поглощения или флуоресценции DPA.

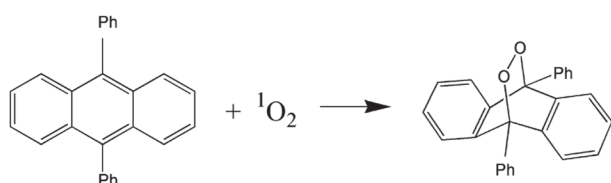


Схема 1.

На Рисунке 6 показана серия электронных спектров поглощения для суспензии ММ с адсорбированным ZnPc в присутствии DPA при различных временах облучения. Как видно из приведенных графиков, интенсивность полос поглощения в области 320–420 нм, соответствующих DPA, уменьшается по мере возрастания времени облучения, в то время как интенсивность полос поглощения фталоцианина в данном временном интервале остается неизменной.

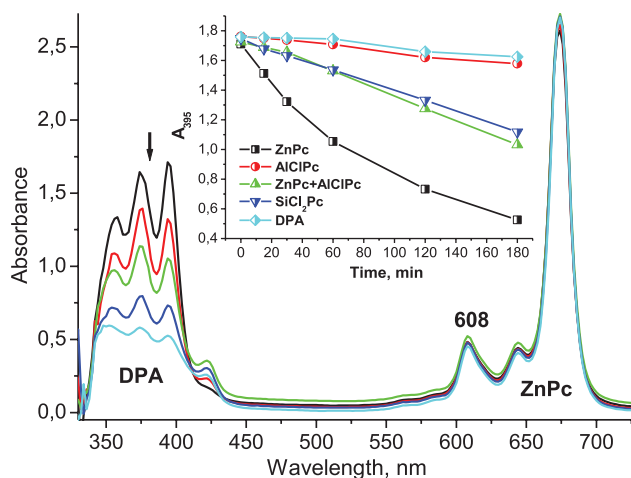


Рисунок 6. Изменение со временем при облучении электронных спектров поглощения суспензий ММ с адсорбированным ZnPc в присутствии DPA и кинетические кривые процесса фотоокисления DPA для фотокатализаторов различного состава (вставка).

Фотосенсибилизированное окисление DPA в присутствии МРс, вероятнее всего, протекает при участии синглетного кислорода, образующегося при триплет-триплетном переносе энергии с возбужденного триплетного состояния молекулы МРс на молекулярный кислород, и описывается последовательностью реакций (1)–(4).^[20]



На основе спектральных данных были построены исходные кинетические кривые для процесса окисления DPA в присутствии суспензий различных фотокатализаторов (Рисунок 6, вставка). Линеаризация полученных кривых в координатах $\ln[\text{DPA}] - (t)$ указывает на то, что процесс описывается кинетическим уравнением (5) первого порядка при условии поддержания равновесной стационарной концентрации $^1\text{O}_2$:

$$w = k_{\text{набл}} C_{\text{DPA}} \quad (5)$$

Из полученных данных можно заключить, что адсорбированный в мономерной форме ZnPc обеспечивает наиболее эффективную сенсibilизацию окисления DPA ($w_{\text{ZnPc}} = 1.9 \cdot 10^{-6}$ моль/л·мин). Для AlClPc, проявляющего склонность к агрегации в адсорбционном слое, фотохимическая активность оказалась минимальной и сопоставимой с контрольным раствором DPA в толуоле ($w_{\text{AlClPc}} = 1.5 \cdot 10^{-7}$ моль/л·мин). Адсорбированный SiCl₂Pc, несмотря на устойчивое мономерное состояние на поверхности частиц ММ, проявляет меньшую фотокаталитическую активность по сравнению с ZnPc ($w_{\text{SiCl}_2\text{Pc}} = 6.1 \cdot 10^{-7}$ моль/л·мин), что может объясняться частичным экранированием активного центра макроцикла экстралигандами и, как следствие, затрудненным доступом молекулярного кислорода при переносе энергии с фотовозбужденной молекулы ФС. Эквимолярная смесь ZnPc и AlClPc, адсорбированных на поверхности ММ, проявляет промежуточную активность в реакции фотоокисления DPA, сопоставимую с таковой для SiCl₂Pc, за счет присутствия мономеров ZnPc в адсорбционном слое.

Таким образом, в данной работе впервые было показано, что для ряда металлокомплексов фталоцианина, адсорбированных на поверхности субмикронных частиц модифицированного монтмориллонита, каталитическая активность в реакции фотосенсибилизированного окисления DPA закономерно возрастает в ряду AlClPc < SiCl₂Pc < ZnPc, что хорошо согласуется с агрегационным состоянием и стерическими параметрами исследованных металлокомплексов.

Выводы

В результате работы было показано, что адсорбция металлокомплексов фталоцианина на поверхности частиц модифицированного монтмориллонита наи-

более эффективно протекает из водно-органических растворов, присутствие воды в которых способствует взаимодействию гидрофобных молекул фталоцианинов с поверхностью носителя. При этом фталоцианинаты цинка(II) и кремния(IV) адсорбируются в мономерной форме, в то время как фталоцианинат алюминия(III), содержащий один аксиальный лиганд, проявляет склонность к образованию агрегатов *J*-типа в адсорбционном слое. Со временем для него наблюдается также образование агрегатов *H*-типа, не характерное для других изученных металлокомплексов. При сопоставлении фотохимической активности суспензий фотокатализаторов в реакции сенсibilизированного окисления 9,10-дифенилантрацена было установлено, что каталитическая активность металлокомплексов возрастает в ряду $\text{AlClPc} < \text{SiCl}_2\text{Pc} < \text{ZnPc}$, что объясняется агрегированным состоянием AlClPc и стерическими затруднениями, характерными для SiCl_2Pc . Таким образом, наиболее оптимальным фотосенсibilизатором среди изученных металлокомплексов фталоцианина при адсорбции на поверхности модифицированного монтмориллонита является ZnPc . Предложенная методика позволяет получать доступные гетерогенные фотокатализаторы для сенсibilизированного окисления органических веществ.

Благодарности. Авторы выражают признательность коллективу лаборатории термодинамики биосистем ИБХФ РАН за проведенные измерения методом динамического рассеяния света. Работа была выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема 0082–2018–0006, регистрационный номер № АААА-А18-118020890097-1).

Список литературы

References

1. Thandu M., Comuzzi C., Goi D. *Int. J. Photoenergy* **2015**, 2015, 521367.
2. Michelin C., Hoffmann N. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* **2018**, 10, 40–45.
3. Snow A.W. Chapter 109: Phthalocyanine Aggregation. In: *The Porphyrin Handbook, Vol. 17* (Kadish K.M., Smith

- K.M., Guillard R., Eds.) Amsterdam: Academic Press, **2003**, p. 129–176.
4. Zhang X.F., Xi Q., Zhao J. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 6726–6733.
5. Dumoulin F., Durmuş M., Ahsen V., Nyokong T. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 2792–2847.
6. Verdree V.T., Pakhomov S., Su G., Allen M.W., Countryman A.C., Hammer R.P., Soper S.A. *J. Fluoresc.* **2007**, 17, 547–563.
7. Gol'dshleger N.V., Baulin V.E., Tsivadze A.Y. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* **2014**, 50, 135–172.
8. Solovieva A.B., Timashev S.F. *Russ. Chem. Rev.* **2003**, 72, 965–984.
9. Tada D.B., Baptista M.S. *Frontiers in Chemistry* **2015**, 3, 33.
10. Jia X., Jia L. *Current Drug Metabolism* **2012**, 13, 1119–1122.
11. Bujdak J. *Clay Miner.* **2015**, 50, 549–571.
12. Staniford M.C., Lezhnina M.M., Kynast U.H. *RSC Adv.* **2015**, 5, 3974–3977.
13. Liang R., Tian R., Ma L., Zhang L., Hu Y., Wang J., Wei M., Yan D., Evans D.G., Duanet X. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24, 3144–3151.
14. Li X.S., Ke M.R., Huang W., Ye C.H., Huang J.D. *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 3310–3317.
15. Drozd D., Szczubialka K., Lapok L., Skiba M., Patel H., Gorun S.M., Nowakowska M. *Appl. Catal., B* **2012**, 125, 35–40.
16. Xiong Z., Xu Y., Zhu L., Zhao J. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 651–657.
17. Sadek S.A., Solyman S.M., Abdel-Samad H.S., Hassan S.A. *Int. J. Polym. Mater.* **2010**, 59, 353–369.
18. Hassan S.A., Yehia F.Z., Hamed A.A., Zahran A.A., Solyman S.M. *J. Porous Mater.* **2011**, 18, 1–11.
19. Honna R., Tsukamoto T., Shimada T., Shiragami T., Takagi S. *Clay Sci.* **2015**, 19, 53–58.
20. Zavodchikova A.A., Lobanov A.V., Ivanov V.B. *Russ. Chem. Bull.* **2013**, 62, 1604–1608.
21. Staniford M.C., Lezhnina M.M., Gruener M., Stegemann L., Kuczius R., Bleicher V., Strassert C.A., Kynast U.H. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 13534–13537.
22. Sasai R., Sugiyama D., Takahashi Sh., Tong Zh., Shichi T., Itoh H., Takagi K. *J. Photochem. Photobiol., A: Chemistry* **2003**, 155, 223–229.
23. Lobanov A.V., Sultimova N.B., Levin P.P., Meshkov I.B., Melnikov M.Ya. *Macroheterocycles* **2015**, 8, 279–283.
24. Ishida Y., Shimada T., Masui D., Tachibana H., Inoue H., Takagi Sh. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 14280–14286.
25. Ohtani Y., Nishinaka H., Hoshino S., Shimada T., Takagi S. *J. Photochem. Photobiol., A: Chemistry* **2015**, 313, 15–18.
26. Lobanov A.V., Dmitrieva G.S., Sultimova N.B., Levin P.P. *Russ. J. Phys. Chem., B* **2014**, 8, 272–276.

Received 05.10.2018

Accepted 23.11.2018