

ФОТОХИМИЯ  
И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 547.979.057:661.77

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ФОТОАКТИВНЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ  
КАРКАСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ТЕТРАПИРРОЛЬНЫМИ  
МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ, ИХ АКТИВНОСТЬ  
В ФОТООКИСЛЕНИИ АНТРАЦЕНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
ВИДИМОГО СВЕТА

© 2020 г. Е. С. Головашова<sup>а,\*</sup>, В. А. Кулев<sup>а</sup>, Е. В. Кудрик<sup>а</sup>, К. Е. Моисеева<sup>а</sup>,  
Т. А. Агеева<sup>а</sup>, О. И. Койфман<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет,  
НИИ Макрогетероциклических соединений, Иваново, Россия

\*e-mail: alen6283@mail.ru

Поступила в редакцию 06.05.2019 г.

После доработки 06.05.2019 г.

Принята к публикации 14.05.2019 г.

Предложен принципиально новый подход для создания фотоактивных металлорганических каркасных соединений (МОКС), содержащих в своем составе фрагменты тетрапиррольных макрогетероциклов и проявляющих фотокаталитическую активность в реакциях окисления органических соединений. Предлагаемый подход заключается в приготовлении твердых “растворов” тетрапиррольного сенсбилизатора (в нашем случае 4,5-октакарбокситалозианината цинка) в матрице фотонеактивного алюминийсодержащего МОКС. Установлено, что данный подход позволяет получать наноматериалы с заданной концентрацией сенсбилизатора, молекулы которого встраиваются в матрицу и находятся в ней в изолированном состоянии. Показано, что указанный материал обладает высокой фотокаталитической активностью в реакции окисления антрацена кислородом воздуха с использованием имитирующей солнечный свет лампой малой мощности (41 Вт).

**Ключевые слова:** фталоцианинат, металлоорганические каркасные соединения (МОКС), фотокаталитическое окисление, антрацен

DOI: 10.31857/S0044453720030115

Металлорганические каркасные соединения (МОКС) на основе тетрапиррольных макроциклических соединений в последние годы привлекают широкое внимание исследователей и изучаются в качестве перспективных материалов для использования в различных областях науки и техники. Методы их синтеза и возможные области практического применения подробно изложены в обзоре [1], посвященном МОКС на основе порфиринов. Несколько неожиданным оказался тот факт, что сведения о фталоцианинсодержащих МОКС в литературе практически отсутствуют, несмотря на их большую синтетическую доступность и более низкую стоимость.

Порфириносодержащие МОКС редко используются как катализаторы фотоокисления органических соединений. В литературе имеются данные об окислении 1,5-дигидрокси-нафталина и тиофена в присутствии МОКС, полученного из 4-тетрапирридилпорфирината олова, при освещении ксеноновой лампой (мольное соотношение

субстрат – катализатор 10:1). Так, столь сложный для селективного окисления субстрат как 1,5-дигидрокси-нафталин был окислен до 5-гидрокси-1,4-нафтохинона со 100%-й селективностью при 100%-й конверсии. Проведено и фотокаталитическое окисление антрацена под действием лазера (100 мВт,  $\lambda_{\text{ex}} = 405$  нм, растворитель суперкритический  $\text{CO}_2$ ) с использованием модифицированного порфирином фторопласта [2].

В подавляющем большинстве случаев для фотокаталитического окисления антрацена используются диоксид титана и его модифицированные формы и ультрафиолетовое облучение. Однако авторам работы [3] удалось окислить антрацен с использованием ксеноновой лампы и оксонитрида титана в качестве катализатора. Модификация последнего платиной позволила существенно увеличить фотокаталитическую активность катализатора. В качестве основного продукта реакции

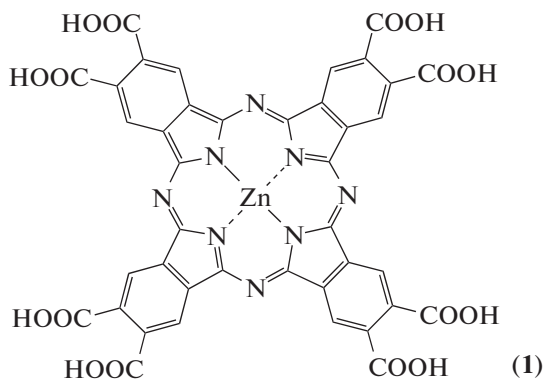


Рис. 1. Октакарбокситефталоцианинат цинка (1).

был обнаружен антрахинон, наряду с которым в реакционной массе присутствовало еще пять продуктов окисления антрацена.

Цель настоящей работы – создание нового метода получения гетерогенных фотокатализаторов с использованием концепции твердых растворов. Новый катализатор синтетически доступен, может быть получен из недорогих промышленно выпускаемых исходных веществ, что делает его на порядок дешевле порфириновых МОКС. Кроме того, указанный подход позволяет изменять фотокаталитическую активность материала варьированием концентрации и природы сенсibilизатора, а также избежать экситонных взаимодействий между тетрапиррольными макроциклами, существенно понижающими их фотокаталитическую активность.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители, использованные в работе, были приобретены у компании Реахим. Гексан предварительно пропускали через колонку, заполненную основным оксидом алюминия для удаления возможных примесей пероксидов (проба с KI). Антрацен (“ч.д.а.”) дополнительно перекристаллизовывали из этанола. Фотохимическую реакцию проводили в стеклянном цилиндрическом реакторе диаметром 2 см при перемешивании на магнитной мешалке. Для отбора проб реактор помещали в темное место. Осадок катализатора оседал на дно реактора, и из его верхней части отбирали пробу для УФ-спектроскопии. УФ-спектры измеряли на приборе Shimadzu UV 1800. Хромато-масс спектры получали на газовом хромато-масс-спектрометре (GCMS-QP2010 Ultra) в качестве источника излучения использовали галогеновую лампу Uniel, (370–720 нм, 42 Вт, 630 люмен), чей свет имитирует солнечный [4]. Для подтверждения протекания фотохимического

окисления реакцию проводили в тех же условиях в темноте (не протекает).

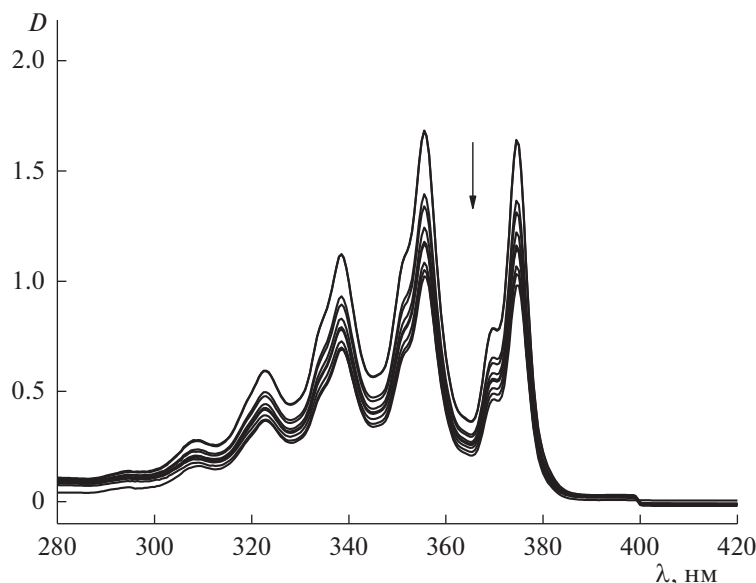
Фотокатализатор получали по методу, описанному в [5] с добавкой  $10^{-4}$  М (в пересчете на терефталевую кислоту) 4,5-октакарбокситефталоцианината цинка (рис. 1), полученного и очищенного по методу [6].

*Получение октакарбокситефталоцианината цинка (1).* Предварительно взвешенные навески тримеллитовой кислоты (5.258 г), мочевины (14.16 г), ацетата цинка (0.82 г) и молибдата аммония (0.3 г) тщательно перемешивали. Смесь сплавляли в течение 1.5 ч при температуре 145°C. Затем температуру увеличивали до 200°C, и выдерживали смесь в течение 3 ч. Полученный плав нагревали в 10% соляной кислоте в течение 3 ч при температуре кипения. Осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и изопропиловым спиртом, высушивали при 120°C и подвергали гидролизу в 25% спиртовом растворе гидроксида калия до прекращения выделения аммиака. По завершении реакции осадок отфильтровывали, растворяли в воде и выделяли целевой продукт подкислением раствора соляной кислотой. Выход продукта 2.6 г (12.7%).

Синтез МОКС на основе октакарбокситефталоцианината цинка и терефталевой кислоты проводили сольвато-термальным методом. Соответствующее количество фталоцианината цинка (1.5 мг) смешивали с нонагидратом нитрата алюминия (11.25 г), терефталевой кислотой (5 г) с использованием ДМФА в качестве растворителя. Смесь нагревали в течение нескольких часов при температуре 150°C. Затем гелеобразную массу белого цвета центрифугировали, осадок промывали сначала ДМФА, затем этилацетатом. После этого высушивали при 120°C.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фотокаталитическое окисление органических соединений кислородом воздуха – один из наиболее перспективных методов их химической модификации, так как не требует дополнительных энергозатрат и расхода других реагентов. Особенно интересным является поиск катализаторов, способных работать при освещении солнечным светом. Нами предложена новая концепция, заключающаяся во внесении катализатора (1) в фотокаталитически неактивную матрицу, что позволяет избежать экситонных взаимодействий между молекулами фталоцианина и повысить фотокаталитическую активность соединения. Гибридный материал получали и очищали по



**Рис. 2.** Спектральные изменения, наблюдающиеся в ходе окисления антрацена кислородом воздуха в среде дихлорметана в присутствии МОКС на основе октакарбокситаллоцианината цинка.

описанному в литературе методу за исключением того, что к реакционной массе добавляли комплекс **1** в количестве  $10^{-4}$  моль на 1 моль терефталевой кислоты.

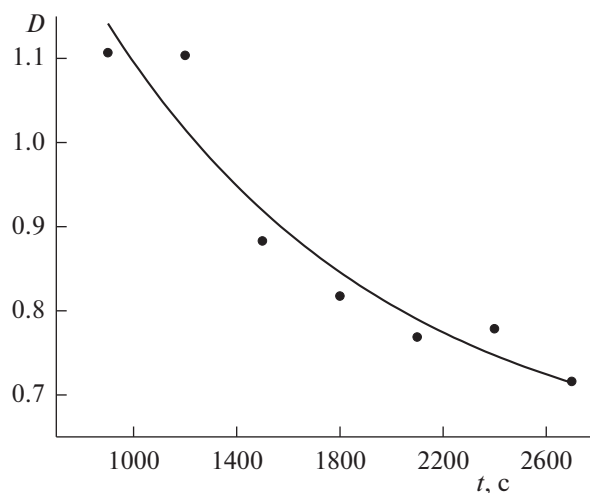
Фотокаталитическую активность указанного материала исследовали на примере реакции окисления антрацена в среде дихлорметана и гексана с использованием лампы, моделирующей солнечный свет. Предварительно было показано, что реакция окисления не протекает в темноте. Это однозначно указывает на то, что реакция — фотокаталитическая, а спектральные изменения в ходе нее не обусловлены сорбцией антрацена катализатором.

На рис. 2 представлены спектральные изменения, протекающие в ходе окисления в среде дихлорметана. Наблюдается симбатное снижение интенсивностей всех полос поглощения, указывающее на нарушение единой системы сопряжения антрацена, при этом его конверсия составила 44%. Нами было определено число оборотов катализатора, которое составило 88, что указывает на его высокую фотокаталитическую активность.

На рис. 3 представлена кинетическая кривая, полученная на длине волны 339 нм для фотокаталитического окисления антрацена в среде гексана. Определена скорость указанной реакции и установлено, что она протекает по первому порядку относительно субстрата, так как окислитель находится в большом избытке. Число оборотов катализатора составило 62 цикла, а степень превращения антрацена составила 31%.

Таким образом, впервые предложена концепция твердых “растворов” с целью получения гетерогенных катализаторов для фотохимического окисления органических соединений. Показано, что вновь синтезированный наноматериал является эффективным фотокатализатором окисления антрацена кислородом воздуха.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО “ИГХТУ”. Работа выполнена при финансовой поддержке Рос-



**Рис. 3.** Кинетическая кривая, полученная на длине волны 339 нм для фотокаталитического окисления антрацена в среде гексана.

сийского фонда фундаментальных исследований  
(код проекта № 18-33-00456 мол\_а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Margaret e. Kosal, Jun-Hong Chou, Scott R. Wilson et al.* // Nature materials. 2002. V. 1. P. 118.
2. *Шершнев И.В., Черкасова А.Р., Копылова А.С. и др.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 7. С. 1223.
3. *Kou H., Li Z., Yuan Y. et al.* // Environ. Sci. Technol. 2009. V. 43. P. 2919.
4. *Carlos Enrique Díaz-Uribe, William Andrés Vallejo-Lozada, Fernando Martínez-Ortega* // Rev. Fac. Ing. Univ. 2014. № 73.
5. *Vlasova E.A., Yakimov S.A., Naidenko E.V. et al.* // Food Chem. 2016. V. 190. P. 103.
6. *Негримовский В.М., Макарова Е.А., Михаленко С.А. и др.* // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва Д.И. Менделеева). 2013. Т. 57. № 2. С. 31.