

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ СОЛЕЙ АКРИДИНА

© 2020 г. А. В. Долганов*, А. В. Баландина, Д. Б. Чугунов, А. С. Тимонина, Ю. И. Люкшина, А. А. Ахматова, А. Д. Юдина, В. В. Шиндина, В. О. Жирнова, Л. А. Климаева, А. К. Осипов

*Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н. П. Огарева,
ул. Большевикская 68а, Саранск, 430005 Россия
e-mail: dolganov_sasha@mail.ru

Поступило в Редакцию 18 февраля 2020 г.
После доработки 18 февраля 2020 г.
Принято к печати 27 февраля 2020 г.

Показана возможность использования иодида 10-метил-9-фенилакридина в качестве фотокатализатора в процессе получения молекулярного водорода в различных апротонных растворителях. Предложена возможная схема протекания процесса. Выявлено влияние природы используемых кислот и их концентрации на эффективность протекания фотокаталитического процесса. Показано, что количество образующегося молекулярного водорода в случае кислот, имеющих среднее значение рК, максимальное.

Ключевые слова: фотокатализ, фотокатализаторы, 10-метил-9-фенилакридиниодид, водород, фотокаталитические свойства

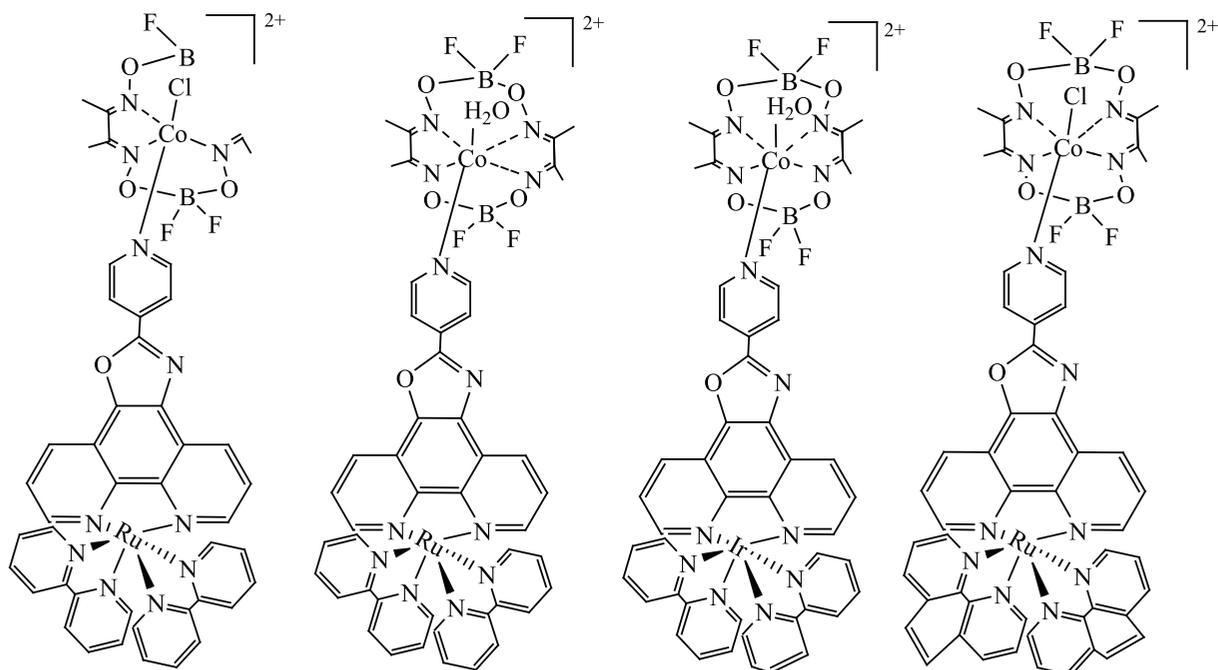
DOI: 10.31857/S0044460X20070094

Из-за резкого роста спроса на энергию по мере роста мирового населения, сокращения запасов ископаемых энергоресурсов и возникновения экологических проблем, связанных с получением ядерной энергии, стремительно растет интерес к поиску возобновляемых и экологически чистых энергоресурсов [1]. Важнейшим источником энергии, который может удовлетворить этот спрос, является молекулярный водород. Экологически чистым вариантом генерации молекулярного водорода является фотокаталитическое восстановление воды [2]. При этом используются многокомпонентные системы, состоящие из сенсibilизатора, медиатора, катализатора и донора электрона. Основными недостатками классических фотокаталитических систем для получения молекулярного водорода являются: фотодegradация сенсibilизатора (S), необходимость подбора редокс-потенциалов восстановления медиатора (M) и сенсibilизатора; образование молекулярного водорода протекает в 2 стадии, включающие бимолекулярные механизмы; низкая эффективность переноса

электрона от медиатора к катализатору (C) [3]. Одним из путей устранения вышеперечисленных недостатков является возможность совместить все компоненты в одной молекуле.

В настоящее время описано большое количество гибридных фотокаталитических систем [4]. Была описана серия Ru-, Co-, Ir-, Co-содержащих гетеробиядерных фотокатализаторов (схема 1) для фотохимического получения водорода из тетрафторбората триэтиламина. Ru,Co-Содержащие диады являются более эффективными для получения водорода, чем другие многокомпонентные системы в тех же условиях [5]. Макроциклический комплекс, содержащий мостиковые VF_2 -группы, превосходит аналогичный комплекс с водородно-связанным бисдиоксиматным лигандом, так как ион кобальта(II) в первом случае легче восстанавливается и более устойчив к побочным реакциям, таким как кислотный гидролиз и гидрирование. Этот фотокатализатор с фрагментом $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}-\text{rug})]^{2+}$ {L-rug = (4-пиридин)оксазол[4,5-f]фенантролин} как фотосенсibilизатором выполняет

Схема 1.



до 10^3 оборотов в присутствии 100 экв. триэтиламина и его тетрафторборатной соли в ацетоне в течение 15 ч облучения [6]. Первые три системы практически неактивны при облучении в видимом диапазоне света. Замена диметилфенантролина на бипиридил в рутениевом блоке делает Ru,Co-содержащий катализатор активным под действием света в видимом диапазоне, но число оборотов остается низким; значительное повышение каталитической активности наблюдалось, когда фотоактивный фрагмент на основе рутения был заменен на гетеролептический иридиевый блок [7].

Подробное исследование процесса фотохимического получения молекулярного водорода в присутствии клатрохелатов кобальта в присутствии кислорода показало, что они являются эффективными катализаторами переноса электрона в фотокаталитических системах. Комплекс $[\text{Co}(\text{AMMEsar})]^{3+}$ с антраценкарбоксилат-ионом $[\text{A-Co(III)}]$ используется как фотосенсибилизатор и переносчик электронов в реакциях фоторазложения воды с выделением водорода. Фотовосстановление Co(III) до Co(II) происходит при возбуждении антраценового хромофора ($\nu < 25\ 000\ \text{cm}^{-1}$). Комплекс A-Co(III) практически не дает флуоресценции ($\Phi \leq 2 \times 10^{-4}$), а комплекс A-Co(II) дает характерную фиолетовую флуоресценцию.

Два клеточных комплекса кобальта с ковалентно связанным антраценовым хромофором были использованы для получения водорода. В одной молекуле этих соединений содержатся как фотосенсибилизатор (антраценовый заместитель), так и переносчик электрона (клеточный фрагмент) (схема 2). При этом эффективность переноса электрона от антрацена в синглетном возбужден-

Схема 2.

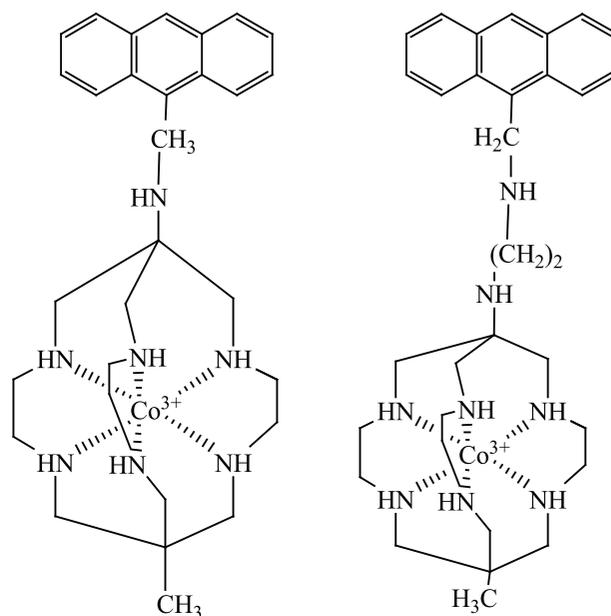
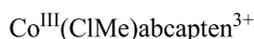
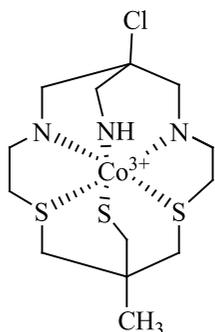


Схема 3.

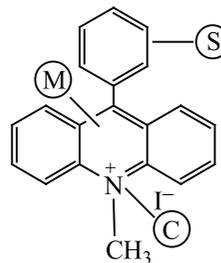


ном состоянии к клеточному комплексу кобальта уменьшается с увеличением длины связывающего их мостикового фрагмента.

Клеточный катион $[\text{Co}((\text{ClMe})\text{abcaptен})]^{3+}$ ($E_{1/2} = -200$ мВ, $k_{11} = 1.3 \times 10^4$ моль $^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) также был использован в фотокаталитической системе получения водорода (схема 3).

Реакции тушения возбужденного состояния были изучены с использованием в качестве сенсбилизатора как комплекса $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, так и антраценкарбоксилат-иона. Оба возбужденных состояния способны восстанавливать саркофагинат кобальта(III). Клеточные комплексы кобальта(II) могут восстанавливать протоны в присутствии Pt(PVA) с высокой скоростью самообмена электрона, что делает их перспективными соединени-

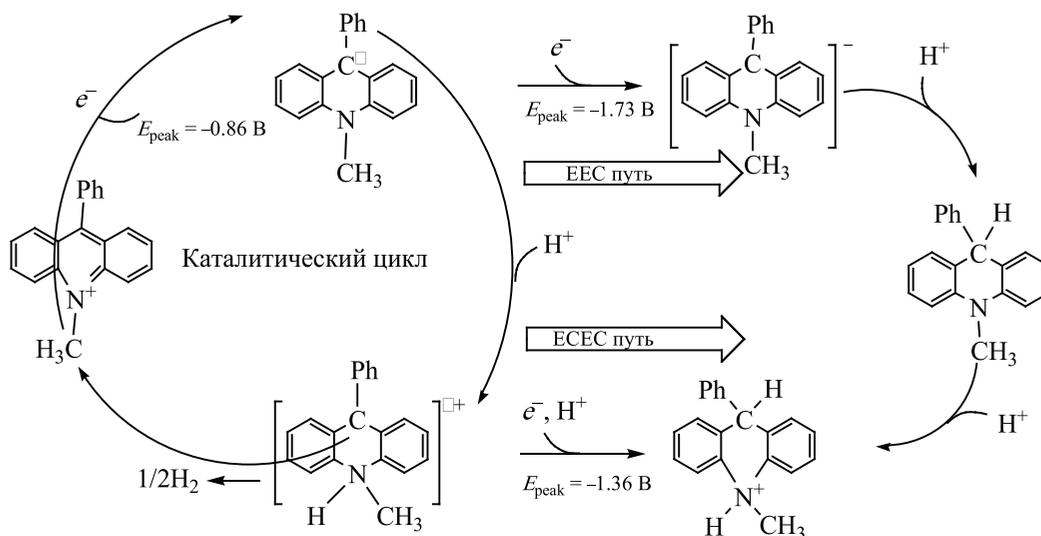
Схема 4.



ями для использования в качестве переносчиков электрона при фотоиндуцированной генерации молекулярного водорода. Сложность конструирования таких фотокаталитических платформ, а также их высокая стоимость сдерживают их внедрение в промышленность. Переход от структурно сложных к простым и дешевым катализаторам в этой связи является важной и актуальной задачей.

В качестве одной из таких платформ может выступать молекула 10-метил-9-фенилакридиниодида (PhAcrl) (схема 4). Объединение в одной молекуле всех компонентов также позволит увеличить эффективность процесса за счет нивелирования двух бимолекулярных стадий, которые часто выступают в роли «бутылочного горлышка» и тем самым лимитируют эффективность процесса.

Схема 5.



EEC – чередование стадий электрохимическая–электрохимическая–химическая,
ECES – электрохимическая–химическая–электрохимическая–химическая

Системы на основе 10-метил-9-фенилакридин-иодида являются эффективными фотокатализаторами различных химических процессов. Механизм фотовозбуждения в случае производных акридина первоначально включает поглощение кванта энергии заместителем в положении 9 с последующим быстрым переносом электрона на гетероциклический фрагмент [8]. При этом образующийся зарядо-разделенный комплекс восстанавливается внешним донором электрона до радикала. На следующей стадии происходит перенос электрона от гетероциклического фрагмента на катализатор (схема 5). Следовательно, именно вторая стадия является ключевым шагом в генерировании каталитически-активной формы катализатора. Эффективность процесса переноса электрона на катионный центр определяется следующими условиями: химическая и термодинамическая устойчивость радикала во времени, подходящие редокс-потенциалы для эффективного переноса электрона от донора (акридинильного радикала). Далее образующийся зарядо-разделенный комплекс, в котором электрон локализован в гетероциклическом цикле, протонируется с образованием катион-радикала, затем образующийся катион-радикал способен быстро элиминировать атом водорода.

Таким образом, можно предположить, что фотохимически генерируемый радикал типологически эквивалентен радикалу (схема 2), выступающему в качестве основного интермедиата при электрохимическом варианте получения молекулярного водорода в присутствии 10-метил-9-фенилакридин-иодида.

Однако для эффективного протекания процесса внутримолекулярного переноса электрона, необходим следующий ряд условий: образующийся после внутримолекулярного переноса электрона возбужденный катион должен окислять молекулу донора с большей скоростью, чем скорость процесса обратного переноса электрона; процесс протонирования возбужденного радикала должен проходить со скоростями близкими к скоростям диффузии. Выполнение данных условий будет способствовать протеканию процесса каталитического разложения молекулярного водорода.

Известно, что процесс прямого внутримолекулярного переноса электрона при фотовозбуждении производных акридина от заместителя на катион-

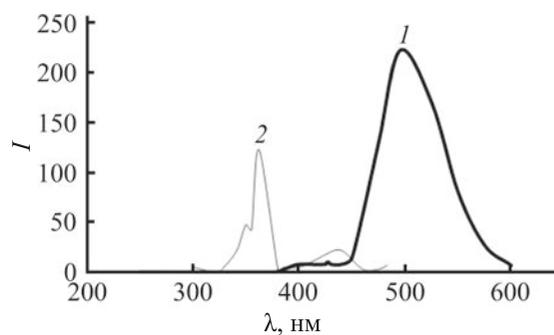
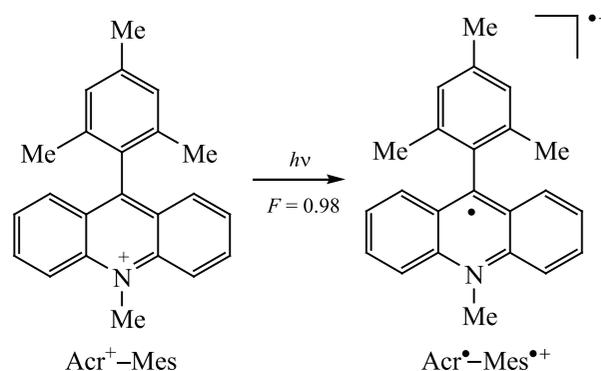


Рис. 1. Спектры люминесценции (1) и поглощения (2) растворов PhAcrl в CH_3CN .

ный центр составляет $3.6 \times 10^{11} \text{ c}^{-1}$, а обратный перенос электрона протекает со скоростью порядка $10^7\text{--}10^8 \text{ c}^{-1}$ [8]. Также известно, что процесс протонирования радикала в случае каталитического процесса, представленного на схеме 6, протекает со скоростью диффузионного контроля 10^8 c^{-1} , а процесс восстановления возбужденной молекулы катиона протекает со скоростью $2.4 \times 10^{11} \text{ c}^{-1}$. Таким образом, кинетика процессов, как внутримолекулярного переноса, так и процесса восстановления протонов удовлетворяет требованиям процесса получения молекулярного водорода.

Как указано выше, важным параметром для протекания эффективного внутримолекулярного процесса переноса энергии является, согласно теории Ферстера, перекрытие спектров поглощения и люминесценции донорной и акцепторной части молекулы. Наложение спектров поглощения и люминесценции для 10-метил-9-фенилакридиниодида представлено на рис. 1. Видно, что происходит перекрытие спектров, таким образом, перенос энергии по механизму Ферстера теоретически вероятен, что открывает возможность изучения процесса фотохи-

Схема 6.



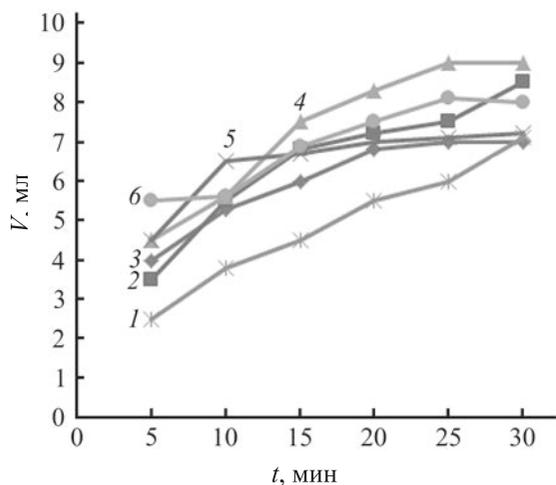


Рис. 2. Зависимость эффективности процесса получения молекулярного водорода от природы кислот. 1 – $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, 2 – HBF_4 , 3 – HCl , 4 – CH_3COOH , 5 – HClO_4 , 6 – *p*-TSA.

мического получения молекулярного водорода в присутствии 10-метил-9-фенилакридиниода.

Для изучения фотокаталитических свойств реакций получения молекулярного водорода в присутствии PhAcrl была использована в качестве источника возбуждения галогенная лампа и реактор. В качестве реактора использовали пробирку. Объем реакционной смеси составлял 10 мл. Была проведена серия экспериментов, в которых исследовали зависимости эффективности процесса получения молекулярного водорода от природы кислоты, а также от ее концентрации. В качестве кислот были исследованы HBF_4 , HCl , CH_3COOH , HClO_4 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$. Концентрация данных кислот варьировалась от 2.0×10^{-3} до 5.0×10^{-1} моль/л.

Как следует из полученных данных, в зависимости от природы кислоты эффективность процесса получения молекулярного водорода достигает максимальных значений в присутствии кислот, имеющих средние значения *pK* (рис. 2, 3).

Согласно анализу ключевых стадий механизмов реакций, скорость процесса должна лимитироваться стадией протонирования промежуточного радикала. Поскольку данный факт не подтверждается экспериментально, мы предположили, что в каталитическом цикле присутствует дополнительная скоростьлимитирующая стадия.

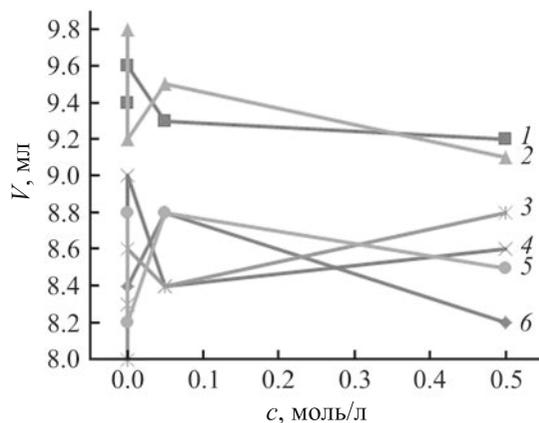
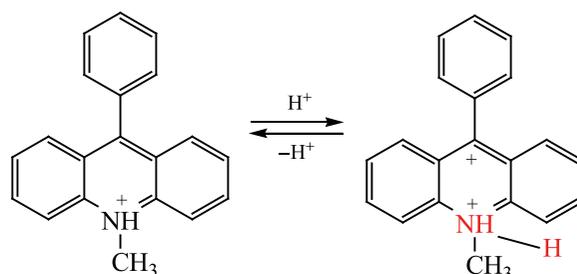


Рис. 3. Зависимость эффективности процесса получения молекулярного водорода от концентрации кислот. 1 – HCl , 2 – CH_3COOH , 3 – $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, 4 – HClO_4 , 5 – *p*-TSA, 6 – HBF_4 .

При изучении электронных спектров PhAcrl в присутствии изучаемых кислот (рис. 4, 5) был обнаружен ранее неописанный факт: вне зависимости от природы кислоты ее добавление приводит к появлению новой полосы поглощения при $\lambda = 290$ нм. Увеличивающаяся оптическая плотность (*A*) данной полосы хорошо коррелирует со значениями *pK* кислот, а также наблюдается хорошее соответствие зависимости между концентрацией кислоты и оптической плотностью: с увеличением концентрации кислоты увеличивается оптическая плотность. Последнее указывает на то, что образуется аддукт состава 1:1.

Максимальная оптическая плотность достигается при использовании кислот с низким значением *pK*. При увеличении *pK* интенсивность полосы понижается: наименьшее значение соответствует CH_3COOH . Данная полоса поглощения соответствует образованию дикатиона (схема 7).

Схема 7.



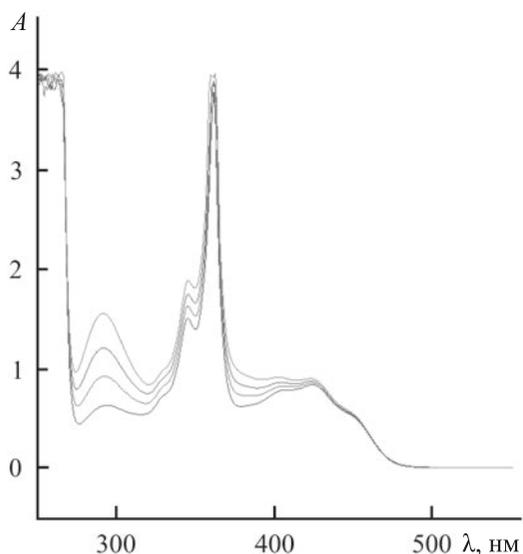


Рис. 4. Спектры поглощения растворов PhAcrl в присутствии HBF_4 при различных концентрациях.

Вероятнее всего, данная стадия и является скоростьюлимитирующей, что хорошо согласуется с данными, представленными выше, так как для CH_3COOH и HCl объем выделившегося водорода максимален, поскольку в их присутствии концентрация дикатионной формы наименьшая.

Таким образом, показано, что системы на основе 10-метил-9-фенилакридиниодида являются эффективными фотокатализаторами различных химических процессов. Исследована зависимость эффективности процесса получения молекулярного водорода от природы различных и показано, что наиболее эффективно образование молекулярного водорода протекает в случае кислот средней силы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения спектроскопических измерений готовили раствор 10-метил-9-фенилакридиниодида (PhAcrl) с концентрацией 1.0×10^{-4} моль/л в различных растворителях: ацетонитрил, дихлорметан, хлороформ, диметилформамид. В качестве кислот использовали следующие соединения с концентрацией 5.0×10^{-3} моль/л: HClO_4 , HCl , CH_3COOH , $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, HBF_4 .

Спектры поглощения регистрировали на УФ спектрофотометре Shimadzu UV-1800 (Япония) в диапазоне 300–650 нм в однолучевом режиме. Спектры возбуждения и эмиссии флуоресценции снимали на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301 PC. Перед проведением измерений все рас-

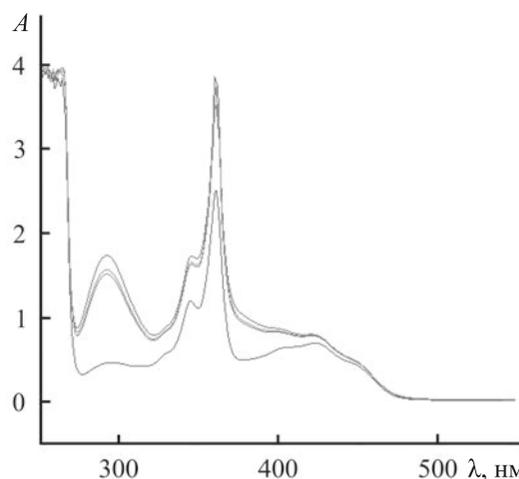


Рис. 5. Спектры поглощения растворов PhAcrl в присутствии HClO_4 при различных концентрациях.

творы деаэрировали продувкой аргоном в течение 3 мин. Спектр флуоресценции записывали в интервале длин волн 300–650 нм. Все измерения проводили при комнатной температуре.

Для проведения фотокаталитических измерений готовили раствор PhAcrl с концентрацией 1.0×10^{-4} моль/л в различных растворителях: CH_3CN , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , ДМФА. Одновременно исследовали зависимость процесса выделения молекулярного водорода от растворов кислот различных концентраций.

Молекулярный водород получали методом вытеснения воды. При использовании этого метода значительно легче контролировать наполнение сосуда-приемника газом. Для собирания газа вытеснением воды использовали широкий сосуд, кристаллизатор, наполненный на $2/3$ объема водой. Сосуд-приемник (пробирку) наполняли доверху водой, закрывали, быстро переворачивали вверх дном и опускали в кристаллизатор, отверстие пробирки открывали и вводили в пробирку газотводную трубку. Далее приготовленный раствор переливали в термостойкую пробирку и проводили облучение, используя галогенную лампу мощностью 500 Вт в течение 30 мин.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Turner J.A. // Science. 2004. Vol. 305. P. 972. doi 10.1126/science.1103197
2. Gratzel M. // Acc. Chem. Res. 1981. Vol. 14. P. 376. doi 10.1021/ar00072a003
3. Esswein A.J., Nocera D.G. // Chem. Rev. 2007. Vol. 107. P. 4022. doi 10.1021/cr050193e
4. Gärtner F., Boddien A., Barsch E., Fumino K., Losse S., Junge H., Hollmann D., Brückner A., Ludwig R., Beller M. // Chem. Eur. J. 2011. Vol. 17. P. 6425. doi 10.1002/chem.201003564
5. Fihri A., Artero, V., Pereira A., Fontecave M. // Dalton Trans. 2008. Vol. 41. P. 5567. doi 10.1039/b812605b
6. Du P., Schneider J., Luo G., Brennessel W.W., Eisenberg R. // Inorg. Chem. 2009. Vol. 48. P. 4952. doi 10.1021/ic900389z
7. Service R.F. // Science. 2004. Vol. 305. P. 958. doi 10.1126/science.305.5686.958
8. Kotani H., Ono T., Ohkubo K., Fukuzumi S. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. Vol. 9. P. 1487. doi 10.1039/b612794k

Photocatalytic Systems Based on Acridine Salts Derivatives

A. V. Dolganov*, A. V. Balandina, D. B. Chugunov, A. S. Timonina,
Yu. I. Lyukshina, A. A. Ahmatova, A. D. Yudina, V. V. Shindina, V. O. Zhirnova,
L. A. Klimaeva, and A. K. Osipov

N.P. Ogarev National Research Mordovian State University, Saransk, 430005 Russia
**e-mail: dolganov_sasha@mail.ru*

Received February 18, 2020; revised February 18, 2020; accepted February 27, 2020

The possibility of using 10-methyl-9-phenylacridine iodide as a photocatalyst in the process of obtaining molecular hydrogen in various aprotic solvents was shown. A possible process scheme was proposed. The influence of the nature of the acids used and their concentration on the efficiency of the photocatalytic process was revealed. It was shown that the amount of molecular hydrogen formed in the case of acids having an average pK value is maximum.

Keywords: photocatalysis, photocatalysts, 10-methyl-9-phenylacridine iodide, hydrogen, photocatalytic properties