

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ ЗАМЕЩЕННЫХ СОЛЕЙ АКРИДИНА

© 2023 г. А. В. Долганов^{1*}, Л. А. Климаева¹, Е. В. Окина¹, А. В. Князев²

¹ Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н. П. Огарёва,
Большевицкая ул. 68, Саранск, 430005 Россия

² Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н. И. Лобачевского,
Нижний Новгород, 603022 Россия
*e-mail: dolganov_sasha@mail.ru

Поступило в редакцию 23 августа 2022 г.
После доработки 22 сентября 2022 г.
Принято к печати 2 октября 2022 г.

Исследованы фотокаталитические свойства новых представителей семейства безметалльных катализаторов в реакции получения молекулярного водорода – 10-гидро-9-фенилакридина, 10-метил-9-фенилакридинийхлорида и 10-фенил-9-фенилакридинийхлорида – в присутствии различных по силе кислот (HClO_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, CF_3COOH) и восстановителей ($[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$, $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$, $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$). Выявлено, что сила кислот ($\text{p}K_a$) и природа восстановителя (E_0) значительно влияют на эффективность протекающего процесса (TOF). Показано, что количество образования молекулярного водорода достигает максимального значения в комбинации кислота с минимальным значением $\text{p}K_a$ и E_0 : HClO_4 и $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$. Проанализировано влияние природы заместителей у атома азота в 9-фенилакридине на эффективность процесса получения молекулярного водорода. Показано, что лимитирующей стадией процесса, является стадия протонирования образовавшегося радикала.

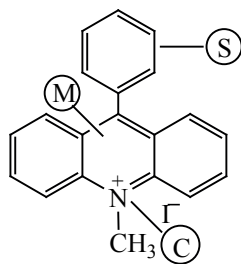
Ключевые слова: фотокатализ, соли акридина, молекулярный водород, фотокаталитические свойства

DOI: 10.31857/S0044460X23010092, **EDN:** OZLORD

В последнее время фотокатализаторы рассматриваются как одни из наиболее перспективных способов перехода на возобновляемые источники энергии, что поспособствует решению проблем, связанных с экологией и охраной окружающей среды [1–3]. Наряду с фотопреобразователями и фотоэлектрохимическими элементами, устройства на основе фотокаталитических систем позволяют эффективно использовать солнечное излучение в электрическую энергию или энергию образования химических связей различных соединений, например, в процессе окисления органических веществ, связывание углекислого газа, выделения водорода из растворов органических веществ, и во многих других процессах.

Многие ранее изученные фотокаталитические системы представляют собой комплексы переходных металлов, и, зачастую, окислительно-восстановительные процессы реализуются за счет протекания серии одноэлектронных механизмов [4]. Однако, поскольку реакция восстановления водорода представляет собой двухэлектронный перенос, металлокомплексные системы подвержены определенным энергетическим затруднениям. Для решения этих задач были созданы многокомпонентные системы, в которых объединены несколько компонентов катализатора. В качестве примера можно привести хорошо изученные неорганические фотокатализаторы, состоящие из сенсibilизатора на основе кобальта и полипири-

Схема 1.



динового фрагмента в качестве лиганда в присутствии избытка аскорбат-аниона в качестве донора электронов [5, 6]. Позже были исследованы подобные системы, но уже на основе иридия, причем бипиридиновые лиганды, применяемые в сенсбилизаторах на основе кобальта, были заменены на 2-фенилпиридиновые фрагменты – это позволяет активно функционализировать и преобразовывать свойства фотокатализатора [7–10]. Таким образом, замена металлоцентра и лигандного окружения позволила увеличить квантовый выход водорода в десятки раз. В последующем подобные комплексы являлись эталонными для изучения фотокатализаторов уже на основе золота и др. [10–17]. Тем не менее, наибольшее затруднение в реализации подобных систем заключается в высокой стоимости используемых металлов, следовательно, ключевой задачей данных разработок является их замена на более дешевые и синтетические аналоги.

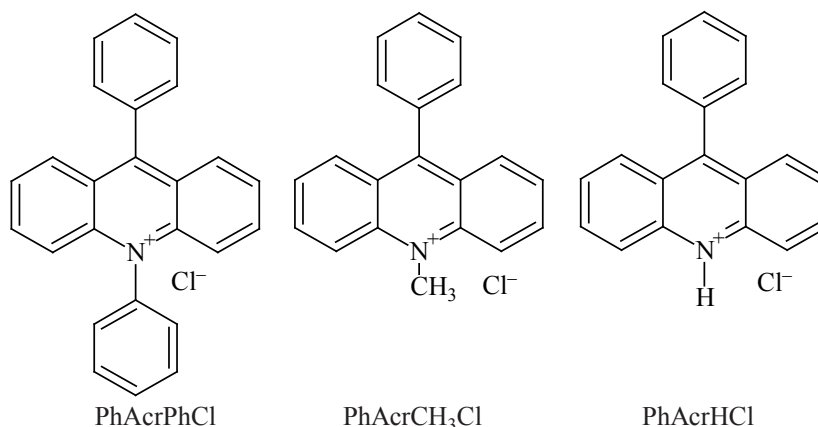
Как было обозначено выше, фотокатализаторы, описываемые в последние годы, представляют собой многокомпонентные системы, состоящие из самого катализатора (C), фотосенсибилизатора (S), донора (D) и медиатора (M) для переноса электронов [4]. Однако у таких систем имеется ряд недостатков [4], основным из которых является необходимость многократной реализации бимолекулярных реакций, что существенно понижает потенциал для их дальнейшего использования. Одним из предложенных решений данной проблемы было создание молекулярных платформ, в которых компоненты фотокаталитических систем объединены в одну молекулу [15–18]. Одной из такой платформ, которая показала обнадеживающие результаты в процессе фотокаталитического полу-

чения молекулярного водорода, выступает молекула 10-метил-9-фенилакридинийиодида (PhAcrl) (схема 1) [19, 20]. В представленной статье приводятся данные по расширению функционала платформы на основе 9-фенилакридина, а также, с целью выявления ключевых особенностей, влияющих на процесс образования молекулярного водорода, исследованы различные комбинации кислот с различными значениями pK_a и восстановителей, одинаковой природы, но различной силы (E_0).

Как было показано ранее, подбор восстановителя и источника протонов в фотохимическом процессе получения молекулярного водорода является крайне важным параметром, который часто и определяет «бутылочное горлышко» процесса [19, 20]. Например, использование в качестве внешних восстановителей, часто используемых аминов и родственных соединений при использовании сильных кислот (наши условия) крайне затруднительно в силу их протонирования и, как следствие, потери восстановительных свойств. В этой связи, для создания эффективной фотокаталитической системы для генерирования молекулярного водорода на основе солей акридина, крайне важно подобрать оптимальные комбинации кислота–восстановитель и выявить ключевые факторы, влияющие на данный процесс. В качестве объектов для исследования фотокаталитического получения молекулярного водорода была выбрана молекулярная платформа на основе 10-фенил-9-фенилакридинийхлорида (PhAcrlPhCl), 10-метил-9-фенилакридинийхлорида (PhAcrlCH₃Cl) и 10-гидро-9-фенилакридинийхлорида (PhAcrlHCl) (схема 2), отличающихся между собой природой заместителей у атома азота, а также различные по силе кислоты {HClO₄ [pK_a (CH₃CN) 2.1], CH₃SO₃H [pK_a (CH₃CN) 8.7], CF₃COOH [pK_a (CH₃CN) 10.6]} и восстановители {[Bu₄N]Cl (E_0 1.3595 В), [Bu₄N]Br (E_0 1.087 В), [Bu₄N]I (E_0 0.535 В)}.

Качественный и количественный состав газовых смесей, получаемых после проведения фотокаталитического процесса, изучали с использованием газохроматографического анализа. Контрольные эксперименты, проведенные без добавок к смеси кислот и восстановителя катализаторов, по данным газохроматографического анализа, показали отсутствие в газовой смеси молекулярного водорода. Следовательно, в отсутствие ка-

Схема 2.



тализаторов процесс образования молекулярного водорода не происходит.

Результаты, полученные в ходе выполнения экспериментов, представлены в табл. 1. Из данных таблицы видно, что наибольший выход молекулярного водорода во всех случаях наблюдается при использовании кислоты с наименьшим значением pK_a (HClO_4), затем следует $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, и минимальный выход достигается в случае CF_3COOH . Полученные данные хорошо согласуются с ранее описанными, в которых показано, что ключевой

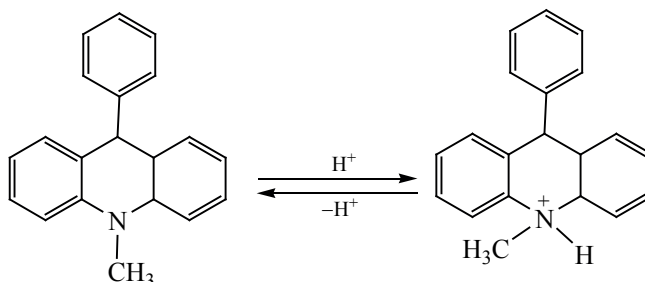
(лимитирующей) стадией протекания электрокаталитического процесса образования молекулярного водорода в присутствии $\text{PhAcrCH}_3\text{Cl}$ является стадия протонирования атома азота (схема 3) [19, 20] с последующим вовлечением образовавшегося катион-радикала в каталитический процесс. Следовательно, чем сильнее равновесие смещено в сторону образования катион-радикала, тем эффективнее протекает каталитический процесс. Исходя из этого, становится понятно, что чем меньше значение pK_a кислоты, тем сильнее рав-

Таблица 1. Количество водорода и значения TOF, полученные при использовании восстановителей в присутствии различных кислот и восстановителей после облучения в течение 1 ч^a

Кислота	$n(\text{H}_2)$, моль (TOF, ч ⁻¹)		
	$[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$	$[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$	$[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$
PhAcrCH₃Cl			
HClO_4	5.4×10^{-9} (5.4×10^{-3})	4.7×10^{-8} (4.7×10^{-2})	6.1×10^{-5} (61)
$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	1.1×10^{-9} (1.1×10^{-3})	4.2×10^{-8} (4.2×10^{-2})	2.2×10^{-5} (23)
CF_3COOH	—	1.9×10^{-8} (1.9×10^{-2})	1.6×10^{-5} (18)
PhAcrHCl			
HClO_4	5.2×10^{-9} (5.2×10^{-3})	7.8×10^{-8} (7.8×10^{-2})	5.9×10^{-5} (49)
$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	1.07×10^{-9} (1.07×10^{-3})	3.1×10^{-8} (3.1×10^{-2})	1.20×10^{-5} (12)
CF_3COOH	—	1.8×10^{-8} (1.8×10^{-2})	8.9×10^{-6} (8.9)
PhAcrPhCl			
HClO_4	3.5×10^{-9} (3.5×10^{-3})	6.0×10^{-8} (6.0×10^{-2})	3.3×10^{-5} (36)
$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	1.13×10^{-9} (1.13×10^{-3})	1.2×10^{-8} (1.2×10^{-2})	1.22×10^{-5} (12.2)
CF_3COOH	—	1.1×10^{-8} (1.1×10^{-2})	1.20×10^{-5} (12)

^a Концентрация катализатора – 10^{-6} моль/л, кислоты – 5×10^{-4} моль/л, восстановителя – 5×10^{-3} моль/л. Растворитель – ацетонитрил.

Схема 3.



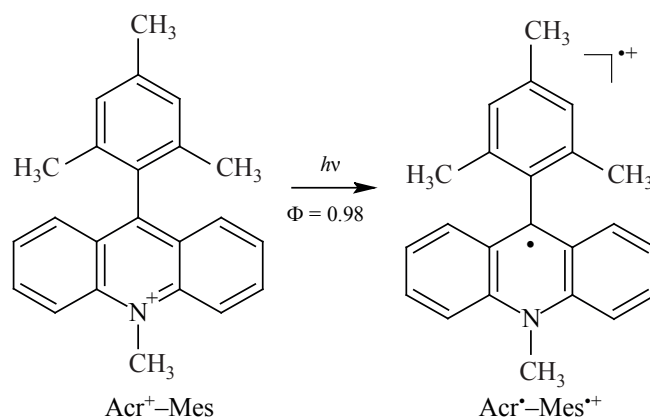
новесие смещено в сторону образования катион-радикала.

Из представленных данных видно, что количество образовавшегося молекулярного водорода или значения TOF сильно зависят от природы используемого катализатора, а точнее от природы заместителя у атома азота. Важно отметить, что все полученные значения TOF при использовании комбинации хлорная кислота– $[Bu_4N]I$ значительно превосходят аналогичные значения для электрокаталитического получения молекулярного водорода в присутствии $PhAcCrCH_3I$ и хлорной кислоты (TOF 1.13 ч^{-1}) [20]. Так, максимальный выход наблюдается при использовании в качестве катализатора в присутствии хлорной кислоты $PhAcCrCH_3Cl$, затем $PhAcCrHCl$ и минимальный выход наблюдается в случае $PhAcCrPhCl$. Причем, интересно отметить, что значения TOF при переходе от $PhAcCrCH_3Cl$ к $PhAcCrPhCl$ снижаются практически в 1.7 раза, что, вероятно, связано с различной основностью атома азота в катализаторах, и, как следствие, снижением образования протонированной формы за счет кислотно-основного взаимодействия между используемой кислотой и катализатором. Полученные данные хорошо согласуются с электромерными эффектами заместителей. Так, метильная группа обладает сильным $+I$ -эффектом, что приводит к увеличению электронной плотности на атоме азота и, как следствие, возрастанию его основных свойств. Атом водорода, как сигма-донор, намного слабее, чем метильная группа, что и приводит к заметно меньшим выходам образования молекулярного водорода. Фенильный заместитель, за счет мезомерного эффекта, стягивает электронную плотность от атома азота на кольцо,

что приводит к понижению его основных свойств и, как следствие, и низкому выходу молекулярного водорода. Исходя из полученных данных можно предположить, что природа заместителя у атома азота и сила используемой кислоты являются, как и в случае электрокаталитического процесса получения молекулярного водорода в присутствии солей акридина, ключевыми факторами для протекания реакции с максимальной эффективностью.

Как следует из табличных данных, во всех случаях максимальное количество молекулярного водорода наблюдается при использовании в качестве восстановителя $[Bu_4N]I$, что вполне закономерно, поскольку восстановительные свойства зависят от стандартного электродного потенциала пары: чем он меньше, тем более ярко выражены восстановительные свойства. Известно, что значения электродных потенциалов галогенид-ионов уменьшаются в ряду: хлорид-ион $\rightarrow$ бромид-ион $\rightarrow$ иодид-ион, что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Интересно отметить, что в случае использования $[Bu_4N]Cl$ в комбинации с трифторуксусной кислотой во всех случаях образования молекулярного не наблюдается, что, вероятно, связано с невысокой скоростью протонирования катализатора и, как следствие, незначительной концентрацией катион-радикала. Известно, что процесс прямого внутримолекулярного переноса электрона при фотовозбуждении производных акридина от заместителя на катионный центр составляет $3.6 \cdot 10^{11}\text{ с}^{-1}$, а обратный перенос электрона протекает со скоростью порядка $10^7\text{--}10^8\text{ с}^{-1}$. В то время как процесс протонирования радикала в случае каталитического процесса, представленного на схеме 4, протекает со скоростью диффузи-

Схема 4.



онного контроля 10^8 , процесс же восстановления возбужденной молекулы катиона протекает со скоростью $2.4 \times 10^{11} \text{ с}^{-1}$ [21].

Следовательно, для конструирования эффективной фотокаталитической системы для получения молекулярного водорода в присутствии солей акридина необходим тонкий баланс между основностью каталитического центра, природой используемого источника протонов и внешнего восстановителя.

Таким образом, нами исследованы электрокаталитические свойства новых представителей семейства безметалльных фотокатализаторов в реакции получения молекулярного водорода. Важно отметить, что полученные значения TOF для описанных фотокаталитических систем значительно превосходят аналогичные значения, полученные для электрокаталитического процесса получения молекулярного водорода в присутствии тех же катализаторов. Одним из ключевых факторов столь большой разницы в эффективности процесса между фотокаталитическим и электрохимическим режимом является то, что в электрохимическом способе получения молекулярного водорода концентрация каталитически активных частиц сильно зависит от площади используемого рабочего электрода, тогда как протекание реакции в фотокаталитическом режиме позволяет вводить в реакции все количество катализатора. Уникальная структура катализатора открывает широкие возможности для

создания катализатора с требуемыми (заданными) параметрами каталитического процесса: высокая основность каталитического центра, высокие скорости лимитирующих стадий каталитического процесса, возможность варьирования комбинации кислота–восстановитель в зависимости от заместителя у атома азота. Для металлокомплексов отдельное варьирование основных параметров катализатора невозможно; это часто приводит к эффективным каталитическим системам с низким потенциалом их дальнейшего использования. Представленные результаты открывают большое поле для направленного конструирования и синтеза эффективных фотокаталитических систем нового поколения на основе гетероциклических соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения серии экспериментов были приготовлены следующие растворы катализаторов: 10-метил-9-фенилакридинийхлорид, 10-фенил-9-фенилакридинийхлорид и 10-гидро-9-фенилакридинийхлорид. Навеску, масса которой соответствует количеству вещества, равному 10^{-6} моль для каждого катализатора, растворяли в 5 мл ацетонитрила. После к полученным растворам добавляли одно из веществ-восстановителей $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$, $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ или $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$ в количестве 5×10^{-3} моль. Далее к каждому из растворов катализаторов добавляли одну из кислот (HClO_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, CF_3COOH) в количестве 5×10^{-4} моль.

Облучение проводили с использованием фотолизной камеры ФК-12М. Приготовленные растворы переливали в специальные кварцевые пробирки и помещали внутрь камеры. Время облучения составляло 60 мин.

Качественный и количественный анализ газовой смеси проводили при помощи газового хроматографа Кристалл 2000М. Была использована колонка из нержавеющей стали длиной 30 м с внутренним диаметром 250 мкм при 120°C для детектора и при 80°C для печи. В качестве газа-носителя использовался аргон со скоростью потока 40 мл/мин. Время удерживания газообразного H₂ составляло 1.12 мин.

Оценку эффективности фотокаталитического процесса и расчет TOF проводили по следующей формуле (1):

$$\text{TON} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{cat}} t} \quad (1)$$

где n_{H_2} — количество водорода, образующегося в результате реакции, моль; n_{cat} — количество катализатора, моль; t — время облучения, ч.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Долганов Александр Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7120-1908>

Князев Александр Владимирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2880-3484>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 121111000064-5) в рамках государственного задания Мордовского государственного национального исследовательского университета им. Н.П. Огарева (создание новых молодежных лабораторий).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Spasiano D., Marotta R., Malato S., Fernandez P.I., Somma D. // *Appl. Catal. (B)*. 2015. Vol. 170–171. P. 90. doi 10.1016/j.apcatb.2014.12.050
2. Goff A.L., Artero V., Jusselme B., Tran P.D., Guillet N., Métaillé R., Fihri A., Palacin S., Fontecave M. // *Science*. 2009. Vol. 326. P. 1384. doi 10.1126/science.1179773
3. Lazarides T. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. Vol. 131. P. 9192. doi 10.1021/ja903044n
4. Esswein A.J., Nocera D.G. // *Chem. Rev.* 2007. Vol. 107. N 10. P. 4022. doi 10.1021/cr050193e
5. Krishnan C.V., Sutin N. // *J. Am. Chem. Soc.* 1981. Vol. 103. P. 2141. doi 10.1021/ja00398a066
6. Krishnan C.V., Brunschwig B.S., Creutz C., Sutin N. // *J. Am. Chem. Soc.* 1985. Vol. 107. P. 2005. doi 10.1021/ja00293a035
7. Lei J.-M., Luo S.-P., Zhan S.-Z. // *Polyhedron*. 2018. Vol. 154. P. 295. doi 10.1016/j.poly.2018.07.040
8. Gueret R., Poulard L., Oshinowo M., Chauvin J., Dahmane M., Dupeyre G., Lainé P.P., Fortage J., Collomb M.-N. // *ACS Catal.* 2018. Vol. 8. P. 3792. doi 10.1021/acscatal.7b04000
9. Takizawa S., Pérez-Bolívar C., Anzenbacher P.Jr., Murata S. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012. Vol. 2012. P. 3975. doi 10.1002/ejic.201200474
10. Yu Z.-T., Yuan Y.-J., Cai J.-G., Zou Z.-G. // *Chem. Eur. J.* 2013. Vol. 19. P. 1303. doi 10.1002/chem.201203029
11. Yuan Y.-J., Yu Z.-T., Gao H.-L., Zou Z.-G., Zheng C., Huang W. // *Chem. Eur. J.* 2013. Vol. 19. P. 6340. doi 10.1002/chem.201300146
12. Wang X.-B., Zheng H.-Q., Rao H., Yao H.-C., Fan Y.-T., Hou H.-W. // *Appl. Organometal. Chem.* 2016. Vol. 30. P. 638. doi 10.1002/aoc.3481
13. Wang J., Li C., Zhou Q., Wang W., Hou Y., Zhang B., Wang X. // *Dalton Trans.* 2016. Vol. 45. P. 5439. doi 10.1039/C5DT04628A
14. Helm M.L., Stewart M.P., Bullock R.M., DuBois M.R., DuBois D. // *Science*. 2011. Vol. 333. P. 863. doi 10.1126/science.1205864
15. Mazzeo A., Santalla S., Gaviglio C., Doctorovich F., Pellegrino J. // *J. Inorg. Chim. Acta*. 2020. Vol. 517. P. 119950. doi 10.1016/j.ica.2020.119950
16. Selvamani T., Anandan S., Ashokkumar M. In: *Micro and Nano Technologies. Nanoscale Graphitic Carbon Nitride*. Elsevier, 2022. P. 17. doi 10.1016/B978-0-12-823034-3.00002-9
17. Romero N.A., Nicewicz D.A. // *Chem. Rev.* 2016. Vol. 116. P. 9629. doi 10.1021/acs.chemrev.6b00057

18. Fukuzumi S., Lee Y.-M., Nam W. // Springer Handbook of Inorganic Photochemistry. 2022. P. 1385. doi 10.1007/978-3-030-63713-2_46
19. Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Moiseeva D.N., Yurova V.Y., Sakanyan J.R., Schmelkova N.S., Lobanov V.V. // Electrochem. Commun. 2016. Vol. 68. P. 59. doi 10.1016/j.elecom.2016.04.015
20. Долганов А.В., Баландина А.В., Чугунов Д.Б., Тимо-нина А.С., Люкишина Ю.И., Ахматова А.А., Юдина А.Д., Шиндина В.В., Жирнова В.О., Климаева Л.А.,
- Осунгов А.К. // ЖОХ. 2020. Т. 90. Вып. 7. С. 1040; Dolganov A.V., Balandina A.V., Chugunov D.B., Timonina A.S., Lyukshina Yu.I., Akhmatova A.A., Yudina A.D., Shindina V.V., Zhirnova V.O., Klimaeva L.A., Osipov A.K. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 7. P. 1229. doi 10.1134/s1070363220070099
21. Kotani H., Ono T., Ohkubo K., Fukuzumi S. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. Vol. 9. P. 1487. doi 10.1039/b612794k

Photochemical Production of Molecular Hydrogen in the Presence of Substituted Acridine Salts

A. V. Dolganov^{a,*}, L. A. Klimaeva^a, E. V. Okina^a, and A. V. Knyazev^b

^a N.P. Ogarev National Research Mordovia State University, Saransk, 430005 Russia

^b Faculty of Chemistry, Lobachevsky State University, Nizhny Novgorod, 603022 Russia

*e-mail: dolganov_sasha@mail.ru

Received August 23, 2022; revised September 22, 2022; accepted October 2, 2022

The photocatalytic properties of new representatives of the family of metal-free catalysts, 10-hydro-9-phenylacridine, 10-methyl-9-phenylacridinium chloride, and 10-phenyl-9-phenylacridinium chloride, were studied with respect to the reaction of molecular hydrogen generation in the presence of acids of different strength (HClO_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, and CF_3COOH) and reducing agents ($[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$, $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$, and $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$). It was found that the strength of acids ($\text{p}K_a$) and the nature of the reducing agent (E_0) significantly affect the efficiency, i.e. turnover frequency (TOF), of the process under study. The amount of formed molecular hydrogen reaches its maximum in the case of the combination HClO_4 and $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$, characterized by minimal $\text{p}K_a$ and E_0 values, respectively. The influence of the nature of substituents at the nitrogen atom in 9-phenylacridine on the efficiency of the molecular hydrogen production was analyzed. It was shown that the limiting stage of the process is the protonation of the formed radical.

Keywords: photocatalysis, acridine salts, molecular hydrogen, catalyst, photocatalytic properties