

УДК 544.77:541.18

НЕКОВАЛЕНТНАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ ВОДОРАСТВОРИМОГО ФТАЛОЦИАНИНА ЦИНКА В ГИДРОЗОЛЕ ОКСИДА ГРАФЕНА

© 2023 г. А. Г. Нугманова¹, А. И. Горшкова², А. В. Ягодин¹, А. А. Аверин¹, М. А. Калинина¹, *

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский просп. 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские Горы 1, стр. 73, факультет наук о материалах, Москва, 119991 Россия

*e-mail: kalinina@phyc.che.ac.ru

Поступила в редакцию 07.08.2023 г.

После доработки 18.09.2023 г.

Принята к публикации 18.09.2023 г.

В данной работе была изучена возможность стабилизации 2,3,9,10,16,17,23,24-окта[(3,5-бискарбок-силат натрия)фенокси]фталоцианина цинка(II) ($ZnPC_{16}$) путем его гибридизации с поверхностью листов оксида графена (ОГ) за счет дисперсионных или координационных взаимодействий с фрагментами углеродного каркаса в объеме гидрозолей ОГ. С помощью сочетания физико-химических методов анализа (СЭМ, флуоресцентная микроскопия, рентгеновская порошковая дифракция, КР-спектроскопия) была подтверждена интеграция $ZnPC_{16}$ с нанолитами ОГ и изучены морфология и структура полученных гибридных материалов. С помощью спектроскопии электронного поглощения установлено, что, независимо от метода гибридизации, связывание макроцикла с неорганической частицей приводит к увеличению устойчивости $ZnPC_{16}$ в водной среде под действием видимого света. На основе анализа данных спектральных кинетических исследований показано, что, в отличие от системы, полученной путем прямой интеграции $ZnPC_{16}$ и ОГ, гибридный материал, сформированный за счет координационных связей между компонентами с использованием ацетата цинка ($Zn(OAc)_2$) в качестве связующего металлокластера, способен проявлять фотокаталитические свойства в окислительной фотодеструкции ряда модельных органических субстратов-поллютантов (родамина 6G, 1,5-дигидроксинафталина, 1,4-нитрофенола). Предложенный коллоидно-химический подход к стабилизации фотоактивных водорастворимых фталоцианинов потенциально позволяет увеличивать их устойчивость к фотоиндуцированному самоокислению и может быть адаптирован для различных производных тетрапиррольных соединений, обладающих фотосенсибилизирующими свойствами.

Ключевые слова: гибридные материалы, нековалентная самосборка, гетерогенный фотокатализ, фталоцианины, оксид графена

DOI: 10.31857/S0023291223600700, **EDN:** XTLVXB

ВВЕДЕНИЕ

Современный этап развития химической науки сфокусирован на интенсивном поиске новых технологий и материалов для химической промышленности, которые могли бы сократить потребление ископаемых энергоресурсов, а также снизить антропогенную нагрузку на окружающую среду [1]. Одно из наиболее перспективных направлений для достижения этих целей связано с разработкой материалов для фотокатализа, основанного на преобразовании энергии света, прежде всего, видимого солнечного спектра, в химическую работу как по образованию связей и синтезу новых соединений, так и для фотохимической дезактивации различных органических веществ [2]. К настоящему времени наиболее разработаны подходы

к гомогенному фотокатализу, в котором используются полностью сольватированные соединения-фотокатализаторы в молекулярной форме [3, 4]. Как правило, в качестве таких соединений используются тетрапирролы и их производные, триазины, сопряженные полимеры и др. [5–9], которые отличаются высокой эффективностью и селективностью. В то же время существует целый ряд особенностей гомогенного фотокатализа, которые ограничивают его широкое применение. В частности, молекулярные фотокатализаторы, в особенности наиболее эффективные из них, неустойчивы и подвергаются самоотравлению во время фотохимической реакции, их трудно выделить из реакционной среды и восстановить их свойства, поэтому молекулярные фотокатализаторы часто сами становятся загрязнителями окружающей среды [10]. Эти

ограничения могут быть частично или полностью сняты в гетерогенном фотокатализе, протекающем на поверхности дисперсных материалов, что способствует увеличению как экологической чистоты процесса, так и его экономической целесообразности [11]. Поскольку эффективность работы гетерогенного фотокатализатора прямо зависит от площади его поверхности, и большинство таких материалов представляют собой микро- или нанодисперсные системы, то их разработка является одной из актуальных задач современной коллоидной химии.

Твердые фотокатализаторы представляют собой материалы, обладающие высокой фотохимической активностью за счет способности к генерации и разделению фотоиндуцированного заряда [12]. В основном в качестве дисперсных фотокатализаторов используются различные неорганические полупроводники, такие как TiO_2 , ZnO , CdS , $\text{g-C}_3\text{N}_4$, оксид графена и др. [13–16]. Такие системы обладают механической, химической и фотохимической устойчивостью и легко поддаются выделению и реактивации. В то же время по своим фотокаталитическим свойствам подавляющее большинство неорганических твердых фотокатализаторов существенно уступает органическому молекулярному [17–19]. В связи с этим в последнее десятилетие активно разрабатываются подходы к получению гибридных материалов, которые способны обеспечить необходимую комбинацию структурных и фотокаталитических свойств за счет объединения фотоактивных органических и неорганических компонентов в различных сочетаниях [20–23]. Особый интерес представляет интеграция неорганических матриц с тетрапиррольными соединениями, такими как порфирины и фталоцианины [5, 10, 24, 25], обладающими целым рядом уникальных свойств: высокой степенью экстинкции, способностью поглощать свет в широком диапазоне длин волн, включая видимый и ближний ИК-диапазоны, возможность модификации различными функциональными группами, что позволяет получать соединения с различными каталитическими свойствами и улучшенной селективностью и эффективностью, а также низкой токсичностью относительно других молекулярных фотосенсибилизаторов [10, 25, 26]. По сравнению с порфиринами, фталоцианины и их комплексы более доступны, их мировое промышленное производство измеряется тысячами тонн для самых различных областей применения (фотодинамическая терапия [27], светостойкие зеленые и голубые красители и пигменты [28], оптические материалы для лазерных дисков и т.д. [20]). Фталоцианинаты различного строения используются в гомогенном фотокатализе, прежде всего, окислительной фотодеструкции за счет своей способности к выделению синглетного кислорода [29], в то же время именно она может приводить к быстрому самоотравлению даже у соединений с

устойчивой химической структурой и провоцировать распад фталоцианинатов в процессе фотохимического окисления. Кроме того, большинство производных фталоцианинов нерастворимы в воде, что ограничивает их использование, поскольку неводные растворители в основном не отвечают критериям “зеленой химии”.

Интеграция фталоцианинатов с неорганическими матрицами потенциально позволяет решить обе проблемы, одновременно обеспечив стабилизацию и применимость этих фотосенсибилизаторов в водной среде. Гибридизация фталоцианинатов с поверхностью может осуществляться как с помощью боковых функциональных заместителей, например, за счет ковалентной сшивки с предварительно функционализированными частицами, а также ароматических или дисперсионных взаимодействий электронной системы макроцикла с поверхностью неорганической частицы [30–32]. К сожалению, до настоящего времени все попытки осуществить гибридизацию фталоцианинатов с наночастицами неорганических полупроводников за счет таких взаимодействий [31, 33, 34], хотя и способствовали увеличению устойчивости фталоцианиновых фотосенсибилизаторов в реакционной среде, сопровождалась относительным снижением фотоокислительной активности макроциклического соединения вследствие тушения возбужденного триплетного состояния фталоцианина, обеспечивающего генерацию синглетного кислорода [33, 34].

Эта проблема может быть решена за счет предотвращения сильных непосредственных взаимодействий макроцикла с поверхностью при гибридизации, например, путем супрамолекулярной сборки упорядоченных гибридов с образованием пространственно-направленных координационных связей между неорганической матрицей и фотосенсибилизатором.

В качестве неорганической матрицы для такой гибридизации особый интерес представляет оксид графена (ОГ), который является окисленным производным графена – двумерного материала, состоящего из sp^2 -сопряженных атомов углерода [35]. Оксид графена обладает оптической прозрачностью, относительно низким уровнем Ферми, а также содержит функциональные группы (карбоксильные, эпоксидные, гидроксильные), способные к образованию связей различных типов [16, 36, 37]. При взаимодействии с органическим фотосенсибилизатором ОГ может действовать как электронный проводник, способствуя миграции фотоиндуцированных носителей заряда [38], что, в свою очередь, приводит к повышению совокупной фотокаталитической активности гибрида. Ранее нами на примере тетразамещенных порфиринов цинка(II) было показано, что гибридизация таких тетрапиррольных соединений с ОГ мо-

жет осуществляться за счет образования координационных связей с металлокластером (ацетатом цинка), связывающим карбоксильные или пиридильные функциональные группы порфирина с карбоксильными группами на поверхности наноллистов ОГ [39, 40]. В отличие от гибридов порфиринов аналогичного строения, полученных за счет ароматического стекинга между электронными системами макроцикла и углеродного каркаса, в таких системах благодаря супрамолекулярной организации порфиринов на поверхности ОГ они сохраняют свою способность к генерации синглетного кислорода с одновременным повышением устойчивости к самоокислению [41]. В то же время до настоящего времени не было предпринято аналогичных попыток интеграции фталоцианинатов и ОГ за счет координационных взаимодействий.

В данной работе впервые изучена возможность гибридизации водорастворимого цинкового комплекса фталоцианина (2,3,9,10,16,17,23,24-окта[(3,5-бискарбоксилат натрия)фенокси]фталоцианината цинка(II)) [27] с наноллистами ОГ в объеме водных золей. Функционализация макроцикла 16-ю карбоксильными группами позволяет не только обеспечить его растворимость в воде, но и предотвращать сильные ароматические (стекинговые) взаимодействия между макроциклическим фрагментом молекулы $ZnPc_{16}$ и sp^2 -системой ОГ за счет стерического эффекта заместителей. Ранее было показано, что $ZnPc_{16}$ в водных растворах при облучении светом с длиной волны 680 нм способен к эффективной генерации синглетного кислорода как наиболее активной формы фотоиндуцированных кислород-содержащих интермедиатов [27]. В этой работе получены гибридные дисперсные системы на основе $ZnPc_{16}$ и ОГ с использованием ацетата цинка ($Zn(OAc)_2$) в качестве связующего металлокластера. Для оценки влияния типа взаимодействий между органическим и неорганическим компонентами на свойства макроцикла проведен сравнительный анализ устойчивости и активности таких систем в фотоокислительной деструкции ряда молекулярных субстратов (родамина 6G (Rh6G), 1,5-дигидрокси-нафталин (ДГН) и 1,4-нитрофенола (НФ)) по отношению к раствору фталоцианината и гибридной системе $ZnPc_{16}$ -ОГ, полученной в отсутствие соли металла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

Воду предварительно очищали на аквадистилляторе ДЭ-10М и затем деионизировали с помощью деионизатора "Водолей" для получения деионизированной воды. Остальные реагенты и растворители – персульфат калия ($K_2S_2O_8$, Sigma-Aldrich, >99%), оксид фосфора(V) (P_2O_5 , Sigma-

Aldrich, >98%), серная кислота (H_2SO_4 , Реахим, ХЧ), соляная кислота (HCl, Реахим, ХЧ), перекись водорода H_2O_2 (30 мас. %, Реахим, ХЧ), графитовая пудра (Графенокс, GNP 350), дигидрат ацетата цинка(II) ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, Sigma-Aldrich, ≥98%), 1,5-дигидрокси-нафталин (ДГН, Sigma-Aldrich, ≥97%), родамин 6G (Rh6G, Sigma-Aldrich, ≥99%), 1,4-нитрофенол (НФ, Sigma-Aldrich, ≥99%) были использованы без дополнительной очистки.

Взвешивание проводилось на аналитических весах Ohaus AdventurerPro. Для измельчения листов ОГ использовали ультразвуковой гомогенизатор VCX-750-220 с титановым зондом диаметром 13 мм. Состояние поверхности и электронная структура оксида графена были исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) (система сверхвысокого вакуума для поверхностного анализа Kratos AXIS UltraDLD) с использованием излучения Al K-alpha (1486 эВ) в качестве зонда. Энергия пропускания – 15 эВ, шаг съемки опорного спектра – 1 эВ, спектров C_{1s} , O_{1s} и Si_{2p} – 0.1 эВ. Обработка спектров проводилась с использованием пакета CasaXPS. Спектры корректировались по положению sp^2 линии углерода (284.6 эВ). Разложение проводилось на суперпозицию функций Гаусса и Лоренца в пропорции 50/50% (GL (50)), производилось вычитание фона по Ширли (Shirley).

Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) были получены АСМ-изображения с использованием сканирующего зондового микроскопа SOLVER P47-PRO (NT-MDT). Были использованы кремниевые зонды с высоким разрешением АСМ серии NSG01 (NT-MDT). Измерения проводились в полуконтактном режиме с амплитудой колебаний зонда "свободного воздуха" от 20 до 25 нм (пик-пик).

Для термической обработки образцов гибридных материалов использовали сушильный шкаф ЭКРОС ПЭ-4610. Для сушки образцов использовали эксикатор с мембранным вакуумным насосом KNF N 816-3 KT-18 и лиофильную сушилку ERSTEVAK серии EV-DF-SA.

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) были получены СЭМ-изображения с использованием рабочей станции Carl Zeiss NVision 40 с ускоряющими напряжениями 1 и 5 кВ с использованием вторичного электронного детектора. Для различения объектов разного химического состава использовался детектор обратно рассеянных электронов. Изображения во вторичных и обратно рассеянных электронах были получены для одних и тех же точек, чтобы разделить топографический и композиционный контрасты. Дисперсии образцов наносили на кремниевые подложки и сканировали при ускорении электронного пучка напряжением 5 кВ.

Дифрактограммы получены методом порошковой рентгеновской дифракции (ПРД) и измерены с помощью дифрактометра Empyrean (PANalytical), оборудованного 1-D позиционно-чувствительным детектором-X'Celerator для образцов в виде сухих дисперсий, нанесенных на держатели с нулевым фоном кремния. Использовалось Ni-фильтрованное CuK_α -излучение. Калибровка угловой шкалы в нижней области была подтверждена с использованием свежего порошка бегената серебра (SigmaAldrich). Была использована стандартная геометрия Брэгга–Брентано (отражение), позволяющая измерять дифракцию вне плоскости.

Спектры комбинационного рассеяния света и фотолюминесценции снимали с помощью системы Senterra (Bruker) при возбуждении светом с длиной волны 532 нм и объективом 50×. Все измерения проводились при мощности возбуждающего лазера менее 2 мВт, чтобы избежать повреждения образца. Спектры снимали в течение 100–500 с в зависимости от образца.

Флуоресцентные фотографии были получены с использованием микроскопа Nikon ECLIPSE Ti. Использовалось десятикратное увеличение, а также для возбуждения излучения лазер с длиной волны $\lambda_{\text{ex}} = 405$ нм.

Электронные спектры поглощения в видимой и УФ областях регистрировали на спектрофотометре Jasco V-760 в кварцевых прямоугольных кюветах с длиной оптического пути 10 мм. В качестве источника излучения использовалась фитолампа модель LED-A60-15W/SPSB/E27/CLPLP30WH.

Спектры ЯМР ^1H , записывались на спектрометре Bruker Avance III 600 (600.13 МГц). Химические сдвиги (d, м.д.) измеряли при $T = 303$ К.

Синтез исходных компонентов гибридных систем

Оксид графена был синтезирован в точном соответствии литературной методике [42] и охарактеризован методами СЭМ, АСМ и РФЭС. 2,3,9,10,16,17,23,24-окта[(3,5-бискарбоксилат натрия)феноксифталоцианин]ат цинка(II) (ZnPc_{16}) был синтезирован по описанной в литературе методике [27]. Степень чистоты определена методом ЯМР-спектроскопии: ЯМР ^1H (600.13 МГц, D_2O): 9.42 (s, 8H, H_{Pc}), 8.16 (s, 8H, H_{P}), 7.78 (s, 16H, H_{O}).

Синтез гибридных материалов ОГ/ ZnPc_{16}

Для синтеза гибридных систем на основе ОГ и ZnPc_{16} был использован метод гидротермального синтеза. Для получения гибридной системы ОГ/ ZnPc_{16} 2 мл гидрозоля ОГ (4.8 мг/мл, 9.5 мг) и ZnPc_{16} (0.5 мг) с соотношением $\text{ZnPc}_{16}/\text{ОГ}$ 5 мас. %, растворили в 10 мл деионизированной воды и об-

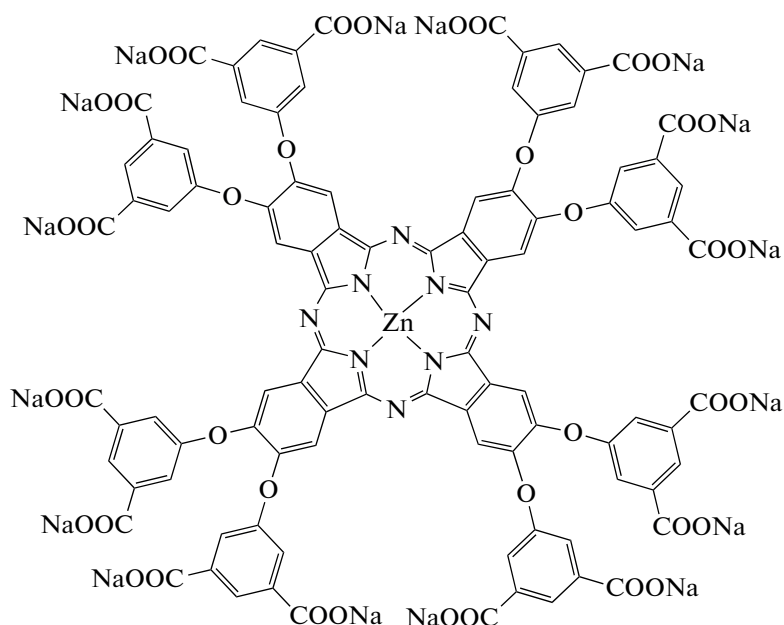
работали в ультразвуковой бане в течение 30 мин. Затем смесь нагревали при 70°C в шкафу без перемешивания в закрытом сосуде. Полученный материал высушивали в эксикаторе под вакуумом (200 мПа, 23°C).

Для получения гибридных систем ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ZnPc}_{16}$ 2 мл гидрозоля ОГ (4.8 мг/мл, 9.5 мг) и $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.9 мг) растворили в 10 мл деионизированной воды, затем обработали в ультразвуковой бане в течение 30 мин. Далее навеску ZnPc_{16} (0.5 мг) растворяли в полученном растворе ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ с конечным соотношением $\text{ZnPc}_{16}/\text{ОГ}$ 5 мас. %. Смешанную дисперсию нагревали при 70°C в шкафу без перемешивания в закрытом сосуде. Полученный материал высушивали двумя разными способами: в эксикаторе под вакуумом (200 мПа, 23°C) и с помощью лиофильной сушилки (2 мПа, –110°C).

Также в качестве контрольного образца сравнения была использована чистая графеновая губка. Для получения контрольного образца 2 мл гидрозоля ОГ (4.8 мг/мл, 9.5 мг) и $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.9 мг) растворяли в 10 мл деионизированной воды, затем обрабатывали в ультразвуковой бане в течение 30 мин. Полученную смесь нагревали при 70°C в шкафу без перемешивания в закрытом сосуде. Материал высушивали с помощью лиофильной сушилки (2 мПа, –110°C) – ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2$.

Исследование фотокаталитической активности

Исследование фотокаталитической активности ZnPc_{16} , а также полученных гибридных систем в реакциях окислительной фотодеструкции водных растворов субстратов (Rh6G, ДГН, НФ) проводилось с помощью электронных спектров поглощения. Для этого 1 мг гибридного материала на основе ОГ и ZnPc_{16} добавляли в 10 мл раствора соответствующего субстрата с концентрацией 1×10^{-5} М. Флакон запечатывали, встряхивали и оставляли на ночь в темноте. Затем записывали электронные спектры поглощения для определения количества адсорбированного субстрата из водного раствора. Для инициирования реакции емкость облучали фитолампой для комнатных растений (430–480 и 620–780 нм, 15 Вт). Для анализа скорости фотодеструкции измеряли спектр поглощения с интервалом в 2 мин. После облучения растворы центрифугировали в течение 1 мин для осаждения взвеси гибридного материала и отбирали для измерения аликвоту объемом 3 мл. Спектральные данные были нормированы относительно максимума.

Рис. 1. Структурная формула ZnPc₁₆.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование фотокаталитической активности ZnPc₁₆

На начальном этапе исследования была изучена фотокаталитическая активность индивидуального ZnPc₁₆ (структурная формула приведена на рис. 1) в реакции окислительной фотодеструкции модельных органических соединений Rh6G, ДГН и НФ в водных растворах (рис. 2). Возбуждение молекул тетрапиррольного соединения проводилось при помощи фитолампы, так как спектр поглощения этого фталоцианината (рис. 3) близок к спектру испускания данного источника в красной области 600–700 нм (рис. 3, вставка), при этом мощность излучения достаточна для фотовозбуждения и не приводит к фотодеградаци хромфора. На рис. 4 приведены электронные спектры поглощения растворов (а) Rh6G, (б) ДГН и (в) НФ, $C = 1 \times 10^{-5}$ М, записанные в присутствии ZnPc₁₆, $C = 1 \times 10^{-6}$ М. Как видно из приведенных спектров, интенсивность характеристических полос поглощения субстратов остается неизменной на протяжении всего времени облучения растворов. В то же время наблюдается постепенное уменьшение интенсивности полос поглощения фталоцианинового фотосенсибилизатора ZnPc₁₆ (на вставках рис. 4 приведены спектры поглощения после облучения с увеличением в области 650–700 нм), что свидетельствует о его разрушении в процессе облучения. Таким образом, в условиях, отвечающих условиям гомогенного фотокатализа, ZnPc₁₆ не способен инициировать ре-

акцию фотоокисления субстратов, несмотря на имеющиеся сведения о его способности инициировать генерацию активных кислородсодержащих интермедиатов в водном растворе [27]. Именно вследствие этой способности в сочетании с относительно неустойчивой молекулярной структурой с большим числом заместителей, этот макроциклический сенсибилизатор даже при низких концентрациях подвергается интенсивной автодеструкции под действием света. Увеличение фотохимической устойчивости макроциклической структуры ZnPc₁₆ потенциально может быть обеспечено при ее гибридизации с неорганической наноразмерной матрицей ОГ за счет различных типов нековалентных взаимодействий, что, в свою очередь, может привести к появлению фотокаталитических свойств в отношении выбранных субстратов.

Получение и характеристика ОГ

Для получения гибридных систем на основе ZnPc₁₆ был синтезирован оксид графена по модифицированному методу Хаммера, согласно описанной ранее методике [42], который позволяет получать однослойные частицы ОГ с необходимой степенью окисления и латеральным размером листов. В результате последовательного окисления графитовой пудры такими сильными окислителями, как персульфат калия, серная кислота, перманганат калия и перекись водорода, происходит разрыв слоистой структуры графита и окисление получившихся отдельных углеродных листов с образованием эпоксидных, гидроксильных и карбок-

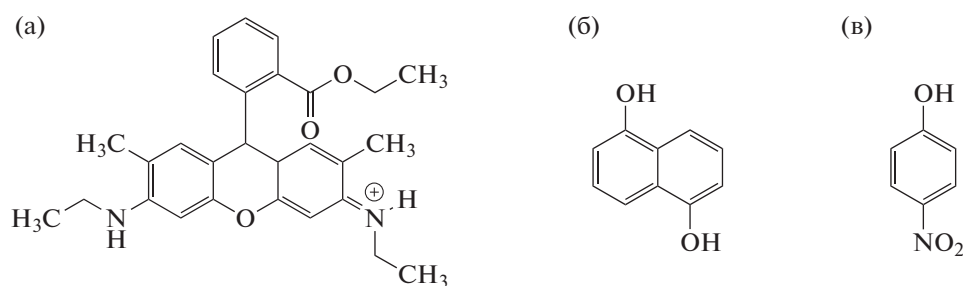


Рис. 2. Структурные формулы (а) Rh6G, (б) ДГН и (в) НФ.

сильных групп с увеличением их локальной концентрации в направлении от центра к краю наночастицы ОГ [42]. После завершения процесса окисления полученный золь подвергается ультразвуковой обработке до достижения необходимого латерального размера частиц. По данным СЭМ для пленки, полученной растеканием разбавленного гидрозоля ОГ на твердой подложке, средний латеральный размер нанолитов ОГ составил около 5 мкм (рис. 5а). С помощью АСМ была подтверждена однослойная структура ОГ. АСМ-изображение и соответствующий профиль поверхности пленки, осажденной на кремниевую подложку из разбавленного гидрозоля, представлены на рис. 5б. Профиль края наночастицы ОГ получен в полуконтактном режиме, высота профиля (то есть, толщина частицы ОГ) составила около 1 нм, что соответствует монослою из окисленного углеродного каркаса. Степень окисления полученного оксида графена определяли с помощью РФЭС, соответствующий спектр представлен на рис. 6. Для оценки соотношения С/О в полученном ОГ был произведен расчет отношения площади под пиком С–С к сумме площадей пиков С–О(ОН) и С=О,

которое составило 0.805. Концентрацию золя по углероду (4.8 мг/мл) определяли с учетом данных РФЭС.

Получение и характеристика гибридных материалов ОГ/ZnPc₁₆ и ОГ/Zn(OAc)₂/ZnPc₁₆

Стабилизация фотоактивного компонента ZnPc₁₆ на углеродной двумерной матрице ОГ потенциально может достигаться за счет вандерваальсовых, электростатических и ароматических взаимодействий между макроциклом, его заместителями и углеродным каркасом, и функциональными группами ОГ или за счет координационных связей координационного мотива типа “гребное колесо” [43], образующихся при взаимодействии ионов Zn²⁺ в металлокластере Zn(OAc)₂ с карбоксильными группами оксида графена и фталоцианина. Ранее нами уже была успешно реализована стабилизация тетрапиррольных соединений за счет их нековалентной (супрамолекулярной) сборки на поверхности листов ОГ посредством образования такого координационного мотива для формирования и структурирования тонких организованных пленок на основе порфиринов [41]. В то же время аналогичный подход к стабилизации фталоцианинов, таких как ZnPc₁₆, может оказаться связан с трудностями, обусловленными большим размером макроцикла и соответствующими стерическими ограничениями, возникающими при его взаимодействии с ОГ.

Для оценки влияния типа взаимодействий между фталоцианином и двумерной углеродной матрицей на свойства и устойчивость ZnPc₁₆ были получены два типа гибридных дисперсных структур. Система состава ОГ/ZnPc₁₆ была получена простым смешиванием ZnPc₁₆ и гидрозоля ОГ и выдержке полученного раствора при 70°C в течение двух дней. Для формирования гибрида ОГ/Zn(OAc)₂/ZnPc₁₆ была использована двухстадийная методика, включающая предварительную обработку золя ОГ раствором ацетата цинка, а затем добавлением в раствор сухого ZnPc₁₆. Полученный раствор также выдерживали при 70°C в течение двух дней. Сухие

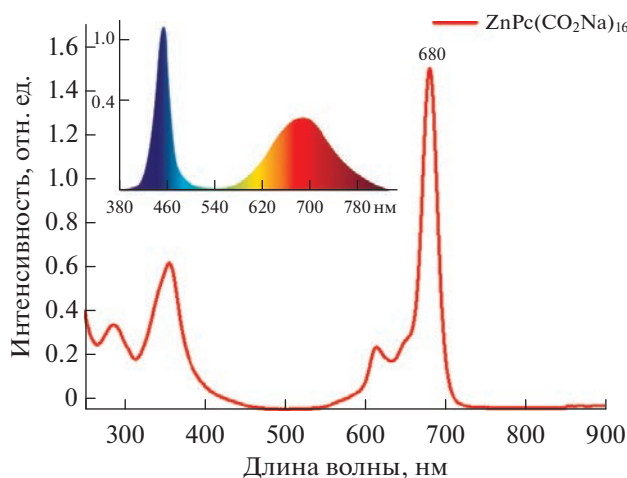


Рис. 3. Электронный спектр поглощения ZnPc₁₆. Вставка: спектр испускания фитолампы.

дисперсии обоих типов получали после предварительной промывки и удаления растворителей с помощью вакуумной и/или лиофильной сушики. В качестве контрольной системы сравнения использовали сухую графеновую губку на основе золя ОГ, обработанного ацетатом цинка.

Морфология полученных дисперсий была исследована с помощью метода СЭМ, соответствующие микрофотографии приведены на рис. 7. Согласно полученным данным, гибрид ОГ/ ZnPc_{16} (рис. 7а) обладает морфологией, сходной с морфологией контрольной системы ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (рис. 7г). Такая морфология характерна для твердо-дисперсных систем, состоящих из агрегировавших наночастиц ОГ с неровными краями [44]. Микроскопический анализ сухих гибридных дисперсий, полученных с использованием металлокластера, выявил зависимость морфологии таких систем от способа удаления растворителя. Морфология поверхности гибрида ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ZnPc}_{16}$, полученного с помощью вакуумной сушики, обладает большей неоднородностью по сравнению с композитами более простого состава (рис. 7б). На микрофотографиях можно различить отдельные светлые частицы выделившейся фазы, наиболее вероятно состоящие из соли металла, что указывает на возможное фазовое разделение компонентов системы в процессе сушки материала. В то же время аналогичный гибрид ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ZnPc}_{16}$, полученный с помощью лиофильной сушики, состоит из агрегатов протяженных частиц с игольчатой морфологией, близких по размеру (30 ± 10 мкм). Поверхность частиц однородна и не содержит отдельных включений (рис. 7в). Очевидно, быстрое удаление растворителя предотвращает разрушение структуры материала, сформированной в процессе получения, и, как следствие, ингибирует фазовый распад и агрегацию отдельных компонентов системы.

Методом рентгеновской порошковой дифракции была исследована структура полученных гибридных дисперсий (рис. 8). Ранее нами было показано, что предварительная обработка листов ОГ ацетатом цинка способствует формированию упорядоченных кластеров и пленок из полиароматических соединений, таких как карбоксил-замещенные производные бис-перилена или порфирина цинка, за счет формирования координационных связей с затравочным слоем металлокластера [39–41]. В случае же гибридизации ОГ и карбоксил-замещенного фталоцианината ZnPc_{16} , из полученных результатов следует, что такой способ интеграции компонентов не приводит к формированию упорядоченной структуры, при этом следует иметь в виду, что индивидуальный ZnPc_{16} в силу молекулярной структуры не образует кристаллической фазы. Дифракционная картина для ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ZnPc}_{16}$, высушенного под вакуумом

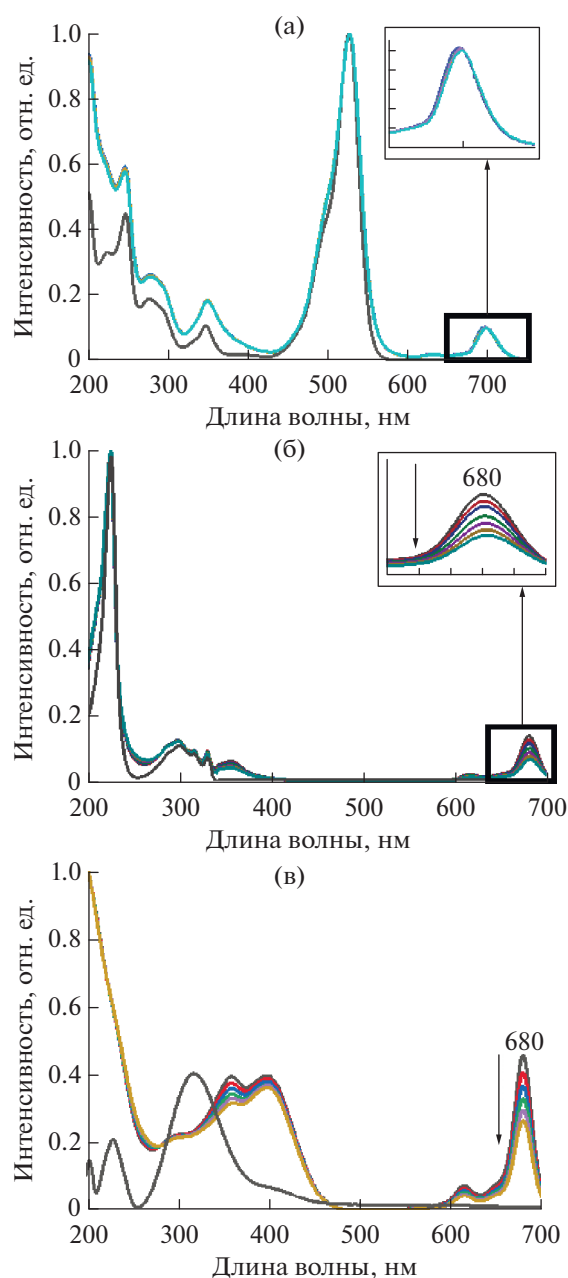


Рис. 4. Электронные спектры поглощения растворов субстратов (а) Rh6G, (б) ДГН и (в) НФ без и в присутствии ZnPc_{16} при облучении фитолампой в течение 10 мин, записанные с интервалом в 2 мин. Вставка: увеличенное изображение спектров поглощения в области 650–700 нм (в области поглощения ZnPc_{16}). Стрелками указано снижение интенсивности поглощения ZnPc_{16} .

(рис. 8, кривая 1), содержит пики отдельных компонентов, аморфизованного фталоцианината в области малых углов и кристаллического $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (пики в области 12, 19 и 24 град), что согласуется с данными микроскопического исследования и подтверждает сделанное предположение о фазовом рас-

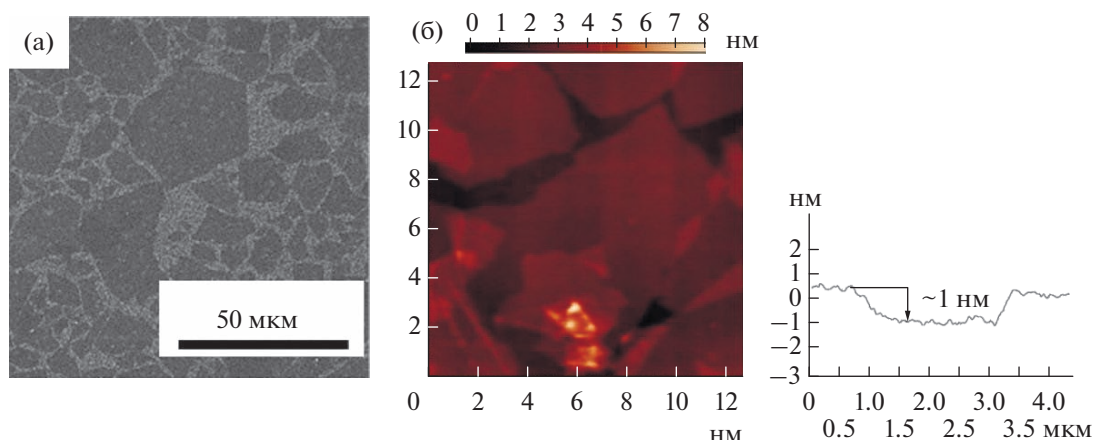


Рис. 5. (а) Микрофотография СЭМ и (б) АСМ изображение и профиль поверхности монослоя оксида графена, полученного растеканием из гидрозоля по поверхности кремниевой пластины.

паде такой дисперсии. (Для последующего анализа функциональных свойств использовалась только однородная гибридная система ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ZnPc}_{16}$, полученная методом лиофильной сушки).

Картины рентгеновской дифракции для гибрида ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ZnPc}_{16}$, полученного с помощью лиофильной сушки (рис. 8, кривая 2), и ОГ/ ZnPc_{16} совпадают (рис. 8, кривая 3) и содержат единственный пик в области $2\theta \sim 13^\circ$, который является характеристическим для чистого ОГ (рис. 8, кривая 4). По-видимому, стерический фактор является определяющим для закрепления ZnPc_{16} на поверхности листов ОГ, а молекулярное строение ZnPc_{16} препятствует межмолекулярной самоорганизации фотосенсибилизатора в упорядоченные агрегаты на двумерной матрице независимо от типа взаимодействий между макроциклом и ОГ.

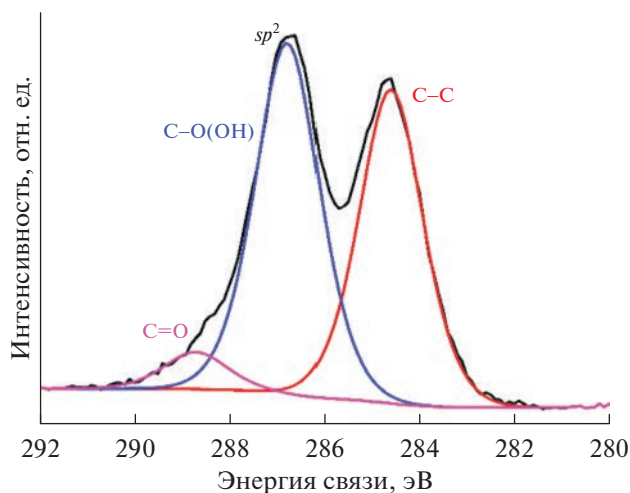


Рис. 6. РФЭС-спектр оксида графена, использованного в данной работе.

Структура полученных образцов изучалась также с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния. Спектр ОГ/ ZnPc_{16} содержит характеристические D и G пики ОГ (рис. 9, кривые 1 и 3) [45], а также слабо выраженный характеристический пик в области 1515 см^{-1} , подтверждающий наличие фталоцианина в материале. Спектр гибрида ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ZnPc}_{16}$ включает в себя как пик ОГ в области 1600 см^{-1} , так и выраженные пики фталоцианината с небольшим bathochromic shift (рис. 9, кривые 2 и 4): 1125 против 1128, 1328 против 1330, 1456 против 1460 см^{-1} . Наблюдаемые различия в спектрах КР очевидно обусловлены различием в строении полученных материалов. Несмотря на равное относительно низ-

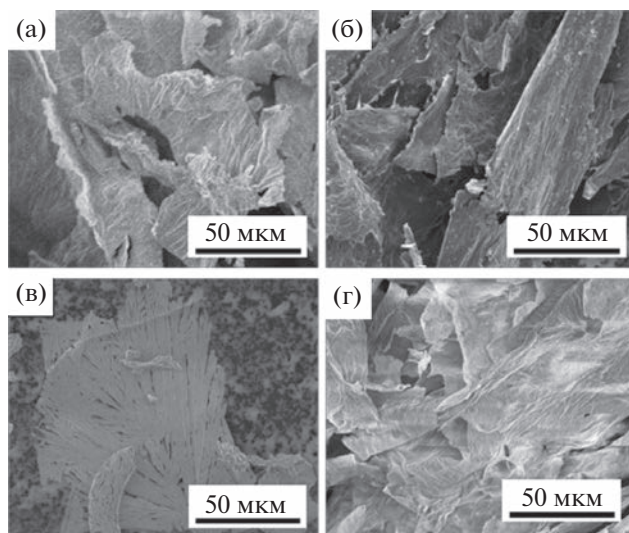


Рис. 7. Микрофотографии СЭМ гибридных систем: (а) ОГ/ ZnPc_{16} ; (б) ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ZnPc}_{16}$, высушенного под вакуумом и (в) высушенного с помощью лиофильной сушки; (г) контроль — ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2$.

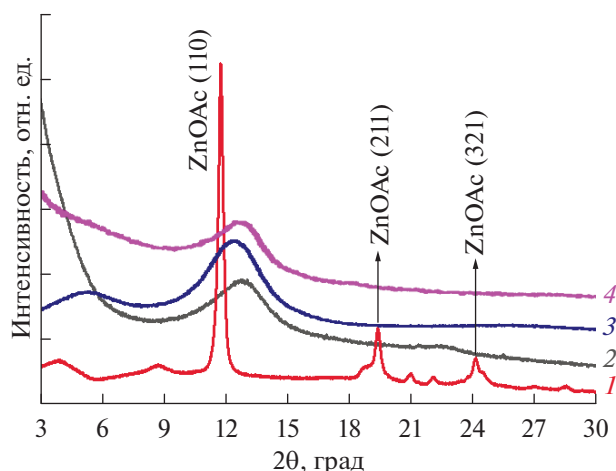


Рис. 8. Дифрактограммы: ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ZnPc}_{16}$ высушенного под вакуумом (1) и с помощью лиофильной сушки (2), ОГ/ ZnPc_{16} (3), ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (4).

кое содержание ZnPc_{16} в полученных материалах, только в одном удается получить хорошо разрешенные пики макроцикла. Интересно, что сходная зависимость эффекта усиления КР от структуры полиароматического соединения ранее наблюдалась нами для производных перилена различного строения на поверхности монослоев ОГ на твердых подложках. Усиление характеристических линий не достигалось для молекулы, содержащей боковые заместители, препятствующие стеклингу периленового ядра и углеродного каркаса [46]. Тем не менее, поскольку выделение фталоцианина в отдельную микронизированную флуоресцирующую фазу в гибридах невозможно определить с помощью рентгеновских исследований, вопрос о причине выявленных спектральных различий требует отдельного изучения с привлечением других оптических методов, в том числе, времяз разрешенной флуоресцентной спектроскопии.

Оптические свойства полученных сухих дисперсий были изучены с помощью флуоресцентной микроскопии. На рис. 10 приведены микрофотографии, полученные с увеличением 10х для гибридных систем (а) ОГ/ ZnPc_{16} и (б) ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ZnPc}_{16}$. Возбуждение флуоресценции проводили при облучении сухих образцов лазером с $\lambda_{\text{ex}} = 405$ нм, соответствующей полосе поглощения фталоцианина в коротковолновой области, для устранения побочной флуоресценции и предотвращения фотоиндуцированной деградации хромофора. Из приведенных парных оптических и флуоресцентных изображений микрочастиц видно, что оба типа дисперсий обладают выраженной флуоресценцией. Этот результат указывает на успешную интеграцию ZnPc_{16} с неорганической двумерной матрицей ОГ с сохранением фотохимических свойств макроциклического сенситизатора в обоих случаях. В то же

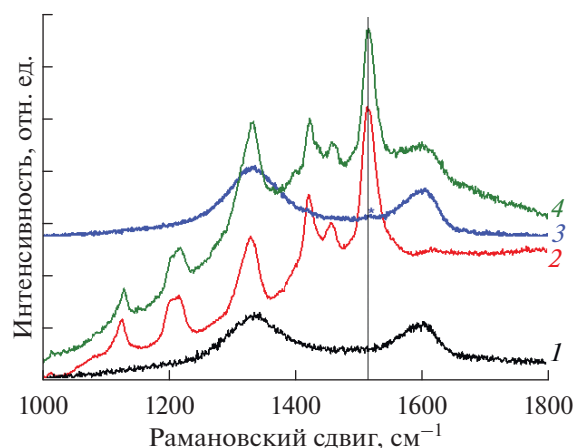


Рис. 9. Спектры КР: ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (1); ZnPc_{16} (2); ОГ/ ZnPc_{16} (3); ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ZnPc}_{16}$ (4).

время в гибриде ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ZnPc}_{16}$ флуоресценция несколько менее выражена, что согласуется с данными КР о лучшем разрешении спектра макроцикла в этом материале, так как флуоресценция макроцикла может препятствовать проявлению его спектральных линий КР. Таким образом, результаты характеристики полученных гибридных материалов позволяют предполагать, что благодаря интеграции ОГ и фотосенсибилизатора без его разрушения, облучение этих систем видимым светом может приводить к генерации активных интермедиатов в водных средах и катализу фотоокислительной деструкции органических субстратов.

Исследование сорбционных и фотокаталитических свойств гибридных дисперсий ОГ/ ZnPc_{16} и ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ZnPc}_{16}$

Исследование сорбционной способности гибридных материалов ОГ/ ZnPc_{16} и ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ZnPc}_{16}$ в отношении ряда органических соединений проводилось спектрофотометрическим методом. На рис. 11 приведены спектры поглощения растворов модельных субстратов-поллютантов (а) Rh6G, (б) ДГН и (в) НФ до и после установления равновесного состояния в присутствии гибридных материалов. Уменьшение интенсивности полос поглощения субстратов в растворах, выдержанных в присутствии гибридных дисперсий, свидетельствует о способности полученных систем к адсорбции органических соединений из растворов. В табл. 1 приведены относительные величины адсорбции, рассчитанные как интегральное отношение площадей соответствующих спектров, записанных в начальный момент времени и после установления равновесия. Согласно приведенным данным, контрольный образец чистого ОГ не проявляет выраженного сродства по отношению к какому-либо из выбранных субстратов и обладает

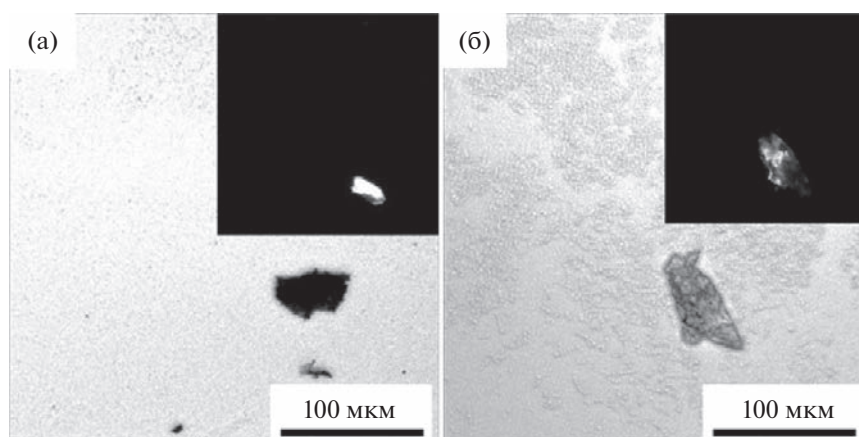


Рис. 10. Оптические и флуоресцентные микрофотографии (а) ОГ/ ZnPc_{16} и (б) ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ZnPc}_{16}$.

низкой адсорбционной способностью относительно всех исследованных органических молекул (интегральное снижение интенсивности поглощения субстратов не превышает 15%). В то же время оба типа гибридных систем ОГ/ ZnPc_{16} и ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ZnPc}_{16}$ проявляют выраженные адсорбционные свойства по отношению к молекулам Rh6G и НФ по сравнению с контрольной системой на основе ОГ, не содержащей фталоцианината, при этом относительное снижение интенсивности для каждого из этих субстратов в присутствии для этих систем приблизительно одинаково. Интересно, что в отношении ДГН гибридные системы не проявляют высокой адсорбционной активности, которая в обоих случаях оказалась сравнима с измеренной для чистого ОГ. Можно предположить, что связывание определенного субстрата гибридными системами определяется в первую очередь именно рецепторными свойствами фталоцианинового лиганда ZnPc_{16} . По-видимому, это соединение, которое потенциально способно координировать различные функциональные группы на металлоцентре, образовывать водородные связи и ионные пары с помощью своих карбоксильных заместителей, а также вступать в ароматические взаимодействия с органическими молекулами, обладает разным сродством по отношению к выбранным субстратам. Поскольку наименьшую адсорбционную активность гибридные системы

проявляют по отношению к ДГН, вероятно, ароматические стекинговые взаимодействия с субстратом являются наименее выгодными для ZnPc_{16} , адсорбированного на поверхности углеродной матрицы, также следует учитывать и способность субстратов к ионизации в условиях эксперимента, однако этот аспект также требует дальнейшего изучения.

После установления равновесного состояния была исследована фотокаталитическая активность гибридных материалов ОГ/ ZnPc_{16} и ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ZnPc}_{16}$ при облучении растворов субстратов фитолампой в течение 10 мин. На рис. 12 и 13 приведены спектры поглощения (а) Rh6G, (б) ДГН и (в) НФ в присутствии ОГ/ ZnPc_{16} и ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ZnPc}_{16}$ соответственно. Из представленных данных видно, что, несмотря на выявленные флуоресцентные и адсорбционные свойства, ОГ/ ZnPc_{16} остается полностью инертным и не вызывает снижения интенсивности характеристических полос Rh6G и ДГН, то есть не проявляет фотокаталитической активности в их отношении (рис. 12). Некоторая активность была выявлена для этого гибрида в отношении НФ, однако степень конверсии (т.е., окислительной деградации вещества-поллютанта в растворе) составила всего 6% за 10-минутный интервал, что соответствует скорости реакции $5.4 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.

Таблица 1. Адсорбция субстратов из водных растворов в присутствии гибридных материалов и контрольного ОГ в относительных процентах.

Субстрат	Адсорбция, отн. %		
	ОГ/ ZnPc_{16}	ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ZnPc}_{16}$	ОГ
Rh6G	58	55	10
ДГН	14	16	15
НФ	62	65	14

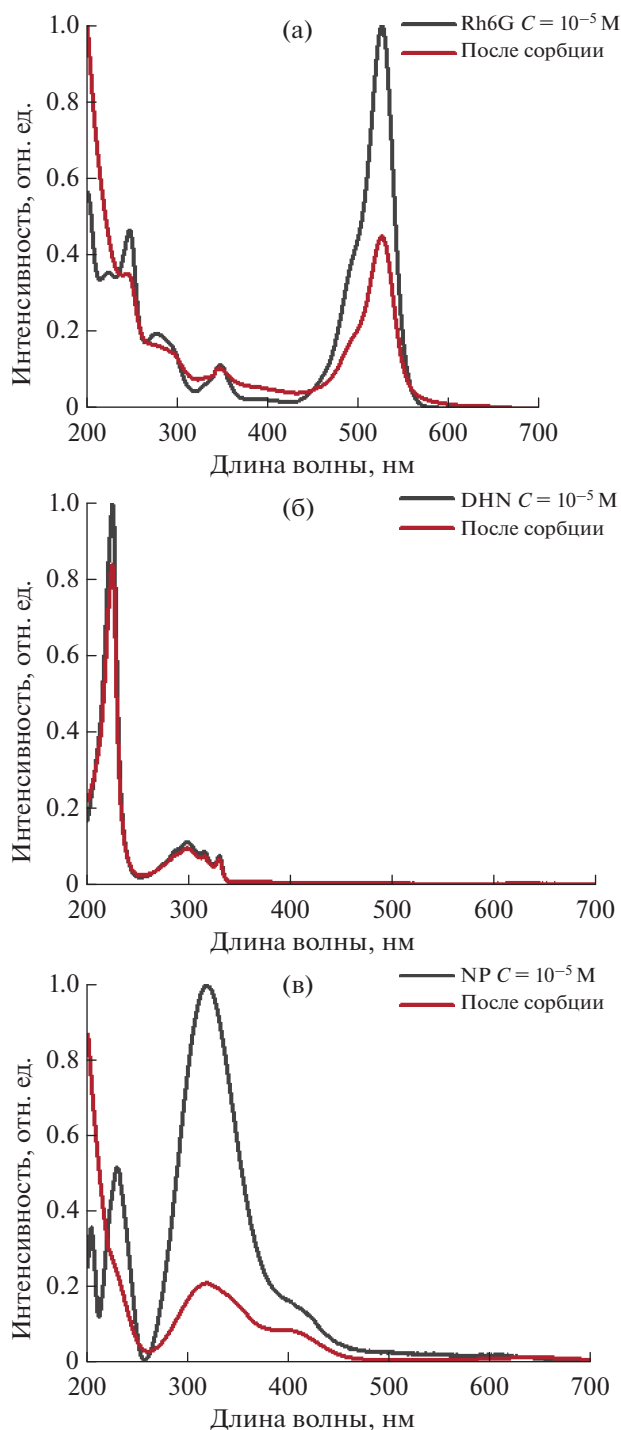


Рис. 11. Электронные спектры поглощения растворов (а) Rh6G, (б) ДГН и (в) НФ, после адсорбции и достижения равновесия в присутствии ОГ/Zn(OAc)₂/ZnPc₁₆.

По-видимому, взаимодействия макроциклического фотосенсибилизатора и ОГ в гибриде такого типа приводят к передаче энергии фотовозбуждения преимущественно на углеродный каркас, а не на молекулы воды и растворенный в ней кислород, с последующей диссипацией.

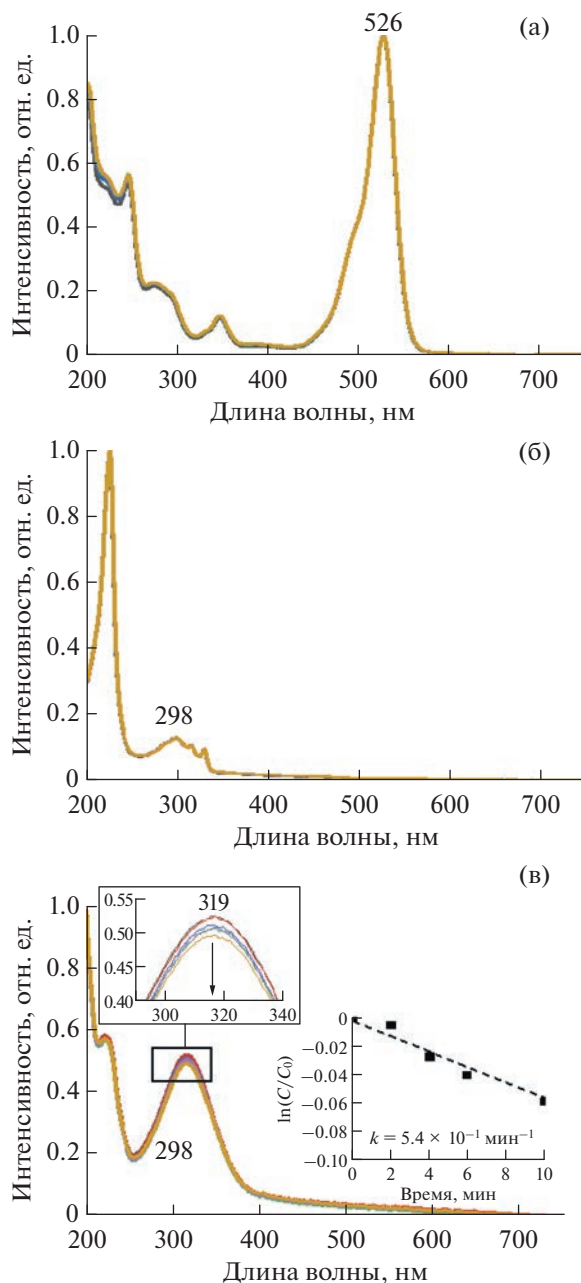


Рис. 12. Электронные спектры поглощения и соответствующие кинетические зависимости фотодеградации для растворов (а) Rh6G, (б) ДГН и (в) НФ в присутствии ОГ/ZnPc₁₆ при облучении фитолампой в течение 10 минут, снятые с интервалом 2 мин. Вставка: увеличенное изображение спектров поглощения НФ в области 280–340 нм.

В отличие от гибрида ОГ/ZnPc₁₆, способность гибрида ОГ/Zn(OAc)₂/ZnPc₁₆ вызывать фотоиндуцированную деградацию спектров органических молекул достаточно высока, но при этом не демонстрирует прямой корреляции с его адсорбционными свойствами — уменьшение интенсивности характеристических полос наблюдается для

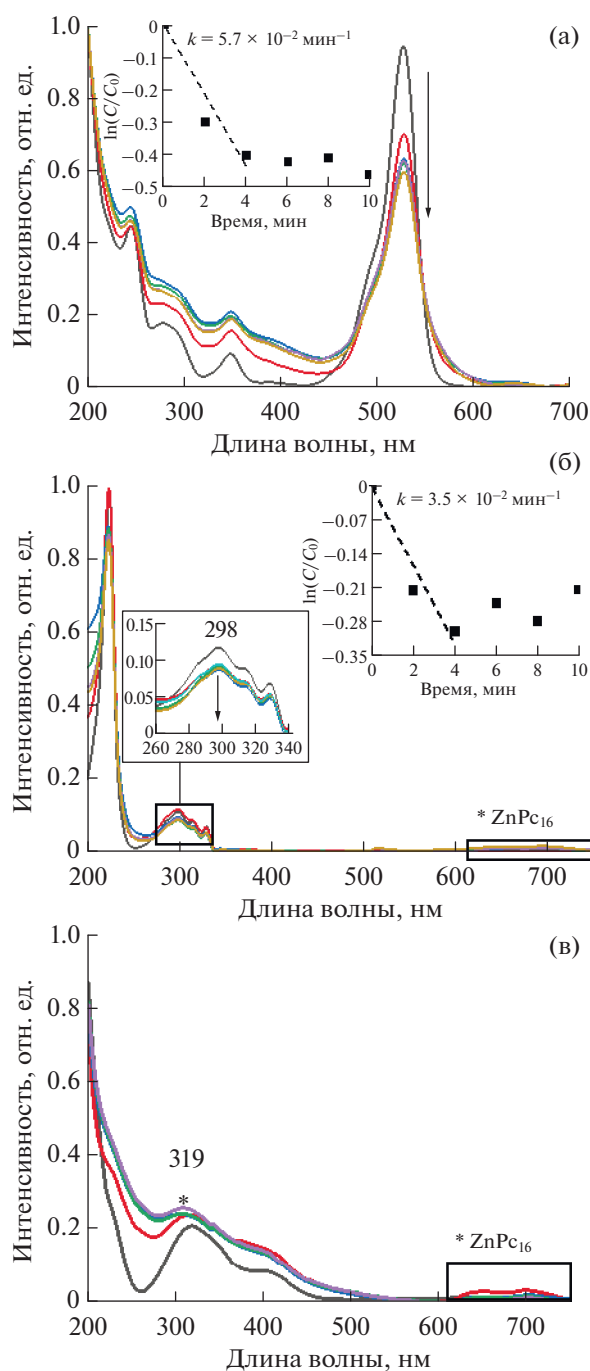


Рис. 13. Электронные спектры поглощения и соответствующие кинетические зависимости фотодegradации (а) Rh6G, (б) ДГН и (в) НФ в присутствии ОГ/Zn(OAc)₂/ZnPc₁₆, при облучении фитолампой в течение 10 мин, снятые с интервалом 2 мин. Вставка: увеличенное изображение спектров поглощения ДГН в области 260–340 нм.

растворов Rh6G и ДГН и не обнаружено для НФ (рис. 13). Скорость фотодegradации для Rh6G в присутствии этого гибрида составила $5.7 \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$, для ДГН — $3.5 \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$. В то же время макси-

мальная конверсия вещества (37 и 26% соответственно) достигалась в обоих случаях в течение первых пяти минут облучения растворов, а дальнейшее облучение не приводило к существенному снижению интенсивности характеристических полос субстратов, при этом постепенно нарастал разброс измеряемых величин. Кроме того, при измерении в растворе НФ в спектрах раствора начинают появляться характеристические полосы ZnPc₁₆ с нарастающей интенсивностью. Совокупность полученных данных указывает на то, что взаимодействия между ОГ и ZnPc₁₆ в гибриде, сформированном с помощью металлокластера, хотя и позволяют достичь фотокаталитической активности гибридной системы, но не обеспечивают ее необходимой структурной устойчивости в водной среде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в работе результаты указывают на возможность интеграции таких активных фотосенсибилизаторов и генераторов синглетного кислорода, как карбоксил-замещенные фталоцианинаты, с оксидом графена для получения гибридных структур различного типа за счет нековалентных взаимодействий, как непосредственных между неорганическим и органическим компонентами, так и реализуемых посредством формирования координационных связей между металлокластером ацетата цинка(II), неорганической матрицей и макроциклическим лигандом. Гибридизация водорастворимого фталоцианината цинка(II) с оксидом графена позволяет предотвратить деградацию структуры неустойчивого к воздействию света соединения и его флуоресцентных свойств. Гибриды обоих типов проявляют сходное избирательное сродство по отношению к органическим субстратам, что наиболее вероятно обусловлено рецепторными свойствами металлокомплекса. В то же время только гибридизация с использованием связующего металлокластера позволяет инициировать появление фотокаталитических свойств, а непосредственные взаимодействия между углеродным каркасом и фталоцианинatom, по-видимому, приводят к диссипации энергии фотовозбуждения макроцикла на углеродной матрице. Полученные данные о фотокаталитической активности гибридных систем, сформированных нековалентной сборкой за счет координационных связей, открывают принципиальную возможность для дальнейшего развития этого подхода к дизайну новых гибридных материалов на основе высокоактивных фотосенсибилизаторов. Тем не менее относительно низкая структурная устойчивость таких систем требует особого внимания к подбору фталоцианинатов с оптимальными структурными характеристиками, прежде всего числом и типом функциональных заместителей, для решения этой проблемы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 23-73-00095).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gyamfi B.A., Onifade S.T., Nwani C., Bekun F.V. Accounting for the combined impacts of natural resources rent, income level, and energy consumption on environmental quality of G7 economies: A panel quantile regression approach // *Environmental Science and Pollution Research*. 2022. V. 29. № 2. P. 2806–2818. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-15756-8>
2. Ebhota W.S., Jen T.C. Fossil fuels environmental challenges and the role of solar photovoltaic technology advances in fast tracking hybrid renewable energy system // *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing – Green Technology*. 2020. V. 7. № 1. P. 97–117. <https://doi.org/10.1007/s40684-019-00101-9>
3. Mazzeo A., Santalla S., Gaviglio C., Doctorovich F., Pellegriano J. Recent progress in homogeneous light-driven hydrogen evolution using first-row transition metal catalysts // *Inorganica Chimica Acta*. 2020. V. 517. P. 119950. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119950>
4. Whittemore T.J., Xue C., Huang J., Gallucci J.C., Turro C. Single-chromophore single-molecule photocatalyst for the production of dihydrogen using low-energy light // *Nature Chemistry*. 2020. V. 12. № 2. P. 180–185. <https://doi.org/10.1038/s41557-019-0397-4>
5. Zhang Y., Ren K., Wang L.L., Wang L.L., Fan Z. Porphyrin-based heterogeneous photocatalysts for solar energy conversion // *Chinese Chemical Letters*. 2022. V. 33. № 1. P. 33–60. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2021.06.013>
6. Liu M.L., Guo J.L., Japip S. et al. One-step enhancement of solvent transport, stability and photocatalytic properties of graphene oxide/polyimide membranes with multifunctional cross-linkers // *Journal of Materials Chemistry A*. 2019. V. 7. № 7. P. 3170–3178. <https://doi.org/10.1039/C8TA11372F>
7. Liu X., Chen Q., Lv L., Feng X., Meng X. Preparation of transparent PVA/TiO₂ nanocomposite films with enhanced visible-light photocatalytic activity // *Catalysis Communications*. 2015. V. 58. P. 30–33. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.08.032>
8. Das P., Chakraborty K., Chakraborty S., Ghosh S., Pal T. Reduced graphene oxide – zinc phthalocyanine composites as fascinating material for optoelectronic and photocatalytic applications // *ChemistrySelect*. 2017. V. 2. № 11. P. 3297–3305. <https://doi.org/10.1002/slct.201700384>
9. Zhang Z., Wang J., Liu D. et al. Highly efficient organic photocatalyst with full visible light spectrum through π – π stacking of TCNQ-PTCDI // *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2016. V. 8. № 44. P. 30225–30231. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b10186>
10. Mak C.H., Han X., Du M. et al. Heterogenization of homogeneous photocatalysts utilizing synthetic and natural support materials // *Journal of Materials Chemistry A*. 2021. V. 9. № 8. P. 4454–4504. <https://doi.org/10.1039/D0TA08334H>
11. Anaya-Rodríguez F., Durán-Álvarez J.C., Drisya K.T., Zanella R. The challenges of integrating the principles of green chemistry and green engineering to heterogeneous photocatalysis to treat water and produce green H₂ // *Catalysts*. 2023. V. 13. № 1. P. 154. <https://doi.org/10.3390/catal13010154>
12. Xu C., Ravi Anusuyadevi P., Aymonier C., Luque R., Marre S. Nanostructured materials for photocatalysis // *Chemical Society Reviews*. 2019. V. 48. № 14. P. 3868–3902. <https://doi.org/10.1039/C9CS00102F>
13. Liu Y., Tian J., Wei L. et al. Modified g-C₃N₄/TiO₂/CdS ternary heterojunction nanocomposite as highly visible light active photocatalyst originated from CdS as the electron source of TiO₂ to accelerate Z-type heterojunction // *Separation and Purification Technology*. 2021. V. 257. P. 117976. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117976>
14. Zhang X.Y., Li H.P., Cui X.L., Lin Y. Graphene/TiO₂ nanocomposites: Synthesis, characterization and application in hydrogen evolution from water photocatalytic splitting // *Journal of Materials Chemistry*. 2010. V. 20. № 14. P. 2801–2806. <https://doi.org/10.1039/B917240H>
15. Nemiwal M., Zhang T.C., Kumar D. Recent progress in g-C₃N₄, TiO₂ and ZnO based photocatalysts for dye degradation: Strategies to improve photocatalytic activity // *Science of the Total Environment*. 2021. V. 767. P. 144896. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144896>
16. Hsu H.C., Shown I., Wei H.Y. et al. Graphene oxide as a promising photocatalyst for CO₂ to methanol conversion // *Nanoscale*. 2013. V. 5. № 1. P. 262–268. <https://doi.org/10.1039/C2NR31718D>
17. Zhao Y.S., Yao J. Organic one-dimensional nanostructures: Construction and optoelectronic properties // In: Zhai T., Yao J. (Eds). *One-Dimensional Nanostructures: Principles and Applications*. John Wiley & Sons, Hoboken, 2013. P. 381–395. <https://doi.org/10.1002/9781118310342.ch17>
18. Chen Y.Z., Li W.H., Li L., Wang L.N. Progress in organic photocatalysts // *Rare Metals*. 2018. V. 37. № 1. P. 1–12. <https://doi.org/10.1007/s12598-017-0953-2>
19. Kosco J., Moruzzi F., Willner B., McCulloch I. Photocatalysts based on organic semiconductors with tunable energy levels for solar fuel applications // *Advanced Energy Materials*. 2020. V. 10. № 39. P. 2001935. <https://doi.org/10.1002/aenm.202001935>
20. Díaz U., Brunel D., Corma A. Catalysis using multifunctional organosiliceous hybrid materials // *Chemical Society Reviews*. 2013. V. 42. № 9. P. 4083–4097. <https://doi.org/10.1039/C2CS35385G>
21. Arslanov V.V., Kalinina M.A., Ermakova E.V., Raitman O.A., Gorbunova Y.G. et al. Hybrid materials based on graphene derivatives and porphyrin metal-organic frameworks // *Russian Chemical Reviews*. 2019. V. 88. № 8. P. 775–799. <https://doi.org/10.1070/RCR4878>
22. Zhao G., Pang H., Liu G. et al. Co-porphyrin/carbon nitride hybrids for improved photocatalytic CO₂ reduction under visible light // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017. V. 200. P. 141–149. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.06.074>

23. Нугманова А.Г., Калинина М.А. Супрамолекулярная самосборка гибридных коллоидных систем // Коллоидный журнал. 2022. Т. 84. № 5. С. 669–692. <https://doi.org/10.31857/S0023291222600213>
24. Gacka E., Burdzinski G., Marciniak B., Kubas A., Lewandowska-Andralojc A. Interaction of light with a non-covalent zinc porphyrin–graphene oxide nanohybrid // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2020. V. 22. № 24. P. 13456–13466. <https://doi.org/10.1039/D0CP02545C>
25. Sorokin A.B. Phthalocyanine metal complexes in catalysis // *Chemical Reviews*. 2013. V. 113. № 10. P. 8152–8191. <https://doi.org/10.1021/cr4000072>
26. Jin L., Lv S., Miao Y., Liu D., Song F. Recent development of porous porphyrin-based nanomaterials for photocatalysis // *ChemCatChem*. 2021. V. 13. № 1. P. 140–152. <https://doi.org/10.1002/cctc.202001179>
27. Liu W., Jensen T.J., Fronczek F.R. et al. Synthesis and cellular studies of nonaggregated water-soluble phthalocyanines // *Journal of Medicinal Chemistry*. 2005. V. 48. № 4. P. 1033–1041. <https://doi.org/10.1021/jm049375b>
28. Gregory P. Industrial applications of phthalocyanines // *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. 2000. V. 4. № 4. P. 432–437. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1409\(200006/07\)4:4<432::AID-JPP254>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1409(200006/07)4:4<432::AID-JPP254>3.0.CO;2-N)
29. Nikoloudakis E., López-Duarte I., Charalambidis G., Ladomenou K., Ince M., Coutsolelos A.G. Porphyrins and phthalocyanines as biomimetic tools for photocatalytic H₂ production and CO₂ reduction // *Chemical Society Reviews*. 2022. V. 51. № 16. P. 6965–7045. <https://doi.org/10.1039/D2CS00183G>
30. Liu Y., Zuo P., Wang F. et al. Covalent immobilization of phthalocyanine on graphene oxide for the degradation of phenol // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2019. V. 104. P. 187–200. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.09.007>
31. Qian J., Liu Y., Zheng W., Zhou B., Dong X. Covalent modification of iron phthalocyanine into skeleton of graphitic carbon nitride and its visible-light-driven photocatalytic reduction of nitroaromatic compounds // *Catalysts*. 2022. V. 12. № 7. P. 752. <https://doi.org/10.3390/catal12070752>
32. Jiang B.P., Hu L.F., Wang D.J. et al. Graphene loading water-soluble phthalocyanine for dual-modality photothermal/photodynamic therapy via a one-step method // *Journal of Materials Chemistry B*. 2014. V. 2. № 41. P. 7141–7148. <https://doi.org/10.1039/C4TB01038H>
33. Kumar P., Kumar A., Sreedhar B. et al. Cobalt phthalocyanine immobilized on graphene oxide: An efficient visible-active catalyst for the photoreduction of carbon dioxide // *Chemistry – A European Journal*. 2014. V. 20. № 20. P. 6154–6161. <https://doi.org/10.1002/chem.201304189>
34. Dyrda G., Kocot K., Poliwoda A. et al. Hybrid TiO₂ @ phthalocyanine catalysts in photooxidation of 4-nitrophenol: Effect of the matrix and sensitizer type // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2020. V. 387. P. 112124. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112124>
35. Prasad C., Liu Q., Tang H. et al. An overview of graphene oxide supported semiconductors based photocatalysts: Properties, synthesis and photocatalytic applications // *Journal of Molecular Liquids*. 2020. V. 297. P. 111826. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111826>
36. Lu K.Q., Li Y.H., Tang Z.R., Xu Y.J. Roles of graphene oxide in heterogeneous photocatalysis // *ACS Materials Au*. 2021. V. 1. № 1. P. 37–54. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialsau.1c00022>
37. Motevalli B., Fox B.L., Barnard A.S. Charge-dependent Fermi level of graphene oxide nanoflakes from machine learning // *Computational Materials Science*. 2022. V. 211. P. 111526. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2022.111526>
38. Hu X., Mu L., Wen J., Zhou Q. Covalently synthesized graphene oxide–aptamer nanosheets for efficient visible-light photocatalysis of nucleic acids and proteins of viruses // *Carbon*. 2012. V. 50. № 8. P. 2772–2781. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.02.038>
39. Nugmanova A.G., Kalinina M.A. Self-assembly of metal-organic frameworks in pickering emulsions stabilized with graphene oxide // *Colloid Journal*. 2021. V. 83. № 5. P. 614–626. <https://doi.org/10.1134/S1061933X21050094>
40. Meshkov I.N., Zvyagina A.I., Shiryayev A.A. et al. Understanding self-assembly of porphyrin-based SURMOFs: How layered minerals can be useful // *Langmuir*. 2018. V. 34. № 18. P. 5184–5192. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b04384>
41. Nugmanova A.G., Safonova E.A., Baranchikov A.E. et al. Interfacial self-assembly of porphyrin-based SURMOF/graphene oxide hybrids with tunable pore size: An approach toward size-selective ambivalent heterogeneous photocatalysts // *Applied Surface Science*. 2022. V. 579. P. 152080. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152080>
42. Sladkevich S., Gun J., Prihodchenko P.V. et al. Peroxide induced tin oxide coating of graphene oxide at room temperature and its application for lithium ion batteries // *Nanotechnology*. 2012. V. 23. № 48. P. 485601. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/48/485601>
43. Vagin S.I., Ott A.K., Rieger B. Paddle-wheel zinc carboxylate clusters as building units for metal-organic frameworks // *Chemie Ingenieur Technik*. 2007. V. 79. № 6. P. 767–780. <https://doi.org/10.1002/cite.200700062>
44. Jaafar E., Kashif M., Sahari S.K. et al. Study on morphological, optical and electrical properties of graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) // *Materials Science Forum*. 2018. V. 917. P. 112–116. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.917.112>
45. Gusarova E.A., Zvyagina A.I., Aleksandrov A.E. et al. Interfacial self-assembly of ultrathin polydiacetylene/graphene oxide nanocomposites: A new method for synergetic enhancement of surface charge transfer without doping // *Colloid and Interface Science Communications*. 2022. V. 46. P. 100575. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100575>
46. Zvyagina A.I., Gusarova E.A., Averin A.A. et al. Structural effect of perylene derivatives on their interaction with reduced graphene oxide monolayers // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2021. V. 66. P. 273–280. <https://doi.org/10.1134/S0036023621020224>