

СИНТЕЗ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТОГО СИЛИКАТА МАГНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО КАТИОННЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ХЛОРИНА e_6

© 2021 г. И. В. Лоухина^{a,*}, М. А. Градова^b, И. С. Худяева^a, А. В. Лобанов^b, Д. В. Белых^a

^a Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук,
ул. Первомайская 48, Сыктывкар, 167000 Россия

^b Федеральный исследовательский центр химической физики имени Н. Н. Семенова Российской академии наук,
Москва, 119991 Россия

*e-mail: loukhina@yandex.ru

Поступило в Редакцию 3 февраля 2021 г.

После доработки 3 февраля 2021 г.

Принято к печати 21 февраля 2021 г.

Синтетические образцы слоистого силиката магния, модифицированные моно-, ди- и трикатионными производными хлорина e_6 , проявляют сопоставимую фотохимическую активность в отношении ряда восстановителей – селективно окисляющегося синглетным кислородом 1,3-дифенилизобензофурана и легко окисляющегося пероксидом водорода 1,2-фенилендиамин. Оптимальная фотохимическая активность модифицированных силикатов магния достигается при соотношении 1 грамм силиката магния к 4–8 мкмоль производного хлорина e_6 .

Ключевые слова: катионные производные хлорина e_6 , слоистый силикат магния, гетерогенные фотокатализаторы

DOI: 10.31857/S0044460X21040193

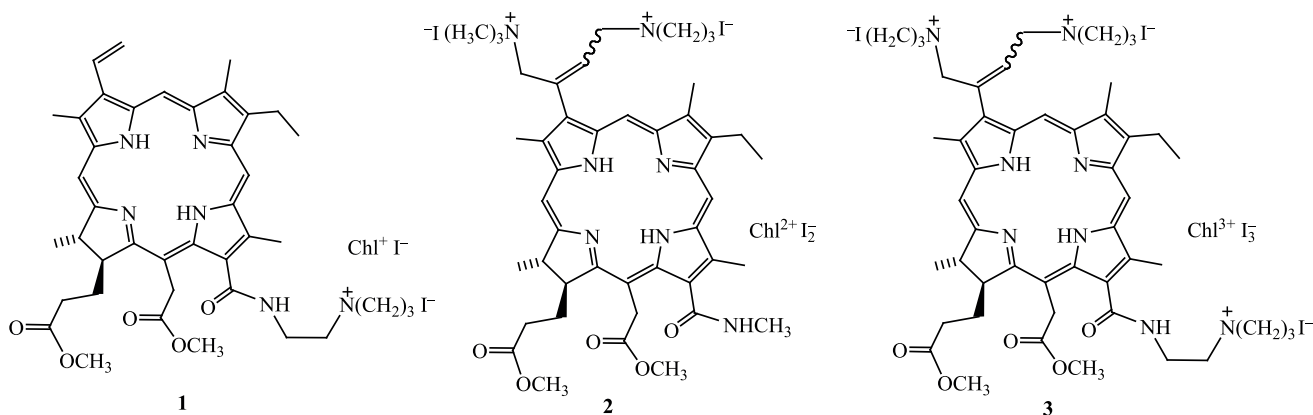
Порфириновые соединения характеризуются уникальными спектральными, фотофизическими и фотохимическими свойствами; введение разнообразных заместителей в порфириновый макроцикл позволяет гибко регулировать свойства порфиринов и расширяет спектр областей их применения. В медицине порфирины используются при фотодинамической терапии онкологических заболеваний [1–3] и фотодинамической инактивации микроорганизмов [4–7]. Модифицированные порфиринами или порфиринатами металлов поверхности, фотоактивные в видимом свете и обладающие бактерицидными свойствами [8], перспективны для применения в медицинских целях и в промышленности. В энергетике тетрапиррольные макрогетероциклы находят применение при совершенствовании способов использования альтернативных источников энергии, включая разработку эффективных солнечных батарей различных

конструкций, материалов для электродов электрохимических суперконденсаторов, перезаряжаемых аккумуляторных батарей [9–14]. Обработка сточных вод гибридными системами на основе порфиринов или порфиринатов металлов приводит к фотодegradации токсичных загрязняющих веществ [15–18].

Порфирины и порфиринаты металлов выступают в качестве фотосенсибилизаторов и (реже) фотокатализаторов при фотоиндуцированном выделении водорода [19, 20], фотовосстановлении углекислого газа [21, 22], фотокаталитическом эпексидировании алкенов [23, 24] и др. [14].

Склонность к ассоциации порфиринов и металлопорфиринов препятствует проявлению их каталитических свойств [25]. Предотвратить ассоциацию молекул макроциклов возможно путем иммобилизации их в неорганической матрице,

Схема 1.



которая играет роль либо относительно инертного носителя [26], либо среды, активно взаимодействующей с молекулами пигмента [27–29].

Слоистые силикаты как носители характеризуются высокой стабильностью, обладают обратимой гибкостью слоев, способны предотвращать агрегацию и регулировать ориентацию молекул порфиринов [26, 30], повышать их фотостабильность, регулировать фотохимические и флуоресцентные свойства [30, 31]. В качестве матриц для проведения фотохимических реакций хорошо подходят синтетические смектиты (монтмориллонит, сапонит, гекторит), так как их коллоидные растворы прозрачны в ультрафиолетовом диапазоне спектра [26] и характеризуются отсутствием структурных примесей окрашенных ионов железа, которые могут гасить возбужденное состояние молекулы гостя.

В качестве неорганического носителя нами выбран синтетический слоистый силикат магния, имеющий состав гекторита. Гекторит – слоистый триоктаэдрический силикат (2:1) [32], в котором между двумя сетками кремнийкислородных тетраэдров располагается одна Mg-кислородно-гидроксильная октаэдрическая сетка. Замещение в октаэдрической сетке Mg^{2+} на Li^+ приводит к возникновению отрицательного заряда слоя. Отрицательный заряд распределен по всем атомам кислорода слоя и компенсируется гидратированными катионами, которые могут вступать в реакции ионного обмена [32, 33].

Нами изучено взаимодействие слоистого силиката магния с катионными производными хлорина

e_6 1–3 с одной, двумя и тремя положительно заряженными группами (схема 1), проведен подбор соотношений производных хлорина и слоистого силиката магния, оптимальных для получения модифицированных образцов с изолированными (неассоциированными) макроциклическими молекулами, и дана оценка фотокаталитических свойств полученных модифицированных образцов силиката магния.

В работе использовали производные хлорина с одной катионной группой – (17*S*)-2,7,12,18-тетраметил-15-(метоксикарбонилметил)-17-[2-(метоксикарбонил)этил]-13-{N-[2-(триметиламмоний)этил]карбамоил}-3-этинил-8-этилхлориниодид (1), с двумя катионными группами – (17*S*)-3-[(3*E*, *Z*)-бис(1,4-триметиламмоний)бут-2-ен-2-ил]-2,7,12,18-тетраметил-13-(N-метилакарбамоил)-15-(метоксикарбонилметил)-17-[2-(метоксикарбонил)этил]-8-этилхлориндиодид (2), с тремя катионными группами – (17*S*)-3-[(3*E*, *Z*)-бис(1,4-триметиламмоний)бут-2-ен-2-ил]-2,7,12,18-тетраметил-15-(метоксикарбонилметил)-17-[2-(метоксикарбонил)этил]-13-{N-[2-(триметиламмоний)этил]карбамоил}-8-этилхлоринтриодид (3).

Ранее было установлено, что при разбавлении водных суспензий соединений 1–3 происходит разрушение коллоидных частиц с переходом соединений 1–3 в мономолекулярное состояние [34]. Основываясь на этой особенности поведения катионных производных хлорина e_6 , для получения модифицированных образцов силиката магния мы проводили реакции силиката с соединениями 1–3

в условиях высокого разбавления, что обеспечивало максимальную концентрацию изолированных макроциклических молекул.

Характерная особенность смектитов, полученных в мягких условиях, – их низкая кристалличность [35]. Согласно результатам РФА, частицы исходного синтетического слоистого силиката магния (гекторита) слабо кристаллизованы, о чем свидетельствует уширение и низкая интенсивность рефлексов фазы (d_{001} 1.25, $d_{020\ 110}$ 0.450, d_{004} 0.312, $d_{130\ 220}$ 0.254, d_{310} 0.172, d_{060} 0.152 нм) (рис. 1, 1).

Соединения 1–3, по данным рентгенофазового анализа, имеют однотипные рентгенограммы. На рис. 1, 2 приведена рентгенограмма соединения 1, в которой присутствует гало в области 2θ 10–35°, что указывает на рентгеноаморфное состояние производного хлорина e_6 1.

На поверхности силикатных частиц может протекать кристаллизация изначально рентгеноаморфных производных хлорина e_6 [36]. В образцах силиката магния, модифицированных соединениями 1–3, на поверхности частиц силиката отсутствуют крупные окристаллизованные частицы соединений 1–3, так как на рентгенограммах модифицированных образцов наблюдаются только рефлексы фазы силиката магния (рис. 1, 3–10).

Размер межслоевого пространства образцов (см. таблицу) рассчитывали по результатам РФА как разницу между размером межплоскостного расстояния рефлекса 001 силиката магния и толщиной слоя смектитов (0.96 нм [32]).

Внесение соединения 1 в количестве 1–8 мкмоль на 1 г силиката приводит к уменьшению размера межслоевого пространства в модифицированном образце (см. таблицу) по сравнению с исходным силикатом магния, что может быть обусловлено вытеснением молекул воды из межслоевого пространства силиката [37]. При этом не происходит значительного изменения заряда поверхности модифицированных частиц и наблюдается их укрупнение по сравнению с исходным силикатом магния (см. таблицу). Присутствие как модифицированных пакетов слоев, так и пакетов исходных силикатных слоев характерно для силикатов, модифицированных малым количеством органического компонента. Из-за гибкости силикатных слоев возможно колебание высоты слоя в

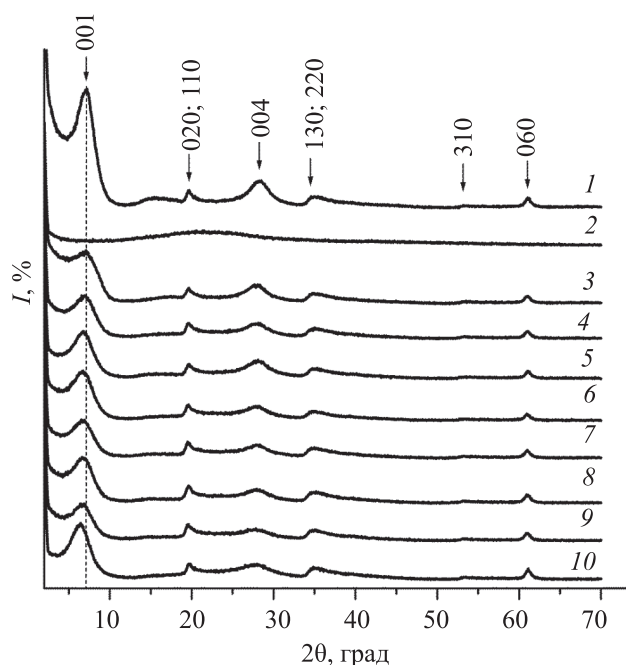


Рис. 1. Рентгенограммы исходного силиката магния (1), соединения 1 (2), модифицированных образцов, полученных при действии соединений 1–3, (мкмоль на 1 г силиката магния): 1, 2.1 (3); 3, 2.1 (4); 2, 1.4 (5), 2.1 (6), 4.2 (7), 8.5 (8), 17.1 (9), 34.6 (10).

зависимости от плотности укладки органического компонента [38]. Следовательно, при введении малых количеств соединения 1 в модифицированных образцах могут присутствовать пакеты слоев силиката магния, интеркалированных катионами соединения 1, слоев силиката магния, в которых катионы размещены на поверхности частиц, и пакеты исходных слоев силиката магния. Присутствие в составе модифицированных образцов 1.1–1.4 (см. таблицу) гидрофобного производного хлорина e_6 приводит к удалению молекул воды с поверхности и из межслоевого пространства.

При увеличении количества соединения 1 в образцах до 17–35 мкмоль/г размер межслоевого пространства увеличивается в результате размещения катионов соединения 1 в межслоевом пространстве, так как размер межслоевого пространства модифицированных образцов 1.5 и 1.6 (см. таблицу) сопоставим с размером молекул хлорина e_6 . Размеры молекулы хлорина e_6 : 1.7 нм (высота) × 1.7 нм (ширина) [39] × ~0.35 [37]–0.71 [39] нм (толщина). Молекулы соединения 1 в межслоевом пространстве модифицированных образцов силиката магния находятся в горизон-

Размер межслоевого пространства, гидродинамический диаметр и электрокинетический потенциал слоистого силиката магния и образцов силиката, модифицированного соединениями **1–3**

Номер образца	Количество введенного соединения 1–3 , мкмоль/г	Размер межплоскостного расстояния по рефлексу 001, нм	Размер межслоевого пространства, нм	Средний диаметр частиц, нм	ζ -Потенциал, мВ
Силикат магния	–	1.25	0.29	133±1	–33±1
1.1	1.4	1.23	0.27	256±3	–36±2
1.2	2.1	1.21	0.25	207±3	–30±1
1.3	4.2	1.23	0.27	270±10	–31±1
1.4	8.5	1.20	0.24	279±10	–35±5
1.5	17.1	1.29	0.33	745±59	–22±1
1.6	34.6	1.30	0.34	336±7	–25±2
2.1	1.4	1.30	0.34	233±4	–32±1
2.2	2.1	1.30	0.34	190±2	–33±1
2.3	4.2	1.30	0.34	232±3	–33±1
2.4	8.5	1.29	0.33	232±5	–32±1
2.5	17.1	1.31	0.35	331±1	–30±1
2.6	34.6	1.38	0.42	448±22	–30±1
3.1	1.4	1.30	0.34	233±6	–33±1
3.2	2.1	1.26	0.30	148±1	–34±1
3.3	4.2	1.29	0.33	201±6	–30±1
3.4	8.5	1.31	0.35	209±5	–34±1
3.5	17.1	1.30	0.34	640±30	–30±1
3.6	34.6	1.34	0.38	730±57	–31±1

тальной ориентации, так как размер межслоевого пространства соответствует размеру молекул хлорина e_6 по толщине. Снижение отрицательного электрокинетического потенциала частиц образцов **1.5** и **1.6** (см. таблицу), по сравнению с исходным силикатом магния указывает на размещение катионов соединения **1** на поверхности частиц силиката.

В образцах, модифицированных ди-, трикатионными производными хлорина e_6 , наблюдается увеличение межслоевого промежутка по сравнению с исходным силикатом магния уже при введении малых количеств соединения **2** или **3**, что, вероятно, обусловлено большим числом объемистых заместителей в макроцикле. Сравнение размера межслоевого пространства модифицированных образцов **2.1–2.6**, **3.1–3.6** (см. таблицу) с размерами хлорина e_6 позволяет сделать вывод об интеркаляции катионов **2** и **3** в межслоевое пространство силиката.

При увеличении количества соединений **2**, **3** до 17–35 мкмоль/г в составе модифицированных образцов отмечается снижение отрицательного электрокинетического потенциала частиц, что обусловлено раз-

мещением катионов **2**, **3** на поверхности силикатных частиц, при этом размеры частиц модифицированных образцов возрастают скачкообразно (см. таблицу).

В электронных спектрах модифицированных образцов (рис. 2) полосы поглощения соединений **1–3** смещены относительно их положения в спектрах индивидуальных соединений **1–3** в этаноле в результате взаимодействия производных хлорина e_6 с силикатом магния. Полосы поглощения при 405 и 643–645 нм (рис. 2а, 3–5), 404, 405 и 642 нм (рис. 2б, 3–5), 404, 405, 642 и 643 нм (рис. 2в, 3–5) в электронных спектрах модифицированных образцов аналогичны полосам в спектрах поглощения растворов соединений **1**, **2** и **3** соответственно в 0.1 н. соляной кислоте. Соединения **1–3** в 0.1 н. соляной кислоте протонированы, следовательно, и в модифицированных образцах внутрициклические атомы азота соединений **1–3** находятся в протонированном состоянии за счет взаимодействия с протонодонорными группами ОН силиката магния.

Увеличение количества соединений **1–3** в модифицированных образцах приводит к батохромному

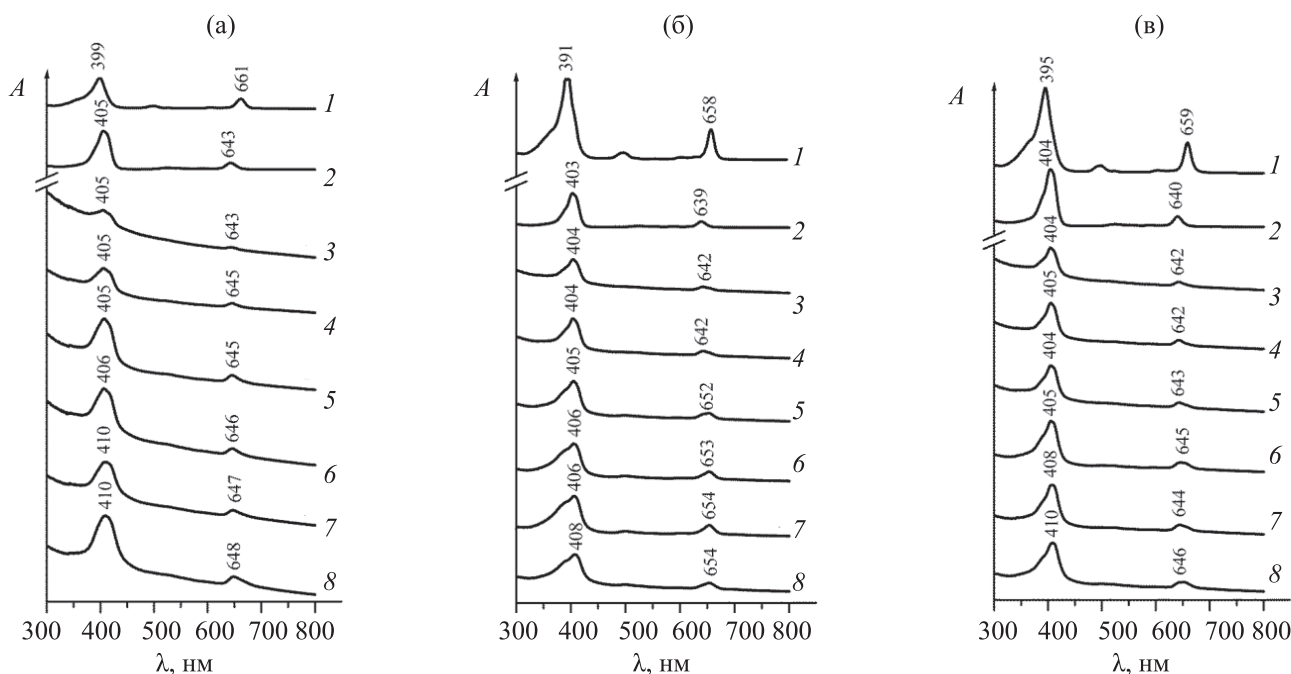


Рис. 2. (а) Спектры поглощения соединения **1** в этаноле (1), 0.1 н. HCl (2), модифицированных образцов **1.1** (3), **1.2** (4), **1.3** (5), **1.4** (6), **1.5** (7), **1.6** (8) в воде. (б) Спектры поглощения соединения **2** в этаноле (1), 0.1 н. HCl (2), модифицированных образцов **2.1** (3), **2.2** (4), **2.3** (5), **2.4** (6), **2.5** (7), **2.6** (8) в воде. (в) Спектры поглощения соединения **3** в этаноле (1), 0.1 н. HCl (2), модифицированных образцов **3.1** (3), **3.2** (4), **3.3** (5), **3.4** (6), **3.5** (7), **3.6** (8) в воде.

смещению полосы Sore и Q полосы (рис. 2а–в, 6–8), что может быть обусловлено как образованием водородных связей между внутрициклическими атомами азота катионов соединений **1–3** и протонодонорными группами силиката, так и агрегацией производных хлорина e_6 .

В модифицированных образцах катионы соединений **1–3** находятся в неассоциированном виде. С увеличением количества вводимых производных хлорина e_6 происходит их ассоциация в модифицированных образцах силиката. Присутствие в образцах мономолекулярных форм катионов соединений **1–3** подтверждается их флуоресценцией. Сопоставление интенсивности флуоресценции и эффективности генерации синглетного кислорода позволяет определить влияние количества введенных производных хлорина e_6 на фотофизические свойства и фотохимическую активность образцов модифицированного силиката.

При увеличении количества соединения **2** в модифицированных образцах интенсивность флуоресценции связанной мономерной формы

изменяется нелинейно (рис. 3а). Разгорание флуоресценции (λ_{\max} 646 нм) происходит в образцах, содержащих 1–4 мкмоль/г соединения **2** (рис. 3а, 1–3). Дальнейшее увеличение количества соединения **2** до 8–35 мкмоль/г (рис. 3а, 4–6) приводит к тушению флуоресценции, сопровождающемуся увеличением интенсивности длинноволновой компоненты (λ_{\max} 702 нм) в спектре испускания, что может быть следствием межхромофорного взаимодействия в результате агрегации молекул хлорина. Батохромное смещение Q-полосы поглощения в электронных спектрах (рис. 2б, 7, 8) модифицированных образцов с большим количеством соединения **2** (17–35 мкмоль/г) также подтверждает агрегацию дикатионного производного хлорина e_6 **2**.

Полученные результаты согласуются с фотохимической активностью модифицированных образцов при генерации синглетного кислорода. Фотохимическую активность оценивали по скорости окисления 1,3-дифенилизобензофурана – селективного химического акцептора синглетного кислорода (1O_2). Согласно кинетическим кривым

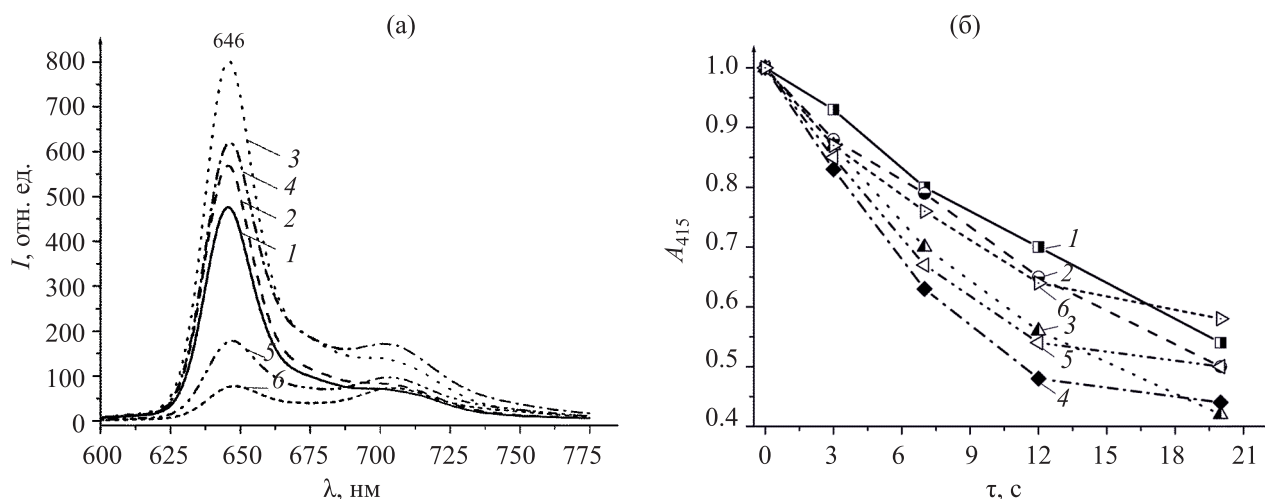


Рис. 3. Спектры флуоресценции (а) и кинетические кривые (б) окисления 1,3-дифенилизобензофурана в присутствии модифицированных образцов силиката магния, полученных при действии соединения **2** (мкмоль на 1 г силиката магния): 1.4 (1), 2.1 (2), 4.2 (3), 8.5 (4), 17.1 (5), 34.6 (6). Доля слоистого силиката магния в системе 0.06%.

(рис. 3б), зависимость фотохимической активности модифицированных образцов от количества введенного соединения **2** имеет нелинейный характер. Наиболее высокие скорости генерации синглетного кислорода наблюдаются для образцов **2.3** и **2.4** (см. таблицу, рис. 3б, 3, 4), что свидетельствует о присутствии в них максимального количества фотосенсибилизатора в фотоактивной мономолекулярной (неагрегированной) форме.

Интенсивность флуоресценции модифицированных образцов с одинаковым количеством соединений **1–3** имеет близкие значения (рис. 4а). Кроме того, по данным мониторинга эффективности окисления 1,3-дифенилизобензофурана, для модифицированных образцов с одинаковым количеством соединений **1–3** сопоставима и фотохимическая активность при генерации синглетного кислорода (рис. 4б).

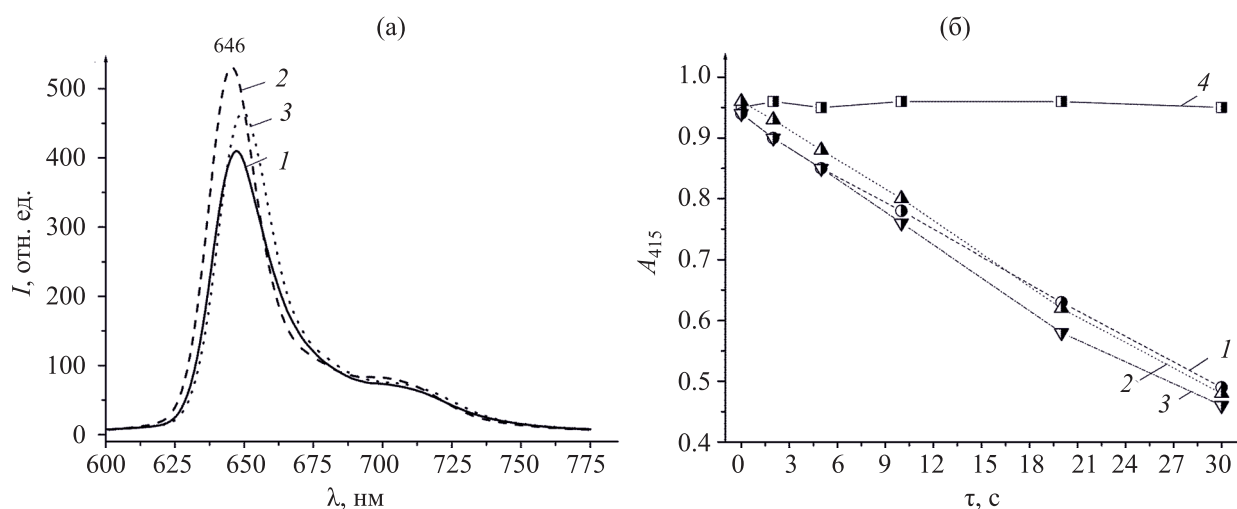


Рис. 4. Спектры флуоресценции (а) и кинетические кривые окисления (б) 1,3-дифенилизобензофурана в присутствии модифицированных образцов силиката магния, синтезированных при действии на силикат магния 2.13 мкмоль (на 1 г силиката) соединения **1** (1), соединения **2** (2), соединения **3** (3); в присутствии немодифицированного силиката магния (4). Концентрация соединений **1–3** в системе 1 мкмоль/л.

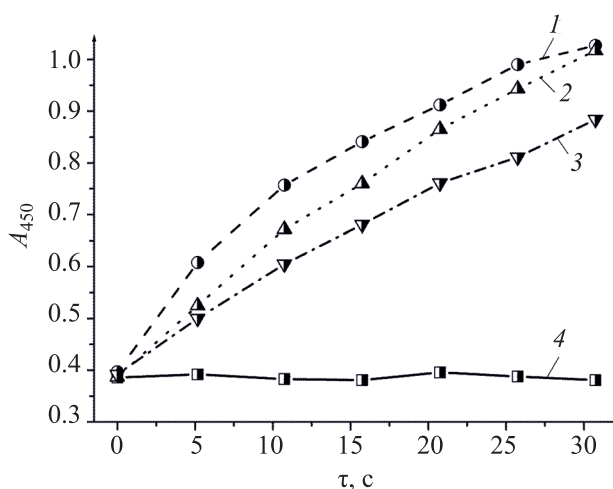


Рис. 5. Кинетические кривые фотосенсибилизированного окисления 1,2-фенилендиамин в присутствии модифицированных образцов силиката магния, полученных при действии 2.1 мкмоль (на 1 г силиката магния) соединения 1 (1) соединения 2 (2), соединения 3 (3); в присутствии немодифицированного силиката магния (4). Концентрация соединений 1–3 в системе 1 мкмоль/л.

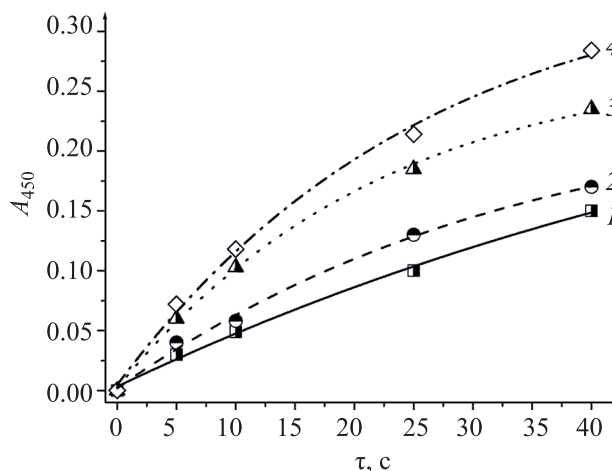


Рис. 6. Кинетические кривые фотосенсибилизированного окисления 1,2-фенилендиамин в присутствии модифицированных образцов, полученных при действии соединения 2 (мкмоль на 1 г силиката магния): 1.4 (1), 2.1 (2), 4.2 (3), 8.5 (4). Доля слоистого силиката магния в системе 0.02%.

На фотохимическую активность модифицированных слоистых силикатов оказывает наибольшее влияние не количество катионных групп, входящих в состав молекулы производного хлорина e_6 , а количество производных хлорина e_6 в фотоактивной форме. Максимальная эффективность фотосенсибилизации достигается при количествах соединений 1–3 в модифицированном образце порядка 4–8 мкмоль на 1 г силиката магния.

Фотохимическую активность модифицированных образцов силиката магния исследовали также при сенсibilизированном окислении 1, 2-фенилендиамин пероксидом водорода. Образцы с одинаковыми количествами соединений 1–3 демонстрируют фотохимическую активность, сопоставимую с максимальным значением, характерным для модифицированного монокатионным производным хлорина e_6 1 образца силиката магния (рис. 5, 1). В присутствии образцов силиката магния, модифицированных соединением 2 в количестве 4–8 мкмоль на 1 г силиката, наблюдается существенное возрастание скорости окисления 1, 2-фенилендиамин (рис. 6).

Таким образом, методом термообработки с использованием разбавленных водных растворов

моно-, ди- и трикатионных производных хлорина e_6 получены модифицированные силикаты магния, в которых, по данным физико-химических методов исследования, неассоциированные моно-, ди- и трикатионы производных хлорина e_6 располагаются как на поверхности, так и в межслоевом пространстве частиц силиката магния. Увеличение количества вводимых производных хлорина e_6 до 17–35 мкмоль на 1 г силиката приводит к их ассоциации в модифицированных образцах.

В модифицированных образцах силиката магния возникают как ионные химические связи между отрицательно заряженным магнием-силикатным слоем и катионами производных хлорина e_6 , так и электростатические взаимодействия между протонированными внутрициклическими атомами азота производных хлорина e_6 и ионизированными гидроксильными группами силиката магния.

Модифицированные катионными производными хлорина e_6 силикаты магния проявляют фотохимическую активность в отношении 1,3-дифенилизобензофурана, селективно окисляющегося синглетным кислородом, и 1,2-фенилендиамин, окисляющегося пероксидом водорода. Фотохимическая активность катионных производных хло-

рина e_6 в составе модифицированного слоистого силиката магния сопоставима, а оптимальное значение фотохимической активности достигается при концентрации производных хлорина e_6 4–8 мкмоль на 1 г силиката.

Снижение фотохимической активности и интенсивности флуоресценции в модифицированных образцах с высокой долей производных хлорина e_6 (17–35 мкмоль на 1 г силиката) обусловлено их агрегацией, что приводит к дезактивации возбужденных состояний и к снижению эффективности переноса энергии/электрона с фотовозбужденных молекул производных хлорина e_6 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгенофазовый анализ порошкообразных образцов проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (излучение $\text{CuK}\alpha$, область углов 2θ 2–70°, скорость съемки 1 град/мин). Электронные спектры поглощения записывали на спектрометре Shimadzu UV-1700 (PharmaSpec) в дистиллированной воде (модифицированные образцы) и в этаноле (соединения 1–3) в области 300–900 нм в кварцевых кюветах шириной 10 мм, в кювете сравнения – дистиллированная вода (модифицированные образцы) и этанол (соединения 1–3).

Гидродинамический диаметр и электрокинетический потенциал частиц определяли методами динамического рассеяния света и лазерного доплеровского электрофореза соответственно с использованием лазерного анализатора ZetaSizerNano ZS (Malvern Instruments). Источник излучения – лазер He–Ne с длиной волны излучения 633 нм и мощностью 4 мВт. Измерения размеров и электрокинетического потенциала частиц выполняли при значениях угла рассеяния света соответственно 173 и 13° при 25°C. Для каждого образца выполняли не менее трех повторных измерений. Для измерений использовали U-образные капиллярные поликарбонатные кюветы с позолоченными электродами DTS1070 (Malvern Instruments).

Стационарные спектры флуоресценции образцов регистрировали на люминесцентном спектрометре Perkin Elmer LS-50 в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 10 мм при комнатной температуре. Длина волны возбуждения флуоресценции 405 нм. Предварительно проводили ультразвуковое диспергирование образцов в течение

30 с на ультразвуковом диспергаторе МФ 93.1 (мощность 600 Вт, частота 22 кГц, интенсивность ультразвукового воздействия до 250 Вт/см²).

Квалификация исходных реактивов, использованных в работе, не ниже ч.д.а.

Синтез слоистого силиката магния проводили по методике, представленной в работе [40]. По результатам термогравиметрического анализа, количество адсорбированной воды в слоистом силикате магния 12.87 %.

(17*S*)-2,7,12,18-Тетраметил-15-(метоксикарбонилметил)-17-[2-(метоксикарбонил)этил]-13-{N-[2-(триметиламмонио)этил]карбамоил}-3-этил-8-этилхлориниодид (**1**), (17*S*)-3-[(3*E*,*Z*)-бис(1,4-триметиламмонио)бут-2-ен-2-ил]-2,7,12,18-тетраметил-13-(N-метилакарбамоил)-15-(метоксикарбонилметил)-17-[2-(метоксикарбонил)этил]-8-этилхлориндиодид (**2**), (17*S*)-3-[(3*E*,*Z*)-бис(1,4-триметиламмонио)бут-2-ен-2-ил]-2,7,12,18-тетраметил-15-(метоксикарбонилметил)-17-[2-(метоксикарбонил)этил]-13-{N-[2-(триметиламмонио)этил]карбамоил}-8-этилхлоринтриодид (**3**) получены согласно приведенным методикам [41–43] соответственно.

Модифицированные соединениям 1 образцы силиката магния (1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6) получены при введении в силикат магния соответственно 1.4, 2.1, 4.2, 8.5, 17.1, 34.6 мкмоль соединения **1** на 1 г силиката (первая цифра обозначает соединение **1**, вторая цифра – порядковый номер образца, соответствующий постепенному возрастанию количества введенного соединения **1**). В 20 мл дистиллированной воды вносили 0.0120 г (14 мкмоль) соединения **1** и получали исходный раствор с концентрацией соединения **1** 0.0006 г/мл.

Образец 1.1. К 0.4 мл исходного раствора соединения **1** с концентрацией 0.0006 г/мл добавляли 22.2 мл дистиллированной воды и получали 22.6 мл рабочего раствора. В 20 мл дистиллированной воды при интенсивном перемешивании вносили 0.2257 г силиката магния (0.2000 г в пересчете на безводный силикат магния) и перемешивали 1 ч (25±3°C). Золь слоистого силиката магния нагревали (100±3°C) и по каплям в течение не менее 5 ч вводили 22.6 мл рабочего раствора соединения **1**. Реакцию продолжали непрерывно 24 ч при интенсивном перемешивании и нагре-

вании. Полученный модифицированный образец силиката подвергали лиофильной сушке, после чего отмывали водой до отрицательной реакции с AgNO_3 , центрифугировали и снова подвергали лиофильной сушке. Аналогично получали образцы 1.2–1.6.

Модифицированные соединением 2 образцы силиката магния (2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5, 2.6) получены введением в силикат магния соответственно 1.4, 2.1, 4.2, 8.5, 17.1, 34.6 мкмоль соединения 2 в расчете на 1 г силиката (первая цифра обозначает соединение 2, вторая цифра – порядковый номер образца). В 150 мл дистиллированной воды вносили 0.0170 г (16 мкмоль) соединения 2 и получали исходный раствор с концентрацией соединения 2 0.0001 г/мл.

Образец 2.1. К 2.6 мл исходного раствора соединения 2 с концентрацией 0.0001 г/мл добавляли 16.3 мл дистиллированной воды и получали 18.9 мл рабочего раствора. В 20 мл дистиллированной воды при интенсивном перемешивании вносили 0.2257 г слоистого силиката магния (0.2000 г в пересчете на безводный силикат магния) и перемешивали 1 ч ($25 \pm 3^\circ\text{C}$). Затем золь слоистого силиката магния нагревали ($100 \pm 3^\circ\text{C}$) и по каплям в течение не менее 5 ч вводили 18.9 мл рабочего раствора соединения 2. Реакция продолжалась непрерывно 24 ч при интенсивном перемешивании и нагревании. Полученный модифицированный образец силиката магния подвергали лиофильной сушке, после чего отмывали водой до отрицательной реакции с AgNO_3 , центрифугировали и снова подвергали лиофильной сушке. Аналогично получали образцы 2.2–2.6.

Модифицированные соединением 3 образцы силиката магния (3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6) получали введением в силикат магния соответственно 1.4, 2.1, 4.2, 8.5, 17.1, 34.6 мкмоль соединения 3 в расчете на 1 г силиката (первая цифра обозначает соединение 3, вторая цифра – порядковый номер образца). В 40 мл дистиллированной воды вносили 0.0200 г (16 мкмоль) соединения 3 и получали исходный раствор с концентрацией соединения 3 0.0005 г/мл.

Образец 3.1. К 0.7 мл исходного раствора соединения 3 с концентрацией 0.0005 г/мл добавляли 6.9 мл дистиллированной воды и получали

7.6 мл рабочего раствора соединения 3. В 20 мл дистиллированной воды при интенсивном перемешивании вносили 0.2257 г слоистого силиката магния (0.2000 г в пересчете на безводный силикат магния) и перемешивали 1 ч ($25 \pm 3^\circ\text{C}$). Затем золь слоистого силиката магния нагревали ($100 \pm 3^\circ\text{C}$) и по каплям в течение не менее 5 ч вводили 7.6 мл рабочего раствора соединения 3. Реакция продолжалась непрерывно 24 ч при интенсивном перемешивании и нагревании. Полученный модифицированный образец силиката магния подвергали лиофильной сушке, после чего отмывали водой до отрицательной реакции с AgNO_3 , центрифугировали и снова подвергали лиофильной сушке. Аналогично получали образцы 3.2–3.6.

Фотохимическая активность образцов силиката магния, модифицированных соединениями 1–3. В качестве восстановителей при исследовании фотохимической активности модифицированных образцов выбраны 1,3-дифенилизобензофуран (Acros Organics) и 1,2-фенилендиамин (Merck). Ультразвуковое диспергирование навесок образцов проводили в дистиллированной воде в присутствии восстановителей на ультразвуковом диспергаторе МФ 93.1 в течение 30 с при мощности 600 Вт и частоте 22 кГц. Облучение суспензий производили в кварцевых кюветках шириной 10 мм при непрерывном перемешивании. Источник излучения – галогенная лампа мощностью 150 Вт с оранжевым светофильтром ОС-13 ($\lambda > 600$ нм). Мощность светового потока 10 мВт/см². Оптическую плотность образцов в процессе облучения регистрировали на длине волны максимума поглощения восстановителя (415 нм для 1,3-дифенилизобензофурана и 450 нм для 1,2-фенилендиамина) на спектрофотометре Nach DR 4000V. Все измерения производили при комнатной температуре в насыщенных воздухом суспензиях.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственных заданий Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема 0082-2018-0006, регистрационный номер № АААА-А18-118020890097-1; тема 0412-2019-0012, регистрационный номер № АААА-А18-118020690233-5) с использованием оборудования Центра коллективного пользования

«Химия» Института химии Коми научного центра Уральского отделения РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abrahamse H., Hamblin M.R.* // *Biochem. J.* 2016. Vol. 473. P. 347. doi 10.1042/BJ20150942
2. *Kwiatkowski S., Knap B., Przystupski D., Saczko J., Kędzierska E., Knap-Czop K., Kotlińska J., Michel O., Kotowski K., Kulbacka J.* // *Biomed. Pharmacother.* 2018. Vol. 106. P. 1098. doi 10.1016/j.biopha.2018.07.049
3. *McFarland S.A., Mandel A., Dumoulin-White R., Gasser G.* // *Curr. Opin. Chem. Biol.* 2020. Vol. 56. P. 23. doi 10.1016/j.cbpa.2019.10.004
4. *Wozniak A., Grinholc M.* // *Front. Microbiol.* 2018. Vol. 9. P. 930. doi 10.3389/fmicb.2018.00930
5. *Soares J.M., Corrêa T.Q., Inada N.M., Bagnato V.S., Blanco K.C.* // *J. Pharm. Pharmacol.* 2018. Vol. 6. P. 863. doi 10.17265/2328-2150/2018.09.009
6. *Moura N.M.M., Esteves M., Vieira C., Rocha G.M.S.R.O., Faustino M.A.F., Almeida A., Cavaleiro J.A.S., Lodeiro C., Neves M.G.P.M.S.* // *Dyes Pigm.* 2019. Vol. 160. P. 361. doi 10.1016/j.dyepig.2018.06.048
7. *Sobotta L., Sniechowska J., Ziental D., Długaszewska J., Potrzebowski M.J.* // *Dyes Pigm.* 2019. Vol. 160. P. 292. doi 10.1016/j.dyepig.2018.08.004
8. *Demel J., Lang K.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012. P. 5154. doi 10.1002/ejic.201200400
9. *Walter M.G., Rudine A.B., Wamser C.C.* // *J. Porphyrins Phthalocyanines.* 2010. Vol. 14. P. 759. doi 10.1142/S1088424610002689
10. *Urbani M., Grätzel M., Nazeeruddin M.K., Torres T.* // *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114. N 24. P. 12330. doi 10.1021/cr5001964
11. *Calmeiro J.M.D., Gira G., Ferraz F.M., Fernandes S.R.G., Pinto A.L., Lourenço L.M.O., Tome J.P.C., Pereira C.C.L.* // *Dyes Pigm.* 2020. Vol. 177. P. 108280. doi 10.1016/j.dyepig.2020.108280
12. *Matsuo Y., Ogumi K., Jeon I.J., Wang H., Nakagawa T.* // *RSC Adv.* 2020. Vol. 10. P. 32678. doi 10.1039/d0ra03234d
13. *Mathew S., Yella A., Gao P., Humphry-Baker R., Curchod B.F., Ashari-Astani N., Tavernelli I., Rothlisberger U., Nazeeruddin M.K., Grätzel M.* // *Nat. Chem.* 2014. Vol. 6. P. 242. doi 10.1038/NCHEM.1861
14. *Park J.M., Lee J.H., Jang W.-D.* // *Coord. Chem. Rev.* 2020. Vol. 407. P. 213157. doi 10.1016/j.ccr.2019.213157
15. *Marin M.L., Santos-Juanes L., Arques A., Amat A.M., Miranda M.A.* // *Chem. Rev.* 2012. Vol. 112. N 3. P. 1710. doi 10.1021/cr2000543
16. *Nowakowska M., Szczubialka K.* // *Polym. Degrad. Stab.* 2017. Vol. 145. P. 120. doi 10.1016/j.polymdegradstab.2017.05.021
17. *Ussia M., Urso M., Miritello M., Bruno E., Curcuruto G., Vitalini D., Condorelli G.G., Cantarella M., Privitera V., Carroccio S.C.* // *RSC Adv.* 2019. Vol. 9. P. 30182. doi 10.1039/c9ra06328e
18. *Regulska E., Rivera-Nazario D.M., Karpinska J., Plonska-Brzezinska M.E., Echevoyen L.* // *Molecules.* 2019. Vol. 24. N 6. P. 1118. doi 10.3390/molecules24061118
19. *Giannoudis E., Benazzi E., Karlsson J., Copley G., Panagiotakis S., Landrou G., Angaridis, P., Nikolaou V., Matthaiaki C., Charalambidis G., Gibson E.A., Coutsolelos A.G.* // *Inorg. Chem.* 2020. Vol. 59. N 3. P. 1611. doi 10.1021/acs.inorgchem.9b01838
20. *Ladomenou K., Natali M., Iengo E., Charalampidis G., Scandola F., Coutsolelos A.G.* // *Coord. Chem. Rev.* 2015. Vol. 304–305. P. 38. doi 10.1016/j.ccr.2014.10.001
21. *Nadeem S., Mumtaz A., Mumtaz M., Mutalib M.I.A., Shaharun M.S., Abdullah B.* // *J. Mol. Liq.* 2018. Vol. 272. P. 656. doi 10.1016/j.molliq.2018.09.077
22. *Amao Y., Kataoka R.* // *Catal. Today.* 2018. Vol. 307. P. 243. doi 10.1016/j.cattod.2017.12.029
23. *Tatsumi D., Tsukamoto T., Honna R., Hoshino S., Shimada T., Takagi S.* // *Chem. Lett.* 2017. Vol. 46. P. 1311. doi 10.1246/cl.170521
24. *Teramura K., Tsuneoka H., Ogura K., Sugimoto T., Shishido T., Tanaka T.* // *ChemCatChem.* 2014. Vol. 6. P. 2276. doi 10.1002/cctc.201402131
25. *Гуринович Г.П., Севченко А.Н., Соловьев К.Н.* // *Усп. физ. наук.* 1963. Т. 79. № 2. С.173. doi 10.3367/UFNr.0079.196302a.0173
26. *Takagi S., Shimada T., Ishida Y., Fujimura T., Masui D., Tachibana H., Eguchi M., Inoue H.* // *Langmuir.* 2013. Vol. 29. P. 2108. doi 10.1021/la3034808
27. *Градова М.А., Осташевская И.И., Градов О.В., Лобанов А.В., Иванов В.Б.* // *Макрогетероциклы.* 2018. Т. 11. № 4. С. 404; *Gradova M.A., Ostashevskaya I.I., Gradov O.V., Lobanov A.V., Ivanov V.B.* // *Macroheterocycles.* 2018. Vol. 11. N 4. P. 404. doi 10.6060/mhc181001g
28. *Dhital B., Vishal G.R., Lu H.P.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. Vol. 19. P. 17216. doi 10.1039/C7CP01476G
29. *Won D.-I., Lee J.-S., Ba Q., Cho Y.-J., Cheong H.-Y., Choi S., Kim C.H., Son H.-J., Pac C., Kang S.O.* // *ACS Catal.* 2018. Vol. 8. P. 1018. doi 10.1021/acscatal.7b02961

30. Eguchi M., Shimada T., Inoue H., Takagi S. // *J. Phys. Chem. (C)*. 2016. Vol. 120. N 13. P. 7428. doi 10.1021/acs.jpcc.6b01211
31. Tokieda D., Tsukamoto T., Ishida Y., Ichihara H., Shimada T., Takagi S. // *J. Photochem. Photobiol. (A)*. 2017. Vol. 339. P. 67. doi 10.1016/j.jphotochem.2017.01.013
32. Грим Р.Е. Минералогия глин. М.: ИЛ, 1956. 454 с.
33. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. Киев: Наукова думка, 1988. 248 с.
34. Belykh D., Loukhina I., Mikhaylov V., Khudyaeva I. // *Chem. Pap.* 2020. doi 10.1007/s11696-020-01421-w
35. Ogawa M., Matsutomo T., Okada T. // *J. Ceram. Soc. Japan*. 2008. Vol. 116. N 12. P. 1309. doi 10.2109/jcersj2.116.1309
36. Лоухина И.В., Худяева И.С., Бугаева А.Ю., Дудкин Б.Н., Белых Д.В. // *ЖОХ*. 2017. Т. 87. Вып. 5. С. 718; Loukhina I.V., Khudyaeva I.S., Bugaeva A.Yu., Dudkin B.N., Belykh D.V. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. Vol. 87. N 5. P. 912. doi 10.1134/S1070363217050036
37. Fujimura T., Shimada T., Hamatani S., Onodera S., Sasai R., Inoue H., Takagi S. // *Langmuir*. 2013. Vol. 29. N 16. P. 5060. doi 10.1021/la4003737
38. He H., Frost R.L., Bostrom T., Yuan P., Duong L., Yang D., Xi Y., Kloprogge J.T. // *Appl. Clay. Sci.* 2006. Vol. 31. P. 262. doi 10.1016/j.clay.2005.10.011
39. Carrado K.A., Winans R.E. // *Chem. Mater.* 1990. Vol. 2. N 3. P. 328. doi 10.1021/cm00009a027
40. Лоухина И.В., Худяева И.С., Бугаева А.Ю., Белых Д.В. // *Бутлеровск. сообщ.* 2019. Т. 58. № 4. С. 34. doi 10.37952/ROI-jbc-01/19-58-4-34
41. Гуцина О.И., Ларкина Е.А., Миронов А.Ф. // *Макрогетероциклы*. 2014. Т. 7. № 4. С. 414; Gushchina O.I., Larkina E.A., Mironov A.F. // *Macroheterocycles*. 2014. Vol. 7. N 4. P. 414. doi 10.6060/mhc140931g
42. Тарабукина И.С., Старцева О.М., Патов С.А., Белых Д.В. // *Макрогетероциклы*. 2015. Т. 8. № 2. С. 168; Tarabukina I.S., Startseva O.M., Patov S.A., Belykh D.V. // *Macroheterocycles*. 2015. Vol. 8. N 2. P. 168. doi 10.6060/mhc150456b
43. Венедиктов Е.А., Туликова Е.Ю., Рожкова Е.П., Худяева И.С., Белых Д.В., Березин Д.Б. // *Макрогетероциклы*. 2017. Т. 10. № 3. С. 295; Venediktov E.A., Tulikova E.Yu., Rozhkova E.P., Khudyaeva I.S., Belykh D.V., Berezin D.B. // *Macroheterocycles*. 2017. Vol. 10. N 3. P. 295. doi 10.6060/mhc170404v

Synthesis and Photocatalytic Properties of Magnesium Silicate Modified with Cationic Chlorin e_6 Derivatives

I. V. Loukhina^{a,*}, M. A. Gradova^b, I. S. Khudyaeva^a, A.V. Lobanov^b, and D. V. Belykh^a

^a Institute of Chemistry of Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, 167000 Russia

^b N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia
*e-mail: loukhina@yandex.ru

Received February 3, 2021; revised February 3, 2021; accepted February 21, 2021

New organomodified magnesium silicates were synthesized in aqueous medium using mono-, di-, and tricationic chlorin e_6 derivatives and synthetic layered magnesium silicate. Magnesium silicates modified with mono-, di- and tricationic chlorin e_6 derivatives exhibit comparable photochemical activity both in 1,3-diphenylisobenzofuran photooxidation by singlet oxygen and in 1,2-phenylenediamine oxidation by hydrogen peroxide. The optimal photochemical activity of organomodified magnesium silicates is achieved at the content of chlorin e_6 derivatives about 4–8 μmol per 1 g of magnesium silicate.

Keywords: cationic chlorin e_6 derivatives, layered magnesium silicate, photocatalysts