


ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
МОРДОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. Н. П. ОГАРЁВА»

Институт физики и химии
Кафедра общей и неорганической химии

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой канд. хим. наук,


А. В. Долганов
(подпись)

«26» июня 2018 г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ
ПРОИЗВОДНЫХ СОЛЕЙ АКРИДИНА

Автор дипломной работы


(подпись)

21.06.2018
(дата)

Е. А. Чугунова

Обозначение дипломной работы ДР-02069964-04.05.01-18-18

Направление 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия

Руководитель работы


(подпись)

22.06.2018
(дата)

А. В. Долганов

канд. хим. наук, доц.

Нормоконтролер


(подпись)

25.06.2018
(дата)

А. А. Шабарин

канд. хим. наук, доц.

Рецензент


(подпись)

26.06.2018
(дата)

Е. Е. Мурюмин

канд. хим. наук, доц.

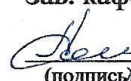
Саранск
2018

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
МОРДОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. Н. П. ОГАРЁВА»

Институт физики и химии
Кафедра общей и неорганической химии

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой канд. хим. наук,

 А.В. Долганов
(подпись)

«12» февраля 2018 г.

ЗАДАНИЕ НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ
(в форме дипломной работы)

Студент Чугунова Екатерина Александровна

1 Тема «ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ
ПРОИЗВОДНЫХ СОЛЕЙ АКРИДИНА»

Утверждена приказом № 838-с от 09.02.2018

2 Срок предоставления работы к защите: 26.06.2018

3 Исходные данные для научного исследования: литературные данные по изучению фотокаталитических систем для получения молекулярного водорода.

4 Содержание дипломной работы

ВВЕДЕНИЕ

4.1 Аналитический обзор

4.2 Экспериментальная часть


4.3 Обсуждение результатов

4.4 ЗАКЛЮЧЕНИЕ


4.5 СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

5 Приложение

Руководитель работы

 13.02.18 А.В. Долганов
подпись, дата

Задание принял к исполнению

 13.02.18 Е.А. Чугунова
подпись, дата

РЕФЕРАТ

Дипломная работа содержит 83 страницы, 11 таблиц, 46 рисунков, 35 использованных источников литературы.

ФОТОКАТАЛИЗ, ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ, 10-МЕТИЛ-9-ФЕНИЛАКРИДИН ЙОДИД, ВОДОРОД, СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА, ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, АЦЕТОНИТРИЛ

Объекты исследования: 10-метил-9-фенилакридин йодид.

Цель работы: изучить фотокаталитические свойства 10-метил-9-фенилакридин йодида в реакции получения молекулярного водорода.

Методы работы: фотокатализ, спектрофлуориметрический анализ, спектрофотометрический анализ.

Полученные результаты: выявлены основные закономерности протекания фотокаталитической реакции получения молекулярного водорода в водных и апротонных условиях.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
1. Аналитический обзор	7
1.1 Фотокатализ	7
1.1.1 История развития фотокатализа	7
1.1.2 Основы фотокатализа	11
1.2 Фотокаталитические системы	12
1.2.1 Гомогенный фотокатализ	13
1.2.2 Гетерогенный фотокатализ	15
1.2.3 Фотокаталитические системы для генерации H ₂	17
1.2.3.1 Фотосенсибилизатор	18
1.2.3.2 Электронное реле	19
1.2.3.3 Жертвенный реагент	20
1.2.3.4 Катализатор	21
1.3 Фотокатализаторы	22
1.3.1 Полипиридилные металл-содержащие фотосенсибилизаторы	23
1.3.2 Каталитические системы на основе родия	25
1.3.3 Каталитические системы на основе платины и палладия	28
1.3.4 Устройства для фотокаталитического получения водорода	30
1.3.5 Порфирины	31
1.3.6 Фотокаталитические системы с кобалоксимами	
как катализаторами	33
1.3.7 Клатрохелаты	38
2. Экспериментальная часть	47
2.1 Исходные вещества	47
2.2 Оборудования	48
2.3 Изучение спектральных свойств	52
2.3.1 Приготовление образцов	52
2.3.2 Методика эксперимента	54

2.4 Изучение фотокаталитических свойств	54
2.4.1 Приготовление образцов	54
2.4.2 Методика эксперимента	56
3. Обсуждение результатов	57
3.1 Изучение люминесцентных спектров и спектров поглощения	57
3.2 Спектральные свойства	59
3.2.1 Исследование электронных спектров растворов 10-метил-9-фенилакридин йодида	59
3.3 Фотокаталитические свойства	63
3.3.1 Исследование фотокаталитических реакций растворов 10-метил-9-фенилакридин йодида	63
3.3.2 Изучение фотокаталитических свойств в воде	69
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	73
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	74
ПРИЛОЖЕНИЕ А	78

ВВЕДЕНИЕ

В начале 19 века потребность в потреблении ископаемого топлива резко возросла после промышленной революции в Великобритании, и только недавно было осознано, что атмосфера Земли не является бесконечным поглотителем для CO₂ и других загрязнителей. В ближайшем будущем будут сталкиваться серьезные глобальные катастрофические проблемы, такие как озоновая дыра и глобальное потепление. Ожидается, что глобальный спрос на энергию (в настоящее время около 15 ТВт), вызванный быстрым экономическим развитием растущего мирового населения, удвоится к 2050 году и утроится к 2100 году. Из-за резкого роста спроса на энергию по мере роста мирового населения, сокращения запасов ископаемых энергоресурсов и экологических проблем ядерной энергии, стремительно растет интерес к поиску возобновляемых и экологически чистых энергоресурсов. Важнейшим источником энергии, который может удовлетворить этот спрос, является молекулярный водород. Экологически чистым вариантом генерации молекулярного водорода является фотокаталитическое восстановление воды. При этом используются многокомпонентные системы, состоящие из сенсбилизатора, медиатора, катализатора и донора электрона. Возможность совместить все компоненты в одной молекуле является крайне актуальной задачей, на решение которой направлены усилия многих научных групп, в том числе и нашей. В дипломной работе проведены исследования фотокаталитических свойств в реакции восстановления водорода 10-метил-9-фенилакридин йодида (PhAcrl).

Основной целью дипломной работы является изучение фотокаталитических свойств 10-метил-9-фенилакридин йодида в реакции получения молекулярного водорода.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Исследовать фотохимические свойства 10-метил-9-фенилакридин йодида. Обосновать возможность его применения в качестве фотокатализатора процесса образования молекулярного водорода.
2. Исследовать влияние природы источника H^+ , природы растворителя и молекул - доноров электронов на эффективность каталитической системы;
3. Выявить основные закономерности протекания фотокаталитических реакций в зависимости от условий процесса;
4. Предложить механизм протекающего процесса.

1 Аналитический обзор

1.1 Фотокатализ

1.1.1 История развития фотокатализа

Уже в 1911 году, спустя 76 лет после того, как Берцелиус придумал слово «катализ», термин фотокатализ появился в нескольких научных сообщениях. В Германии Эйбнер включил эту концепцию в свои исследования о влиянии освещения ZnO на отбеливание берлинской лазури. В то же время термин фотокатализ получил дополнительную значимость, когда он был отображен в названии нескольких статей, посвященных деградации щавелевой кислоты при освещении в наличие уранила (UO^{2+}) [1,2]. Эти новаторские эксперименты, выполненные признанными учеными во Франции и Германии, исследовали необычные фотохимические свойства этого катиона актинида, и они заложили основы актинометрических измерений, которые используются даже сейчас для определения потока фотонов в фотохимических реакциях.

Однако в настоящее время этот процесс обычно не описывается как фотокаталитический, несмотря на тот факт, что он подразумевает поглощение света ионами уранила в растворе и их взаимодействие в возбужденном состоянии с органическими видами с образованием CO_2 и воды. После этих отчетов интерес к этим процессам возрос, и в литературе была опубликована следующая ссылка. В этой работе изучалось производство формальдегида в видимом свете, используя коллоидные соли урана и гидроксиды железа в качестве катализаторов.

Вскоре после этого группа Баура из Цюриха сообщила, что облучение суспензии ZnO способствовало восстановлению Ag^+ до Ag^0 . Несколько лет спустя влияние рутила на вызванное светом старение краски ткани были признаны. Следуя этой исследовательской линии, Дудив и Китченер впервые

исследовали способность TiO_2 действовать как фотосенсибилизатор для отбеливания красителей в присутствии кислорода в конце 1930-х годов. В работе сообщалось, что УФ-поглощение приводит к образованию активных видов кислорода на TiO_2 , что вызывает обесцвечивание органических химикатов путем фотоокисления, хотя сам TiO_2 остается неизменным после процесса. Поэтому некоторые основные особенности фотокатализа уже были обнаружены во время этих ранних исследований. Однако в отсутствие практического применения эти процессы были столь же любопытством и, часто, раздражающим недостатком. Следовательно, интерес к этим характеристикам полупроводников почти исчез в следующие десятилетия. Это можно увидеть на рисунке. 1.

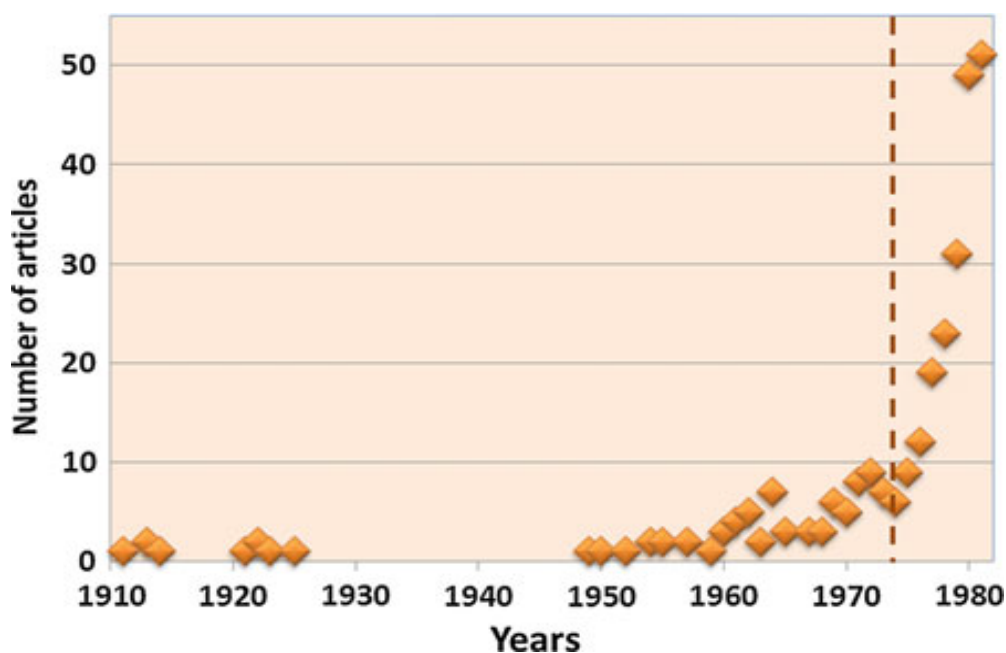


Рисунок 1 - Ежегодная эволюция количества статей.

Научный индекс цитирования (SCI), связанных с фотокатализом с 1910 г. до 1981.

Тем не менее, некоторые темы, связанные с взаимодействием полупроводников с адсорбированными молекулами, подобно механизму

фотосенсибилизации в присутствии молекул красителей или влияние газов на фотопроводимость, были исследованы в конце 1950-х годов группой Теренина в Санкт-Петербургском университете. В 1960-х годах эта ситуация начала медленно меняться, когда российская группа, возглавляемая Филимоновым, начала изучать шансы использования таких материалов, как ZnO или TiO₂ для фотоокисления изопропанола. Параллельно различные японские группы изучали гетерогенное фотоокисление органических растворителей в присутствии ZnO. Одновременно в Германии, Дефферлер и сотрудники наблюдали за продвижением окисления монооксида углерода над освещенным ZnO. Интерес к фотокаталитическому окислению процессы продолжались в начале 1970-х годов с работы группы Тейхнера по частичное окисление парафинов и олефинов над TiO₂, тогда как Танака и Блойхолд изучали фотокаталитическое разложение оксид азота.

В этот момент эта технология была готова к изменению парадигмы, и этот шаг вперед был вызван, по крайней мере частично, экономической ситуацией в начале 1970-х годов. В 1973 году цены на нефть, традиционно стабильные, резко взлетели из-за запрета организации экспорта арабской нефти Страны (ОАРЕС), и впервые будущий дефицит нефти стал серьезной озабоченностью. Этот нефтяной кризис привел к беспрецедентному импульсу исследований в альтернативные источники энергии, чтобы преодолеть зависимость от нефти. В те экономические времена, в которые вошли два японских исследователя, Фуджишима и Honda, сообщает в статье в Nature электрохимический фотолиз воды с использованием рутилового электрода, подвергнутого воздействию ультрафиолетового излучения и подключенного к платине противэлектрод через электрическую нагрузку. Эта, по-видимому, скромная работа открыла новый мир возможностей для производства чистого водорода, используя обильную и недорогую воду и солнечный свет.

Поэтому представляется очевидным, что фотокатализ по своей уже столетней истории приобрел знания из самых разных дисциплин. Очевидно,

что фотохимия, катализ и, в меньшей степени, физика полупроводников исторически формируют наше понимание этих явлений, которое зависит от твердого взаимодействия с излучением, а также от реакционной способности поверхности. Интересно отметить, что фотоэлектрокатализ, как тесно связанный с ним процесс, внес огромный вклад в энергичное применение, и обе технологии имеют переплетенный рост. В последнее время нанотехнология создала новые интересные возможности для разработки более эффективных и сложных фотокаталитических материалов, хотя она также вызвала новые проблемы, связанные с токсичностью наноструктурированных твердых веществ. Хотя это когда-то считалось проблемой для обесцвечивания красок и красителей, фотокатализ постепенно превратился в хорошо зарекомендовавшую себя технологию, которая обещает множество экологически безопасных решений для общества. Фотокатализ в настоящее время является чрезвычайно активным и постоянно растущим в исследовательской области [3].

1.1.2 Основы фотокатализа

Фотокатализ - это изменение скорости или возбуждение химических реакций под действием света в присутствии веществ (фотокатализаторов), которые поглощают кванты света и участвуют в химических превращениях участников реакции, многократно вступая с ними в промежуточные взаимодействия и регенерируя свой химический состав после каждого цикла таких взаимодействий.

Существует два разных подхода к фотокатализу:

1) от химии до катализа к фотокатализу (то есть уравнение 1.1 \rightarrow 1.2 \rightarrow 1.4)

2) от химии до фотохимии до фотокатализа (т. е. уравнение 1.1 \rightarrow 1.3 \rightarrow 1.4).

Таким образом, мы можем определить фотокатализ на основе этих подходов. В широком смысле термин фотокатализ описывает фотохимический процесс, в котором фотокатализатор ускоряет процесс, так как любой катализатор должен в соответствии с определением катализа.



Катализатор может ускорить фотореакцию, взаимодействуя с субстратом (субстратами) либо в основном состоянии, либо в его возбужденном состоянии, либо с первичным продуктом (катализатора) в зависимости от механизма фотореакции. Таким образом, фотокатализ является каталитическим процессом, происходящим на поверхности полупроводниковых материалов при облучении света. Фотокатализ включает в себя три процесса: возбуждение, объемную диффузию и поверхностную передачу фотоиндуцированных носителей заряда. На эти процессы влияет объемная структура, структура поверхности и электронная структура полупроводниковых фотокатализаторов [4].

1.2 Фотокаталитические системы

Существуют 2 системы фотокатализа: *гомогенный фотокатализ и гетерогенный.*

1.2.1 Гомогенный фотокатализ

Гомогенный фотокатализ для получения водорода обычно проводится в водной или неводной (жидкой) фазе. Процесс включает, по крайней мере, один катализатор, растворенный в жидкой фазе. Гомогенный фотокатализ основан на взаимодействии сложных молекулярных структур и воды в растворе. Несколько молекулярных комплексов участвуют в процессе, выполняя разные функции, такие как фотосенсибилизация, разделение зарядов, перенос заряда, электрон принятия или донорство и катализирование.

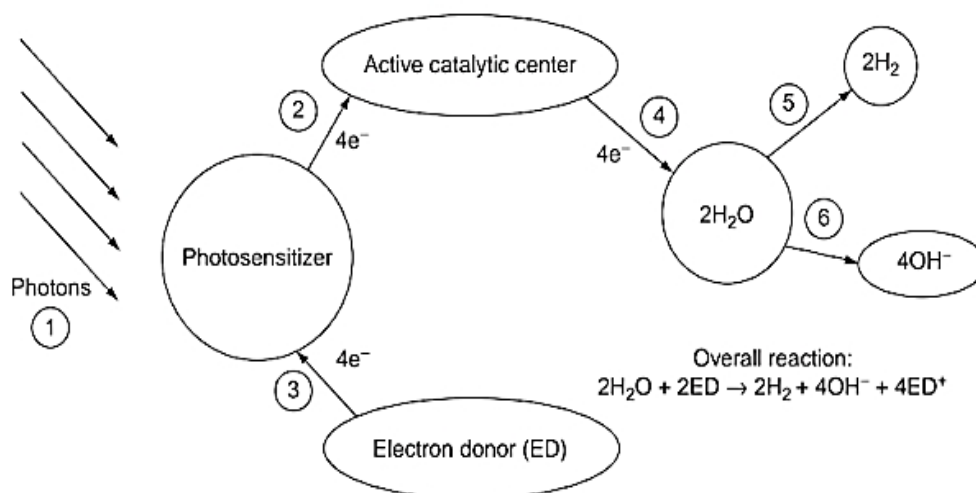


Рисунок 2 - Концептуальное описание гомогенных систем, выделяющих водород из разделения воды.

Рассмотрим механизм процесса образования водорода в гомогенном фотокатализе (рисунок 2):

- События инициируются процессом 1, который является поглощением фотонов в фотосенсибилизаторе (PS), поэтому PS входит в возбужденное состояние:



- Для реакций, способствующих развитию водорода, PS взаимодействует с катализатором, а затем передает электрон в соответствии с процессом 2:



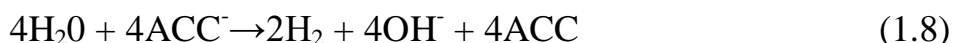
где ACC обозначает «активный каталитический центр»

- PS становится реактивным и восстанавливает электрон от донора электронов, растворенного в растворе, в соответствии с процессом 3, а именно



на этот раз PS реактивируется, а донор электронов остается стабильным в растворе. Активный центр катализирует разложение воды путем облегчения переноса электрона для полной реакции, поскольку каталитические циклы необходимы, поэтому PS должен поглощать фотоны четыре раза.

- Каталитический процесс 4 развивается в соответствии с



Многокомпонентные системы для гомогенного фотокатализа представляют собой неотъемлемый недостаток, заключающийся в том, что молекулярные компоненты, которые выполняют различные функции, такие как фотосенсибилизация, разделение заряда, перенос электронов и катализ, не связаны между собой. Таким образом, квантовая эффективность процесса уменьшается, поскольку многие процессы конкурируют друг с другом. Недавний подход, направленный на повышение эффективности диссоциации воды, заключается в разработке супрамолекулярных систем, которые выполняют несколько функций. В таких системах PS подключается к активному центру с мостиковыми лигандами и путями переноса заряда. Таким образом, когда возбужденный светом фотосенсибилизатор высвобождает электрон, который движется по разработанному пути, достигает большей вероятности в активном центре [5].

1.2.2 Гетерогенный фотокатализ

Гетерогенный фотокатализ - это дисциплина, которая включает в себя большое разнообразие реакций: умеренное или полное окисление, дегидрирование, перенос водорода, осаждение металлов, детоксикация воды, удаление газообразного загрязнителя и т. д. В соответствии с двумя последними точками это можно считать, как одна из новых «передовых технологий окисления», (АОТ) для очистки воздуха и воды [6]. Гетерогенный фотокатализ был продемонстрирован как недорогая и устойчивая технология для обработки множества загрязняющих веществ в воздухе и воде, включая органические и тяжелые металлы и т. д., с Японией, США, Индией и Китаем в качестве основных пользователей этой технологии [7].

Гетерогенный фотокатализ может быть проведен в различных средах: газовая фаза, чистые органические жидкие фазы или водные растворы. Что касается классического гетерогенного катализа, общий процесс можно разложить на пять независимых шагов:

1. Перенос реагентов в жидкой фазе в поверхность
2. Адсорбция по меньшей мере одного из реагентов
3. Реакция в адсорбированной фазе
4. Десорбция продукта (ов)
5. Удаление продуктов из области интерфейса

В гетерогенном катализе, фотокатализатор обычно находится в твердой фазе, и диссоциация воды происходит в жидкой фазе. Другие вещества, которые могут образовывать водород, могут использоваться вместо воды, но гетерогенный фотокатализатор будет находиться в другой фазе, чем реакционная смесь [8].

Наиболее распространенными гетерогенными фотокатализаторами являются оксиды и полупроводники переходных металлов, которые имеют уникальные характеристики. В отличие от металлов, которые имеют

континуум электронных состояний, полупроводники обладают областью энергии пустот, где нет доступных уровней энергии для содействия рекомбинации электрона и дырки, образующихся при фотоактивации в твердом теле. Область пустот, которая простирается от вершины заполненной валентной зоны до нижней части свободной зоны проводимости, называется запрещенной зоной [9]. Когда фотон с энергией, равной или большей ширины запрещенной зоны материала, поглощается полупроводником, электрон от валентной зоны возбуждается от зоны проводимости, создавая положительное отверстие в валентной зоне. Такая фотогенерированная электронно-дырочная пара называется экситоном. Возбужденный электрон и дырка могут рекомбинировать и высвободить энергию, получаемую при возбуждении электрона в виде тепла. Экситонная рекомбинация нежелательна, а более высокие уровни приводят к неэффективному фотокатализатору. По этой причине усилия по созданию функциональных фотокатализаторов часто подчеркивают продление времени жизни экситона, улучшая электронно-дырочное разделение с использованием разнообразных подходов, которые часто опираются на структурные особенности, такие как фазовые гетеропереходы (например, интерфейсы анатаза-рутила), наночастицы благородных металлов, кремниевые нанопроволоки и замещение катионным замещением. Конечной целью конструкции фотокатализатора является облегчение реакции между возбужденными электронами с окислителями для получения восстановленных продуктов и / или реакции между генерируемыми отверстиями с восстановителями для получения окисленных продуктов. Из-за генерации положительных дырок и электронов на поверхности полупроводников происходят окислительно-восстановительные реакции. В окислительной реакции положительные отверстия реагируют с влажностью, присутствующей на поверхности, и образуют гидроксильный радикал.

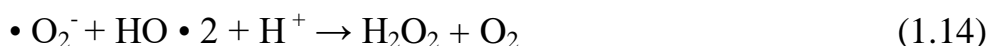
Здесь MO обозначает оксид металла:



Окислительные реакции, обусловленные фотокаталитическим эффектом:



Восстановительные реакции, обусловленные фотокаталитическим эффектом:



В конечном счете, гидроксильные радикалы генерируются в обеих реакциях. Эти гидроксильные радикалы являются очень окислительными по своей природе и неселективными с окислительно-восстановительным потенциалом ($E_0 = +3,06 \text{ В}$) [10].

1.2.3 Фотокаталитические системы для генерации H_2

Фотокаталитические системы для генерации H_2 в основном включают:

- 1) фотосенсибилизатор (PS)
- 2) электронное реле (ER)
- 3) жертвенные реагенты (SR) или донор электронов
- 4) катализатор восстановления воды (WRC)

Общая реакция учитывает быть уменьшением фотона с помощью видимого света с использованием электронно-донорного реагента для генерации водорода через электронное реле [11].

1.2.3.1 Фотосенсибилизатор

Фотосенсибилизатор (PS) можно рассматривать как наиболее важную часть всей системы. Его функция в системах с видимым светом для генерации водорода представляет собой поглощение видимого света. В этой области важную роль играют комплексы рутения, хотя есть множество соединений на основе других благородных металлов, таких как иридий и платина. Сообщается, что $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ - очень известный фотосенсибилизатор, используемый в системах фотокаталитического водорода, как это видно на рисунке 3.

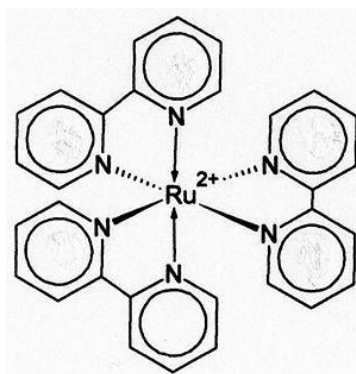


Рисунок 3 - Комплекс $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, используемый в качестве фотосенсибилизатора в фотокаталитической системе.

Существует также фотосенсибилизаторы, которые не содержат благородных металлов, такие как ксантеновые красители Eosin Y и Rose Bengal (2), которые, как было показано, катализируют получение H_2 -газа из водных протонов с видимым светом, как это видно на рисунке 4 [12].

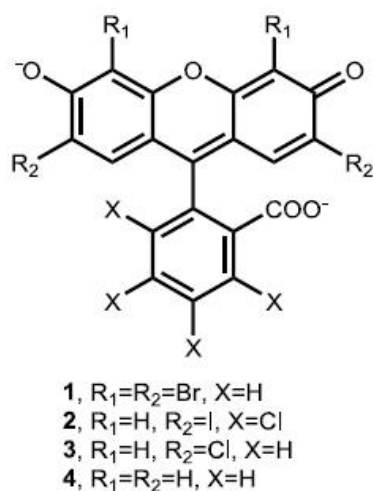


Рисунок 4 - Примеры фотосенсибилизаторов, которые не имеют благородных металлов в фотокаталитических системах для генерации водорода.

1.2.3.2 Электронное реле

В фотокаталитической реакции расщепления воды функция электронного реле: переносить электрон на протон, который будет сведен к водороду. Когда возбуждается фотосенсибилизатор, он переносит свой электрон на молекулу, которая действует как реле к источнику протонов. В литературе метилвиологен является одним из лучших используемых электронных реле в фотокаталитической системе [13].

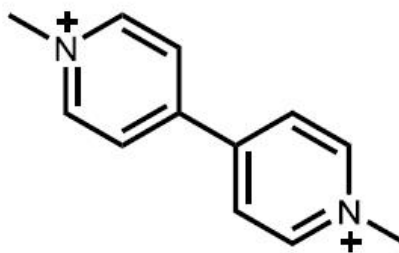


Рисунок 5 - Метилвиологен (MV^{2+}) в качестве электронного реле.

1.2.3.3 Жертвенный реагент

Жертвенные реагенты или доноры используются в качестве восстановителей, которые легче окисляются, чем вода, например, этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), триэтиламин (ТЭА) или триэтаноламин (ТЭОА). Эти жертвенные доноры обеспечивают электронное заполнение блока фотосенсибилизатора. Как правило, когда эти доноры используются в солнечном процессе, эффективность процесса увеличивается. ТЭОА является наиболее эффективным донором электронов при выделении водорода при тех же условиях, что и ТЭА, и ЭДТА, что показывает более чем 20-кратное увеличение активности [14].

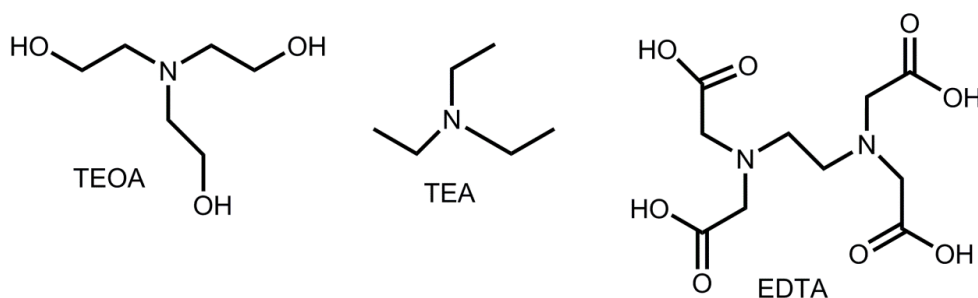


Рисунок 6 - Некоторые примеры доноров электронов в фотокаталитической системе.

1.2.3.4 Катализатор

Термин «катализ» впервые был использован Берцелиусом в 1836 году для определения нового вещества, способного популяризировать возникновение химической реакции «каталитическим контактом». По его словам, катализатором является вещество, которое действует как ускоритель для скорости химической реакции, когда он добавляется к реакционной смеси. Катализаторы начали играть важную роль в химической промышленности с начала двадцатого века, в последнее время более 95% химических веществ получают путем каталитической реакции.

Существует два типа катализаторов: гомогенных катализаторов и гетерогенных катализаторов. В гетерогенной реакции катализатор и реагенты находятся в разной фазе, тогда как в гомогенной реакции катализатор и реагенты находятся в одной фазе. В литературе развито много гомогенных и гетерогенных катализаторов из благородных металлов, таких как рутений, иридий и родий. Однако эти катализаторы из благородного металла увеличивают стоимость. Для редукции воды платина использовалась очень часто в качестве катализатора восстановления воды. Поскольку платина очень дорогая и имеет низкое содержание земли, ее следует заменить более дешевыми материалами. Поэтому улучшение катализаторов окисления воды (WOC) и катализаторов восстановления воды (WRC), выполненных из дешевых и содержащихся в почве элементов, очень важно для преобразования солнечной энергии.

В фотокаталитической системе функция фотокатализатора состоит в том, чтобы собирать электроны для электрохимического потенциала и сокращения воды и служить в качестве стороны выделения газа, что означает получение H_2 -газа. Фотокатализатор должен обладать подходящим термодинамическим потенциалом для разделения воды и достаточный

узкополосный зазор для сбора фотонов. Он также должен быть устойчивым к фотокоррозии [15].

1.3 Фотокатализаторы

В последние десятилетия были разработаны различные катализаторы для фотокатализа, который традиционно можно разделить на два разные категории - гомогенные фотокатализаторы и гетерогенные фотокатализаторы. Однородные фотокатализаторы обычно молекулярные комплексы, которые содержат четко определенные моноатомных металлических центров и формируются путем координации химии. Для сравнения, гетерогенные фотокатализаторы, как правило, разработаны на основе исследований поверхности и твердого тела химия полупроводников, поверхностные атомы которых служат как места для реакций. Определенные по их формам и рабочим механизмам, гомогенные и гетерогенные катализаторы отчетливо проявляют их сильные и слабые стороны. Поглощение света, окислительно-восстановительных потенциалов и электронных структур однородных катализаторы могут быть легко модулированы путем изменения координации центральных атомов металла с различными органическими лигандами, настраивая их фотокаталитическую активность и селективность. Более того, активные участки гомогенных катализаторов химически лучше, что облегчает определение реакционных механизмов теоретическими расчетами в сторону рационального развития катализаторов. Однако гомогенные катализаторы с относительно высоким издержки трудно извлекать и перерабатывать для долгосрочного использования. ограничения однородных катализаторов оказываются сильными гетерогенных катализаторов - более легкое отделение катализаторов от продуктов реакции и применимость к непрерывной химической промышленности и рециркулируемость. Тем не менее, типичная критика неоднородных катализаторами являются их относительно низкая

реакционная способность, недостаточная солнечная сбора урожая и неудовлетворительного понимания истинных активных участков.

Наибольший интерес представляют гомогенные фотокатализаторы. Гомогенные фотокаталитические системы для получения водорода обычно состоят из 1) фотосенсибилизатора, часто на основе трис(диимино)рутениевого фрагмента, 2) каталитического центра на основе металлокомплекса, и, в некоторых случаях, 3) дополнительного медиатора окислительно-восстановительного процесса. Их эффективность может быть улучшена увеличением числа оборотов катализатора (стабильности) и частоты этих оборотов, и требуется, чтобы эти системы использовали дешевые катализаторы на основе переходных металлов первого ряда вместо таковых на основе дорогих благородных металлов платиновой группы. В частности, кобалоксимы являются очень эффективными и дешевыми электрокатализаторами для получения водорода и их полиядерной системы с трис(дииминными) рутениевыми фрагментами перспективными для фотохимического получения молекулярного водорода. В таком молекулярном устройстве внутримолекулярный перенос электрона от фотоактивируемого фрагмента к каталитически-активному центру может контролироваться тонкой настройкой как расстояния между металлоцентрами, так и природы мостикового фрагмента, а процессы рекомбинации заряда ограничены в большей степени, чем в межмолекулярных системах. Такой многоцентровой молекулярный ансамбль был обнаружен в продуцирующих водород зеленых водорослях, где фотосистема I тесно связана с гидрогеназами [16].

1.3.1 Полипиридилные металл-содержащие фотосенсибилизаторы

Классические трехкомпонентные системы (рисунок 7) обычно используют $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ в качестве фотосенсибилизатора. Первые сообщения о активности комплекса $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ в расщеплении воды были посвящены

полуреакции выделения водорода, с использованием модифицированного фотосенсибилизатора, который может быть помещен в пленки. Хотя H_2 -генерирующие свойства этой системы были описаны недостаточно точно и эти исследования были предшественниками трехкомпонентных систем, состоящих из $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ как фотосенсибилизатора, коллоидной платины как катализатора получения H_2 и метилвиологена (MV^{2+}) как медиатора. Первичный фотопроект происходит путем быстрого окислительного тушения возбужденного состояния $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ переносом электрона на MV^{2+} с образованием комплекса рутения(III) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ и катион-радикала $\text{MV}^{\bullet+}$. Получение водорода катализируется на поверхности коллоидной платины, которая эффективно связывает одноэлектронное окисление $\text{MV}^{\bullet+}$ с двухэлектронным восстановлением протона. Фотосенсибилизатор возвращается в состояние покоя при восстановлении $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ подходящим донором. Хотя MV^{2+} является стандартным реагентом, в качестве окислительно-восстановительных переносчиков были использованы и другие алкилированные производные бипиридина, включая тетраметил- или гексаметилвиологен, приведенные на рисунке 7. Функционально эти производные в значительной степени выполняют ту же роль, и во всех случаях эффективность систем на основе MV^{2+} постепенно уменьшается из-за необратимого гидрирования этого ароматического переносчика, катализируемого поверхностью платины. Протонированный катион-радикал является активным интермедиатом для непосредственного продуцирования H_2 при низких значениях pH, а при более высоких pH, получение H_2 преобладает над переносом электрона от восстановленного $\text{MV}^{\bullet+}$ к поверхности платины [17]

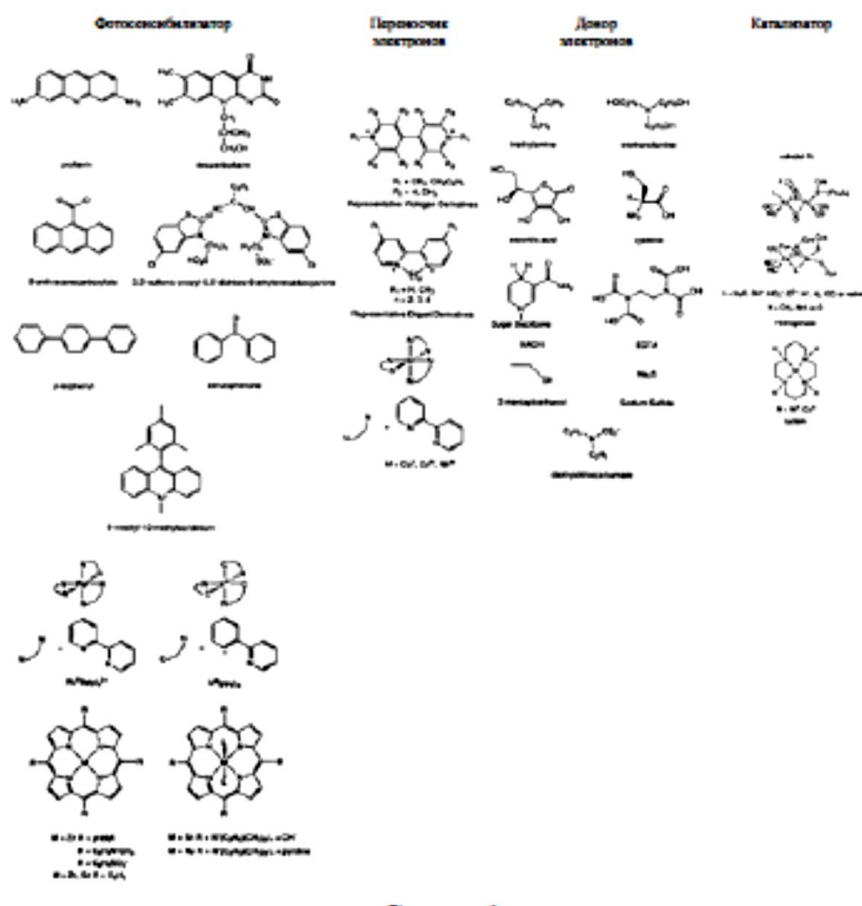


Рисунок 7 - Полипиридилные металл - содержащие фотосенсибилизаторы

1.3.2 Каталитические системы на основе родия

Комплекс родия(III) $[\text{Rh}(\text{bpy})_3]^{3+}$ в сочетании с $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ восстанавливает ионы H^+ из водных растворов при облучении видимым светом с образованием комплекса родия(I) и водорода. На основе данных флэш-фотолиза, был предложен механизм этого процесса и обнаружено, что квантовые выходы выделения водорода (до 0.11) зависят от pH и концентрации родиевого и рутениевого комплексов.

Системы, состоящие из циклометаллированных комплексов иридия(III), как фотосенсибилизаторов и трис-2,2'-бипиридилных комплексов родия(III) (рисунок 8), как катализаторов эффективны для

получения водорода из воды. Эффективность этих систем достаточно высока: может быть достигнуто число оборотов более 5000 при квантовых выходах до 34%. Условия фотореакции, такие как природа растворителя и донора электронов, существенно влияют на производительность каталитических систем. Было установлено, что триэтиламин является наиболее эффективным донором электронов, а смесь вода – ТГФ (80%) оптимальна в качестве реакционной среды.

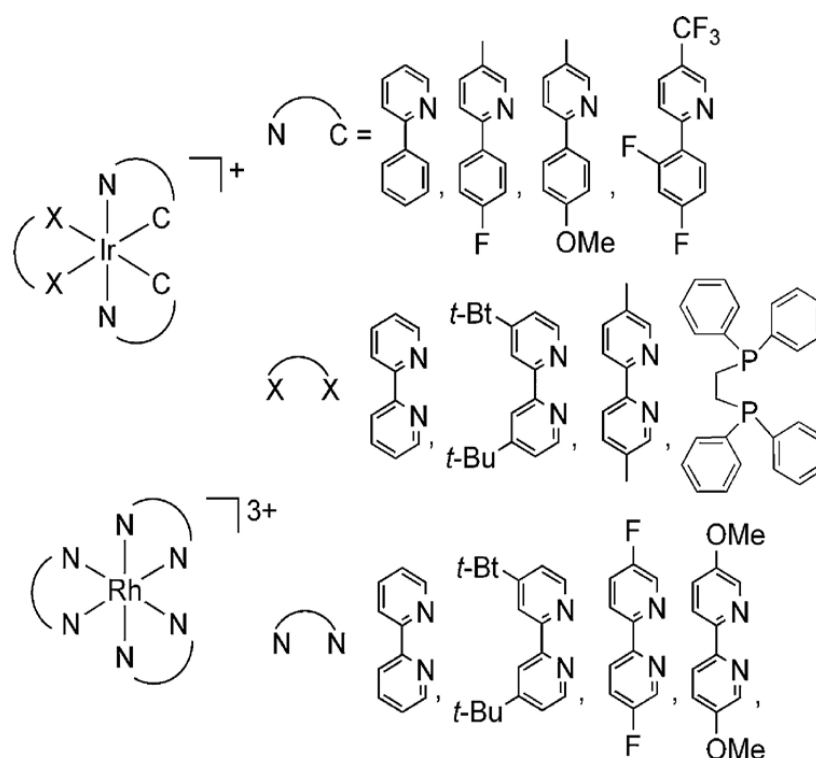


Рисунок 8 - Системы, состоящие из циклометаллированных комплексов иридия(III) и трис-2,2'-бипиридных комплексов родия(III)

Был описан гомогенный фотокатализатор на основе трехъядерного рутений-родиевого комплекса. В полиядерном комплексе $[\{(bpy)_2Ru(dpp)\}_2RhCl_2]^{5+}$ ион родия(III) играет роль коллектора электронов, а благодаря переносу заряда $Ru \rightarrow dpp$ и $Ru \rightarrow bpy$ этот комплекс способен поглощать свет в видимой области. Водород был обнаружен при облучении светом в видимом диапазоне раствора этого комплекса и N,N-

диметиланилина в смеси вода – ацетонитрил; каталитически активной формой является комплекс родия(I) $[(bpy)_2Ru(dpp)-RhI(dpp)Ru(bpy)_2]^{4+}$, а число оборотов составило 30. Монометаллические компоненты трехъядерного комплекса $[(bpy)_2Ru(dpp)](PF_6)_2 - [Rh(dpp)_2Cl_2](PF_6)$ также продуцируют водород, но с гораздо более низким выходом. Бромид-содержащий комплекс $[\{(bpy)_2Ru(dpp)\}_2RhBr_2]^{5+}$ оказался более эффективным, чем аналогичный хлорид-содержащий фотокатализатор (10.9 против 8.2 ммоль H_2 при фотолизе в течении 4 ч). Такие трехъядерные Ru_2,Rh , Ru_2,Ir – и Os_2,Rh – гетероядерные комплексы с рядом мостиковых и терминальных лигандов были получены и изучены в качестве фотокатализаторов в присутствии N,N -диметиланилина и триэтиламина в качестве доноров электронов. Ru_2,Rh -содержащие комплексы продемонстрировали более высокую фотокаталитическую активность (до 7.2 ± 0.8 ммоль H_2).

Перспективный подход к фотогенерации водорода основан на использовании двухэлектронных координационных комплексов смешанной валентности общей формулы $Mn^I Mn^{II}$. Rh_2 - (рисунок 9) и Ir_2 -содержащие комплексы с различными мостиковыми лигандами способны генерировать водород из HCl или HBr при облучении; было обнаружено, что Rh_2 -содержащие соединения могут также выступать как фотокатализаторы. Таким образом, фотокаталитическое получение водорода из раствора в ТГФ– HCl наблюдалось при облучении УФ и светом видимом диапазоне, активация связи $Rh-Cl$ и фотохимическая нестабильность Rh^0Rh^{II} интермедиатов, участвующих в каталитическом цикле, играют ключевую роль в этой фотокаталитической системе [18].

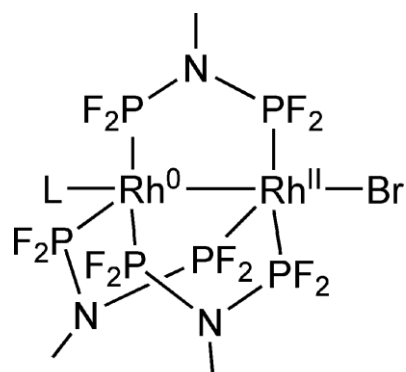


Рисунок 9 - Rh₂-содержащие комплексы с различными мостиковыми лигандами

1.3.3 Каталитические системы на основе платины и палладия

Описан гетеробиядерный Ru,Pt-содержащий комплекс, представленный на рисунке 10, при облучении водного раствора светом в видимом диапазоне, которого в присутствии ЭДТА в качестве донора электронов было обнаружено выделение водорода с числом оборотов 4.8.

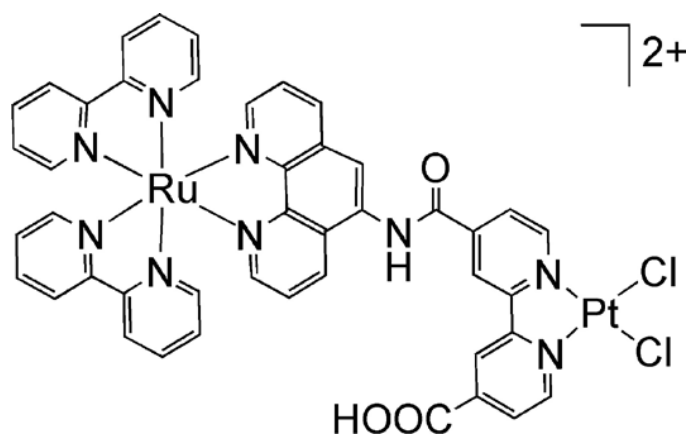


Рисунок 10 - Гетеробиядерный Ru,Pt-содержащий комплекс

Описаны синтез и каталитические свойства Ru,Pd-содержащего комплекса, представленный на рисунке 11 с мостиковым

тетрапиридофеназиновым лигандом. Достигнутое число оборотов катализатора составило 56 при облучении его водного раствора светом в видимом диапазоне. Образование ноль-валентных форм этих металлов при восстановлении является одной из причин низкой фотостабильности катализаторов на основе платины и палладия.

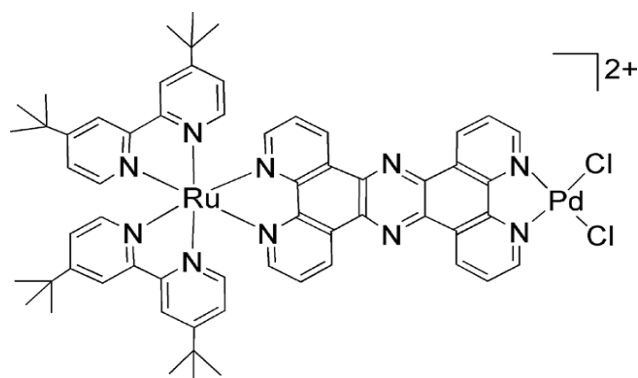


Рисунок 11 - Ru,Pd-содержащий комплекс с мостиковым тетрапиридофеназиновым лигандом

Биядерный Ru,Pd-содержащий комплекс, представленный на рисунке 12, является эффективным фотокатализатором получения водорода. Выделение водорода изучалось при облучении светом в видимом диапазоне раствора комплекса в смеси ацетонитрил–триэтиламин; в темноте водород зафиксирован не был; максимальное число оборотов составило 30 [19].

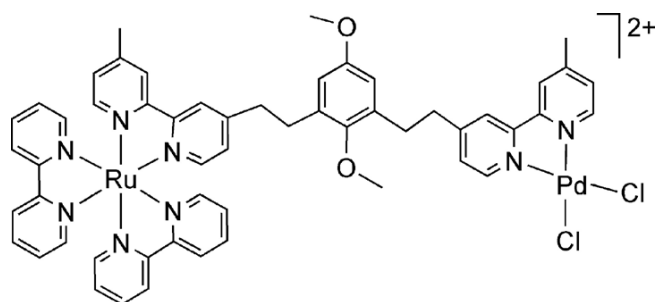


Рисунок 12 - Биядерный Ru,Pd-содержащий комплекс

1.3.4 Устройства для фотокаталитического получения водорода

В идеале, разработка каталитических систем для фотоиндуцированного получения водорода должна привести к созданию устройств, которые могут быть использованы практически. Гидрогеназы катализируют обратимое восстановление ионов H^+ до водорода и могут быть использованы для замены металлических катализаторов таких, как платина или комплексные катализаторы. В частности, [FeFe]-гидрогеназа, абсорбированная на углеродную подложку, была использована в качестве катода, а наноразмерный TiO_2 , нанесенный на проводящее стекло с абсорбированным порфириновым сенсбилизатором был использован в качестве анода. Такое устройство работает так же, как фотосенсибилизированные красители солнечных батарей: поглощение фотонов сопровождается переносом электрона в зону проводимости TiO_2 , а затем к катоду, где наблюдается восстановление ионов H^+ до водорода; такое устройство может быть использовано для фотохимического трансформирования биомассы в водород. Недавно была разработана фотосенсибилизированная красителем фотоэлектрохимическая ячейка, представленная на рисунке 13, в которой этот фотосенсибилизатор и трис(бипиридиновый) комплекс рутения(II) связаны с $IrO_2 \cdot nH_2O$ частицами через PO_3H_2 -группы, а коллоидный комплекс краситель - $IrO_2 \cdot nH_2O$ абсорбирован на поверхности наноразмерного TiO_2 . При облучении светом с длиной волны 450 нм наблюдался быстрый транспорт электрона в TiO_2 . Окисленный краситель регенерируется с использованием $IrO_2 \cdot nH_2O$, а вода восстанавливает $IrO_2 \cdot nH_2O$ образуя кислород; анод соединен с платиновым катодом, на котором происходит выделение водорода. Выделение кислорода и водорода в этом было подтверждено методом газовой хроматографии. В случае использования напряжения смещения выход по току для O_2 составил 20%. Эти два примера наглядно иллюстрируют, что, несмотря на относительно

низкую эффективность существующих фотокатализаторов получения водорода и кислорода могут быть созданы рабочие устройства на их основе [20].

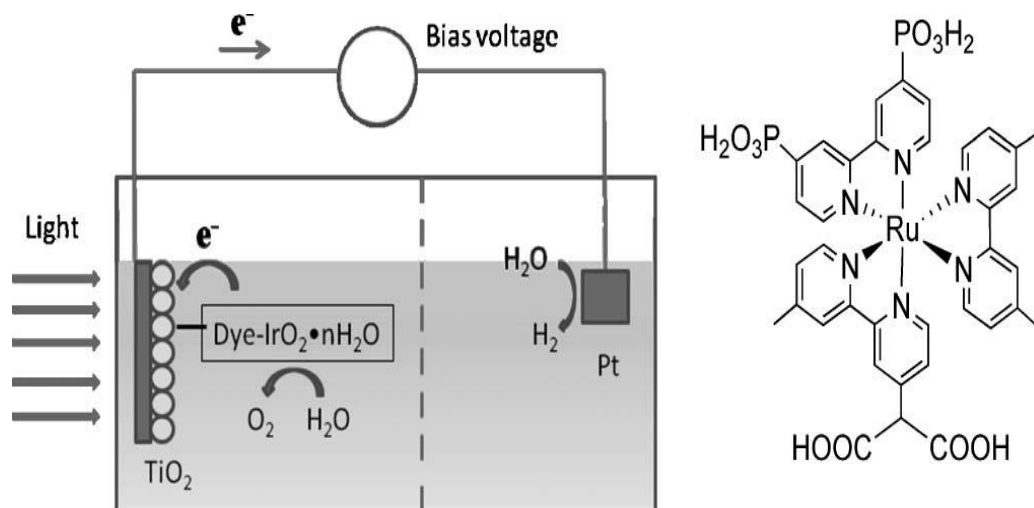


Рисунок 13 - Фотоэлектрохимическая ячейка

1.3.5 Порфирины

Порфирины широко используются в фотокатализе благодаря их фотосенсибилизирующим свойствам. Естественные системы фотосинтеза содержат порфириновые макроциклические фрагменты, собирающие световую энергию и направляющие ее к реакционным центрам, в которых происходит фотохимическое преобразование энергии. Привлекательные фотосенсибилизирующие свойства порфиринов были использованы и для фотокаталитического получения H_2 .

Порфирины цинка (PZn) были использованы вместо полипиридинных комплексов рутения в качестве фотосенсибилизаторов в трехкомпонентной системе (рисунок 7). Поглощение фотона в этом случае приводит к синглетному возбужденному состоянию PZn, которое релаксирует в долгоживущее триплетное состояние, из которого происходит перенос

электрона на MV^{2+} . Как это обычно бывает в случае трехкомпонентной системы, донор электрона восстанавливает окисленный порфириновый макроцикл и окисление MV^{+} приводит к генерации H_2 на поверхности платины. Была описана стратегия с использованием как тетра(*N*-метилпиридил) порфирина цинка(II) ($Zn^{II}TMPP$), так и его тетра(сульфонато-фенил) порфирина ($Zn^{II}TPPS_4$) с ЭДТА и платиновым катализатором в водных растворах; с использованием $Zn^{II}TMPP$ была достигнута максимальная скорость 175 эквивалентов водорода в час. H_2 был получен из ионов H^+ воды, о чем свидетельствует образование $> 95\%$ D_2 при фотолизе D_2O ; аналогичные результаты получены для других порфириновых фотосенсибилизаторов этого типа.

$Zn^{II}TMPP$ может также выступать в качестве фотосенсибилизатора, когда адсорбируется на внешней поверхности цеолита. Фотокаталитический H_2 был получен из кислых водных растворов ($pH = 4$), когда канал цеолита был платинирован, а катионы Na^+ были заменены на MV^{2+} . Перенос электронов от сенсбилизатора $Zn^{II}TMPP$ происходит от синглетного возбужденного состояния, так как обычно легкий синглет–триплетный переход в этом случае затруднен адсорбционным сдвигом окислительно-восстановительного потенциала $Zn^{II}TMPP$ на 200 мВ [21].

Комплексы тетрафенилпорфирина олова(II) (TPP) фотокаталитически генерируют H_2 в мицеллярных и ПВХ пленках используя 2-меркаптоэтанол в присутствии коллоидной платины. Механизм генерации H_2 включает образование $[TPPSn^{II}]$ -аниона при восстановительном тушении триплетного возбужденного состояния $TPPSn^{II}$ 2-меркаптоэтанолом; последующий перенос электрона на поверхность платины и восстановлении протона замыкает цикл. Каталитический оборот в этой системе является низким: максимальное число оборотов составляет 30 после 30 ч фотолиза. Водорастворимый тетра-*n*-(*N*-этил-*N,N*-диметил)-аммонийпорфирин олова(IV) $TEAPSn^{IV}(OH)_2$ также способен фотокаталитически генерировать H_2 . Восстановительный цикл включает последовательное двухэлектронное

восстановление порфиринового макроцикла, дальнейшее дипротонирование приводит к хлорину $TEACSn^{IV}(OH)_2$ как к интермедиату и затем к бактериохлорину $TEABSn^{IV}(OH)_2$. Фотогенерация H_2 наблюдается при возбуждении бактериохлорина путем двухэлектронного – двухпротонного процесса, приводящего к хлорину и H_2 на поверхности коллоидной платины. Несмотря на трудности наблюдения в фотокаталитических условиях хлорины и бактериохлорины были охарактеризованы спектроскопически при фотолизе $TEAPSn^{IV}(OH)_2$ в отсутствие переносчика электронов и коллоидной платины. Аналогичный порфириновый макроцикл $TEAPRu^{II}Py_2$, металлизированный рутением, не образует соответствующие хлорины и бактериохлорины, хотя фотогенерация H_2 наблюдается. Был предложен механизм этого процесса, аналогичный таковому для PZn^{II} фотосенсибилизаторов и включающий окислительное тушение возбужденного состояния $TEAPRu^{II}Py_2$ в присутствии донора электронов, который образует H_2 на поверхности Pt. Фотоцикл замыкается при ревосстановлении фотоокисленного порфиринового сенсбилизатора под действием ЭДТА.

Платинированные пленки Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ), содержащие свободные порфирины, образующие H_2 при продолжительном облучении в водных растворах ЭДТА; этот процесс является устойчивым в течение длительного периода времени. Такая временная устойчивость обусловлена неспособностью коллоидного платинового катализатора коагулировать из-за иммобилизации на ЛБ пленку; увеличение эффективности образования H_2 наблюдалось при ковалентном связывании переносчика электронов MV^{2+} с порфириновым макроциклом [22].

1.3.6 Фотокаталитические системы с кобалоксимами как катализаторами

Было обнаружено, что некоторые кобалооксимы являются очень эффективными электрокатализаторами получения молекулярного водорода и, соответственно, перспективными кандидатами в катализаторы для фотохимического получения водорода. В случае системы для гомогенной фотогенерации водорода с использованием комплекса $[\text{Co}(\text{DmH})_2(\text{OH}_2)_2]$, где DmH^- – диметилглиоксим-моноанион (рисунок 14) в качестве катализатора, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]_{2+}$ как фотосенсибилизатора и триэтанолamina как донора электронов в растворе ДМФА число оборотов составило 16 после облучения в течение 1 ч. Было установлено, что необходимо добавление от 6 до 15 эквивалентов диметилглиоксима для того, чтобы предотвратить диссоциацию исходного кобалооксима и заменить иминоксимные и дииминные лиганды, образующиеся в результате побочных реакций гидрирования. Растворение CO_2 в реакционной смеси приводит к увеличению эффективности получения водорода почти в два раза относительно наблюдаемой в отсутствие CO_2 ; этот факт обусловлен, в основном, эффектом понижения pH.

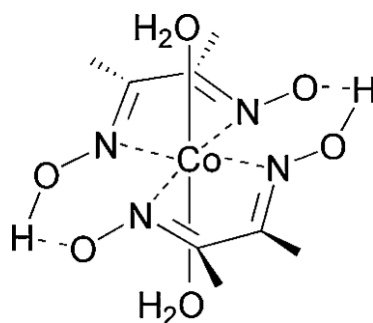


Рисунок 14 - Комплекс $[\text{Co}(\text{DmH})_2(\text{OH}_2)_2]$,
где DmH^- – диметилглиоксим-моноанион

Была разработана эффективная трехкомпонентная система с участием кобалооксима $[\text{Co}(\text{DmH})_2(\text{py})\text{Cl}]$ как катализатора, тетрапиридилфенилацетиленовым комплексом платины (рисунок 15) как

фотосенсибилизатора, и триэаноламина как донора электронов. С увеличением концентрации донора электронов до 2.4 – 104-кратного относительно фотосенсибилизатора на основе платины, были достигнуты числа оборотов в 1000 и 28 для катализаторов на основе платины и кобальта, соответственно, после 10 ч облучения в водном ацетонитрильном растворе при рН 8.5.

Было установлено, что кобалоксимный макроциклический комплекс $[\text{Co}(\text{DmBF}_2)_2(\text{OH}_2)_2]$ (рисунок 16), содержащий две мостиковые BF_2 группы, является эффективным для фотогенерации водорода при использовании комплекса рения $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}(\text{phen})]$ в качестве фотосенсибилизатора (рисунок 15) в присутствии избытка триэтиламина и его тетрафторборатной соли в ацетоне при облучении с $\lambda = 380$ нм [23].

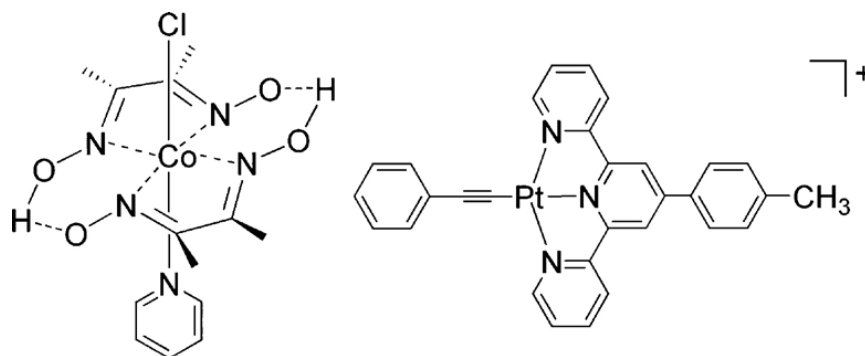


Рисунок 15 - Кобалоксим $[\text{Co}(\text{DmH})_2(\text{py})\text{Cl}]$ и тетрапиридилфенилацетиленовый комплекс платины

Максимальное число оборотов составило 273 с использованием 600 эквивалентов этого амина и его соли после 15 ч облучения; квантовый выход водорода составляет 0.16 при $\lambda = 412$ нм. Каталитическая активность и стабильность этой мультикомпонентной каталитической системы сходны с таковой для некоторых систем на основе платины.

Была описана аналогичная система, использующая бис-диметилглиоксимат $[\text{Co}(\text{DmH})_2]$ как катализатор и ренийвый фотосенсибилизатор $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}(\text{bipy})]$; квантовый выход водорода в этом случае составляет $26 \pm 2\%$.

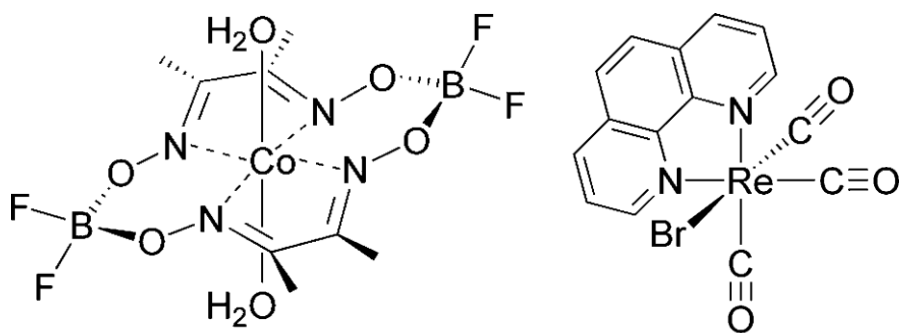
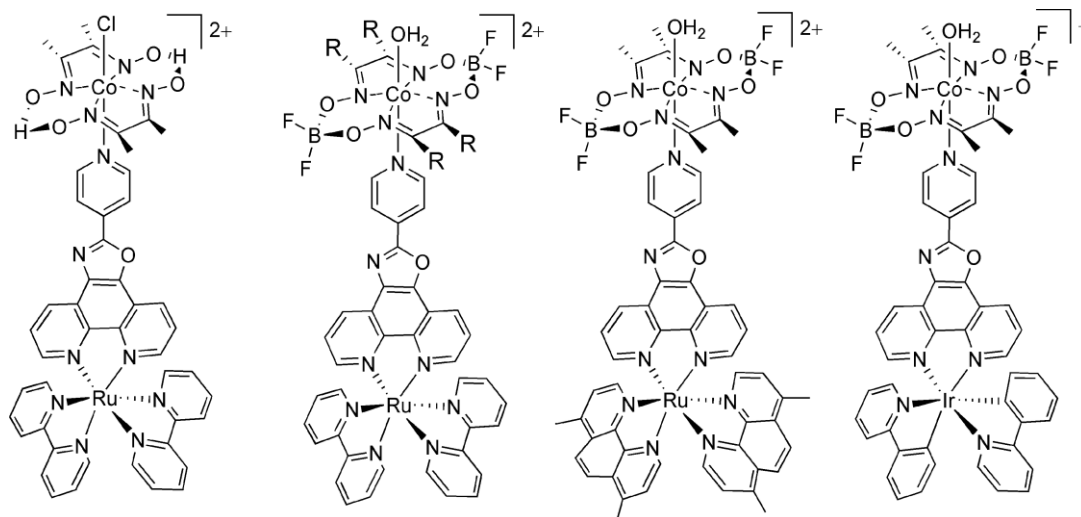


Рисунок 16 - Кобалоксимный макроциклический комплекс $[\text{Co}(\text{DmBF}_2)_2(\text{OH}_2)_2]$ и комплекс рения $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}(\text{phen})]$

Была описана серия Ru, Co- и Ir, Co-содержащих гетеробиядерных фотокатализаторов (рисунок 17) 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. Макроциклический комплекс, содержащий мостиковые BF_2 группы, превосходит аналогичный комплекс с водородно-связанные бис-диоксиматным лигандом, так как ион кобальта(II) в первом случае легче восстанавливается и более устойчив к побочным реакциям, таким как кислотный гидролиза и гидрирование. Этот фотокатализатор с $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L-pyr})]^{2+}$ (L-pyr = (4-пиридин)оксазоло[4,5-f]фенантролин) фрагментом как фотосенсибилизатором выполняет до 103 оборотов в присутствии 100 эквивалентов триэтиламина и его тетрафторборатной соли в ацетоне в течение 15 ч облучения. Первые три системы практически неактивны при облучении в видимом диапазоне света. Замена как лиганда 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 [24].



R = CH₃, C₆H₅

Рисунок 17 - Ru, Co- и Ir, Co-содержащие гетеробиядерные фотокатализаторы

Гетеродиядерные гибридные рутений–кобалооксимные фотокатализаторы, способные к фотохимическому продуцированию водорода с самыми высокими числами оборотов, известными к настоящему времени для таких устройств, были синтезированы по рисунку 18 [25].

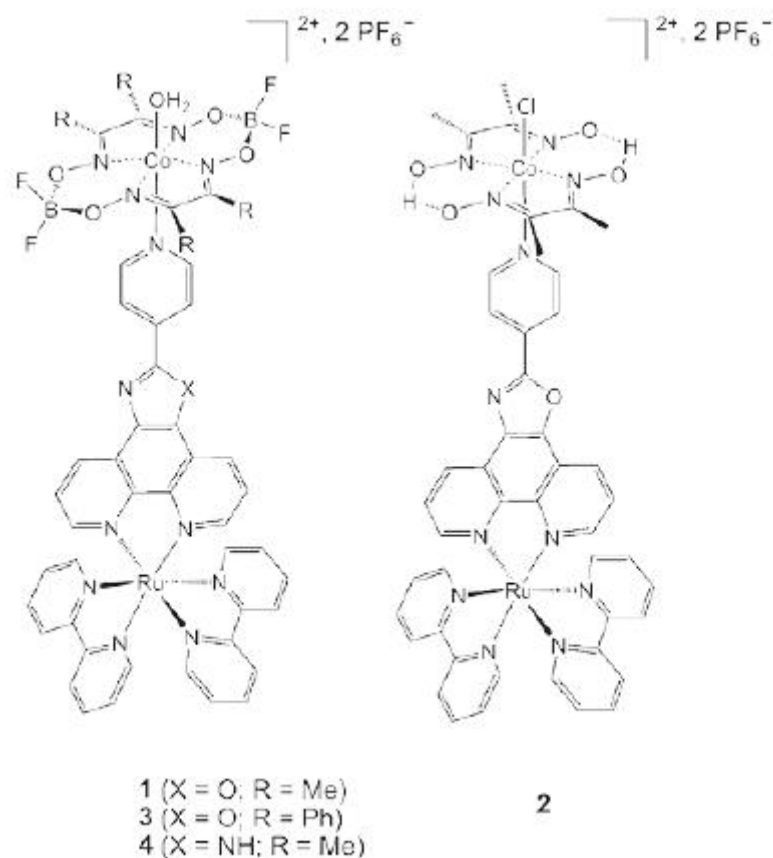
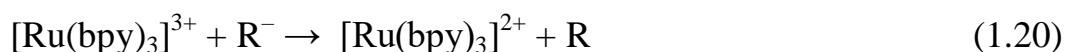
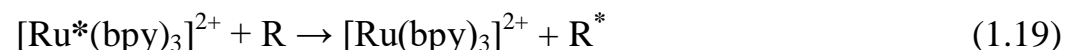
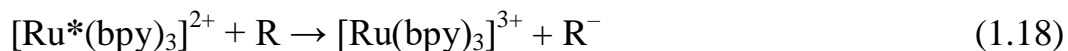
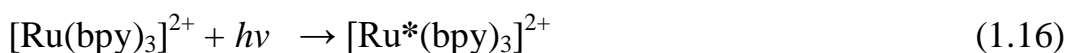


Рисунок 18 – Гетеродиядерные гибридные рутений–кобалоксимные фотокатализаторы

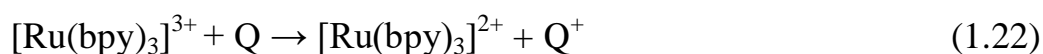
1.3.7 Клатрохелаты

Ранее проведенное изучение фотохимических реакций клатрохелатов кобальта в присутствии кислорода показало, что они являются эффективными катализаторами переноса электрона в фотокаталитических системах. Наибольший интерес в этом плане представляет фотовосстановительный цикл расщепления воды с выделением водорода. Такой цикл осуществлен при использовании в качестве сенсбилизатора $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, а в качестве переносчика электронов – метилвиологена, MB^{2+} (N,N'-диметил-4,4'-бипиридиниевый дикатион) [26].

Реакции, которые происходят в таких системах, могут быть описаны следующими схемами:



Последняя из этих схем реализуется в присутствии катализатора – коллоидной платины (PVA). Для осуществления замкнутого цикла в систему вводится донор электронов Q, выводящий из нее $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$:



Переносчик электрона должен обладать следующими свойствами:

- 1) высокой стабильностью в двух окислительных состояниях;
- 2) фотохимической устойчивостью к воздействию солнечного света;
- 3) обратимостью редокс-процессов при отрицательном потенциале ($-800 < E < 200$ мВ);
- 4) большой скоростью переноса электронов;
- 5) термической устойчивостью;
- 6) отсутствием разложения в условиях гидрогенизации [27].

Всеим этим условиям, кроме последнего, удовлетворяет метилвиологен. Он гидрируется водородом в присутствии платинового катализатора (рисунок 19):

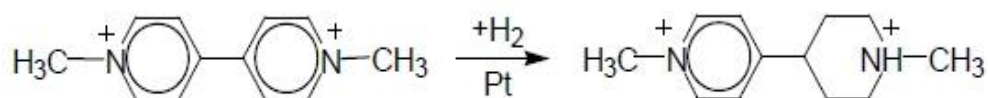


Рисунок 19 – Реакция гидрирования метилвиологена

Попытки использовать в качестве переносчиков электронов координационные соединения и неорганические ионы ($\text{Eu}^{3+}_{\text{aq}}$, $\text{V}^{3+}_{\text{aq}}$, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$) потерпели неудачу из-за низкой скорости переноса электрона, а также из-за разложения в условиях фотохимического процесса или гидрирования.

Клеточные комплексы кобальта удовлетворяют всем перечисленным условиям. Их дополнительным преимуществом является возможность варьирования редокс-потенциалов и скоростей переноса электрона путем введения различных апикальных и реберных заместителей, изменением заряда комплекса при протонировании или депротонировании и при изменении стерических факторов, что позволяет подбирать подходящие комплексы – сенсбилизаторы [28].

В качестве сенсбилизаторов использовались $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, $[\text{Ru}(4,4'\text{-Me}_2\text{bpy})_3]^{2+}$ и $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]^+$ (L^- – карбоновая кислота или ее производные), в качестве донора электронов – этилендиаминтетраацетат (ЭДТА). Исследовалась зависимость скорости выделения водорода и его выхода от величины редокс-потенциала, а также концентраций переносчика электронов, сенсбилизатора, платинового катализатора, от времени облучения и pH раствора.

Наиболее эффективным переносчиком электрона в системах с сенсбилизаторами $[\text{Ru}(4,4'\text{-Me}_2\text{bpy})_3]^{2+}$ и $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]^+$ оказался макробизицический комплекс $[\text{Co}(\text{CLsar})]^{3+}$; близкие значения скоростей образования и выходов водорода в системе с $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ дают комплексы

$[\text{Co}(\text{CLHOsar})]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ и $\text{Iel}_3\text{-}[\text{Co}(\text{diazachar})]^{3+}$ (рисунок 20). Для этих сенсбилизаторов скорости образования водорода достигают максимальных значений при $4 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ для комплексов кобальта и $2 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ для метилвиологена. При использовании $[\text{Co}(\text{CLsar})]^{3+}$, оптимальные условия выделения водорода достигаются при концентрации платины $5 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹ [29].

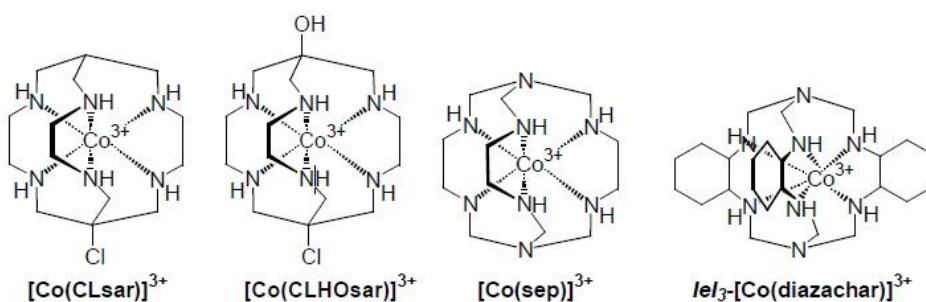


Рисунок 20 – Эффективные переносчики электрона

В системах с $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ и $[\text{Co}(\text{AMMEsar})]^{3+}$ оптимальные условия выделения водорода достигаются при pH 5, в системе с $[\text{Co}(\text{sar})]^{3+}$ – при pH 6.65. Однако в последней системе скорость образования и выход водорода ниже, чем в двух первых.

Скорость выделения водорода увеличивается в системах с $[\text{Co}(\text{CLsar})]^{3+}$ и $[\text{Co}(\text{diCLsar})]^{3+}$ в течение первых 10 мин, а затем остается постоянной, в системе с $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$ она невелика и линейно увеличивается в течение 20 мин. В случае длительных облучений при pH 5.0 скорость образования водорода при использовании клеточных комплексов кобальта снижается значительно быстрее, чем в случае метилвиологена, и не зависит от концентрации $[\text{Co}(\text{CLsar})]^{3+}$. Видимого разложения комплекса не наблюдалось даже после 10-часового облучения. Экстраполированные значения производительности (число оборотов > 5000 для комплексов $[\text{Co}(\text{CLsar})]^{3+}$ и $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$), полученные на основании данных

экспериментов, примерно на два порядка выше, чем для метилвиологена (~ 55).

Таким образом, данные по исследованию фотохимического получения водорода показали, что эффективными переносчиками электронов могут быть клеточные комплексы с узким интервалом редокс-потенциалов ($-400 \text{ мВ} < E < -260 \text{ мВ}$). Также было установлено, что клетки с такими потенциалами эффективны для тушения комплексов $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ и $[\text{Ru}(4,4'\text{-Me}_2\text{bpy})_3]^{2+}$ [30].

Относительная скорость образования водорода резко падает при потенциалах, больших, чем -380 мВ , так как ионы Co^{2+} с этими потенциалами не могут полностью восстанавливать воду при pH 5.0. Для достижения максимальных уровней выделения водорода такими комплексами требуется больше времени и не наблюдается соответствие между скоростью образования и выходом водорода. Скорость образования водорода при использовании макробициклических комплексов с потенциалами ниже -340 мВ по отношению к НВЭ, определяется скоростью образования комплексов кобальта(II), а выход водорода количественно связан с квантовым выходом этого иона.

Квантовые выходы образования кобальта(II) и относительные скорости образования водорода были определены экспериментально и нормированы к квантовому выходу кобальта(II). Эффективность получения водорода характеризуется произведением $\Phi_e C_e$, где Φ_e – квантовый выход тушения S^* в результате электронного потенциала; C_e – эффективность образования ионов-продуктов из каркасного комплекса. Произведение $\Phi_e C_e$ можно получить делением относительных скоростей образования водорода на $\Phi_{\text{Co(II)}}$. Нормированные скорости выделения в системе с $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ увеличиваются в ряду соединений $MB^{2+} < [\text{Co}(\text{sep})]^{3+} < [\text{Co}(\text{CLsar})]^{3+}$ [31].

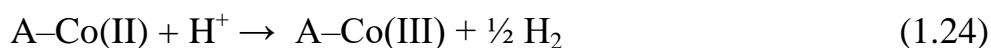
Полипиридиновые комплексы рутения(II) интенсивно используются в качестве медиаторов превращения световой и химической энергии. Очень важным свойством фотосенсибилизаторов является их устойчивость к

фоторазложению. Для водного раствора $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ квантовый выход фоторазложения составляет от 10^{-5} до 10^{-3} , а также зависит от pH и температуры. В растворах, содержащих анионы X^- (где $X^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NCS}^-$), этот квантовый выход может быть выше 0.1 для растворителей с низкой диэлектрической константой. Способом предотвращения фотодиссоциации лиганда без изменения других его свойств является связывание этого лиганда ионом металла (в частности, образование клеточного комплекса). Также известна необычная (в 104 раз выше, чем в случае $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$) устойчивость макробициклического трис-бипиридината рутения к фоторазложению.

Комплекс $[\text{Co}(\text{AMMEsar})]^{3+}$ с антраценкарбоксилат-ионом (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 ($\nu < 25\ 000\ \text{см}^{-1}$). Комплекс A-Co(III) практически не дает флуоресценции ($\Phi \leq 2 \cdot 10^{-4}$), а комплекс A-Co(II) дает характерную фиолетовую флуоресценцию.

В присутствии ЭДТА при облучении A-Co(III) светом ($\nu > 25\ 641\ \text{см}^{-1}$) образуется комплекс кобальта(II). При этом полоса $21\ 276\ \text{см}^{-1}$ исчезает и возникает фиолетовая флуоресценция. Квантовый выход образования кобальта(II) невысок ($\Phi \leq 0.01$). После окисления комплекса кобальта(II) кислородом воздуха флуоресценция исчезает.

Поскольку клеточный комплекс кобальта(III) подвергается быстрому одноэлектронному восстановлению при потенциале $-400\ \text{мВ}$ (pH 5), он может быть переносчиком электрона при фотовосстановлении воды:



Действительно, водород выделяется с квантовым выходом 0.01 и 0.03 при pH 8 и 5 при облучении светом ($25\ 641\ \text{см}^{-1}$) раствора, содержащего A-Co(III) ($2 \cdot 10^{-3}\ \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$), ЭДТА ($0.1\ \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$) и Pt(PVA) ($5 \cdot 10^{-3}\ \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$). В этой реакции комплекс A-Co(III) является не только переносчиком электронов, но и сенсибилизатором. Если вместо этого комплекса

используется макробициклический катион $[\text{Co}(\text{AMMEsar})]^{3+}$, выделение водорода при облучении не происходит.

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) (рисунок 21).

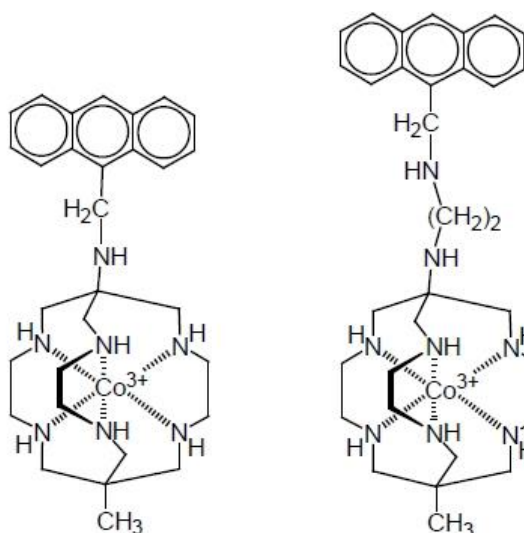


Рисунок 21 - Клеточные комплексы кобальта с ковалентно связанным антраценовым хромофором

При этом эффективность переноса электрона от антрацена в синглетном возбужденном состоянии к клеточному комплексу кобальта уменьшается с ростом длины связывающего их мостикового фрагмента.

Клеточный катион $[\text{Co}((\text{ClME})\text{abcapt})]^{3+}$ ($E_{1/2} = -200$ мВ, $k_{11} = 1.3 \cdot 10^4$ моль $^{-1}$ с $^{-1}$) также был использован в фотокаталитической системе получения водорода (рисунок 22). Скорость фотоиндуцированного образования водорода контролировалась появлением возбужденного состояния S^* и тремя процессами переноса электрона:



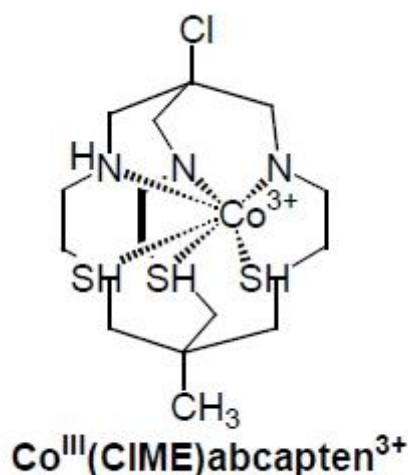
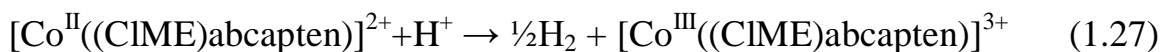
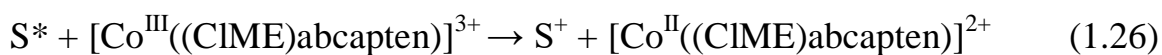


Рисунок 22 - Клеточный катион $[Co((CIME)abcapten)]^{3+}$

Реакции тушения возбужденного состояния были изучены с использованием в качестве сенсбилизатора как комплекса $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, так и антраценкарбоксилат-иона. Оба возбужденных состояния $AA^-(^1AA^-, E(^1AA^*AA^-)) = -2200$ мВ and $^3AA^-, E(^3AA^*AA^-) = -880$ мВ) 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 соединениями для использования в качестве переносчиков электрона при фотоиндуцированной генерации молекулярного водорода.

Описанные выше достижения в области каталитической генерации водорода из воды показывают такие существенные преимущества клеточных комплексов перед известными переносчиками электронов (в частности, перед метилвиологеном), как устойчивость комплексов в восстановленной форме, их фотохимическая стабильность в обоих окислительных состояниях,

устойчивость к гидрогенизации и гидрогенолизу, а также более низкая концентрация платинового катализатора, чем в системах с метилвиологеном [32].

2 Экспериментальная часть

2.1 Исходные вещества

При выполнении дипломной работы были использованы следующие реактивы (таблица 1):

Таблица 1 – Реактивы и их квалификация

Название	Формула	Квалификация химических реактивов
1	2	3
1.10-метил-9-фенилакридин йодид	PhAcrI	х.ч.
2. Ацетонитрил	CH ₃ CN	х.ч.
3. Дихлорметан	CH ₂ Cl ₂	х.ч.
4. Диметилформамид	C ₃ H ₇ NO	х.ч.
5. Хлороформ	CHCl ₃	х.ч.
6. Толуол	C ₇ H ₈	ч.д.а.
7. Изопропиловый спирт	C ₃ H ₈ O	х.ч.
8. Триэтиламин	C ₆ H ₁₅ N	х.ч.
9. Хлорная кислота	HClO ₄	х.ч.
10. Соляная кислота	HCl	х.ч.
11. Уксусная кислота	CH ₃ COOH	х.ч.
12. п-Толуолсульфоновая кислота	C ₇ H ₈ O ₃ S	х.ч.
13. Трифторметансульфокислота	CF ₃ SO ₃ H	х.ч.
14. Борофтористоводородная кислота	HF ₄ B	х.ч.

Продолжение таблицы 1

15.Буферные растворы рН 1-8	рН=1-соляная кислота/хлорид калия рН=2- глицин рН=3-лимонная кислота/гидроксид натрия рН=4-фталатный рН=5-фталатный рН=6-фосфатный рН=7-фосфатный рН=8-боратный	х.ч.
-----------------------------	--	------

2.2 Оборудования

В дипломной работе были использованы следующие виды оборудования:

- Спектрофлюориметр RF-5301PC

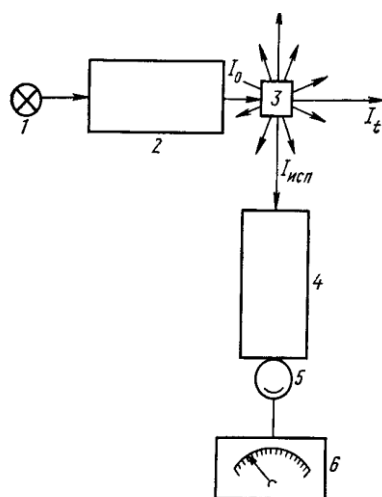


Рисунок 23 - Блок-схема спектрофлуориметра: 1-источник света; 2-монохроматор возбуждения; 3-кювета с раствором флюоресцирующего вещества; 4-монохроматор излучения; 5-фотодетектор; 6-регистрация

Принципиальная схема спектрофлуориметра приведена на рисунке 7. Прибор включает 2 монохроматора - монохроматор возбуждения и монохроматор излучения. Первый необходим для того, чтобы выделить из всего излучения источника света только те длины волн, которые поглощаются исследуемым компонентом системы. Второй монохроматор позволяет исследовать спектральный состав излучаемого образцом света, т.е. получить спектр испускания [33].



Рисунок 24 - Спектрофлуориметр RF-5301PC

- Спектрофотометр UV-1800

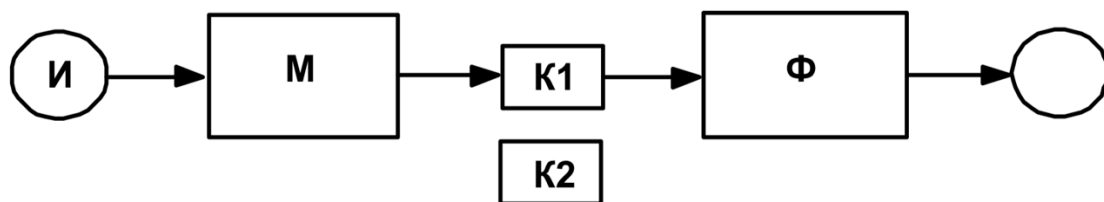


Рисунок 25 - Принципиальная схема спектрофотометра: И-источник света; М-монохроматор; К1-измерительные кюветы; К2-кюветы сравнения; Ф-фотоприемник; Р-регистратор

Источник (И) испускает свет, монохроматор (М) выделяет из него нужный участок спектра. Этот свет далее проходит либо через кювету сравнения (К1), либо через измерительную кювету (К2), в которую помещают исследуемый раствор. Свет, прошедший через кювету, регистрируют фотоприемником (Ф), и его интенсивность записывают регистратором. Две кюветы используют для того, чтобы исключить паразитные эффекты, связанные с поглощением света в растворителе и его отражениями от стенок кюветы [34].



Рисунок 26 - Спектрофотометр UV-1800

- установка для получения молекулярного водорода

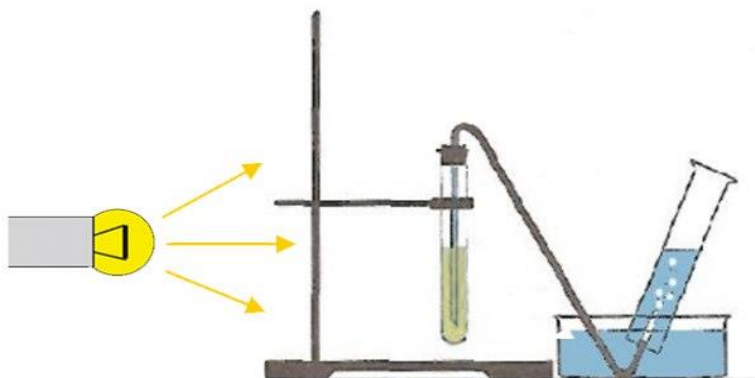


Рисунок 27 - Принципиальная схема для получения молекулярного водорода

Источник света, галогеновая лампа мощностью 500 Вт, испускает свет. Этот свет проходит через термостойкую пробирку, в которую помещают исследуемый раствор. Далее происходит процесс выделения молекулярного водорода. Выделяющийся водород собирали методом вытеснения воды.

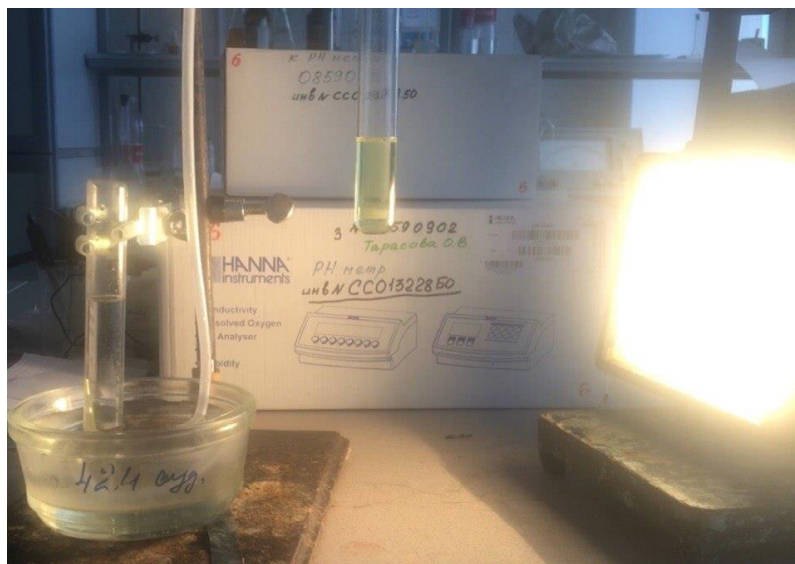


Рисунок 28 - Установка для получения молекулярного водорода

2.3 Спектроскопические измерения

2.3.1 Приготовление образцов

Для проведения серий экспериментов был приготовлен раствор 10-метил-9-фенилакридин йодида (PhAcrl) $C=10^{-4}$ моль/л в различных растворителях: ацетонитрил (CH_3CN), дихлорметан (CH_2Cl_2), хлороформ ($CHCl_3$), диметилформамид (C_3H_7NO).

Масса навески PhAcrl рассчитывалась так:

$$m_{(PhAcrl)} = C_{(PhAcrl)} \cdot M_{(PhAcrl)} \cdot V_{(p-ля)} = 10^{-4} \cdot 397 \cdot 0,003 = 0,120 \text{ мг} \quad (2.1)$$

Рассчитанную массу PhAcrl взвешивали на аналитических весах и растворяли в 3 мл растворителя.

Для исследования влияния различных добавок были приготовлены растворы PhAcrl $C=10^{-4}$ моль/л с донорами электрона $C=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л: триэтиламин ($C_6H_{15}N$), толуол (C_7H_8), изопропиловый спирт (C_3H_8O).

Объем доноров электрона рассчитывался следующим образом:

$$V(\text{донора}) = \frac{C(\text{донора}) \cdot V(\text{р - ля}) \cdot M(\text{донора})}{\rho(\text{донора})} \quad (2.2)$$

$$V(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}) = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,003 \cdot 101}{0,728} = 2 \text{ мкл} \quad (2.3)$$

$$V(\text{C}_7\text{H}_8) = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,003 \cdot 92}{0,86694} = 1,6 \text{ мкл} \quad (2.4)$$

$$V(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}) = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,003 \cdot 60}{0,7851} = 1,2 \text{ мкл} \quad (2.5)$$

Для более подробного исследования зависимости наблюдаемых изменений в спектрах люминесценции 10-метил-9-фенилакридин йодида были взяты следующие соединения $C=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л: хлорная кислота (HClO_4), соляная кислота (HCl), уксусная кислота (CH_3COOH), п-Толуолсульфоновая кислота ($\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{S}$), трифторметансульфокислота ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$), борофтористоводородная кислота (HBF_4).

Объем и масса кислот рассчитывались следующим образом:

$$V(\text{к - ты}) = \frac{C(\text{к - ты}) \cdot V(\text{р - ля}) \cdot M(\text{к - ты})}{\rho(\text{к - ты})} \quad (2.6)$$

$$V(\text{HClO}_4) = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,003 \cdot 100,5}{1,67} = 0,9 \text{ мкл} \quad (2.7)$$

$$V(\text{HCl}) = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,003 \cdot 36,5}{1,19} = 0,5 \text{ мкл} \quad (2.8)$$

$$V(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,003 \cdot 60}{1,0492} = 0,9 \text{ мкл} \quad (2.9)$$

$$m(\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{S}) = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,003 \cdot 190 = 0,003 \text{ г} \quad (2.10)$$

$$V(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}) = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,003 \cdot 150}{1,696} = 1,4 \text{ мкл} \quad (2.11)$$

$$V(\text{HBF}_4) = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,003 \cdot 88}{1,410} = 0,9 \text{ мкл} \quad (2.12)$$

2.3.2 Методика эксперимента

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-1800 (Япония) в УФ-диапазоне 300-650 нм в однолучевом режиме. Спектры поглощения измерялись при комнатной температуре.

Спектры возбуждения и эмиссии флуоресценции снимали на спектрофлуориметре RF-5301 PC «Shimadzu». Параметры съемки определяли с применением опции «Search λ ». Использовали кварцевую кювету с 4 прозрачными стенками размерами 10·10 мм. Предварительно кювету очищали от органических веществ, сорбированных на ее стенках. Концентрации красителя отбирали на достаточно низком уровне (10^{-4} М). Перед проведением измерений все растворы деаэрировали продувкой аргоном в течение 3 мин. Использовали длину волны возбуждения 380 нм и спектральную ширину полосы 3 и 5 нм для возбуждения и излучения. Спектр флуоресценции записали в интервале интервал длин волн 300-650 нм. Все измерения проводились при комнатной температуре.

2.4 Фотокаталитические измерения

2.4.1 Приготовление образцов

Для проведения серий экспериментов был приготовлен раствор (PhAcrl) $C=10^{-4}$ моль/лв различных растворителях: ацетонитрил (CH_3CN), дихлорметан (CH_2Cl_2), хлороформ (CHCl_3), диметилформамид ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$).

Масса навески PhAcrl рассчитывалась так:

$$m_{(\text{PhAcrl})} = C_{(\text{PhAcrl})} \cdot M_{(\text{PhAcrl})} \cdot V_{(\text{р-ля})} = 10^{-4} \cdot 397 \cdot 0,01 = 0,0004 \text{ г} \quad (2.13)$$

Рассчитанную массу взвешивали на аналитических весах и растворяли в 10 мл растворителя. К полученному раствору добавили толуол 5 мкл ($C=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

$$V(C_7H_8) = \frac{C(C_7H_8) \cdot V(CH_3CN) \cdot M(C_7H_8)}{\rho(C_7H_8)} \quad (2.14)$$

$$V(C_7H_8) = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,01 \cdot 92}{0,86694} = 5 \text{ мкл} \quad (2.15)$$

Затем добавили хлорную кислоту 3 мкл ($C = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

$$V(HClO_4) = \frac{C(HClO_4) \cdot V(CH_3CN) \cdot M(HClO_4)}{\rho(HClO_4)} \quad (2.16)$$

$$V(HClO_4) = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,01 \cdot 100,5}{1,67} = 3,0 \text{ мкл} \quad (2.17)$$

Так же исследовали зависимость процесса выделения молекулярного водорода от других кислот различных концентраций: соляная кислота (HCl), уксусная кислота (CH₃COOH), п-Толуолсульфоновая кислота (C₇H₈O₃S), трифторметансульфоокислота (CF₃SO₃H), борофтористоводородная кислота (HBF₄).

Для более подробного изучения процесса выделения молекулярного водорода использовали буферные растворы pH=1-8.

На аналитических весах взвешивали заранее рассчитанную массу катализатора и растворяли в 10 мл буферного раствора.

Масса навески PhAcrl рассчитывалась так:

$$m_{(PhAcrl)} = C_{(PhAcrl)} \cdot M_{(PhAcrl)} \cdot V_{(буфер)} = 10^{-4} \cdot 397 \cdot 0,01 = 0,0004 \text{ г} \quad (2.18)$$

К полученному раствору добавили изопропиловый спирт 3,9 мкл ($C = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

$$V(C_3H_8O) = \frac{C(C_3H_8O) \cdot V(буфер) \cdot M(C_3H_8O)}{\rho(C_3H_8O)} \quad (2.19)$$

$$V(C_3H_8O) = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,01 \cdot 60}{0,7851} = 3,9 \text{ мкл} \quad (2.20)$$

Затем добавили хлорную кислоту 3 мкл ($C = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

$$V(\text{HClO}_4) = \frac{C(\text{HClO}_4) * V(\text{буфер}) * M(\text{HClO}_4)}{\rho(\text{HClO}_4)} \quad (2.21)$$

$$V(\text{HClO}_4) = \frac{5 \cdot 10^{-3} * 0,01 * 100,5}{1,67} = 3,0 \text{ мкл} \quad (2.22)$$

Так же исследовали PhAcrl в водном растворе ($C=10^{-4}$ моль/л), в роли донора электрона использовали триэтиламин и изопропиловый спирт, а в роли донора протона- хлорную кислоту и соляную кислоту.

2.4.2 Методика эксперимента

В данном эксперименте 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 водой. Сосуд-приемник, пробирку, наполняли доверху водой, закрывали пальцем, быстро переворачивали вверх дном и опускали в кристаллизатор. Когда отверстие пробирки была под водой, отверстие пробирки открывали и вводили в пробирку газоотводную трубку.

Далее приготовленный раствор переливали в термостойкую пробирку и проводили облучение, используя галогеновую лампу мощностью 500 Вт, в течение 30 минут.

3 Обсуждение результатов

3.1 Изучение люминесцентных спектров и спектров поглощения

Системы на основе 10-метил-9-фенилакридин йодида являются эффективными фотокатализаторами различных химических процессов. Механизм фотовозбуждения в случае производных акридина первоначально включает поглощение кванта энергии заместителем в 9-ом положении с последующим быстрым переносом электрона от него на гетероциклический фрагмент. При этом образующийся зарядо-разделенный комплекс восстанавливается внешним донором электрона до радикала. На следующей стадии происходит перенос электрона от гетероциклического фрагмента на катализатор (рисунок 29).

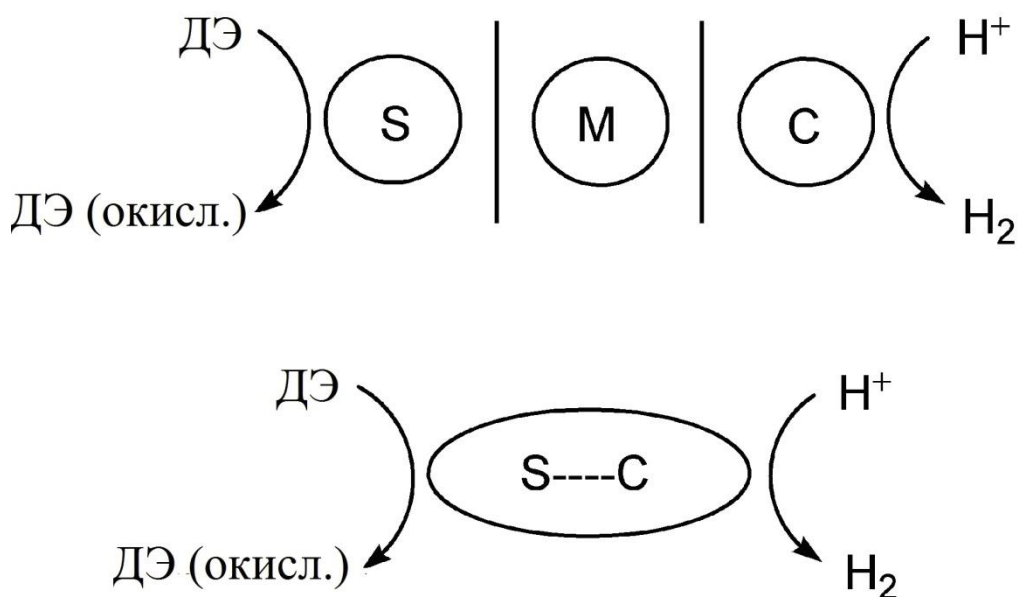


Рисунок 29 - Механизм фотоактивации

Следовательно, именно вторая стадия является ключевым шагом в генерировании каталитически-активной формы катализатора. Эффективность процесса переноса электрона на катионный центр определяется 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 так же может вступать в реакции с донорами протона и с последующим образованием молекулярного водорода.

Однако для этого необходимо ряд условий:

- 1) образующийся после внутримолекулярного переноса электрона возбужденный катион должен окислять молекулу донора с большей скоростью, чем скорость процесса обратного переноса электрона;
- 2) процесс протонирования возбужденного радикала должен проходить со скоростями близкими к скоростям диффузии.

Выполнение этих двух условий будет способствовать протеканию процесса каталитического разложения молекулярного водорода.

Из литературы хорошо известно [35], что процесс прямого внутримолекулярного переноса электрона при фотовозбуждении производных акридина от заместителя на катионный центр составляет $3,6 \cdot 10^{11} \text{ c}^{-1}$, а обратный перенос электрона протекает со скоростью порядка $10^7 - 10^8 \text{ c}^{-1}$.

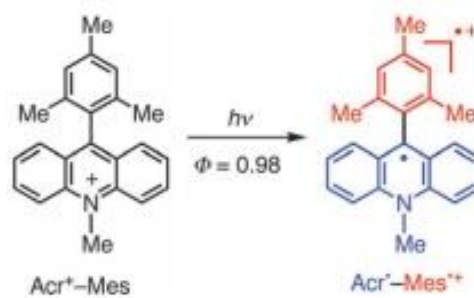


Рисунок 30 - Фотоиндуцированный перенос электронов в 9-мезитил-10-метилакридиний-ионе (Acr^+-Mes).

Так же известно, что процесс протонирования радикала, в случае каталитического процесса, представленного на рисунке 30, протекает со скоростью диффузионного контроля 10^8 , а процесс восстановления возбужденной молекулы катиона протекает со скоростью $2,4 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$.

Таким образом, кинетика процессов как внутримолекулярного переноса, так и процесса восстановления способствует протеканию процесса получения молекулярного водорода.

3.2 Спектральные свойства

3.2.1 Исследование электронных спектров растворов 10-метил-9-фенилакридин йодида

Как следует из литературных данных, критически важным параметром для протекания эффективного внутримолекулярного процесса переноса энергии является, согласно теории Фёрстера, перекрывание спектров поглощения и люминесценции у молекулы донорной и акцепторной части.

Наложение спектров поглощения и люминесценции для 10-метил-9-фенилакридин йодида представлено на рисунке 31:

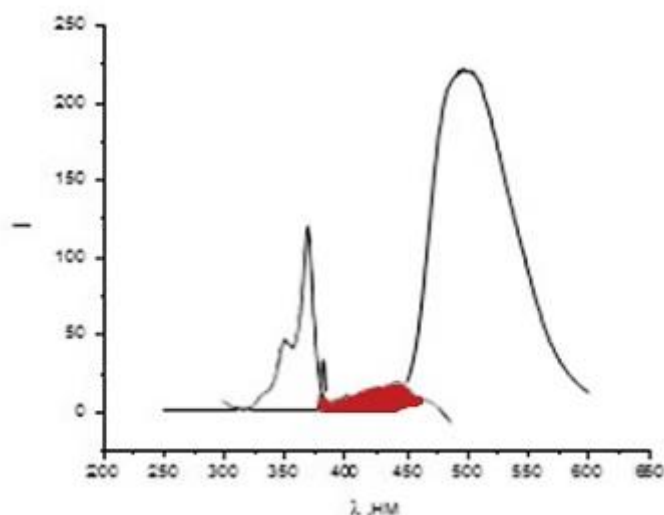


Рисунок 31 - Спектры люминесценции и поглощения растворов PhAcrl с CH₃CN

Из рисунка видно, что происходит перекрывание спектров. Таким образом, перенос энергии по механизму Фёрстера теоретически вероятен, что открывает возможность к изучению процесса фотохимического получения молекулярного водорода в присутствии 10-метил-9-фенилакридин йодида.

Общую теоретическую схему этого процесса можно представить следующим образом:

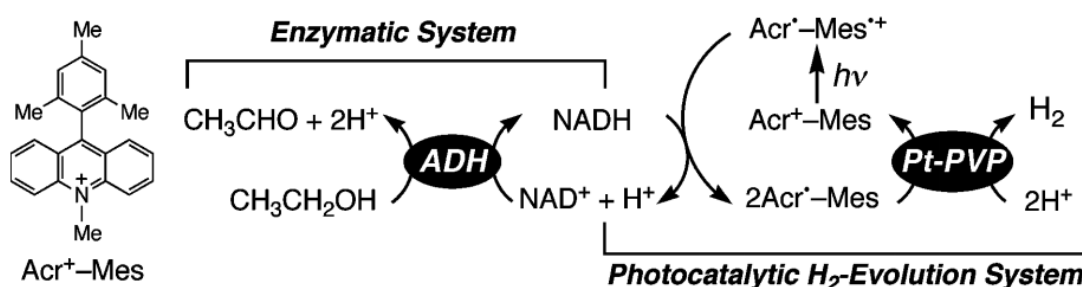


Рисунок 32 - Каталитический процесс образования молекулярного водорода

Из которой видно, что для протекания процесса необходимо в реакционной смеси нахождения трех компонентов:

1 - фотокатализатор (PhAcrl)

2 - донор протонов (органическая и неорганическая кислота)

3 - донор электронов для восстановления катализатора до первоначального исходного состояния

В качестве таких доноров электронов нами были исследованы следующие добавки: толуол, изопропиловый спирт, триэтиламин. Зависимость спектров люминесценции от природы добавок представлены на рисунках 33 и 34.

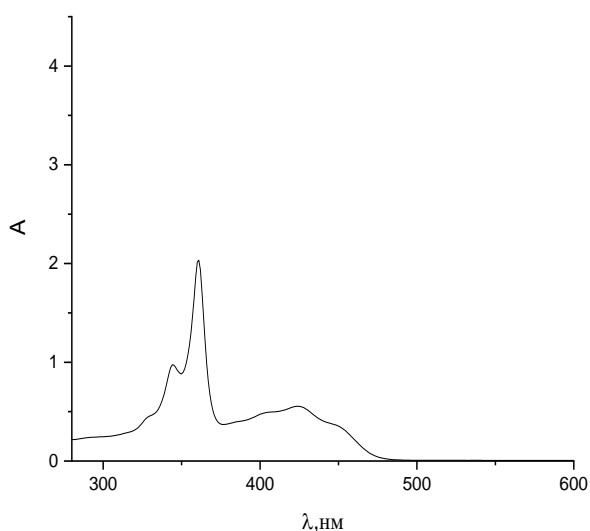


Рисунок 33 - Спектр поглощения раствора PhAcrl с C_7H_8

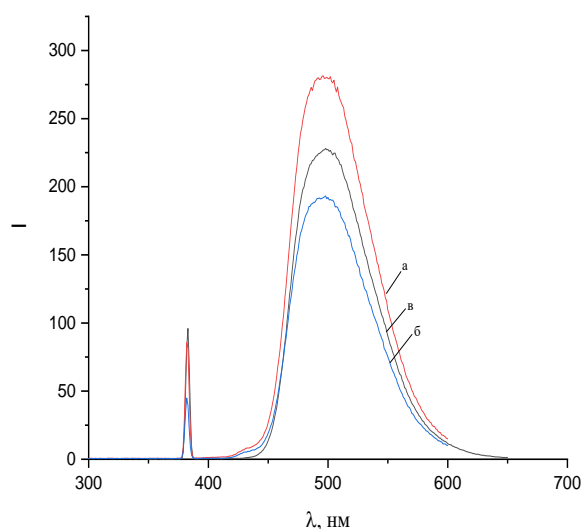


Рисунок 34 - Спектры люминесценции растворов: а-PhAcrl с $C_6H_{15}N$; б-PhAcrl с C_7H_8 ; в-PhAcrl с C_3H_8O

Спектр люминесценции PhAcrl имеет интенсивную полосу при $\lambda_m=509$ нм, которая соответствует $s \rightarrow s^*$ переходу.

Как видно из рисунка 34, добавление добавок доноров электронов к ацетонитрильному раствору PhAcrl приводит к изменению спектров люминесценции PhAcrl. Во всех случаях наблюдается уменьшение значения

люминесценции. Это может свидетельствовать о протекании процесса переноса электрона от молекул доноров к возбужденным молекулам PhAcrl.

Однако неожиданно было видеть то, что люминесценция не пропадала полностью, поскольку в литературе представлены примеры, в которых образующийся возбужденный катион легко окисляет, как амины, так и любые углеводороды (толуол, антрацены и др.) т.е. люминесценция должна тушиться полностью.

При анализе спектров люминесценции нами было выяснено, что люминесценция соответствует $\pi \rightarrow \pi$ переходу, при этом образуются частицы, которые не могут участвовать в дальнейших реакциях.

Таким образом, моделировать данную реакцию с использованием спектров люминесценции невозможно.

Интересные результаты были получены при регистрации электронных спектров поглощения в присутствии различных кислот (рисунок 35):

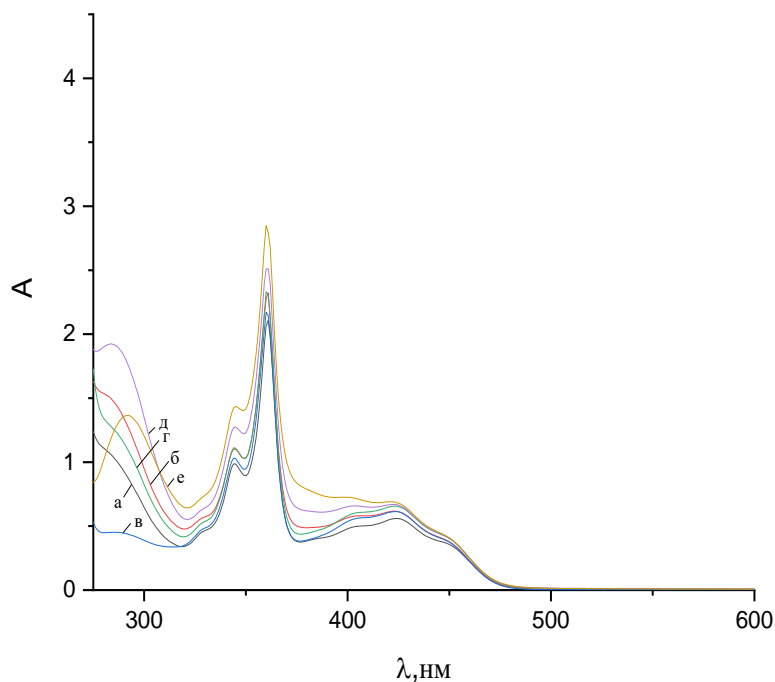


Рисунок 35 - Спектры поглощения растворов: а-PhAcrl с CH_3COOH ; б-PhAcrl с HBF_4 ; в-PhAcrl с HCl ; г-PhAcrl с $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{S}$; д- PhAcrl с $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$; е- PhAcrl с HClO_4

Видно, что при добавлении кислот появляется новая полоса поглощения при $\lambda=290$ нм. Природа получаемой новой полосы в литературе не описана.

3.3 Фотокаталитические свойства

3.3.1 Исследование фотокаталитических реакций растворов 10-метил-9-фенилакридин йодида

Следующим этапом работы было изучение фотокаталитических свойств реакций получения молекулярного водорода в присутствии PhAcrl.

Для этого была использована, в качестве источника возбуждения, галогеновая лампа и реактор. В качестве реактора использовалась пробирка. Объем реакционной смеси составлял 10 мл.

Первоначально нами были выбраны следующие рабочие концентрации: 10^{-4} моль/л и $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Выбор концентраций был обусловлен литературными данными.

В ходе изучения каталитической реакции нами было проанализировано влияние природы растворителя на эффективность процесса. При проведении реакций в различных растворителях при одинаковых условиях были получены следующие результаты (представлено в таблице 2):

Таблица 2 - Влияние природы растворителей на выход молекулярного водорода

Растворитель	$V_{\text{газа}}$, мл
CH_3CN	9,0
CH_2Cl_2	4,4
$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	1,5
CHCl_3	1,5

Как видно из таблицы, наибольший выход молекулярного водорода достигается при использовании ацетонитрила, следующий в ряду дихлорметан 4,4 мл, ДМФА и хлороформ одинаково по 1,5 мл.

Все дальнейшие исследования проводились в растворителе ацетонитрил.

Далее мы провели серию экспериментов, в которых исследовались зависимости эффективности процесса получения молекулярного водорода от природы кислоты, а также от их концентрации.

Результаты представлены в таблицах 3-8:

Таблица 3 - Результаты выхода молекулярного водорода с HBF_4 в течение 30 минут

HBF_4						
$t, \text{мин}$	5	10	15	20	25	30
$C, \text{моль/л}$	$V, \text{мл}$					
$2 \cdot 10^{-3}$	4,0	5,4	6,2	7,2	7,8	8,0
$5 \cdot 10^{-3}$	2,8	4,0	5,0	5,8	6,2	8,4
$5 \cdot 10^{-2}$	3,2	4,2	5,0	5,4	6,9	8,8
$5 \cdot 10^{-1}$	1,6	4,2	5,2	6,0	6,8	8,1

Таблица 4 - Результаты выхода молекулярного водорода с HCl в течение 30 минут

HCl						
$t, \text{мин}$	5	10	15	20	25	30
$C, \text{моль/л}$	$V, \text{мл}$					
$2 \cdot 10^{-3}$	3,6	5,6	7,2	7,8	8,4	9,4
$5 \cdot 10^{-3}$	3,0	4,8	6,2	6,8	7,2	9,6
$5 \cdot 10^{-2}$	2,0	2,4	5,0	5,2	7,8	9,3
$5 \cdot 10^{-1}$	2,8	3,6	4,6	5,2	7,4	9,1

Таблица 5 - Результаты выхода молекулярного водорода с CH_3COOH в течение 30 минут

CH_3COOH						
$t, \text{мин}$	5	10	15	20	25	30
$C, \text{моль/л}$	$V, \text{мл}$					
$2 \cdot 10^{-3}$	4,4	5,8	7,8	8,8	9,6	9,8

Продолжение таблицы 5

$5 \cdot 10^{-3}$	3,0	4,0	6,4	7,8	8,6	9,2
$5 \cdot 10^{-2}$	3,0	4,4	6,2	7,6	8,8	9,5
$5 \cdot 10^{-1}$	4,7	6,2	7,2	8,0	8,4	9,0

Таблица 6 - Результаты выхода молекулярного водорода HClO_4 в течение 30 минут

HClO_4						
t, мин	5	10	15	20	25	30
C, моль/л	V, мл					
$2 \cdot 10^{-3}$	4,4	6,4	7,0	7,6	8,0	8,3
$5 \cdot 10^{-3}$	4,4	5,0	6,2	7,4	8,4	9,0
$5 \cdot 10^{-2}$	3,8	4,4	6,8	7,6	8,0	8,4
$5 \cdot 10^{-1}$	3,8	6,0	6,6	7,6	8,2	8,6

Таблица 7 - Результаты выхода молекулярного водорода с $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ в течение 30 минут

$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$						
t, мин	5	10	15	20	25	30
C, моль/л	V, мл					
$2 \cdot 10^{-3}$	2,6	3,8	4,8	5,8	6,4	8,0
$5 \cdot 10^{-3}$	2,6	4,6	5,8	6,4	7,0	8,6
$5 \cdot 10^{-2}$	4,8	6,0	7,0	7,6	8,0	8,4
$5 \cdot 10^{-1}$	4,0	5,8	7,4	8,4	8,6	8,8

Таблица 8 - Результаты выхода молекулярного водорода $C_7H_8O_3S$ в течение 30 минут

$C_7H_8O_3S$						
t, мин	5	10	15	20	25	30
C, моль/л	V, мл					
$2 \cdot 10^{-3}$	5,6	5,8	7,2	8,0	8,6	8,8
$5 \cdot 10^{-3}$	5,2	6,4	6,6	7,0	8,0	8,2
$5 \cdot 10^{-2}$	4,6	7,4	8,8	7,8	8,4	8,8
$5 \cdot 10^{-1}$	4,8	6,4	6,8	7,6	8,0	8,4

Как видно из представленных данных, объем выделяющегося водорода во всех случаях не зависит от природы кислоты, так и от концентрации. На наш взгляд, это связано с тем, что реакции протонирования промежуточного интермедиата не являются скоростью лимитирующей стадии, что оказалось удивительным, поскольку для электрокаталитического процесса получения молекулярного водорода является протонирование образующегося радикала.

При анализе ключевых стадий механизмов реакций, которые представлены выше, скорость процесса должна лимитироваться стадией протонирования промежуточного радикала. Поскольку данный факт не подтверждается экспериментально, мы предположили, что в каталитическом цикле присутствует дополнительная скорость лимитирующей стадии.

При изучении электронных спектров PhAcI в присутствии изучаемых кислот (рисунки 36-39) было обнаружено ранее неописанный факт - добавление всех кислот приводит к появлению новой полосы поглощения при $\lambda=290$ нм. Увеличивающая оптическая плотность (A) данной полосы хорошо коррелирует с рК кислотами, а также наблюдается хорошее соответствие зависимость между концентрацией (C) кислоты и оптической плотности (A). Последнее указывает на то, что образует аддукт состава 1:1.

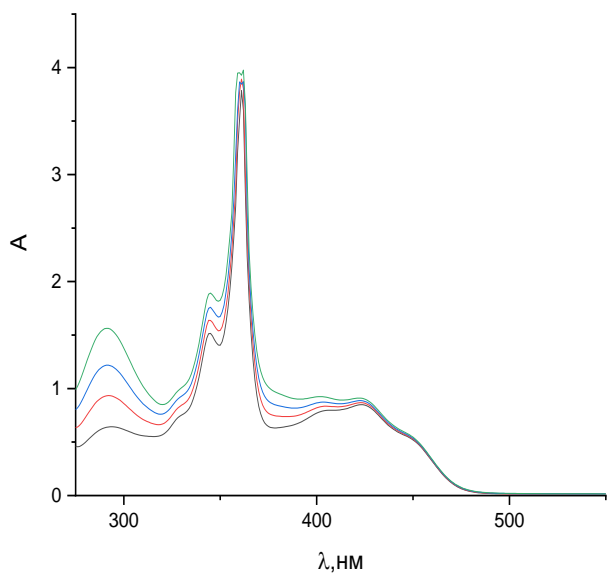


Рисунок 36 - Спектры поглощения растворов PhAcrl с HBF₄ при различных концентрациях

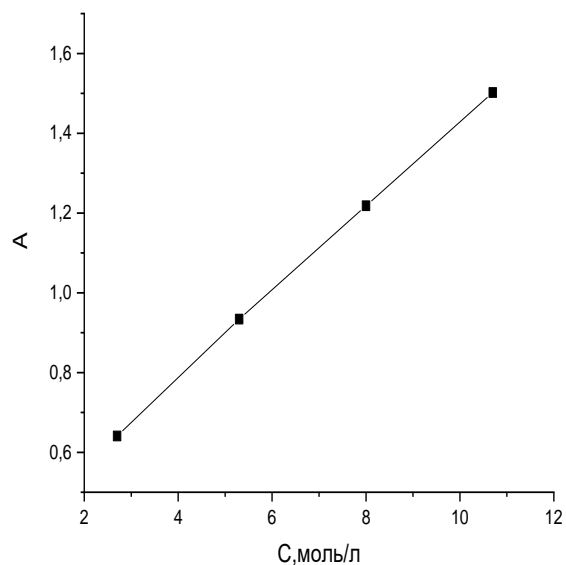


Рисунок 37 - Зависимость оптической плотности раствора PhAcrl $C=10^{-4}$ моль/л от концентрации HBF₄

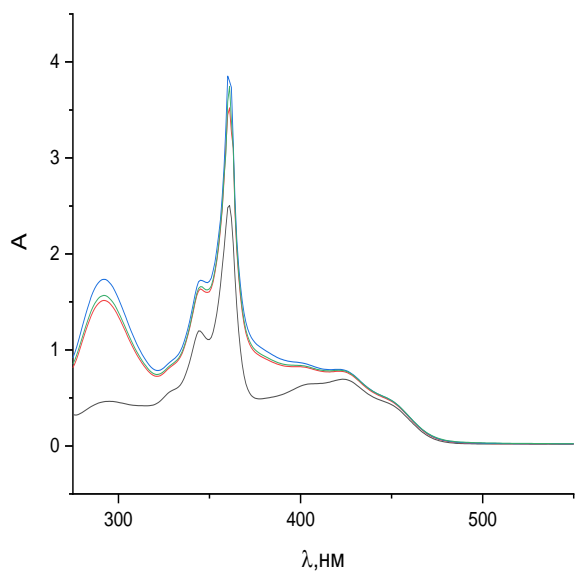


Рисунок 38 - Спектры поглощения растворов PhAcrl с HClO₄ при различных концентрациях

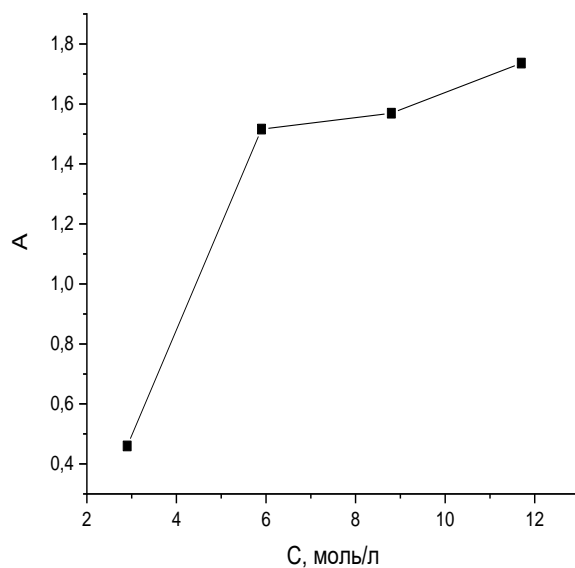


Рисунок 39 - Зависимость оптической плотности раствора PhAcrl $C=10^{-4}$ моль/л от концентрации HClO₄

Из рисунков видно, что максимальная оптическая плотность достигается при использовании кислот с низким значением рК. При увеличении рК интенсивность полосы понижается: наименьшее значение соответствует CH_3COOH .

На наш взгляд, данная полоса поглощения соответствует образованию дикатиона:

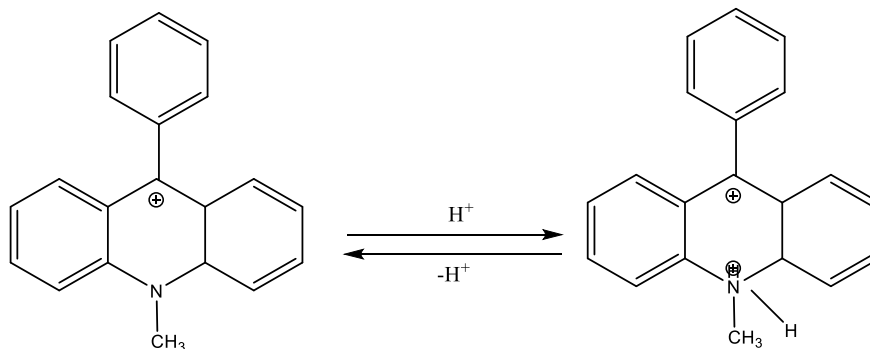


Рисунок 40 - Образование дикатиона при протонировании PhAcI

Вероятнее всего данная стадия и является скоростью лимитирующего процесса, 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.

3.3.2 Изучение фотокаталитических свойств в воде

Наиболее интересные результаты были получены при изучении фотокаталитических свойств в водном растворе. Молекула PhAcI хорошо растворяется в воде, что позволило нам исследовать влияние большого количества факторов такие как: концентрация катализатора, природа добавки, значение рН раствора и т.д.

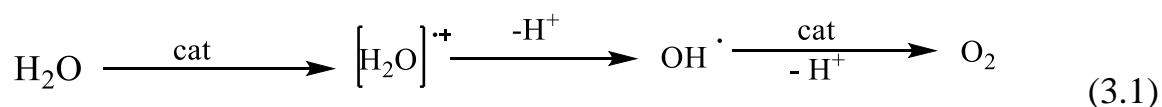
Изначально мы исследовали фотокаталитическую реакцию при различных рН. Значение рН контролировали, используя буферные растворы. Результаты эксперимента представлены в таблице:

Таблица 9 – Результаты выхода молекулярного водорода при различных рН в течение 30 минут

рН	V _{газа} , мл
	Буфер+C ₃ H ₈ O+HClO ₄ + PhAcrl
1	2,4
2	2,8
3	3,2
4	3,6
5	3,8
6	4,0
7	4,8
8	5,2

Как видно из таблицы 9, с увеличением значения рН, увеличивается объем газа.

Если предположить, что в данных условиях у нас протекает фотокаталитический процесс, при котором выделяется молекулярный водород, то с увеличением рН объем газа должен был бы уменьшаться. Данный факт нельзя объяснить причинами выше, характерно для ацетонитрила (образование дикатиона), поскольку на электронных спектрах, зарегистрированных при рН=1 в присутствии PhAcrl, не наблюдается образования полосы поглощения при $\lambda=290$ нм. Было предположено, что вода на ряду с изопропиловым спиртом может выступать в роли донора электрона для реакции представленная на схеме:



Исходя из предложенной схемы, с увеличением значения рН должно наблюдаться увеличение молекулярного водорода, так как концентрация воды увеличивается.

Для подтверждения данного предположения, мы регистрировали изменение рН по окончании фотокаталитического процесса, а также была проведена реакция, в которой не добавлялся донор протона.

Результаты изменения значения концентрации и рН в исследуемых растворах до и после облучения представлены в таблицах 10-11:

Таблица 10 - Результаты изменения концентраций исследуемых растворов до и после облучения

Исследуемый раствор	V _{газа} , мл	С до облучения, моль/л	С после облучения, моль/л
Вода+PhAcrl+C ₃ H ₈ O+HCl	4,2	0,050	0,053
Вода+PhAcrl+C ₃ H ₈ O+HClO ₄	4,6	0,054	0,058
Вода+PhAcrl+C ₆ H ₁₅ N+HCl	4,8	0,049	0,051
Вода+PhAcrl+C ₆ H ₁₅ N+HClO ₄	3,6	0,054	0,056

В качестве добавок нами были изучены изопропиловый спирт и триэтиламин. При проведении экспериментов в аналогичных условиях количество выделяющего газа было больше, так как процесс происходит более эффективно. Поэтому опыты проводили с использованием изопропилового спирта.

Таблица 11 - Результаты изменения рН исследуемых растворов до и после облучения

Исследуемый раствор	V _{газа} , мл	рН до облучения	рН после облучения
Вода+PhAcrl	4,8	6,93	6,83

Продолжение таблицы 11

Вода+PhAcrl+C ₃ H ₈ O	5,2	6,78	6,83
---	-----	------	------

Из таблиц видно, что после протекания каждого опыта значения pH незначительно увеличивался. Данный факт может быть объяснен протеканию следующего процесса (представлен на схеме):



Из схемы видно, что при окислении двух молекул воды образуется четыре молекулы кислоты. Однако, объем выделяющегося газа все равно превышал теоретический объем выделяющегося кислорода. Из полученных данных следует, что образующийся газ представляет собой смесь кислород и вероятнее всего, водорода. Вероятнее всего происходит протекание двух параллельных процессов:

- 1 – восстановление протонов до молекулярного водорода
- 2 - окисление воды до кислорода

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Подробно изучены люминесцентные свойства 10-метил-9-фенилакридина йодида. Показано, что в системе возможен перенос энергии по механизму Ферстера.

2. С использованием электронной спектроскопии удалось зафиксировать образование, ранее не описанного дикатиона. При этом образуется комплекс состава 1:1 и его концентрация сильно зависит от природы используемой кислоты.

3. Подробно изучен процесс использования 10-метил-9-фенилакридина йодида в качестве фотокатализатора процесса получения молекулярного водорода в различных апротонных растворителях и в воде. На основании полученных данных была предложена схема протекающего процесса.

4. Выявлено влияние природы используемых кислот, их концентраций на эффективность протекания фотокаталитического процесса. Показано, что количество образующегося молекулярного водорода в случае кислот, имеющих среднее значение pK максимальное.

5. Показано, что при низких значениях pH фотокаталитический процесс протекает по двум параллельным направлениям, в ходе которых образуется молекулярный водород и кислород.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Eibner A. Action of light on pigments I / A. Eibner // Chem-Ztg. – 2013. – V. 35. – P. 753 – 755.
2. Bruner L. Information on the photocatalysis I the light reaction in uranium salt plus oxalic acid mixtures / L. Bruner, J. Kozak // Z Elektrochem Angew P. – 2010. – V.17. – P. 354–360.
3. Serpone N. On the genesis of heterogeneous photocatalysis: a brief historical perspective in the period 1910 to the mid-1980s / N. Serpone, A. V. Emeline, S. Horikoshi, V. N. Kuznetsov, V. K. Ryabchukb // Photochem Photobiol Sci. – 2012. - V.11. – P.1121–1150.
4. Fujishima A. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode / A. Fujishima, K. Honda // Nature. – 1972. – V.238. – P.37–38.
5. Coronado J. M. Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications. / J. M. Coronado, F. Fresno. - Green Energy and Technology, 2013. – 348 с.
6. Пармон В.Н. Фотокатализ: Вопросы терминологии. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии / К.И. Замираев, В.Н. Пармон. - Новосибирск: Наука, 1991.
7. Linsebigler Amy L. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results / Amy L. Linsebigler, Lu Guangquan, John T. Yates // Chemical Reviews. – 1995. – V.95, № 3. – P.735–758.
8. Daneshvar N. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂ / N. Daneshvar, D. Salari, A. R. Khataee // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2004. – V.162, № 2–3. – P.317–322.
9. Graetzel M. Artificial photosynthesis: water cleavage into hydrogen and oxygen by visible light / M. Graetzel // Acc. Chem. Res. – 1980. V.1. – P. 376–384.

10. Lehn J. M. Photochemical generation of carbon monoxide and hydrogen by reduction of carbon dioxide and water under visible light irradiation / J. M. Lehn, R. Ziessel // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* – 1982. – V.79. – P. 701–704.
11. Fihri A. H₂-producing photocatalytic systems based on cyclometalated iridium- and tricarbonylrhenium-diimine photosensitizers and cobaloxime catalysts / A. Fihri, V. Artero, A. Pereira, M. Fontecave // *Efficient Dalton Trans.* – 2008. – V.1. – P. 5567–5569.
12. Gärtner F. Photocatalytic hydrogen generation from water with iron carbonyl phosphine complexes: Improved water reduction catalysts and mechanistic insights / F. Gärtner // *Chem. - A Eur. J.* – 2011. – V.17. – P.6425–6436.
13. Du P. Visible light-driven hydrogen production from aqueous protons catalyzed by molecular cobaloxime catalysts / P. Du, J. Schneider, G. Luo, W. W. Brennessel, R. Eisenberg // *Inorg. Chem.* – 2009. V.48. - P.4952–4962.
14. Kirch M. Hydrogen Generation by Visible Light Irradiation of Aqueous Solutions of Metal Complexes. An approach to the photochemical conversion and storage of solar energy / M. Kirch, J. M. Sauvage // *Helv. Chim. Acta.* – 1979. – V. 62. – P.1345–1384.
15. Lazarides T. Making hydrogen from water using a homogeneous system without noble metals / T. Lazarides // *J. Am. Chem. Soc.* - 2009. – V.131. - P.9192–9194.
16. Bard A. Artificial Photosynthesis: Solar Splitting of Water to Hydrogen and Oxygen / A. Bard, M. A. Fox // *Acc. Chem. Res.* – 1995. – V.28. – P.141–145.
17. Stone F. *Advances in Organometallic Chemistry* / F. Stone, R. West // *Journal of Organometallic Chemistry.* – 1977. – V.15. – P.26 – 28.
18. Maeda K. Photocatalytic water splitting: Recent progress and future challenges . K. Maeda, K. Domen // *Phys. Chem. Lett.* – 2010. – V.1. – P.2655–2661.

19. McCormick T. M. Reductive side of water splitting in artificial photosynthesis: New homogeneous photosystems of great activity and mechanistic insight / T. M. McCormick // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V.132. P.15480–15483.
20. Eisenberg Du P. Catalysts made of earth-abundant elements (Co, Ni, Fe) for water splitting: Recent progress and future challenges / Du P. Eisenberg, K. Domen // *Energy Environ. Sci.* – 2012. – V.5. – P.6012.
21. Therera M. McCormicj Reductive Side of Water Splitting in Artificial Photosynthesis: New Homogeneous Photosystems of Great Activity and Mechanistic Insight / Therera M. McCormicj, Brandon D. Calitree, Alexandra Orchard, Nadine D. Kraut, Frank V. Bright, Michael R. Detty // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. - V.132. – P.15480–15483.
22. Akkaya E. U. A homogeneous system for photogeneration of hydrogen initiated by bodipy based photoinduced electron transfer / E. U. Akkaya // *Graduate School of Engineering and Science.* – 2015. V.1. – P. 1 – 146.
23. Turner J. A. Sustainable Hydrogen Production / J. A. Turner // *Science.* – 2004. - V.305. – P. 972 – 974.
24. Service R. F. The hydrogen backlash / R.F. Service // *Science.* – 2004. – V.305. – P.958 – 961.
25. Lewis N. S. Powerig the planet: Chemical challenges in solar energy utilization / N. S. Lewis, P. G. Nocera // *Proc.Natl.Acad.Sci.USA.* – 2006. - V.103. – P.15729 – 15735.
26. Georgakaki I. P. The Concept of Photochemical Enzyme Model – State of the Art / I.P. Georgakaki, L.M. Thonson, E.J. Lyon, M.B. Hall, M.Y. Darensbourg // *Coord.Chem.Rev.* – 2003. – V.1. – P.238 – 239, 255 – 266.
27. Liu X. Synthesis of the H – cluster framework of iron – only hydrogenase / X. Liu, C. Tard, S. K. Ibrahim, M. Bruschi // *Coord.Chem.Rev.* – 2005. – V.249. – P.1641 – 1652.
28. Voloshin Y. Z. Clathrochelates: synthesis, structure and properties / Y. Z. Voloshin, N. A. Kostromina, R. Krämer, - Amsterdam: Elsevier, 2002. – 432 p.

29. Эмануэль Н. М. Экспериментальные методы химической кинетики: Учебное пособие / Н.М. Эмануэль, М.Г. Кузьмин, - М.: Изд-во Московского университета, 1985. – 384 с.

30. Волошин Я. З. Полиядерные клеточные комплексы с инкапсулированным ионом металла. Функционализированные клатрохелаты как лиганды / Я. З. Волошин, О. А. Варзацкий, З. А. Старикова, М. Ю. Антипин, А. Ю. Лебедев, А. С. Белов // Изв.АН.Сер.хим. - 2004. - Т.53. - С.1439.

31. Voloshin Y.Z. Immobilization of carbonaceous materials by functionalized iron(II) clathrochelates with terminal (poly)aromatic group(s) and their detailed cyclic voltammetry study / Y. Z. Voloshin, N. V. Chornenka, O.A. Varzatskii, A. S. Belov, S. A. Grigoriev, A. S. Pushkarev, P. Millet, V. N. Kalinichenko, I. G. Belaya, M. G. Bugaenko, A. G. Dedov // Electrochimica Acta. - 2018. - Vol.269. - P.590 - 609.

32. Wang, J. Non-Nobel Metal - based Carbon Composites in Hydrogen Evolution Reaction: Fundamentals to Applications / J.Wang, F. Xu, H.Jin, Y.Chen, Y. Wang // Advanced Materials. - 2017. - V.29, - №14. - P.1-35.

33. Zhou, W. Recent developments of carbon - based electrocatalysts for hydrogen evolution reaction / W.Zhou, J.Jia, J.Lu, L.Yang, D.Hou, G.Li, S.Chen // Nano Energy. - 2016. - V.28. - P.29-43.

34. Serp P., Figueiredo J. L. Carbon Materials for Catalysis. // Hoboken. New Jersey: Wiley. – 2009. – 579 p.

35. Dai L. Metal – Free Catalysts for Oxygen Reduction Reaction / L. Dai, Y. Xue, L. Qu, H.-J. Choi, J.-B. Baek // American Chemical Society Publications. Chemical Reviews. – 2014. – P. 1 – 70.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(обязательное)

Электронные спектры растворов 10-метил-9-фенилакридин йодида

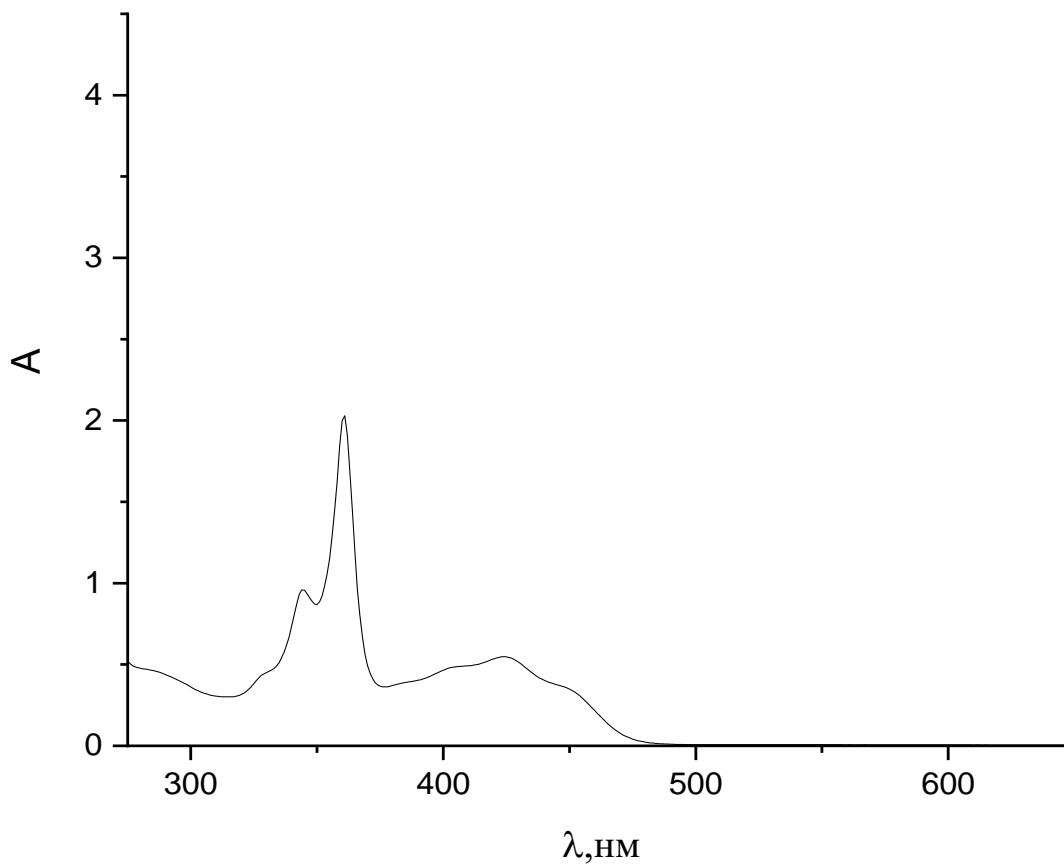


Рисунок 1 - Спектр поглощения раствора PhAcrl в ацетонитриле

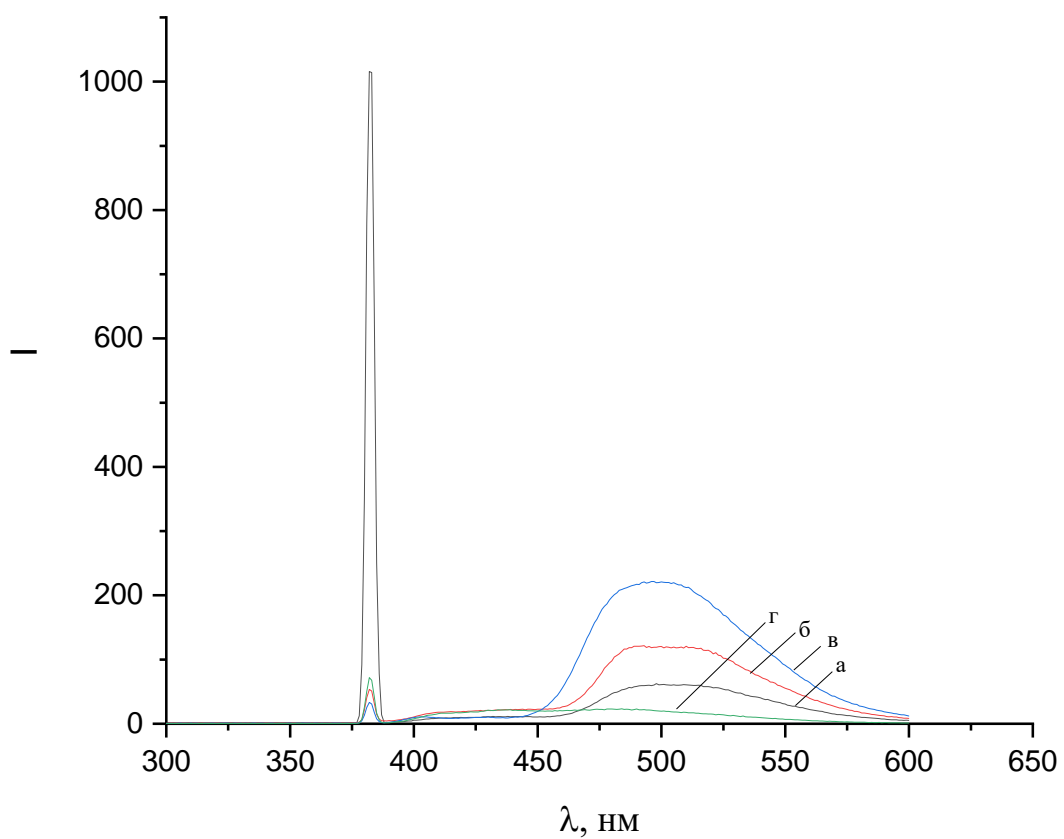


Рисунок 2 - Спектры люминесценции растворов: а-PhAcrl в ДМФА; б-PhAcrl в ДХМ; в-PhAcrl в ацетонитриле; г- PhAcrl в хлороформе

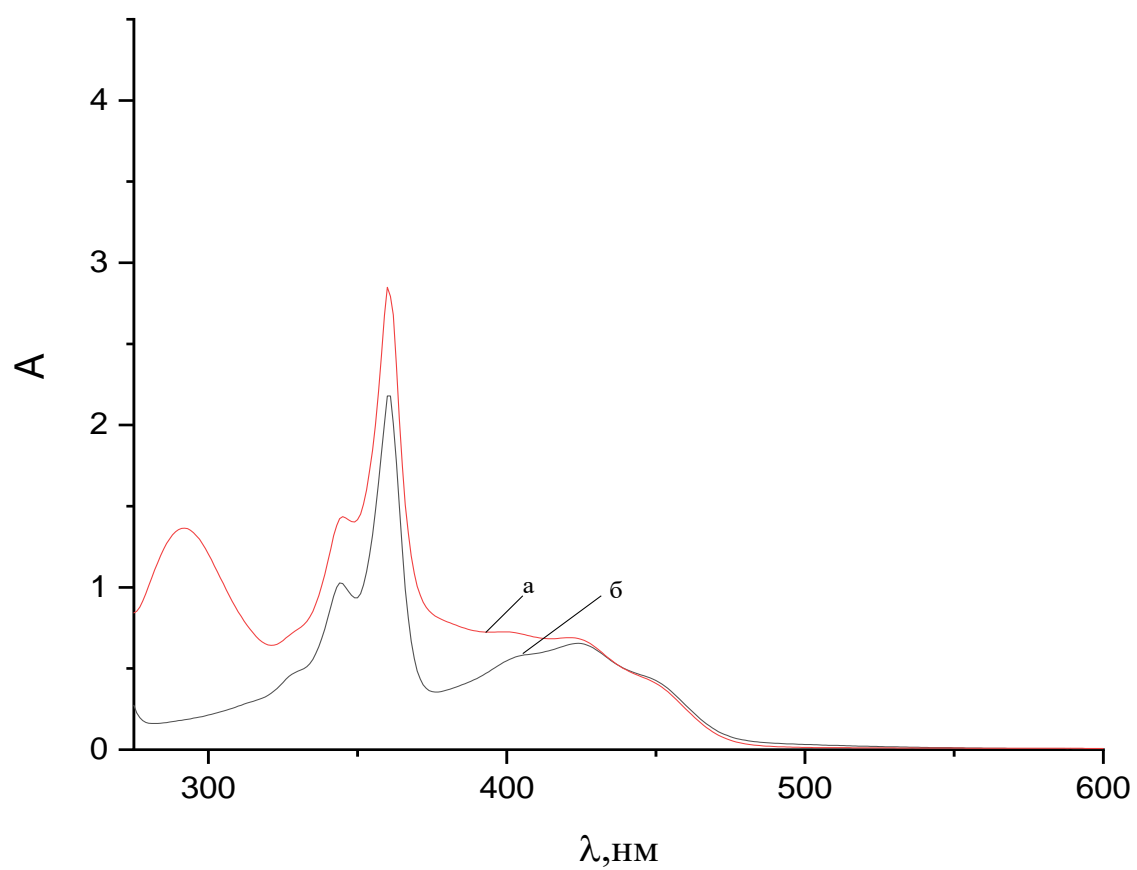


Рисунок 3 - Спектры поглощения раствора PhAcI в ацетонитриле с толуолом и кислотой: а- до облучения; б-после облучения

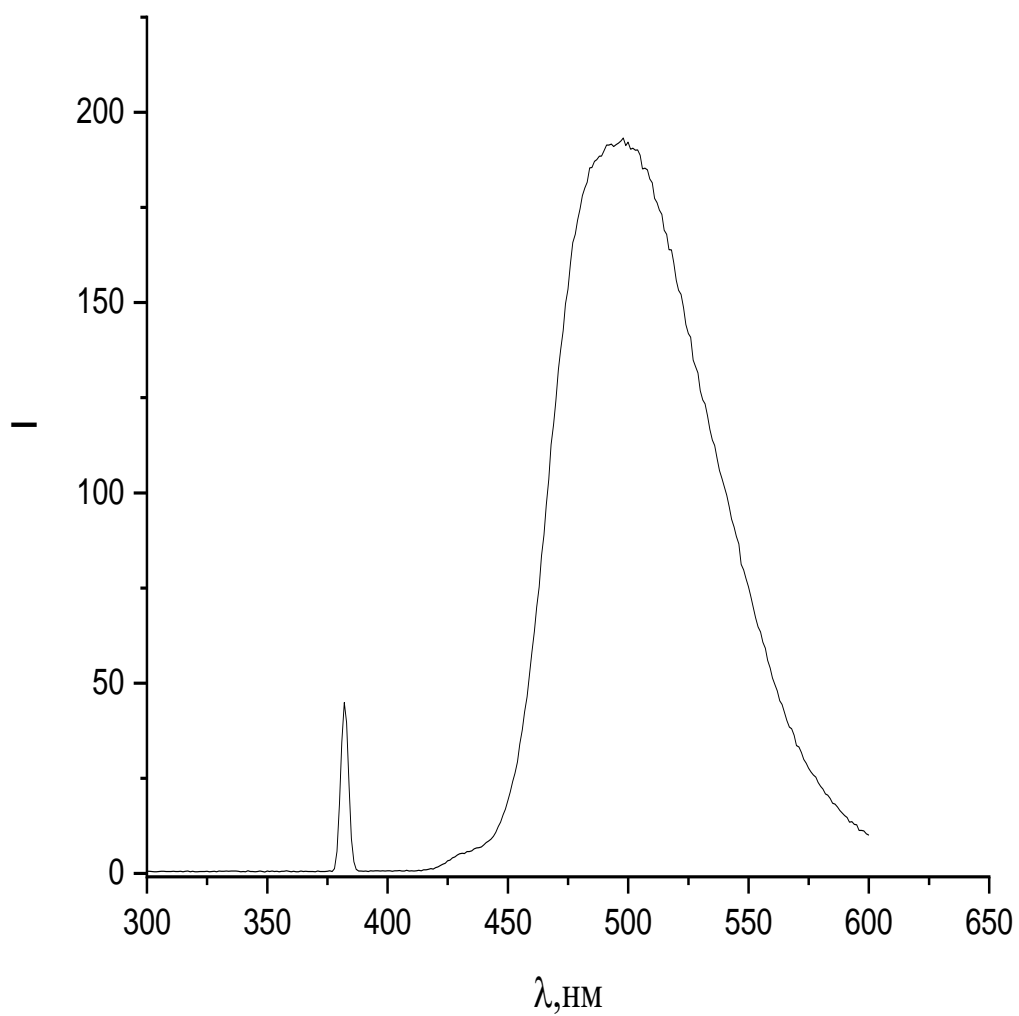


Рисунок 4 - Спектр люминесценции раствора PhAcI в ацетонитриле с толуолом и кислотой

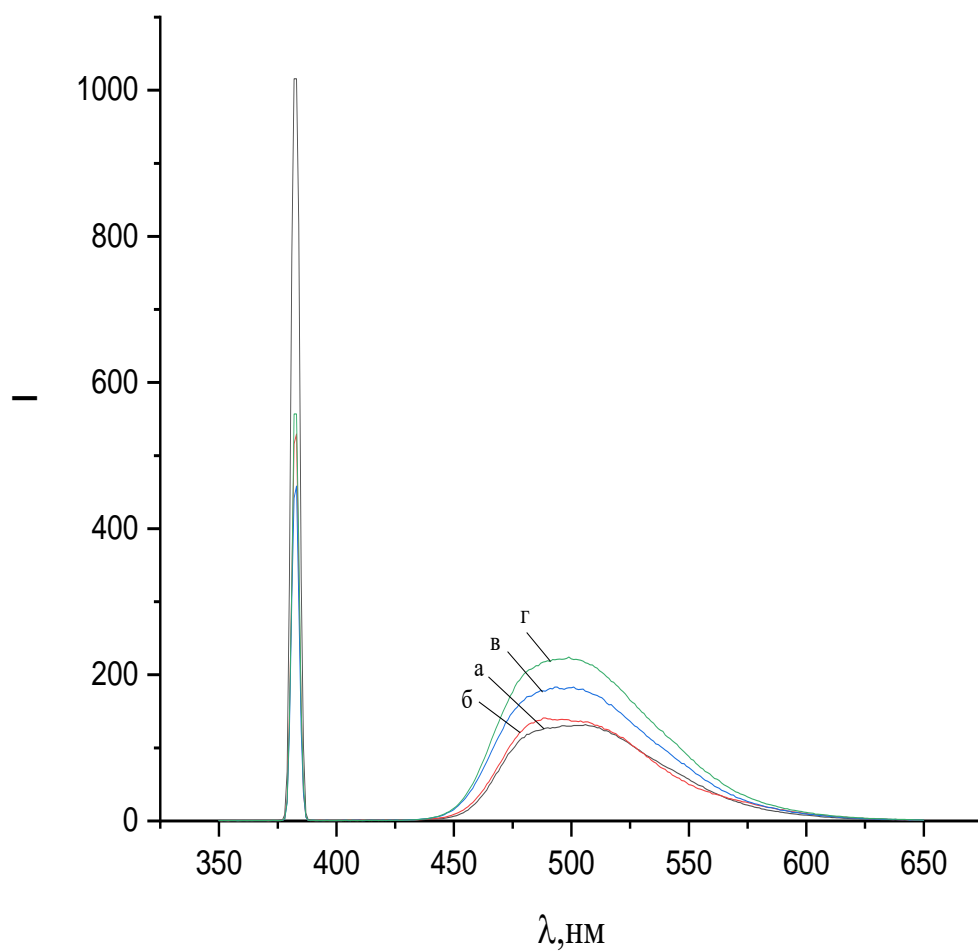


Рисунок 5 - Спектры люминесценции растворов PhAcrl с буфером:
а- pH=6; б- pH=4; в- pH=2; г- pH=1

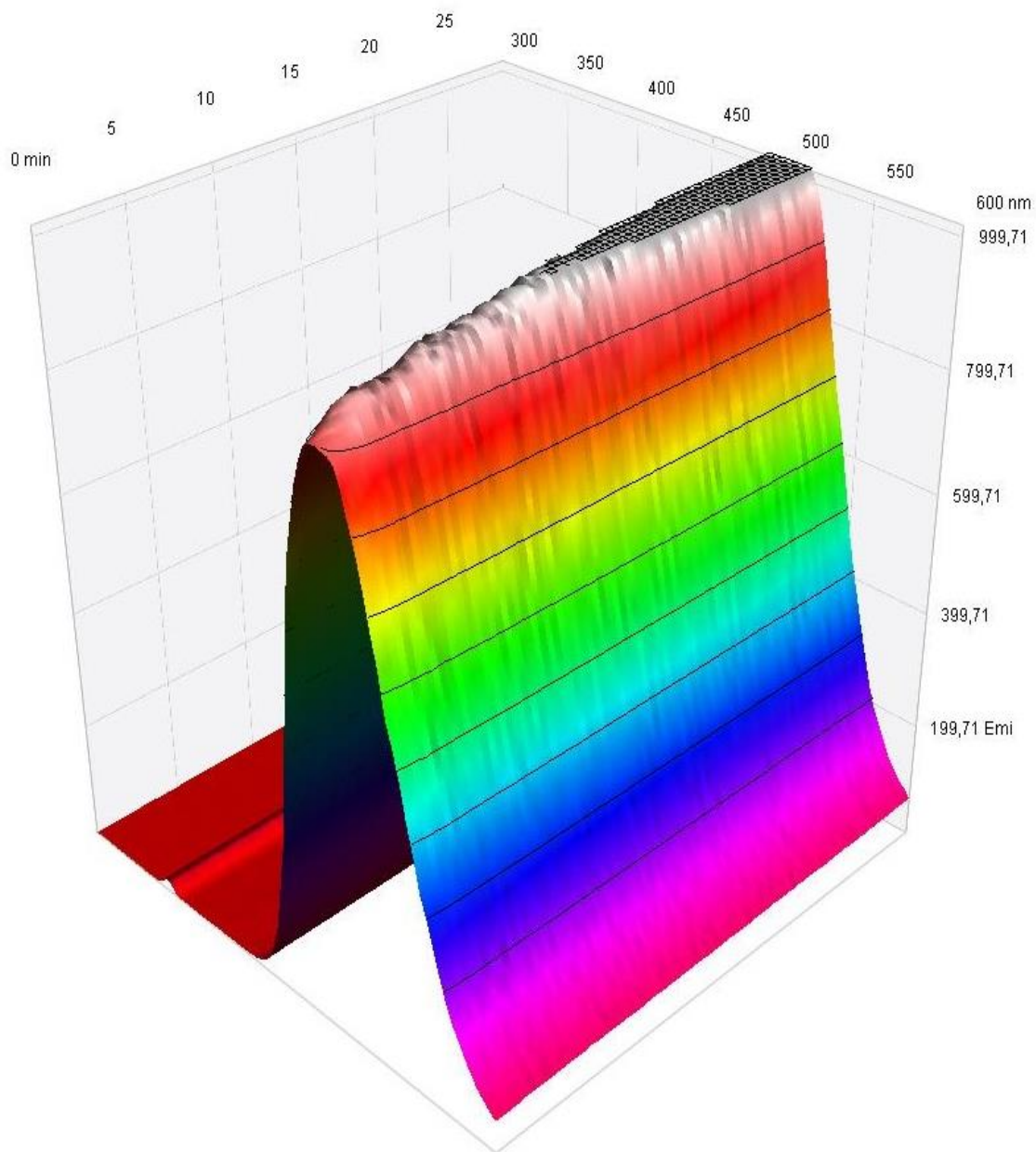


Рисунок 6 - 3D- спектр возбуждения и эмиссии флуоресценции $5 \cdot 10^{-3}$ М
10-метил-9-фенилакридин йодида в ацетонитриле