

# ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ ЗАМЕЩЕННЫХ СОЛЕЙ АКРИДИНА

© 2023 г. А. В. Долганов<sup>1\*</sup>, Л. А. Климаева<sup>1</sup>, Е. В. Окина<sup>1</sup>, А. В. Князев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н. П. Огарёва,  
Большевикская ул. 68, Саранск, 430005 Россия

<sup>2</sup> 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 ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) 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  $E_0$ :  $\text{HClO}_4$  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.

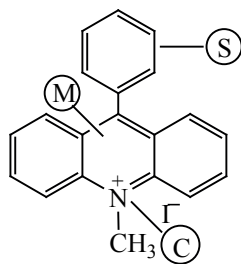
**Ключевые слова:** фотокатализ, соли акридина, молекулярный водород, фотокаталитические свойства

**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 нескольких 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.

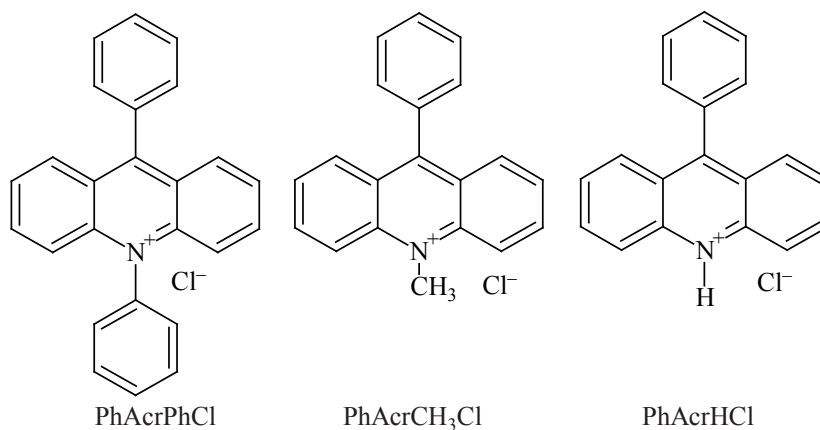
Как было обозначено выше, фотокатализаторы, описываемые в последние годы, представляют собой многокомпонентные системы, состоящие из самого катализатора (C), фотосенсибилизатора (S), донора (D) и медиатора (M) для переноса электронов [4]. Однако у таких систем имеется ряд недостатков [4], основным из 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 (PhAcrlCH<sub>3</sub>Cl) и 10-гидро-9-фенилакридинийхлорида (PhAcrlHCl) (схема 2), отличающихся между собой природой заместителей у атома азота, а также различные по силе кислоты {HClO<sub>4</sub> [ $pK_a$ (CH<sub>3</sub>CN) 2.1], CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H [ $pK_a$ (CH<sub>3</sub>CN) 8.7], CF<sub>3</sub>COOH [ $pK_a$ (CH<sub>3</sub>CN) 10.6]} и восстановители {[Bu<sub>4</sub>N]Cl ( $E_0$  1.3595 В), [Bu<sub>4</sub>N]Br ( $E_0$  1.087 В), [Bu<sub>4</sub>N]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  $pK_a$  ( $\text{HClO}_4$ ), затем следует  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ , и минимальный выход достигается в случае  $\text{CF}_3\text{COOH}$ . Полученные данные хорошо согласуются с ранее описанными, в которых показано, что ключевой

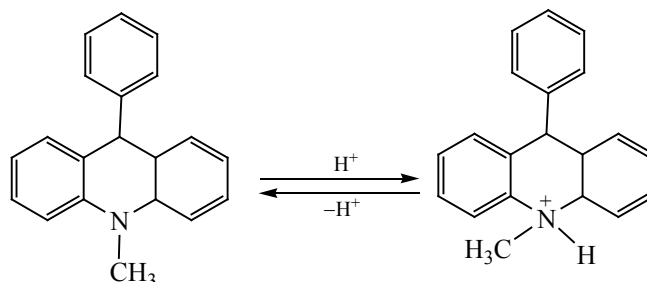
(лимитирующей) стадией протекания электрокаталитического процесса образования молекулярного водорода в присутствии  $\text{PhAcrCH}_3\text{Cl}$  является стадия протонирования атома азота (схема 3) [19, 20] с последующим вовлечением образовавшегося катион-радикала в каталитический процесс. Следовательно, 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<sup>a</sup>

Кислота	$n(\text{H}_2)$ , моль (TOF, ч <sup>-1</sup> )		
	$[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$	$[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$	$[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$
<b>PhAcrCH<sub>3</sub>Cl</b>			
$\text{HClO}_4$	$5.4 \times 10^{-9}$ ( $5.4 \times 10^{-3}$ )	$4.7 \times 10^{-8}$ ( $4.7 \times 10^{-2}$ )	$6.1 \times 10^{-5}$ (61)
$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	$1.1 \times 10^{-9}$ ( $1.1 \times 10^{-3}$ )	$4.2 \times 10^{-8}$ ( $4.2 \times 10^{-2}$ )	$2.2 \times 10^{-5}$ (23)
$\text{CF}_3\text{COOH}$	–	$1.9 \times 10^{-8}$ ( $1.9 \times 10^{-2}$ )	$1.6 \times 10^{-5}$ (18)
<b>PhAcrHCl</b>			
$\text{HClO}_4$	$5.2 \times 10^{-9}$ ( $5.2 \times 10^{-3}$ )	$7.8 \times 10^{-8}$ ( $7.8 \times 10^{-2}$ )	$5.9 \times 10^{-5}$ (49)
$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	$1.07 \times 10^{-9}$ ( $1.07 \times 10^{-3}$ )	$3.1 \times 10^{-8}$ ( $3.1 \times 10^{-2}$ )	$1.20 \times 10^{-5}$ (12)
$\text{CF}_3\text{COOH}$	–	$1.8 \times 10^{-8}$ ( $1.8 \times 10^{-2}$ )	$8.9 \times 10^{-6}$ (8.9)
<b>PhAcrPhCl</b>			
$\text{HClO}_4$	$3.5 \times 10^{-9}$ ( $3.5 \times 10^{-3}$ )	$6.0 \times 10^{-8}$ ( $6.0 \times 10^{-2}$ )	$3.3 \times 10^{-5}$ (36)
$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	$1.13 \times 10^{-9}$ ( $1.13 \times 10^{-3}$ )	$1.2 \times 10^{-8}$ ( $1.2 \times 10^{-2}$ )	$1.22 \times 10^{-5}$ (12.2)
$\text{CF}_3\text{COOH}$	–	$1.1 \times 10^{-8}$ ( $1.1 \times 10^{-2}$ )	$1.20 \times 10^{-5}$ (12)

<sup>a</sup> Концентрация катализатора –  $10^{-6}$  моль/л, кислоты –  $5 \times 10^{-4}$  моль/л, восстановителя –  $5 \times 10^{-3}$  моль/л. Растворитель – ацетонитрил.

Схема 3.



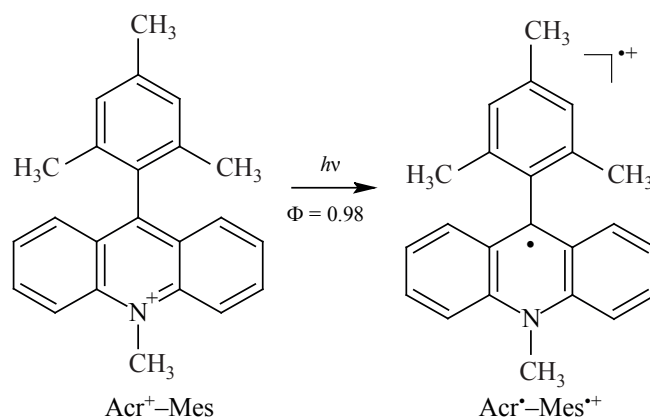
новесие смещено в сторону образования катион-радикала.

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<sub>4</sub>N]I значительно превосходят аналогичные значения для электрокаталитического получения молекулярного водорода в присутствии PhAc<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>I и хлорной кислоты (TOF 1.13 ч<sup>-1</sup>) [20]. Так, максимальный выход наблюдается при использовании в качестве катализатора в присутствии хлорной кислоты PhAc<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>Cl, затем PhAc<sub>2</sub>HCl и минимальный выход наблюдается в случае PhAc<sub>2</sub>PhCl. Причем, интересно отметить, что значения TOF при переходе от PhAc<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>Cl к PhAc<sub>2</sub>PhCl 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<sub>4</sub>N]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 → бромид-ион → иодид-ион, что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Интересно отметить, что в случае использования [Bu<sub>4</sub>N]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 3.6·10<sup>11</sup> с<sup>-1</sup>, а обратный перенос электрона протекает со скоростью порядка 10<sup>7</sup>–10<sup>8</sup> с<sup>-1</sup>. 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  $2.4 \times 10^{11} \text{ c}^{-1}$  [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  $5 \times 10^{-3}$  моль. Далее к каждому из растворов катализаторов добавляли одну из кислот ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) в количестве  $5 \times 10^{-4}$  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 H<sub>2</sub> 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  $n_{\text{H}_2}$  – количество водорода, образующегося в результате реакции, моль;  $n_{\text{cat}}$  – 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., Métafé 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., Тимошина А.С., Люкишина Ю.И., Ахматова А.А., Юдина А.Д., Шиндина В.В., Жирнова В.О., Климаева Л.А.,*
- Осунов 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<sup>a,\*</sup>, L. A. Klimaeva<sup>a</sup>, E. V. Okina<sup>a</sup>, and A. V. Knyazev<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*N.P. Ogarev National Research Mordovia State University, Saransk, 430005 Russia*

<sup>b</sup>*Faculty of Chemistry, Lobachevsky State University, Nizhny Novgorod, 603022 Russia*

\*e-mail: [dolganov\\_sasha@mail.ru](mailto: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 ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ , and  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) 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  $\text{HClO}_4$  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