


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

Институт физики и химии  
Кафедра неорганической и аналитической химии

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой канд. хим. наук, доцент

 Ю. И. Матюшкина  
(подпись)

«19» 06 2019 г.

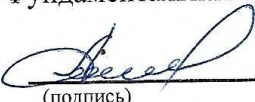
ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

ВЛИЯНИЕ рК КИСЛОТ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА  
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО  
ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ N-МЕТИЛ-9-ФЕНИЛАКРИДИНИЙ  
ЙОДИДА


Автор дипломной работы  18.06.2019 г. А.Н. Слесарева  
(подпись) (дата)

Обозначение дипломной работы ДР-02069964-04.05.01-15-19

Специальность 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия

Руководитель работы  18.06.2019 г. А.В. Долганов  
канд. хим. наук, доц. (подпись) (дата)

Нормоконтролер  18.06.2019 г. Е.В. Окина  
канд. хим. наук, доц. (подпись) (дата)

Рецензент  19.06.2019 г. С.Г. Кострюков  
канд. хим. наук, доц. (подпись) (дата)

Саранск


2019

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

Институт физики и химии  
Кафедра неорганической и аналитической химии

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой канд. хим. наук, доц.

 Ю. И. Матюшкина  
(подпись)

«14» 02 2019 г.

**ЗАДАНИЕ НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ**  
(в форме дипломной работы)

Студент Слесарева Анна Николаевна

1 Тема «Влияние рК кислот на эффективность процесса фотокаталитического получения водорода в присутствии N-метил-9-фенилакридиний йодида»

Утверждена приказом № 1013-с от 14.02.2019

2 Срок предоставления работы к защите: 25.06.2019

3 Исходные данные для научного исследования: анализ литературных данных.

4 Содержание дипломной работы

4.1 Введение

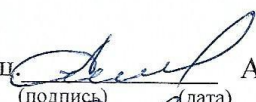
4.2 Аналитический обзор

4.3 Экспериментальная часть

4.4 Результаты и их обсуждение

4.5 Выводы

5 Приложения: отсутствуют

Руководитель работы канд. хим. наук, доц.  А.В. Долганов  
(подпись) (дата)

Задание принял к исполнению  А.Н. Слесарева  
(подпись) (дата)

## РЕФЕРАТ

Дипломная работа содержит 47 страниц, 8 таблиц, 22 рисунка, 45 использованных источника литературы.

ФОТОКАТАЛИЗ, ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ, N-МЕТИЛ-9-ФЕНИЛАКРИДИНИЙ ЙОДИДА, ВОДОРОД, СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА, ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, АЦЕТОНИТРИЛ.

Объекты исследования: N-метил-9-фенилакридиний йодида.

Цель работы: изучить эффективность фотокаталитического процесса получения молекулярного водорода в присутствии N-метил-9-фенилакридиний йодида в зависимости от рК кислот .

Методы работы: фотокатализ, спектрофлуориметрический анализ, спектрофотометрический анализ.

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

# СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
1 Аналитический обзор	8
1.1 Фотокатализ	8
1.1.1 История развития фотокатализа	8
1.1.2 Основы фотокатализа	11
1.2 Фотокаталитические системы	12
1.2.1 Гомогенный фотокатализ	12
1.2.2 Гетерогенный фотокатализ	14
1.2.3 Фотокаталитические системы для генерации H <sub>2</sub>	16
1.2.3.1 Фотосенсибилизатор	17
1.2.3.2 Электронное реле	17
1.2.3.3 Жертвенный реагент	18
1.2.3.4 Катализатор	19
2 Экспериментальная часть	21
2.1 Исходные вещества	21
2.2 Оборудование	22
2.3 Спектроскопические измерения	25
2.3.1 Приготовление образцов	25
2.3.2 Методика эксперимента	27
2.4 Фотокаталитические измерения	27
2.4.1 Приготовление образцов	27
2.4.2 Методика эксперимента	29
3 Результаты и их обсуждения	30
3.1 Изучение люминисцентных спектров и спектров поглощения	30
3.2 Спектральные свойства	32
3.2.1 Исследование электронных спектров растворов N-метил-9-фенилакридиний йодида	32

3.3 Фотокаталитические свойства	36
3.3.1 Исследование фотокаталитических спектров растворов N-метил-9-фенилакридиний йодида	36
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	43
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	44

## 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 CO<sub>2</sub> 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, к том числе и нашей. В дипломной работе проведено исследования фотокаталитических свойства в реакции восстановления водорода N-метил-9-фенилакридиний йодида(PhAcrl).

Основной целью дипломной работы является изучить эффективность фотокаталитического процесса получения молекулярного водорода в присутствии N-метил-9-фенилакридиний йодида в зависимости от рК кислот.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Исследовать фотохимические свойства N-метил-9-фенилакридиний 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 [1]. 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 ( $UO^{2+}$ ) [2,3]. 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 [4].

Вскоре после этого группа Баура из Цюриха сообщила, что облучение суспензии ZnO способствовало восстановлению  $Ag^+$  до  $Ag^0$  [5]. Несколько лет спустя влияние рутила на вызванное светом старение краски ткани были признаны [6]. Следуя этой исследовательской линии, Дудив и



Китченер впервые исследовали способность  $\text{TiO}_2$  действовать как фотосенсибилизатор для отбеливания красителей в присутствии кислорода в конце 1930-х годов [7]. В работе сообщалось, что УФ-поглощение приводит к образованию активных видов кислорода на  $\text{TiO}_2$ , что вызывает обесцвечивание органических химикатов путем фотоокисления, хотя сам  $\text{TiO}_2$  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.

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 [8,9]. В 1960-х годах эта ситуация начала медленно меняться, когда российская группа, возглавляемая Филимоновым, начала изучать шансы использования таких материалов, как  $\text{ZnO}$  или  $\text{TiO}_2$  для фотоокисления изопропанола. Параллельно различные японские группы изучали гетерогенное фотоокисление органических растворителей в присутствии  $\text{ZnO}$  [10,11]. Одновременно в Германии, Дефферлер и сотрудники наблюдали за продвижением окисления монооксида углерода над освещенным  $\text{ZnO}$  [12]. Интерес к фотокаталитическому окислению процессы продолжались в начале 1970-х годов с работы группы Тейхнера по частичное окисление парафинов и олефинов над  $\text{TiO}_2$ , 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 противоелектрод через электрическую нагрузку. Эта, по-видимому, скромная работа открыла новый мир возможностей для производства чистого водорода, используя обильную и недорогую воду и солнечный свет [13].

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 [14].

### 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 [15].

В широком смысле термин фотокатализ описывает фотохимический процесс, в котором фотокатализатор ускоряет процесс, так как любой катализатор должен в соответствии с определением катализа [17].



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 [18].

## 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.

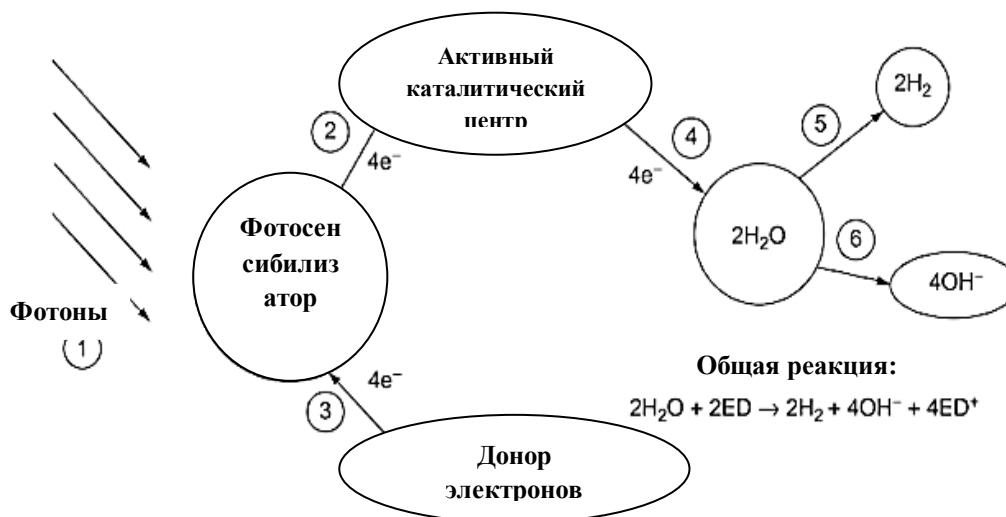


Рисунок 1 - Концептуальное описание гомогенных систем, выделяющих водород из разделения воды.

Рассмотрим механизм процесса образования водорода в гомогенном фотокатализе (рисунок 1):

- 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 [19].

### 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», (AOT) для очистки воздуха и воды [20]. 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 [19].

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
5. Удаление продуктов из области интерфейса

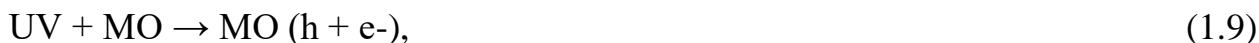
В гетерогенном катализе, фотокатализатор обычно находится в твердой фазе, и диссоциация воды происходит в жидкой фазе. Другие вещества, которые могут образовывать водород, могут использоваться

вместо воды, но гетерогенный фотокатализатор будет находиться в другой фазе, чем реакционная смесь [21].

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 [20]. 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 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.

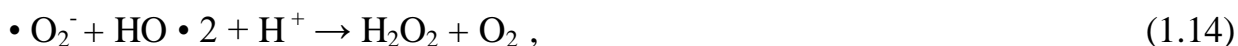
Здесь MO обозначает оксид металла:



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 ( $E_0 = +3,06 \text{ В}$ ) [22].

### 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 [23-25].



### 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 [26]. В этой области важную роль играют комплексы рутения [24], хотя есть множество соединений на основе других благородных металлов, таких как иридий и платина [27]. Сообщается, что  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  - очень известный фотосенсибилизатор, используемый в системах фотокаталитического водорода, как это видно на рисунке 2 [28].

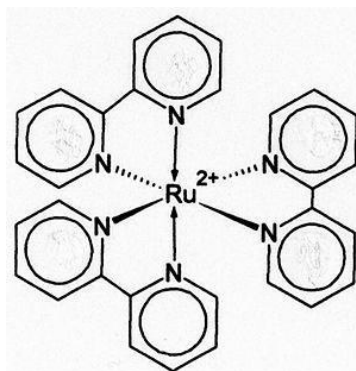


Рисунок 2 - Комплекс  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , используемый в качестве фотосенсибилизатора в фотокаталитической системе.

### 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 [30].

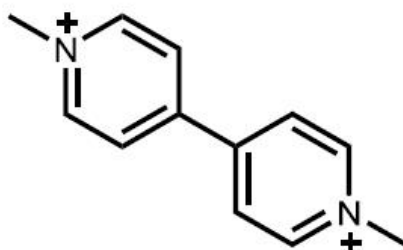


Рисунок 3 - Метилвиологен ( $MV^{2+}$ ) в качестве электронного реле.

### 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 триэтанолламин (ТЭОА) [31]. 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 [29].

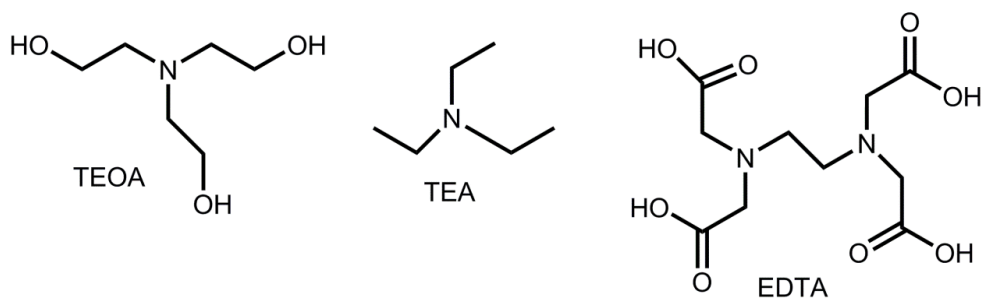


Рисунок 4 - Некоторые примеры доноров электронов в фотокаталитической системе.

#### 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» [32]. 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 [33].

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 [34].

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 [35]. Фотокатализатор должен обладать подходящим термодинамическим потенциалом для разделения воды и достаточный узкополосный зазор для сбора фотонов. Он также должен быть устойчивым к фотокоррозии [33-37].

## 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. N-метил-9-фенилакридиний йодида	PhAcrl	х.ч.
2. Ацетонитрил	CH <sub>3</sub> CN	х.ч.
3. Дихлорметан	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	х.ч.
4. Диметилформамид	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	х.ч.
5. Хлороформ	CHCl <sub>3</sub>	х.ч.
6. Толуол	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	ч.д.а.
7. Изопропиловый спирт	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	х.ч.
8. Триэтиламин	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N	х.ч.
9. Хлорная кислота	HClO <sub>4</sub>	х.ч.
10. Соляная кислота	HCl	х.ч.
11. Уксусная кислота	CH <sub>3</sub> COOH	х.ч.
12. п-Толуолсульфоновая кислота	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> S	х.ч.
13. Трифторметансульфо кислота	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	х.ч.
14. Борофтористоводородная кислота	HBF <sub>4</sub>	х.ч.

## 2.2 Оборудование

В дипломной работе были использованы следующие виды оборудования:

- Спектрофлуориметр RF-5301PC

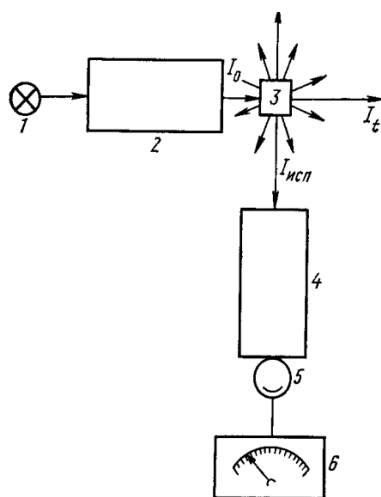


Рисунок 5 - Блок-схема спектрофлуориметра

- 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 5. 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 [40].



Рисунок 6 - Спектрофлуориметр RF-5301PC

- Спектрофотометр UV-1800

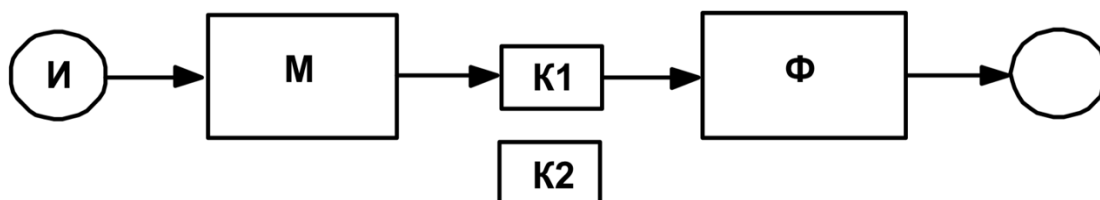


Рисунок 7 - Принципиальная схема спектрофотометра: И-источник света; М-монохроматор; К1-измерительные кюветы; К2-кюветы сравнения;

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 [40].



Рисунок 8 - Спектрофотометр UV-1800

- установка для получения молекулярного водорода

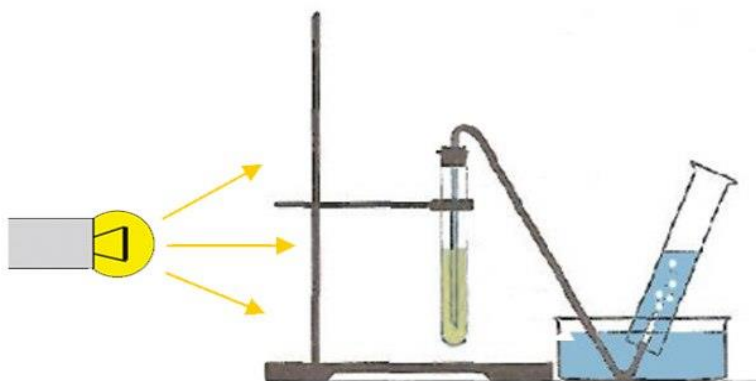


Рисунок 9 - Принципиальная схема для получения молекулярного водорода

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.

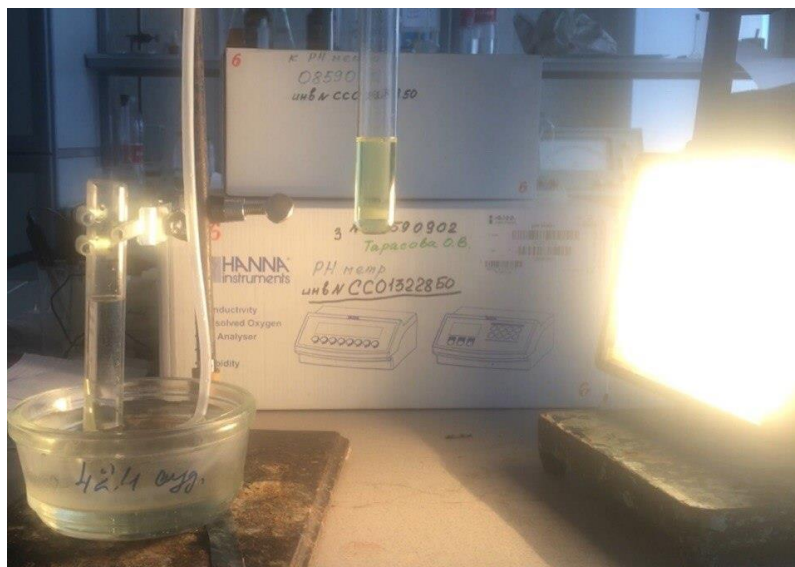


Рисунок 10 - Установка для получения молекулярного водорода

## 2.3 Спектроскопические измерения

### 2.3.1 Приготовление образцов

Для проведения серий экспериментов был приготовлен раствор N-метил-9-фенилакридиний йодида (PhAcrl)  $C=10^{-4}$  моль/лв 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 PhAcI  $C=10^{-4}$  моль/лс 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:

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

$$V(C_6H_{15}N) = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,003 \cdot 101}{0,728} = 2 \text{ мкл}, \quad (2.3)$$

$$V(C_7H_8) = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,003 \cdot 92}{0,86694} = 1,6 \text{ мкл}, \quad (2.4)$$

$$V(C_3H_8O) = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,003 \cdot 60}{0,7851} = 1,2 \text{ мкл}, \quad (2.5)$$

Для более подробного исследования зависимости наблюдаемых изменений в спектрах люминесценции N-метил-9-фенилакридиний 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 ( $C_7H_8O_3S$ ), трифторметансульфокислота ( $CF_3SO_3H$ ), борофтористоводородная кислота ( $HBF_4$ ).

Объем и масса кислот рассчитывались следующим образом:

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

$$V(HClO_4) = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,003 \cdot 100,5}{1,67} = 0,9 \text{ мкл}, \quad (2.7)$$

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

$$V(CH_3COOH) = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,003 \cdot 60}{1,0492} = 0,9 \text{ мкл}, \quad (2.9)$$

$$m(C_7H_8O_3S) = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,003 \cdot 190 = 0,003 \text{ г}, \quad (2.10)$$

$$V(CF_3SO_3H) = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,003 \cdot 150}{1,696} = 1,4 \text{ мкл}, \quad (2.11)$$

$$V(HBF_4) = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,003 \cdot 88}{1,410} = 0,9 \text{ мкл}, \quad (2.12)$$

### 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  $\lambda$ ». 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 ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), дихлорметан ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), хлороформ ( $\text{CHCl}_3$ ), 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 (CH<sub>3</sub>COOH), п-Толуолсульфоновая кислота (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>S), трифторметансульфокислота (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H), борофтористоводородная кислота (HBF<sub>4</sub>).

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).

$$V(HClO_4) = \frac{C(HClO_4) \cdot V(буфер) \cdot M(HClO_4)}{\rho(HClO_4)}, \quad (2.21)$$

$$V(HClO_4) = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,01 \cdot 100,5}{1,67} = 3,0 \text{ мкл}, \quad (2.22)$$

Так же исследовали PhAcI 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 собираня 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 N-метил-9-фенилакридиний 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 11).

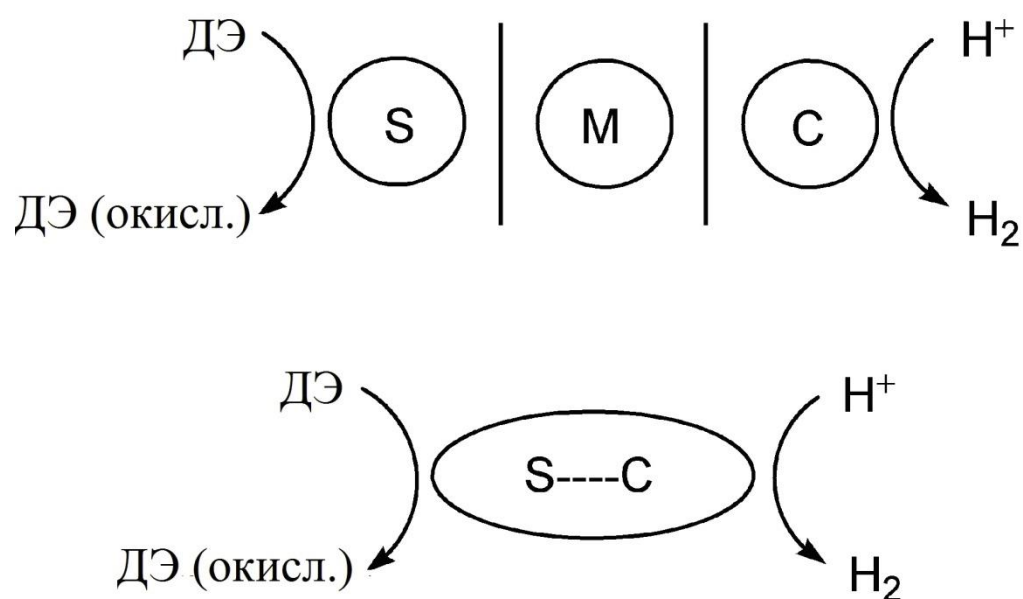


Рисунок 11 - механизм фотоактивации

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 [42], 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  $10^7 - 10^8 \text{ c}^{-1}$ .

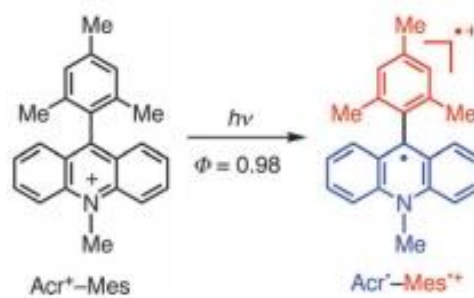


Рисунок 12 - Фотоиндуцированный перенос электронов в 9-мезитил-10-метилакридиний-ионе ( $\text{Acr}^+ - \text{Mes}$ ).

Так же известно, что процесс протонирования радикала, в случае каталитического процесса, представленного на рисунке 12, 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 N-метил-9-фенилакридиний йодида

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

Наложение спектров поглощения и люминесценции для N-метил-9-фенилакридиний йодида представлено на рисунке 13:



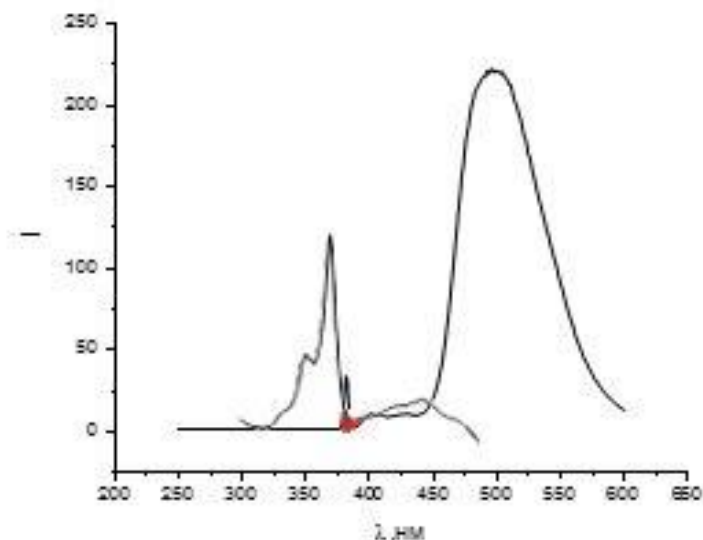


Рисунок 13 - Спектры люминесценции и поглощения растворов PhAcrl с  $\text{CH}_3\text{CN}$

Из рисунка видно, что происходит перекрывание спектров т.о. перенос энергии по механизму Фёрстера теоретически вероятен, что открывает возможность к изучению процесса фотохимического получения молекулярного водорода в присутствии N-метил-9-фенилакридиний йодида.

Общую теоретическую схему этого процесса можно представить следующим образом:

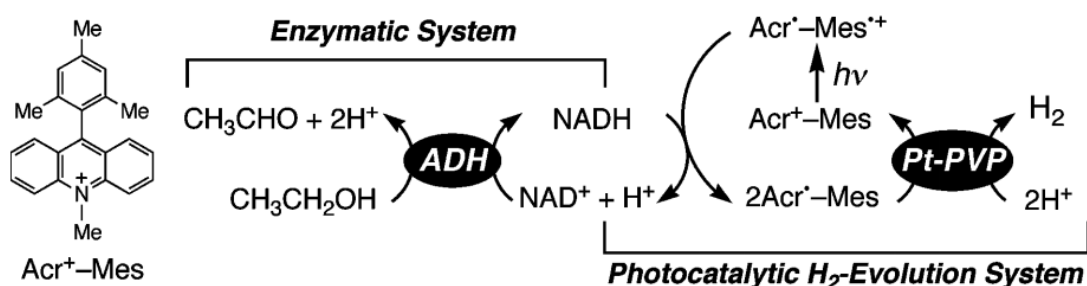


Рисунок 14 - Каталитический процесс образования молекулярного водорода

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

- 1 - фотокатализатор (PhAcrl)
- 2 - донор протонов (органическая и неорганическая кислота)

З - 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 15 и 16.

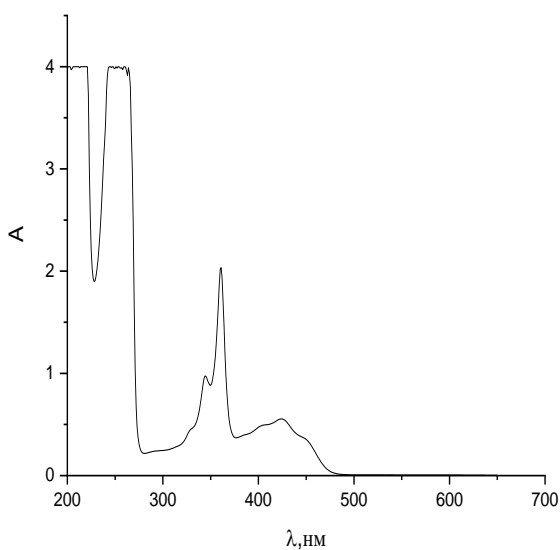


Рисунок 15 - Спектр поглощения раствора PhAcrl с C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>

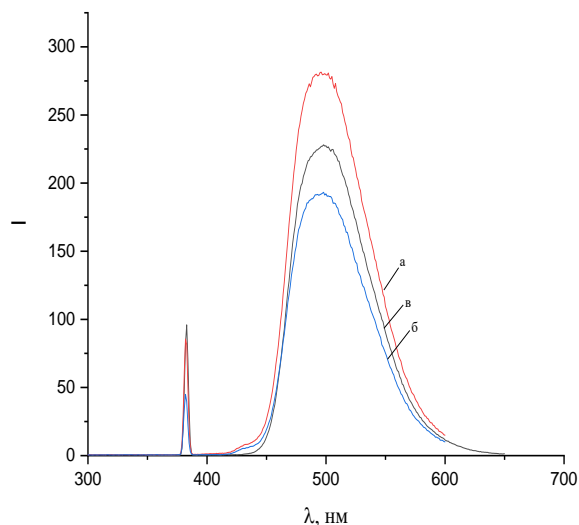


Рисунок 16 - Спектры люминесценции растворов: а-PhAcrl с C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>N; б-PhAcrl с C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>; в-PhAcrl с C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O

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

Как видно из рис.16 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.

Т.о. моделировать данную реакцию с использованием спектров люминесценции невозможно.

Интересные результаты были получены при регистрации электронных спектров поглощения в присутствии различных кислот (рис. 17).

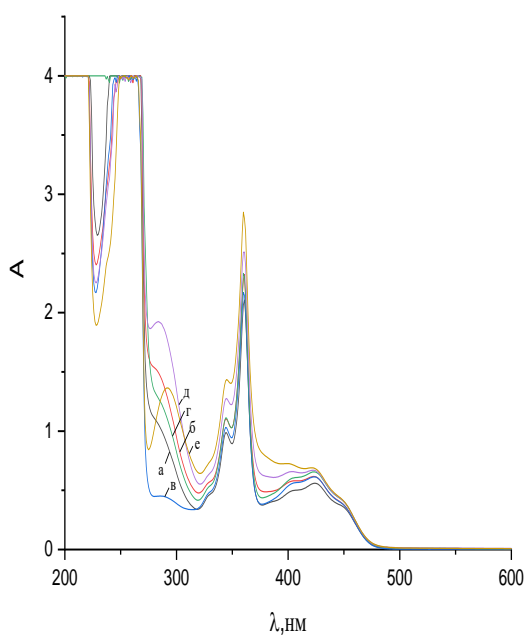


Рисунок 17 - Спектры поглощения растворов: а-PhAcrl с  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; б-PhAcrl с  $\text{HBF}_4$ ; в-PhAcrl с  $\text{HCl}$ ; г-PhAcrl с  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{S}$ ; д- PhAcrl с  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ; е- PhAcrl с  $\text{HClO}_4$

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

### 3.3 Фотокаталитические свойства

#### 3.3.1 Исследование фотокаталитических реакций растворов N-метил-9-фенилакридиний 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
$\text{CH}_3\text{CN}$	9,0
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	4,4
$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	1,5
$\text{CHCl}_3$	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  $\text{HBF}_4$  в течение 30 минут

$\text{HBF}_4$						
t, мин	5	10	15	20	25	30
C, моль/л	V, 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  $\text{HCl}$  в течение 30 минут

$\text{HCl}$						
t, мин	5	10	15	20	25	30
C, моль/л	V, 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  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в течение 30 минут

$\text{CH}_3\text{COOH}$						
$t, \text{мин}$	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
$5 \cdot 10^{-3}$	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  $\text{HClO}_4$  в течение 30 минут

$\text{HClO}_4$						
$t, \text{мин}$	5	10	15	20	25	30
$C, \text{моль/л}$	$V, \text{мл}$					
$2 \cdot 10^{-3}$	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  $\text{сCF}_3\text{SO}_3\text{H}$  в течение 30 минут

$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$						
$t, \text{мин}$	5	10	15	20	25	30
$C, \text{моль/л}$	$V, \text{мл}$					
$2 \cdot 10^{-3}$	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  $\text{сC}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{S}$  в течение 30 минут

$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{S}$						
$t, \text{мин}$	5	10	15	20	25	30
$C, \text{моль/л}$	$V, \text{мл}$					
$2 \cdot 10^{-3}$	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 PhAcrl в присутствии изучаемых кислот (рисунки 18-21) было обнаружено ранее неописанный факт - добавление всех кислот приводит к появлению новой полосы поглощения при  $\lambda=290$  нм. Увеличивающаяся оптическая плотность (A) данной полосы хорошо коррелирует с рК кислотами, а также наблюдается хорошее

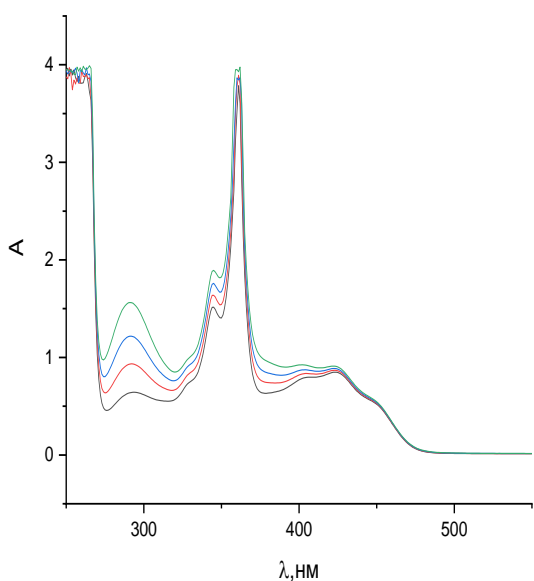


Рисунок 18 - Спектры поглощения растворов PhAcrl с HBF<sub>4</sub> при различных концентрациях

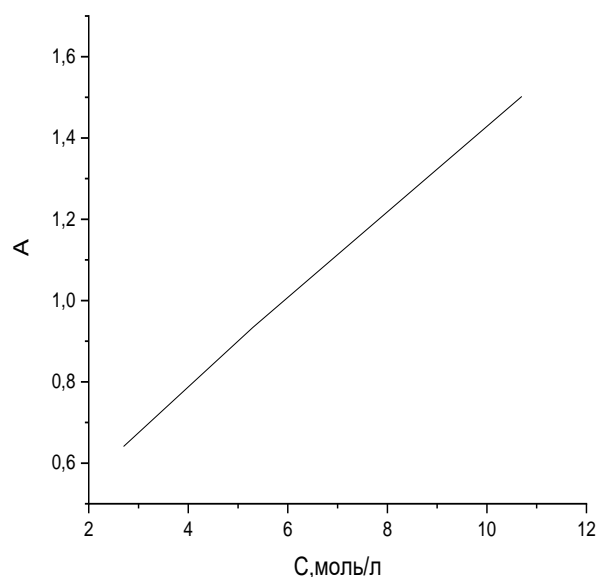


Рисунок 19 - Зависимость оптической плотности раствора PhAcrl  $C=10^{-4}$  моль/л от концентрации HBF<sub>4</sub>

соответствие зависимость между концентрацией (C) кислоты и оптической плотности (A). Последнее указывает на то, что образует аддукт состава 1:1.



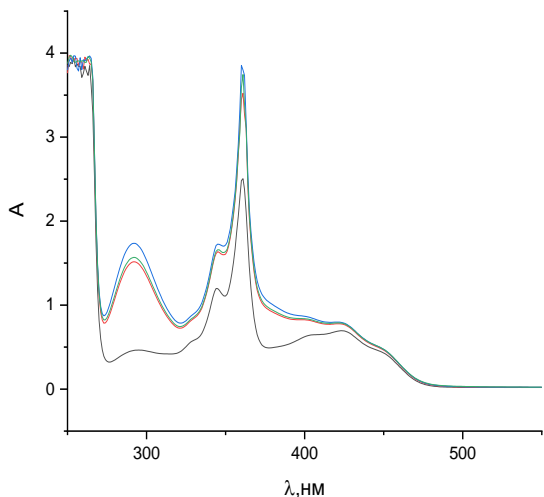


Рисунок 20 - Спектры поглощения растворов PhAcrl с  $\text{HClO}_4$  при различных концентрациях

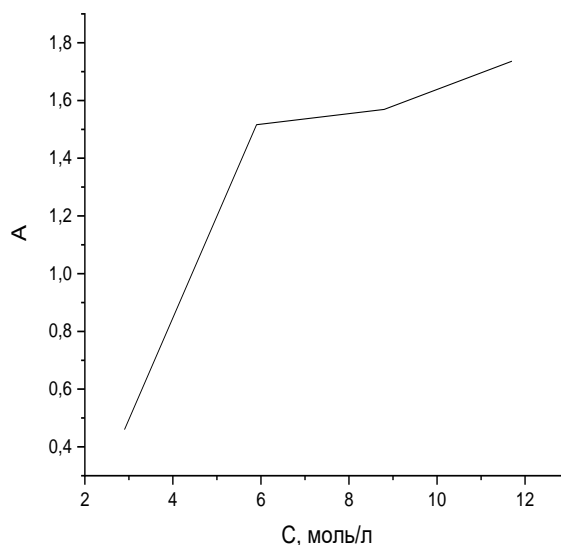


Рисунок 21- Зависимость оптической плотности раствора PhAcrl  $C=10^{-4}$  моль/л от концентрации  $\text{HClO}_4$

Из рисунков видно, что максимальная оптическая плотность достигается при использовании кислот с низким значением рК. При увеличении рК интенсивность полосы понижается: наименьшее значение соответствует  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

На наш взгляд, данная полоса поглощения соответствует образованию дикатиона.

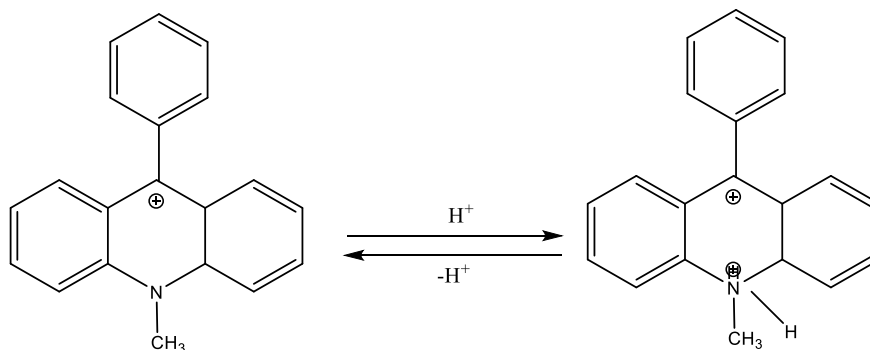


Рисунок 22 - Образование дикатиона при протонировании PhAcrl

Вероятнее всего данная стадия и является скоростью лимитирующего процесса, что хорошо согласуется с данными, представленными выше, так как для  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{HCl}$  объем выделившегося водорода максимален, поскольку в их присутствии концентрация дикатионной формы наименьшая.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. 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.

2. Подробно изучен процесс использования N-метил-9-фенилакридиния йодида в качестве фотокатализатора процесса получения молекулярного водорода в различных апротонных растворителях. На основании полученных данных была предложена схема протекающего процесса.

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

4. Показано, что при низких значениях рН 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. – 1911. – P. 753–755.
2. Bruner L, Kozak J. Information on the photocatalysis I the light reaction in uranium salt plus oxalic acid mixtures / L. Bruner, J. Kozak // Z Elektrochem Angew. – 1911. – P. 354–360.
3. Landau M . Le phénomène de la photocatalyse/ M. Landau // Compt Rend . – 1913. – P. 156-160.
4. Baly ECC, Heilbron IM, Barker WF –Photocatalysis. Part I. /The synthesis of formaldehyde and carbohydrates from carbon dioxide and water. J Chem Soc. – 1921. –P.1025–1035.
5. Baur E, Perret A –The action of light on dissolved silver salts in the presence of zinc oxide// Helv Chim Acta. –1924. –P.910–915.
6. Keidel E –The fading of aniline dyes in the presence of titanium white./Farben-Zeitung. –1929. –P.1242–1243.
7. Doodeve CF, Kitchener JA – The mechanism of photosensitization by solids trans. Faraday Soc. –1938. –P.902–912.
8. Terenin AN –The desorption of adsorbed gases from metals and semiconductors, and their adsorption under the influence of light.//Probl Kinet Katal. –1955. –P.17–33.
9. Serpone N, Emeline AV, Horikoshi S, Kuznetsov VN, Ryabchukb VK – On the genesis of heterogeneous photocatalysis: a brief historical perspective in the period 1910 to the mid-1980s. /Photochem Photobiol Sci. –2012. –P.1121–1150.
10. Kato S, Mashio F – Titanium dioxide-photocatalyzed oxidation. I. Titanium dioxide photocatalyzed liquid phase oxidation of tetralin, Kogyo Kagaku Zasshi. –1964. –P.1136–1140.

11. Ikekawa A, Kamiya M, Fujita Y, Kwan T – Competition of homogeneous and heterogeneous chain terminations in heterogeneous photooxidation catalysis by ZnO./ Bull Chem Soc Jpn. – 1964. –P.32–36.
12. Doerffler W. Hauffe K. – Heterogeneous photocatalysis I. Influence of oxidizing and reducing gases on the electrical conductivity of dark and illuminated zinc oxide surfaces. J Catal. –1964. –P.156–170.
13. Fujishima A, Honda K – Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode./ Nature. –1972. – P.37–38.
14. J. M. Coronado – Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications, Green Energy and Technology. – 1974. – P.425-478.
15. Пармон В.Н. Фотокатализ: Вопросы терминологии. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии / К.И. Замираев, В.Н. Пармон. – Новосибирск: Наука, 1991. – 172с.
16. Titania-based photocatalysts—crystal growth, doping and heterostructuring Gang. – 1978. – P.32-35.
17. Ibrahim Dincer Comprehensive Energy Systems ,2018. – 74с.
18. Linsebigler, Amy L.; Lu, Guangquan.; Yates, John T. –"Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results". Chemical Reviews. –1995. –P.735–758.
19. Gang L.; Lianzhou W.; Hua G. Y.; Hui-Ming C.; Gao Q. L., J. Mater. Chem. – 1995. –P.15-18.
20. Daneshvar, N; Salari, D; Khataee, A.R. – "Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO<sub>2</sub>". Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2004. – P.317–322.
21. Graetzel, M. Artificial photosynthesis: water cleavage into hydrogen and oxygen by visible light. Acc. Chem. Res. – 1980. – 376–384с.
22. Lehn, J. M. & Ziessel, R. – Photochemical generation of carbon monoxide and hydrogen by reduction of carbon dioxide and water under visible light irradiation. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. –1982. – P.701–704.

23. Fihri, A., Artero, V., Pereira, A. & Fontecave, M. Efficient – H<sub>2</sub>-producing photocatalytic systems based on cyclometalated iridium- and tricarbonylrhenium-diimine photosensitizers and cobaloxime catalysts. //Dalton Trans. –2008. –5567–5569.
24. Gärtner, F. – Photocatalytic hydrogen generation from water with iron carbonyl phosphine complexes: Improved water reduction catalysts and mechanistic insights. Chem. - A Eur. J. – 2011. – P.6425–6436.
25. Du, P., Schneider, J., Luo, G., Brennessel, W. W. & Eisenberg, R. – Visible light-driven hydrogen production from aqueous protons catalyzed by molecular cobaloxime catalysts. Inorg. Chem. –2009.–P.4952–4962.
26. Kirch, M. & Sauvage, J. M. L. and J. P. Hydrogen – Generation by Visible Light Irradiation of Aqueous Solutions of Metal Complexes. An approach to the photochemical conversion and storage of solar energy. //Helv. Chim. Acta. – 1979. –P.1345–1384.
27. Lazarides, T. et al. – Making hydrogen from water using a homogeneous system without noble metals. //J. Am. Chem. Soc. – 2009. – P.9192–9194.
28. Bard, A. & Fox, M. A. Artificial – Photosynthesis: Solar Splitting of Water to Hydrogen and Oxygen. //Acc. Chem. Res. – 1995. – P. 141–145.
29. ALLEN J. BAR, M. A. F. Artificial – Photosynthesis: Solar Splitting of Water to Hydrogen and Oxygen. //Acc. Chem. Res. – 1995. – P.141–145.
30. Stone, F., West, R. – Advances in Organometallic Chemistry. –1977. – P.15–22.
31. Maeda, K. & Domen, K. – Photocatalytic water splitting: Recent progress and future challenges./ J. Phys. Chem. Lett. –2010. –P.2655–2661.
32. McCormick, T. M. et al. – Reductive side of water splitting in artificial photosynthesis: New homogeneous photosystems of great activity and mechanistic insight. //J. Am. Chem. Soc. –2010. –P.132–154.
33. Du, P. & Eisenberg, R. – Catalysts made of earth-abundant elements (Co, Ni, Fe) for water splitting: Recent progress and future challenges. Energy Environ. Sci. –2012. –P.5.

34. J.A. Turner, Science. –2004. – P.972 – 974.
35. R.F. Service, Science. –2004. –P.958 – 961.
36. N.S. Lewis, D.G. Nocera, Proc.Natl.Acad.Sci.USA. –2006. – P.15729 – 15735.
37. I.P. Georgakaki, L.M. Thonson, E.J. Lyon, M.B. Hall, M.Y. Darensbourg, /Coord.Chem.Rev. –2003. –P.255 – 266.
37. X. Liu, S.K. Ibrahim, C.Tard, C.J. Pickett, Coord.Chem.Rev. –2005. – P.1641 – 1652.
38. U. Koelle, New J.Chem. –1992. –P.157 – 169.
39. A.J. Esswein, D.G. Nocera, Chem.Rev. –2007. – P. 4022 – 4047.
40. Y.Z. Voloshin, N.A. Kostromina, R. Krämer. –Clathrochelates: synthesis, structure and properties// Elsevier, Amsterdam. –2002.
41. Y.Z. Voloshin, O.A. Varzatskii, T.E. Kron, V.K. Belsky, V.E. Zavodnik, A.V. Palchik. – Inorg. Chem. –2000. –P. 1907.
42. Y.Z. Voloshin, V.E. Zavodnik, V.K. Belsky, A.V. Palchik, N.G. Strizhakova, I.I. Vorontsov, M.Y. Antipin. – Dalton Trans. – 2002. –1193 с.
43. Y.Z. Voloshin, O.A. Varzatskii, A.V. Palchik, N.G. Strizhakova, I.I. Vorontsov, M.Y. Antipin, D.I. Kochubey, B.N. Novgorodov. –New J.Chem. 2003. –1148 с.
44. Волошин Я.З., Варзацкий О.А., Воронцов И.И., Антипин М.Ю., Лебедев А.Ю., Белов А.С., Стрижакова Н.Г. // Изв.АН.Сер.хим. – 2004. – 92 с.
45. Волошин Я.З., Белов А.С., Лебедев А.Ю., Варзацкий О.А., Антипин М.Ю., Старикова З.А., Крон Т.Е. // Изв. АН. Сер. хим. –2004.– 117 с.