

© Кобаса І.М.¹, Одосій Л.І.², Гусяк Н.Б.¹, 2014

¹Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

²Академія сухопутних військ імені гетьмана Петра Сагайдачного

ФОТОКАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ ЙОДИД ІОНІВ В ПРИСУТНОСТІ ДІОКСИДУ ТИТАНУ, СЕНСИБІЛІЗОВАНОГО ПОЛІМЕТИНОВИМИ БАРВНИКАМИ

Одержано світлочутливі гетероструктури діоксид титану з поліметиновими барвниками. Установлено вплив структури барвника на його спектральні та електрохімічні характеристики. Розраховано значення енергетичних рівнів НОМО та LUMO досліджуваних барвників і зроблено прогноз щодо можливості використання їх як сенсibilізаторів. Досліджена фотокаталітична активність гетероструктур в реакції окиснення йодид іонів від вмісту барвника і умов опромінення.

Ключові слова: поліметиновий барвник, сенсibilізація, гетероструктура, діоксид титану, калій йодид, фотокаталітична активність

Вступ

Поряд з розробкою напівпровідникових фотокаталізаторів з незворотним розділенням фотогенерованих зарядів, синтези та властивості яких описані [1–5], привертає до себе увагу інший важливий напрямок дизайну фотокаталітичних систем, а саме: сенсibilізація напівпровідників до дії світла більш широкого спектрального діапазону. Так, у випадку систем, призначених для перетворення сонячної енергії, необхідна сенсibilізація широкозонних напівпровідників до сонячного світла видимого та ІЧ-діапазону, яке проникає через атмосферу [6].

Спосіб сенсibilізації, який звичайно застосовується і полягає в додаванні барвників до реакційної суміші, має недоліки. Один з них, який особливо сильно проявляється тоді, коли барвник погано сорбується на напівпровіднику і добре розчиняється в реакційній суміші. В цьому випадку для зміщення адсорбційно-десорбційної рівноваги в бік адсорбції необхідні великі концентрації барвника в розчині, а це призводить до значного ефекта внутрішньої світлофільтрації. Щоб усунути цей недолік, у праці [7] було запропоновано створення гетероструктур, в яких барвники, нанесені на напівпровідник в потрібній кількості, покриваються полімерною плівкою, яка запобігає розчиненню барвника і при цьому не заважає перебігу електронних процесів на межі поділу. Гетероструктури (ГС) такого типу синтезовані в [7–18], виявилися досить активними в фотокаталітичному процесі розкладу води [7, 8], відновлення метиленового блакитного [9–16], окиснення калій

йодиду [17, 18]. Безумовно, важливо з'ясувати, наскільки такий підхід до створення ефективних світлочутливих систем має загальний характер і встановити можливість застосування його для створення сенсibilізованих фотокаталітичних блоків з використанням інших класів барвників як компонентів блоків.

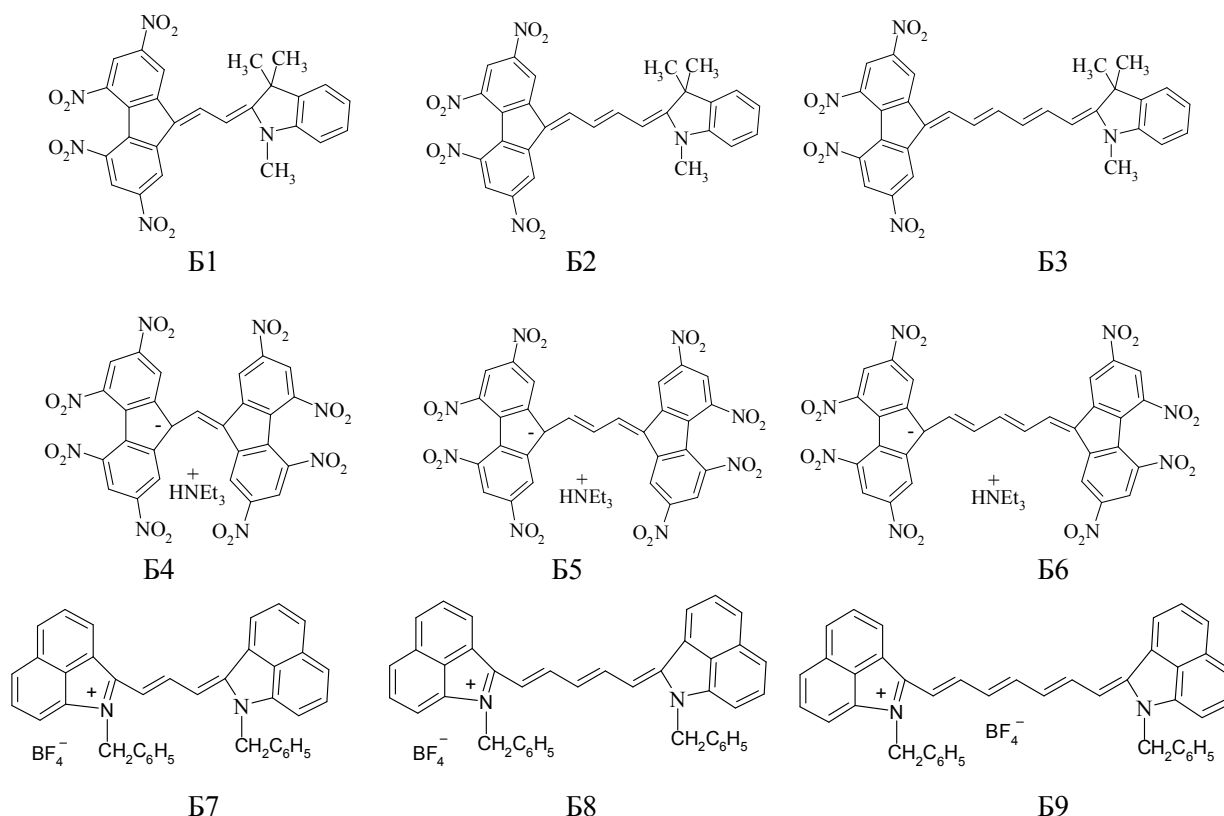
В даній роботі в якості сенсibilізаторів, мабуть, вперше використані поліметинові барвники (ПБ), з двома і трьома смугами поглинання, досліджено зміни параметрів їх спектрів, які відбуваються під час утворення гетероструктур з діоксидом титану і фотокаталітична активність цих матеріалів в реакції окиснення йодид іонів.

Методика експерименту

Для одержання світлочутливих гетероструктур ПБ/ТiO₂ використані: пірогенний діоксид титану P25 (Degussa) з площею питомої поверхні $S_{\text{пит}} = 50 \text{ м}^2/\text{г}$, поліметинові барвники Б1–Т9 [19, 20] і полімер поліепоксипропілкарбазол (П).

Барвники синтезовані працівниками відділу кольору та будови органічних сполук Інституту органічної хімії НАН України під керівництвом проф. Іщенко О.О. та надані для проведення досліджень.

Для одержання гетероструктур застосовувалася методика [8, 9], яка полягала в осадженні на частинки напівпровідникової дисперсії певної кількості барвника-сенсibilізатора з наступним захистом його від розчинення. Захисним шаром обрано бензолний розчин полімеру – поліепоксипропілкарбазол. Показано, що концентрація П 0,02–



0,2 мг/г оптимальна, яка не заважає протіканню електронних процесів на межі розділу фаз.

Спектри поглинання розчинів барвників записані на спектрофотометрі „Oceanoptics” USB 2000+XR. Електрохімічні вимірювання проведені за допомогою BAS 100B/W Electrochemical Workstation (Bioanalytical Systems) з стандартною трьох-електродною коміркою в 0,1 М тетра-н-бутиламоній тетрафлуорборатному розчині [15]. Робочим електродом слугував скловуглець 1,6 мм діаметром (Mineral) та платинова дротина як допоміжний електрод. Всі потенціали виміряно в інертному середовищі та розраховано відносно хлор-срібного електроду порівняння (3 М NaCl). Вольтамограми реєстрували зі швидкістю розгортки потенціалу 100 мВ/с [16, 19]. Як внутрішній стандарт використовували фероцен, потенціал якого в ацетонітрилі дорівнює $E_{1/2}(\text{Fc}^+/ \text{Fc}) = 0,44$ В відносно електроду порівняння. Для переведення отриманих потенціалів відносно стандартного водневого електроду та переведення їх в абсолютні значення використовували методику [15, 18].

Фотокаталітичну активність оцінювали за здатністю ГС прискорювати реакцію окис-

нення калій йодиду, яка у їх відсутності перебігає дуже повільно. Реакційні суміші, які містили КІ і ГС, опромінювали в фото-реакторі в умовах, які забезпечували відсутність УФ- та ІЧ- випромінювання, лампою денного світла потужністю 500 Вт. Дослідження проводили за температури 18 °С, яка підтримувалася за рахунок підводу – відводу до реактора холодної води та в темних умовах. Використовували 0,1 М розчин калій йодиду.

Результати та їх обговорення

Вивченню сенсibiliзуючої здатності поліметинових барвників з наявністю однієї смуги поглинання присвячений цілий ряд досліджень [14–18], на відміну від барвників з двома та більше смугами поглинання, яким приділялося менше уваги. Тому дослідження сенсibiliзуючих властивостей таких класів барвників та з’ясування можливості використання їх для створення ефективних фотокаталітичних систем – актуальні. Більше того, для розуміння механізму фотореакцій за участю барвників, які адсорбовані на поверхні напівпровідника, важливо знати чи здатен барвник приймати участь в електронних процесах фотокаталітичної системи та як

поводить себе така система під час опромінення видимим світлом. Барвники цього класу, як нам відомо, поки що не використовувалися як сенсibilізатори. Аргументом на користь зробленого вибору слугувало також те, що спектри поглинання даного класу барвників мають дві та три інтенсивні смуги поглинання, які охоплюють майже всю видиму область і цим створюється потенційна можливість використання в фотокаталітичному процесі квантів світла широкого енергетичного діапазону.

Синтез та деякі характеристики досліджуваних барвників описано у [21]. Для вивчення спектральних, електрохімічних та енергетичних характеристик обрано 9 барвників, які відрізняються між собою довжиною поліметинового ланцюга, будовою гетерозалишків, природою замісників, взаємодією хромофорів, що суттєво впливає на їх спектрально-люмінесцентні властивості. Спектри поглинання розчинів барвників-сенсibilізаторів подані на рис. 1.

Аналіз спектрів поглинання досліджуваних барвників (рис. 1) показує, що положення їх максимумів залежить від довжини поліметинового ланцюга, який є важливим структурним фактором органічних барвників [22]. Збільшення його довжини – один із способів отримання світлочутливих інтенсивно забарвлених сполук. Закономірності, що пов'язують спектральні властивості різноманітних поліметинових барвників з довжиною поліметинового ланцюга, також важливі для цілеспрямованого одержання таких сенсibilізаторів. Авторами [23, 24] встановлено, що у барвників із більшою довжиною поліметинового ланцюга втрати енергії при електронному збудженні менші й розподіляються між великою кількістю π -зв'язків. Крім того, поліметинові барвники мають здатність утворювати J-агрегати під час нанесення їх на тверду підкладку [25]. При цьому відбувається підсилення процесів асоціації ПБ під час утворення ГС з напівпровідником [8].

Найважливіший фізико-хімічний принцип, на якому базується успішний дизайн фотокаталітичних систем, таких, наприклад, як гетероструктури напівпровідника з барвником-сенсibilізатором – забезпечення повної відповідності електрохімічних й електрофізичних параметрів компонентів, при якому електронні процеси термодинамічно дозволені та характеризуються значною рушійною

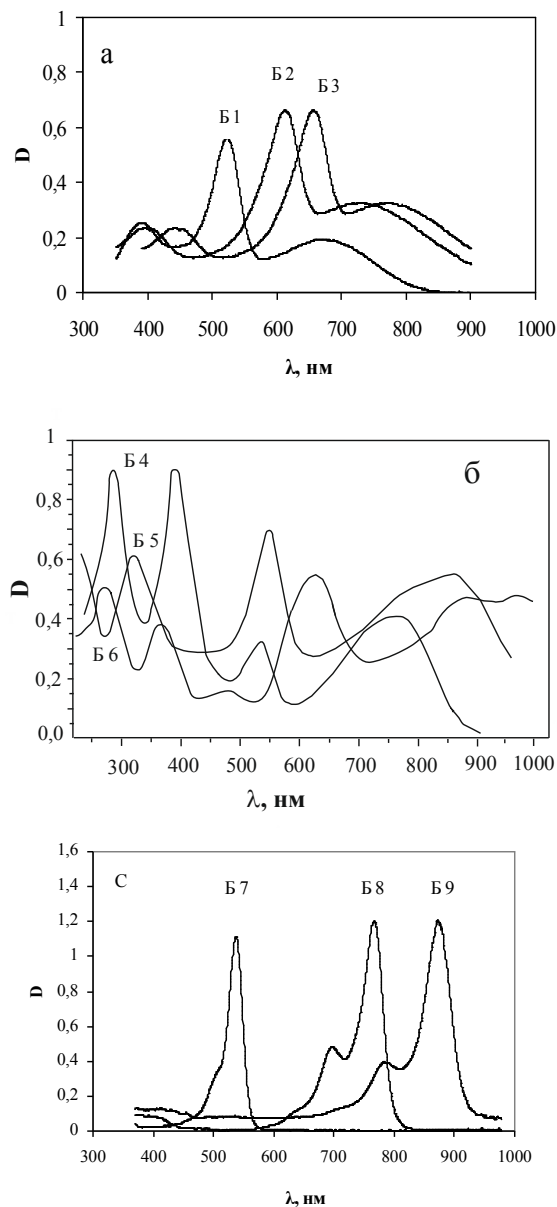


Рис. 1. Спектри поглинання розчинів барвників Б1–Б3 (а) і Б4–Б6 (б) у диметилформаміді та Б7–Б9 (с) у дихлорметані.

Концентрація барвника $1,25 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³

силою [7]. Дотримання цього принципу необхідне, але є недостатньою умовою, в результаті якої можна створювати системи з підвищеною ефективністю фотокаталітичної дії. На ефективність фотокаталітичної дії можуть впливати також кінетичні, адсорбційні й інші фактори. Наприклад, у [9, 10] встановлено, що у ряді гетероструктур напівпровідників з ціаніновими барвниками-сенсibilізаторами початкове підвищення фотокаталітичної активності змінюється падінням ефективності їх дії. У [11] показано, що зменшення фотокаталітичної активності

пов'язано з послабленням взаємодії напівпровідника з барвником, яке, судячи зі встановлених спектральних змін, досить добре проявляється в гетероструктурах із високим вмістом останнього. З'ясування особливостей впливу різноманітних факторів на фотокаталітичну активність систем "барвник – напівпровідник" та її зв'язку з фізичними та фізико-хімічними властивостями таких фотокаталітичних блоків-композитів викликає значне зацікавлення, оскільки результати такого роду необхідні для цілеспрямованого дизайну складних фотоактивних матеріалів з наперед заданими характеристиками.

Щоб відбувся процес переносу електрона від барвника-сенсibilізатора, який знаходиться у збудженому стані, в зону провідності напівпровідника *n*-типу, нижчий вільний рівень сенсibilізатора повинен бути розташований вище зони провідності напівпровідника. На рис. 2 наведена схема процесів переносу електрона під час процесу сенсibilізації [26].

При поглинанні світла барвником збуджені електрони з вищої зайнятої молекулярної орбіталі (НОМО) переходять на нижчу вільну молекулярну орбіталь (ЛУМО), а потім переносяться у зону провідності (СВ) напівпровідника TiO_2 і транспортуються у зовнішній струм. Позитивно заряджені частинки, що утворилися на барвнику, трансформуються у редокс-медіатори. Окиснені медіатори повертаються до протидійного електрода, і в результаті цих процесів відбувається перетворення енергії світла в електричну енергію [27].

Потенціали окиснення та відновлення барвників-сенсibilізаторів, що виміряні в даній роботі, використано для прогнозування

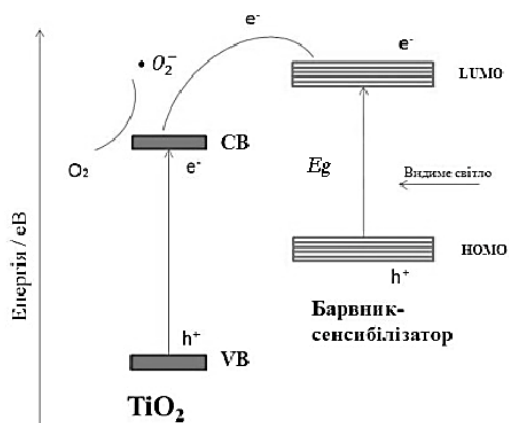


Рис. 2. Схема енергетики фотокаталітичної системи напівпровідник – барвник-сенсibilізатор

фотокаталітичної активності гетероструктур на їх основі. Величини редокс-потенціалів досліджуваних поліметинових барвників знаходили з циклічних вольт-амперних кривих (рис. 3). Представлені на рис. 3 циклічні вольт-амперні криві (ЦВАК) відображають чіткі процеси окиснення та відновлення для досліджуваних барвників. Аналіз їх показує, що процеси окиснення та відновлення не можна розглядати як повністю зворотні, оскільки скани прямого та зворотного процесів мають різну інтенсивність. Однак отримані з циклічних вольт-амперних кривих результати можна використовувати для розрахунку потенціалів окиснення та відновлення. Це підтверджує деконволюція ЦВАК, здійснена із програмного забезпечення.

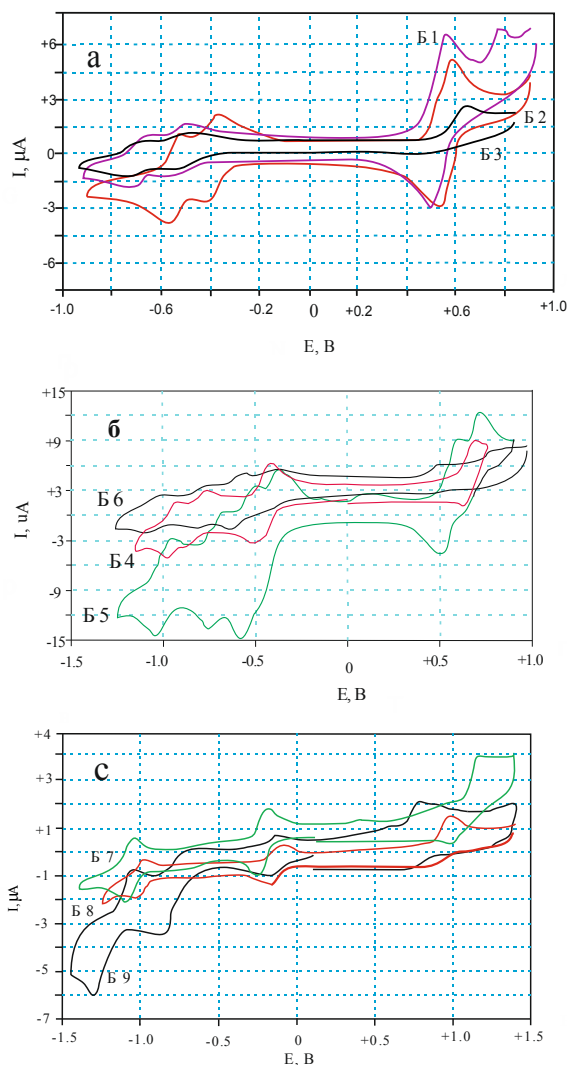


Рис. 3. Циклічні вольтамперні криві електродних процесів за участю барвників Б1–Б3 (а), Б4–Б6 (б) та Б7–Б9 (в). Швидкість розгортки потенціалу – 100 В/с

У роботі проведено розрахунок енергетичних рівнів ПБ, отриманих зі спектральних характеристик барвників та електрохімічних даних (табл. 1). Аналіз отриманих результатів вказує на незначні відхилення енергій LUMO-HOMO залежно від методу визначення. Значення енергій LUMO-HOMO, розраховані зі спектральних та електрохімічних даних коливаються в діапазоні $0,24 \div 0,66$ eV (табл. 1), що, імовірно, пов'язано з процесами іонізації молекул барвника під час фотозбудження [28].

Альтернативне трактування отриманих результатів полягає в тому, що електрон може бути перенесений не на LUMO, а на вищу або об'єднану орбіталь, або таку, яка визначена згідно з принципом Франка-Кондона, де він переходить на вищий вібраційний енергетичний рівень. Більш точні дані можна отримати зі спектрів флюорисценції.

Зауважимо також, що вимірювання спектральних характеристик барвників проводилося в диметилформаміді і дихлорметані, а

електрохімічні показники отримували з додаванням електроліту, який сприяє міжмолекулярній взаємодії. Крім того, енергії сольватації для нейтральних та заряджених частинок відрізняються, особливо при наявності сторонніх іонів, які стабілізують заряджену частинку більше, ніж високополярізовані молекули. Цей ефект також потрібно брати до уваги під час визначення придатності барвників як сенсibilізаторів [18].

У роботі розраховано окисно-відновні характеристики (величини енергетичних рівнів HOMO та LUMO) барвників (табл. 2), які використано для розгляду процесів, що можуть виникати у розчинах і гетероструктурах при дії світла. Показано, що всі досліджувані барвників з огляду на їх значення потенціалів окиснення та відновлення можуть бути успішно використані для конструювання високоєфективних фотокаталітичних систем. Підтвердження цьому –

Таблиця 1

Спектральні та електрохімічні результати (редокс-потенціали півхвилі) досліджуваних барвників. ΔE – різниця між енергією поглинання світла ($1240/h\nu$) та потенціалами окиснення і відновлення

Коди барвників	Спектральні дані		Електрохімічні дані (відносно с.в.е.)			Різниця енергій ΔE , eV
	λ_{\max} , нм	$h\nu$, eV	$E_{1/2 \text{ ox}}$, В	$E_{1/2 \text{ red}}$, В	$e \cdot (E_{1/2 \text{ red}} - E_{1/2 \text{ ox}})$, eV	
Б1	390	3,18	0,736	-0,538	1,27	0,55
	522	2,38				
	680	1,82				
Б2	397	3,12	0,588	-0,543	1,13	0,57
	613	2,02				
	728	1,70				
Б3	395	3,14	0,401	-0,504	0,91	0,62
	704	1,76				
	809	1,53				
Б4	388	3,20	0,768	-0,212	0,98	0,66
	536	2,31				
	756	1,64				
Б5	391	3,17	0,519	-0,556	1,08	0,33
	602	2,06				
	880	1,41				
Б6	395	3,14	0,375	-0,543	0,92	0,41
	665	1,86				
	929	1,33				
Б7	695	1,78	0,985	-0,397	1,38	0,24
	764	1,62				
Б8	782	1,59	0,73	-0,366	1,10	0,32
	872	1,42				
Б9	878	1,41	0,588	-0,316	0,90	0,35
	990	1,25				

проведені дослідження з визначення фотокаталітичної активності гетероструктур в реакції окиснення йодид іонів. На основі вимірних потенціалів окиснення та відновлення ПБ розраховано енергії НОМО і LUMO та побудовано енергетичні діаграми розташування їх енергетичних рівнів відносно електрофізичних характеристик TiO_2 (рис. 4). Показано, що зі зростанням довжини поліметинового ланцюга на одну вініленову групу зменшується енергетична щілина і, відповідно, енергія, яка необхідна для переходу молекули з основного у збуджений стан.

Таблиця 2
Значення енергетичних рівнів НОМО та LUMO поліметинових барвників

Барвники	$E_{\text{НОМО}}$, eV	E_{LUMO} , eV	E_g , eV
Б1	-5,14	-3,56	1,58
Б2	-5,00	-3,60	1,41
Б3	-4,81	-3,42	1,39
Б4	-5,15	-3,70	1,45
Б5	-4,93	-3,63	1,30
Б6	-4,76	-3,51	1,27
Б7	-5,40	-3,85	1,59
Б8	-5,14	-3,79	1,35
Б9	-5,01	-3,79	1,22

На рис. 4 подано положення енергетичних рівнів барвників Б1–Б3 відносно зони провідності та валентної зони діоксиду титану. Розгляд їх показав, що потенціали окиснення молекул Б1–Б3 у електронно збудженому стані (енергетичний рівень LUMO) розташовані вище, ніж потенціал зони провідності діоксиду титану. Отже, процеси інжекції електронів у зону провідності TiO_2 – термодинамічно дозволені, що забезпечує можливість сенсibiliзації напівпровідника

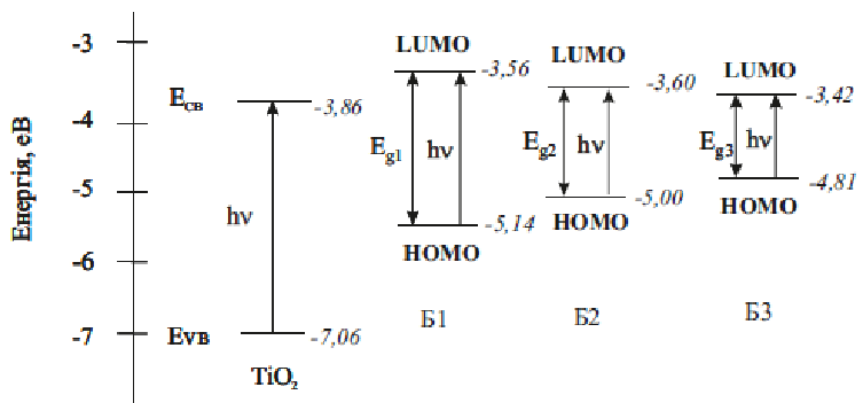


Рис. 4. Діаграма розташування енергетичних рівнів НОМО і LUMO барвників Б1–Б3 та TiO_2

досліджуваними барвниками та створення світлочутливих ГС. Аналогічні закономірності спостерігаються і для барвників Б4–Б9.

Можливість використання створених ГС як фотокаталізаторів досліджували в реакції окиснення калій йодиду.

Аналіз результатів дослідження спектрів поглинання розчинів реакційної суміші, одержаної в результаті фотоокиснення калій йодиду, показав суттєвий вплив часу опромінення на ефективність утворення вільного йоду (рис. 5). Установлено, що максимум поглинання, який знаходиться при $\lambda = 287$ нм і відповідає утворенню іонів J_3^- , зростає зі збільшенням часу опромінення. Імовірно, під час опромінення іони J^- окиснюються до J_2^- , який за наявності у розчині надлишкових J^- іонів утворює іони J_3^- .

Дослідження процесу окиснення КІ за участі TiO_2 (рис. 5, кр. 1) показало, що при опроміненні реакційної суміші протягом 50 хв, кількість йоду, яка утворилася, – незначна. Додавання до реакційної суміші замість діоксиду титану ГС П//Б1/ TiO_2 призводить до значного зростання кількості йоду (рис. 5, кр. 2–5). Природно, що TiO_2 може каталізувати фотопроцес тільки під дією УФ випромінювання ($\lambda = 390$ – 400 нм), тоді як ГС П//Б1/ TiO_2 – під час опромінення реакційної суміші видимим світлом. Окиснення калій йодиду, яке при цьому відбувається, є результатом дії гетероструктур. Енергетична діаграма фотокаталітичної системи на основі ГС П//Б1/ TiO_2 зі схемами електронних процесів, які можуть проходити при опроміненні реакційної суміші світлом, яке поглинає поліметиновий барвник Б1, подана на рис. 6.

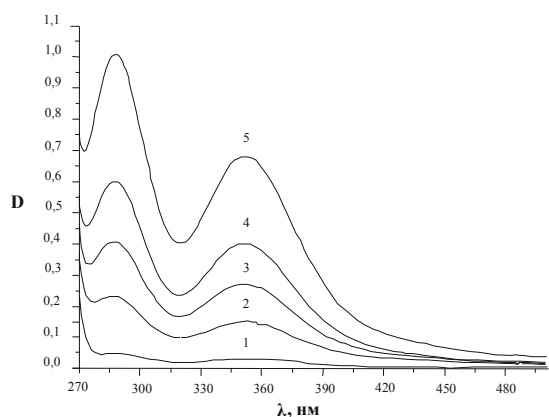


Рис 5. Спектри поглинання розчинів реакційної суміші: 0,1 М розчин КJ – ГС П/Б1/TiO₂: 1 – без опромінення, 2–5, опромінення протягом 10, 30, 70 і 100 хв відповідно

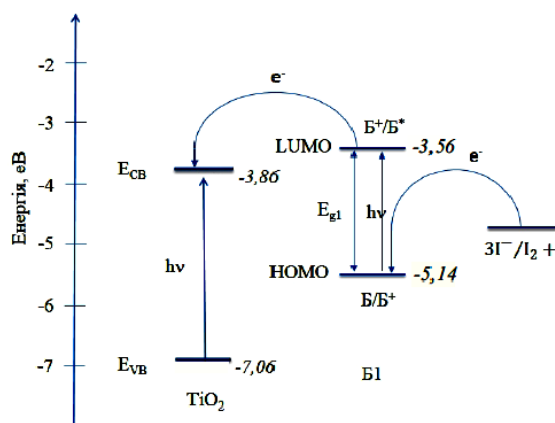


Рис. 6. Енергетична діаграма фотокаталітичної системи на основі ГС П/Б1/TiO₂

Дослідження впливу природи поліметинового барвника у складі ГС на ефективність утвореного йоду внаслідок фотокаталітичного окиснення калій йодиду показало, що вона пропорційна довжині поліметинового ланцюга.

Висновки

Досліджено спектральні й електрохімічні властивості ряду поліметинових барвників та показана можливість використання їх для створення ефективних світлочутливих гетероструктур. Визначена фотокаталітичну активність ГС П/Б/TiO₂ у реакції окиснення калій йодиду. З'ясовано, що одержані гетероструктури є ефективними фотокаталізаторами реакції окиснення калій йодиду при опроміненні видимим світлом. Знайдено та інтерпретовано залежності фотокаталітичної активності гетероструктур від природи та вмісту барвника-сенсibilізатора.

Список літератури

1. Mazurkevich Y.S., Kobasa I.M. ZrO₂-TiO₂ Materials // Inorg. mater. – 2001. – Vol.37, №12. – P.1285–1288.
2. Mazurkevich Y.S., Kobasa I.M. TiO₂-Bi₂O₃ Materials // Inorg. mater. – 2002. – Vol.38, №5. – P.522–526.
3. Kobasa I.M., Tarasenko G.P. Photocatalysis of reduction of the dye methylene blue by Bi₂S₃/CdS nanocomposites // Theoret. and experim. chem. – 2002. – Vol.38, №4. – P.255–258.
4. Kobasa I.M. Semi-conductive materials based on the titanium dioxide doped with zinc: Catalytic activity for copper deposition and effect of UV- irradiation // Pol. journ. of chem. – 2004. – Vol.78, №4. – P.553–560.
5. Кобаса І.М., Мазуркевич Я.С., Зозуля Н.И. Влияние фотохимической и восстановительной активации диоксида титана на его каталитические свойства в процессе осаждения металлической меди // Теорет. и эксперим. химия. – 2004. – Т.40, №2. – С.110–115.
6. Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и катализа / Под ред. М. Гретцеля. – М.: Мир, 1986. – 632 с.
7. Крюков А.И., Кучмий С.Я., Походенко В.Д. Молекулярный дизайн в фотокатализе: физико-химические принципы создания высокоэффективных фотокаталитических окислительно-восстановительных систем // Теорет. и эксперим. химия. – 1994. – Т.30, №4. – С.175–191.
8. Сенсibilізація сульфіда кадмія цианіновими красителями в фотокаталітичних процесах получения водорода / С.Я. Кучмий, А.В. Коржак, Н.Ф. Губа и др. // Теорет. и эксперим. химия. – 1995. – Т.31, №6. – С.370–374.
9. Kobasa I.M. Novel light-sensitive materials with photocatalytic activity: heterostructures containing cadmium sulfide, cyanine pigment and polyepoxypropylcarbazole // Funct. mater. – 2003. – Vol.10, №2. – P.276–280.
10. Kobasa I.M. Photocatalytic properties of titanium dioxide heterostructures with cyanine dyes and polyepoxypropylcarbazole // Theoret. and experim. chem. – 2003. – Vol.39, №1. – P.53–57.
11. Kobasa I.M., Kondratyeva I.V. Sensitizing of semiconducting photocatalysts by cyanine pigment with two conjugated

- chromophores // *Pol. J. of chem.* – 2008. – Vol.82, №8. P.1639–1648.
12. Kobasa I., Kondratyeva I., Odosiy L. TiO₂/biscyanine and CdS/biscyanine heterostructures – Influence of the structural composition on the photocatalytic activity // *Canad. J. of chem.* – 2010. – Vol.88, №7. – P.659–666.
 13. Kobasa I., Kondratyeva I., Husyak N. Spectral and photocatalytic properties of heterostructures with bisquinocyanine dye and ZnO, ZrO₂ and SiO₂ // *Funct. Mater. Letters.* – 2010. – Vol.3, №4. – P.233–236.
 14. Kobasa I.M., Kondrat'eva I.V., Gnatyuk Yu.I. Photocatalytic reduction of methylene blue by formaldehyde in the presence of titanium dioxide and cadmium sulfide sensitized by (1-phenol-5,6-benzoquinoline-2)-2,4-dihydroxystyryl iodide // *Theoret. and experim. chem.* – 2008. – Vol.44, №1. – P.42–47.
 15. Nataliia B. Husiak, Igor M. Kobasa, Stefan S. Kurek. Nature inspired dyes for the sensitization of titanium dioxide photocatalys // *Chemik.* – 2013. – Vol.67, №12. – P.1194–1197.
 16. Kobasa I.M., Gusiak N.B., Kurek S.S.. Photocatalytic Reduction of Methylene Blue by Formaldehyde in the aqueous medium in Presence of Titanium Dioxide Sensitized with 4-[3-(2,6-diphenylpyran-4-ilyden)-prop-1-en-1-yl]-2,6-diphenylpyranium borofluoride // *Theoret. and experim. chem.* – 2013. – Vol.49. – №5. – P.304–309.
 17. Nataliia B. Husiak, Igor M. Kobasa, Stefan S. Kurek. New dyes for dye-sensitized solar cells and photocatalysis. Verifying thermodynamic requirements for electron transfer // *Funct. Mater. Letters.* – 2014. – Vol.7, №3. – P.1450030-1–1350030-4.
 18. Гусяк Н. Б. Гетероструктури TiO₂ з поліметиновими барвниками різної будови: спектральні й електрохімічні характеристики та фотокаталітична активність в реакції окиснення калій йодиду // *Наук. вісник Чернівецького ун-ту: Збірник наукових праць.* – 2014. – Вип. 683 : Хімія. – С.53–59.
 19. Ishchenko A.A. Electronic structure and fluorescent properties of malononitrile-based merocyanines with positive and negative solvatochromism / A.A. Ishchenko, A.V. Kulinich, S.L. Bondarev, V.N. Knyukshto // *Opt. Spectrosc.* – 2008. – Issue 1, №104. – P.57–68.
 20. Structure and fluorescent properties of merocyanines based on N,N-diethylthiobarbituric acid / A.V. Kulinich, N.A. Derevyanko, A.A. Ishchenko [and others] // *J. Photochem. and Photobiol. A.* – 2008. – Issue 1, №197. – P.40–49.
 21. Давиденко Н. А. Фотоника молекулярных полупроводниковых композитов на основе органических красителей / Н. А. Давиденко, А. А. Ищенко, Н. Г. Кувшинский. – Киев. : Наук. думка, 2005. – 296 с.
 22. Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей / Б. И. Степанов. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
 23. Мейсон С. Ф. Цвет и электронное состояние органических молекул // *Химия синтетических красителей* / Под ред. К. Венкатарамана. – Л. : Химия, 1974. – Т.3. – С.1817–1869.
 24. Walla Peter Jomo, *Modern Biophysical Chemistry. Detection and Analysis of Biomolecules.* – Wiley-VCH. : Weinheim, 2009. – 301 p.
 25. Sato T. Preparation and luminescence properties of the J aggregate of cyanine dyes at the phospholipid vesicle surface / Tomoo Sato, Yoshiro Yonezawa, Hiroshi Hada // *J. Phys. Chem.* – 1989. – Vol.93, №1. – P.14–16.
 26. Пелицетти Э. Бифункциональные редокс-катализаторы. Синтез и действие в реакциях разложение воды / Э. Пелицетти, М. Виска. – М. : Мир, 1986. – С.288–322. – (В кн. Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и катализа: [сб. науч. трудов / под ред. М. Гретцеля; пер. с англ.]).
 27. Xu Y. The absolute energy position of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals / Y. Xu, M. A. A. Schoonen // *Am. Mineral.* – 2000. – Vol.85, № 3-4. – P.543–556.
 28. Factors controlling the electrochemical potential window for diamond electrodes in non-aqueous electrolytes / M. Yoshimura, K. Honda, T.Kondo [and others] // *Diamond Relat. Mat.* – 2002. – Issue 1, №11. – P.67–74.
 29. Mazurkevich Y.S., Kobasa I.M. ZrO₂-TiO₂ Materials // *Inorg. mater.* – 2001. – Vol.37, №12. – P.1285–1288.
 30. Mazurkevich Y.S., Kobasa I.M. TiO₂-Bi₂O₃ Materials // *Inorg. mater.* – 2002. – Vol.38,

- №5. – P.522–526.
31. Kobasa I.M., Tarasenko G.P. Photocatalysis of reduction of the dye methylene blue by $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS}$ nanocomposites // *Theoret. and experim. chem.* – 2002. – Vol.38, №4. – P.255–258.
 32. Kobasa I.M. Semi-conductive materials based on the titanium dioxide doped with zinc: Catalytic activity for copper deposition and effect of UV- irradiation // *Pol. Journ. of chem.* – 2004. – Vol.78, №4. – P.553–560.
 33. Kobasa I.M., Mazurkevich Ya.S., Zozulya N.I. Vliyanie fotoximicheskoy i vosstanovitel'noy aktivatsii dioksida titana na ego kataliticheskie svoystva v processe osazhdeniya metallicheskoj medi // *Teoret. i eksperim. khimiya.* – 2004. – T.40, №2. – S.110–115.
 34. Energeticheskie resursy skvoz prizmu fotokhimii i kataliza / Pod red. M. Gretcelya. – M.: Mir, 1986. – 632 s.
 35. Kriukov A. I. Molekuliarnyj dizain v fotokatalize: fiziko-khimicheskie principy sozdaniia vysokoeffektivnykh fotokataliticheskikh okislitel'no-vosstanovitel'nykh sistem / A. I. Kriukov, S. Ia. Kychmij, V. D. Pokhodenko // *Teoret. i eksperim. khimiya.* – 1994. – T. 30, № 4. – S. 175–191.
 36. Sensibilizaciya sulfida kadmiya cianinovymi krasitelyami v fotokataliticheskikh processakh polucheniya vodoroda / S.Ya. Kuchmij, A.V. Korzhak, N.F. Guba i dr. // *Teoret. i eksperim. khimiya.* – 1995. – T.31, №6. – S.370–374.
 37. Kobasa I.M. Novel light-sensitive materials with photocatalytic activity: heterostructures containing cadmium sulfide, cyanine pigment and polyepoxypropylcarbazole // *Funct. mater.* – 2003. – Vol.10, №2. – P.276–280.
 38. Kobasa I.M. Photocatalytic properties of titanium dioxide heterostructures with cyanine dyes and polyepoxypropylcarbazole // *Theoret. and experim. chem.* – 2003. – Vol.39, №1. – P.53–57.
 39. Kobasa I.M., Kondratyeva I.V. Sensitizing of semiconducting photocatalysts by cyanine pigment with two conjugated chromophores // *Pol. J. of chem.* – 2008. – Vol.82, №8. P.1639–1648.
 40. Kobasa I., Kondratyeva I., Odosiy L. TiO_2 /biscyanine and CdS /biscyanine heterostructures – Influence of the structural composition on the photocatalytic activity // *Canad. J. of chem.* – 2010. – Vol.88, №7. – P.659–666.
 41. Kobasa I., Kondratyeva I., Husyak N. Spectral and photocatalytic properties of heterostructures with bisquinocyanine dye and ZnO , ZrO_2 and SiO_2 // *Funct. Mater. Letters.* – 2010. – Vol.3, №4. – P.233–236.
 42. Kobasa I.M., Kondrat'eva I.V., Gnatyuk Yu.I. Photocatalytic reduction of methylene blue by formaldehyde in the presence of titanium dioxide and cadmium sulfide sensitized by (1-phenol-5,6-benzoquinoline-2)-2,4-dihydroxystyryl iodide // *Theoret. and experim. chem.* – 2008. – Vol.44, №1. – P.42–47.
 43. Nataliia B. Husiak, Igor M. Kobasa, Stefan S. Kurek. Nature inspired dyes for the sensitization of titanium dioxide photocatalys // *Chemik.* – 2013. – Vol.67, №12. – P.1194–1197.
 44. Kobasa I.M., Gusiak N.B., Kurek S.S.. Photocatalytic Reduction of Methylene Blue by Formaldehyde in the aqueous medium in Presence of Titanium Dioxide Sensitized with 4-[3-(2,6-diphenylpyran-4-ilyden)-prop-1-en-1-yl]-2,6-diphenylpyranium borofluoride // *Theoret. and experim. chem.* – 2013. – Vol.49. – №5. – P.304–309.
 45. Nataliia B. Husiak, Igor M. Kobasa, Stefan S. Kurek. New dyes for dye-sensitised solar cells and photocatalysis. Verifying thermodynamic requirements for electron transfer // *Funct. Mater. Letters.* – 2014. – Vol.7, №3. – P.1450030-1–1350030-4.
 46. Gussyak N. B. Geterostrukturi TiO_2 z polimetinovimi barvnikami riznoyi budovi: spektralni j elektrokhimichni kharakteristiki ta fotokatalitichna aktivnist v reakcii okisnennya kalij jodidu // *Nauk. visnik Cherniveczkogo un-tu: Zbirnik naukovikh pracz.* – 2014. – Vip. 683 : *Khimiya.* – S.53–59.
 47. Ishchenko A.A. Electronic structure and fluorescent properties of malonitrile-based merocyanines with positive and negative solvatochromism / A.A. Ishchenko, A.V. Kulinich, S.L. Bondarev, V.N. Knyukshto // *Opt. Spectrosc.* – 2008. – Issue 1, №104. – P.57–68.
 48. Structure and fluorescent properties of merocyanines based on N,N-diethylthio-barbituric acid / A.V. Kulinich, N.A. Derevyanko, A.A. Ishchenko [and others] //

- J. Photochem. and Photobiol. A. – 2008. – Issue 1, №197. – P.40–49.
49. Davidenko N. A. Fotonika molekulyarnikh poluprovodnikovikh kompozitov na osnove organicheskikh krasitelej / N. A. Davidenko, A. A. Ishhenko, N. G. Kuvshinskij. – Kiev. : Nauk. dumka, 2005. – 296 s.
50. Stepanov B.I. Vvedenie v khimiiu i tekhnologiiu organicheskikh krasitelej / B.I. Stepanov. – M. : Khimija, 1984. – 592 s.
51. Mejson S. F. Czvet i elektronnoe sostoyanie organicheskikh molekul // Khimiya sinteticheskikh krasitelej / Pod red. K. Venkataramana. – L. : Khimiya, 1974. – T.3. – S.1817–1869.
52. Walla Peter Jomo, Modern Biophysical Chemistry. Detection and Analysis of Biomolecules. – Wiley-VCH. : Weinheim, 2009. – 301 p.
53. Sato T. Preparation and luminescence properties of the J aggregate of cyanine dyes at the phospholipid vesicle surface / Tomoo Sato, Yoshiro Yonezawa, Hiroshi Hada // J. Phys. Chem. – 1989. – Vol.93, №1. – P.14–16.
54. Pelicetti E. Bifunkcionalnie redoks-katalizatori. Sintez i dejstvie v reakciyakh razlozhenie vodi / E. Pelicetti, M. Viska. – M. : Mir, 1986. – S.288–322. – (V kn. Energeticheskie resursi skvoz prizmu fotoximii i kataliza: [sb. nauch. trudov / pod red. M. Gretcelya; per. s angl.]).
55. Xu Y. The absolute energy position of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals / Y. Xu, M. A. A. Schoonen // Am. Mineral. – 2000. – Vol.85, № 3-4. – P.543–556.
56. Factors controlling the electrochemical potential window for diamond electrodes in non-aqueous electrolytes / M. Yoshimura, K. Honda, T.Kondo [and others] // Diamond Relat. Mat. – 2002. – Issue 1, №11. – P.67–74.

Summary

Kobasa I.M., Odosiy L.I., Husyak N. B.

PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF IODIDE IONS ON THE TITANIA SENSITIZED BY POLIMETHINE DYES

Some new light sensitive heterostructures of titania and polymethine dyes have been synthesized and a character of influence of the dye's structure on their spectral and electrochemical properties was determined. Energy levels HOMO and LUMO of the dyes were calculated to evaluate the principal possibility of their utilization as sensitizers. Photocatalytic activity of the heterostructures was investigated for the reaction of iodide oxidation dye under various irradiation intensity and concentrations of the dye.

Key words: polymethine dye; sensitizing; heterostructure; titania, potassium iodide, photocatalytic activity