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

> Институт физики и химии Кафедра общей и неорганической химии

> > **УТВЕРЖДАЮ**

Зав. кафедрой канд. хим. наук Селен А.В. Долганов «26» Шление 2018 г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ ПРОИЗВОДНЫХ АКРИДИНА

Автор дипломной работы «21» инание 2018 г. Д. Н. Емелькина Обозначение дипломной работы ДР – 02069964 – 04.05.01 – 03 –18 Специальность 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия

Руководитель работы канд. хим. наук, доц. Нормоконтролер канд. хим. наук, доц. Рецензент

канд. хим. наук, доц.

<u>Свения</u> «<u>15</u>» <u>инение</u> 2018 г. А.В.Долганов <u>Шаб (</u> «<u>15</u>» <u>инение</u> 2018 г. А.А.Шабарин <u>Пер (</u> «<u>15</u>» <u>инение</u> 2018 г. А.А.Шабарин

Саранск 2018

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

Институт физики и химии

Кафедра общей и неорганической химии

УТВЕРЖДАЮ Зав. кафедрой канд. хим. наук <u>Асеер</u> А. В. Долганов «<u>11.» рубрачи</u> 2018 г.

ЗАДАНИЕ НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ

Студентка Емелькина Дарья Николаевна

1 Тема Использование электрохимических и квантово-химических методов для изучения механизма реакции образования молекулярного водорода в присутствии производных акридина

Утверждена по Мордовскому ГУ № 838-с от 09.02.2018 г.

2 Срок представления работы к защите: 26.06.2018 г.

3 Исходные данные для дипломной работы: литературные данные по изучению каталитических систем для выделения водорода.

4 Содержание дипломной работы

4.1 Введение

4.2 Аналитический обзор

4.3 Экспериментальная часть

4.4 Обсуждение результатов

4.5 Выводы

4.6 Список использованных источников

4.7 Приложения

Руководитель работы <u>Асия</u> «<u>13</u>» <u>ребраня</u> 2018 г. А. В. Долганов Задание к исполнению принял <u>«13</u>» <u>ребраня</u> 2018 г. Д. Н. Емелькина

РЕФЕРАТ

Дипломная работа содержит 137 страниц, 11 формул, 3 схемы, 87 рисунков, 54 таблиц, 66 использованных источников, 2 приложения. АКРИДИН, 9-ФЕНИЛАКРИДИН, 10-МЕТИЛ-9-ФЕНИЛАКРИДИН ЙОДИД, АЦЕТОНИТРИЛ, ТРЕТ-БУТИЛАТ АММОНИЯ, ХЛОРНАЯ КИСЛОТА, УКСУСНАЯ КИСЛОТА, ТРИФТОРМЕТАНСУЛЬФОНОВАЯ КИСЛОТА, ПАРАТОЛУОЛСУЛЬФОНОВАЯ КИСЛОТА, ТРИЭТИЛАМИН ГИДРОХЛОРИД, ВОЛЬТАМПЕРОГРАММА, ПОТЕНЦИАЛ, ТОК.

Механизм выделения водорода в присутствии органических веществ на данный момент подробно не исследован. Знание его необходимо для лучшего понимания работы катализатора и улучшения эффективности каталитического процесса и варьирования параметров.

Объект исследования: органические гетероциклические соединения - акридин, 9-фенилакридин и 10-метил-9-фенилакридин йодид.

Цель работы: с использованием электрохимических и квантовохимических методов изучить механизм каталитической реакции выделения водорода в присутствии органических соединений, а также найти кинетические и термодинамические характеристики процесса выделения водорода.

Методы исследования: электрохимические, квантово-химические.

Полученные результаты: изучена каталитическая активность акридина, 9-фенилакридина и 10-метил-9-фенилакридин йодида, рассчитаны кинетические и термодинамические параметры процесса выделения водорода, выполнены квантово-химические расчеты, определены основные интермедиаты и представлена полная диаграмма каталитической реакции.

Область применения: водородная энергетика, катализаторы выделения водорода.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1 Аналитический обзор	
1.1 [FeFe]-гидрогеназы	
1.2 Структурные и функциональные аналоги [FeFe]-гидрогеназ	16
1.3 Электрокаталитическое выделение водорода в кислых водных растворах,	
вызванное аналогами [FeFe]-гидрогеназ в качестве катализаторов	
1.4 Некоторые структурные аналоги [Ni-Fe]-гидрогеназ	
1.5 Функциональные аналоги [NiFe] –гидрогеназ	
1.6 Оценка эффективности гомогенных электрокатализаторов	
1.7 Заключение	
2 Экспериментальная часть	
2.1 Приборы и электроды	
2.2 Общая методика электрохимических измерений	
2.3 Обработка данных	
2.4 Используемые реактивы	
3 Обсуждение результатов	
3.1 Электрохимические свойства акридина и его производных	41
3.2 Электрокаталитические свойства акридина в присутствии кислот – хлорной уксусной, паратолуолсульфоновой, трифторметансульфоновой и триэтиламина гидрохлорида.	,
3.2.1 Электрокаталитические свойства акрилина в присутствии хлорной кисл	юты .48
3.1.2 Электрокаталитические свойства акрилина в присутствии уксусной кис	лоты 50
3.1.3 Электрокаталитические свойства акридина в присутствии паратолуолсульфоновой кислоты	
3.1.4 Электрокаталитические свойства акридина в присутствии трифторметансульфоновой кислоты	54
3.1.5 Электрокаталитические свойства акридина в присутствии триэтиламина гидрохлорида	
3.3 Электрокаталитические свойства 9-фенилакридина в присутствии кислот – хлорной, уксусной, паратолуолсульфоновой, трифторметансульфоновой и триэтиламина гидрохлорида	61
3.3.1 Электрокаталитические свойства 9-фенилакридина в присутствии хлори кислоты	ной 61

3.3.2 Электрокаталитические свойства 9-фенилакридина в присутствии уксусной кислоты
3.3.3 Электрокаталитические свойства 9-фенилакридина в присутствии паратолуолсульфоновой кислоты
3.3.4 Электрокаталитические свойства 9-фенилакридина в присутствии трифторметансульфоновой кислоты
3.3.5 Электрокаталитические свойства 9-фенилакридина в присутствии триэтиламина гидрохлорида
3.4 Электрокаталитические свойства 10-метил-9-фенилакридин иодида в присутствии кислот – хлорной, уксусной, паратолуолсульфоновой, трифторметансульфоновой и триэтиламина гидрохлорида
3.4.1 Электрокаталитические свойства 10-метил-9-фенилакридин иодида в присутствии хлорной кислоты74
3.4.2 Электрокаталитические свойства 9-фенил-10-метилакридиний йодида в присутствии уксусной кислоты76
3.4.3 Электрокаталитические свойства 10-метил-9-фенилакридин иодида в присутствии паратолуолсульфоновой кислоты
3.4.4 Электрокаталитические свойства 10-метил-9-фенилакридин иодида в присутствии трифторметансульфоновой кислоты
3.4.5 Электрокаталитические свойства 10-метил-9-фенилакридин иодида в присутствии триэтиламина гидрохлорида
3.6 Расчёт константы лимитирующей стадии k ₁ и ТОF _{max} для акридина и его производных в присутствии кислот
3.5 Расчет константы скорости передачи электронов и энергии активации
3.7 Зависимость константы лимитирующей стадии k_1 от р K_a кислот
3.8 Квантово-химические расчеты
ВЫВОДЫ
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ
ПРИЛОЖЕНИЕ А (обязательное) Значения концентраций кислот и тока 108
ПРИЛОЖЕНИЕ Б (обязательное) Графики зависимости i/i_p° от $1/[1+exp(F \cdot (E-E^{\circ})/RT]$ для
определения константы лимитирующей стадии k ₁ и TOF _{max}

ВВЕДЕНИЕ

В связи с наблюдаемым увеличением энергетических нужд растущего населения и сокращением запасов ископаемых источников энергии в последние десятилетия все больше внимания мирового сообщества уделяется поиску альтернативных видов топлива [1]. На данный момент наиболее перспективным кандидатом для использования в качестве «топлива будущего» является водород, запасы которого в водах мирового океана практически неисчерпаемы [2].

Экологически чистым вариантом получения молекулярного водорода является электролиз воды: его использование в топливных элементах позволяет получать молекулярный водород из наиболее доступного и практически безграничного источника – воды и превращать его обратно в воду и электричество, обеспечивая экологичность и возобновляемость процесса [3].

Эффективное использование возобновляемых источников энергии возможно лишь при конверсии полученного электричества в другие виды энергии, чаще всего – в энергию химических связей, в том числе в молекуле водорода. Дальнейшее использование полученного молекулярного водорода в топливных элементах позволяет получить электрическую энергию именно в те моменты, когда в ней возникает потребность.

Тем не менее, еще одним важным препятствием, которое делает электрокаталитическое получение и окисление молекулярного водорода экономически невыгодным, является использование дорогой и доступной в ограниченных количествах металлической платины в качестве катализатора [4, 5]. К настоящему моменту синтезировано множество комплексов переходных металлов [6], обладающих высокой активностью в электрокаталитической генерации водорода, числе превосходящих гидрогеназы В том ПО каталитической активности и стабильности [7]. Несмотря на это, ни один из большого многообразия молекулярных комплексов не сочетал низких значений

перенапряжения с доступностью, высокой активностью и стабильностью, что является необходимым условием экономически жизнеспособного катализатора. Ранее коллективом авторов разработаны уникальные электрокаталитические системы процесса генерации молекулярного водорода на основе 10-метил-9фенилакридин иодида (PhAcrI) [8]. Полученные электрокатализаторы, по ряду (стабильность, безопасность) характеристик дешевизна, экологическая значительно превосходят все известные катализаторы на основе переходных и даже благородных металлов. На основе электрохимических данных был предложен вероятный каталитический механизм процесса электрохимического генерирования молекулярного водорода в присутствии PhAcrI: в ацетонитриле Однако, для предложенного и в воде при различных значениях рН [9]. механизма ранее не исследовались кинетические и термодинамические параметры.

Цель работы: Изучить механизм каталитической реакции выделения водорода в присутствии производных акридина с использованием электрохимических и квантово-химических методов, а также нахождение кинетических и термодинамических характеристик данного процесса.

Задачи:

- Изучить электрокаталитическую активность акридина, 9фенилакридина и 10-метил-9-фенилакридин йодида с использованием электрохимических методов ЦВА и препаративного электролиза
- 2. Ha основе полученных данных рассчитать кинетические И термодинамические параметры процесса (константа скорости гетерогенного переноса электронов k^f, энергия активации E_{act}, лимитирующей константа скорости стадии k_1 , активность катализатора TOF_{max}).
- 3. С использованием квантово-химических расчетов определить основные интермедиаты электрокаталитического процесса.

1 Аналитический обзор

1.1 [FeFe]-гидрогеназы

Железо считается важнейшим микроэлементом для бактерий, растений, животных и людей. Хотя роль этого металла в биохимии животных плохо понимается, именно железо действительно отвечает за активность многих бактериальных ферментов. Примерами этих ферментов являются гидрогеназы (H₂-зы), метил-S-коэнзим М-метилредуктазы (МКМ), пероксидазы и нитрогеназы, которые являются эффективными катализаторами выделения водорода или фиксации азота, окислительных превращений и алкилирования. В каждом белке окружение Fe имеет некоторые особенности, однако атомы железа присутствуют в активных местах вышеперечисленных ферментов и непосредственно участвуют в каталитических циклах.

Два класса ферментов, включающих биметаллические активные участки, которые содержат атомы железа, представляют собой [FeFe]-гидрогеназы и [NiFe]-гидрогеназы [10, 11], активные центры которых участвуют в конверсии H_2/H^+ (рис. 1.1, 1.2). Третий класс гидрогеназ, так называемых [Fe]-гидрогеназа (рис. 1.3), был обнаружен только в метаногенах. В этих ферментах H_2 расщепляется в моноядерном железо-карбонильном центре с выделением протона и переносом гидридного иона на гидридный носитель N^5 , N^{10} метилентетрагидрометаноптерин [12].



Рисунок 1.1 – [FeFe]-гидрогеназа



Рисунок 1.2 – [NiFe]-гидрогеназа



Cys – цистеин

Рисунок 1.3 – [Fe]-гидрогеназа

[NiFe]-гидрогеназы более активны в окислении H₂, тогда как [FeFe]более гидрогеназы проявляют высокую производстве активность В молекулярного водорода. Например, некоторые [FeFe]-гидрогеназы чрезвычайно активно способствуют выделению H₂, каждая молекула фермента может производить до ~10⁴ молекул H₂ в секунду при комнатной температуре [13]. Каталитическая активность [NiFe]-гидрогеназы обычно ниже. Разработка Fe-катализаторов представляет особый интерес из-за высокой активности природных аналогов, естественного обилия этого металла и отсутствия экологической токсичности [14].

Разработка PBB-катализаторов на основе этого металла очень важно для повышения экономической эффективности производства H₂ из воды и возобновляемых источников энергии [15]. Комплекс Fe(TФП) представляет собой тетрафенилпорфирин, который катализирует PBB [16], является одним из первых примеров PBB-катализаторов. Однако каталитически активное промежуточное соединение железа [(TФП)Fe⁰]²⁻ электрохимически получается из [(TФП)Fe^{III}]⁺ на последовательных этапах посредством трехэлектронного восстановления:

$$[(T\Phi\Pi)Fe^{III}]^+ \xrightarrow{e^-} [(T\Phi\Pi)Fe^{II}] \xrightarrow{e^-} [(T\Phi\Pi)Fe^{I}]^- \xrightarrow{e^-} [(T\Phi\Pi)Fe^{0}]^2$$

в ДМФ (диметиловый эфир фумаровой кислоты) при высоком потенциале электрода (- 1,9 В, если не указано иначе, все потенциалы заданы относительно эталонного электрода Fc⁺/Fc (ферроценовый катион/ферроцен)). Поэтому этот комплекс представляет ограниченный практический интерес для водородной энергетики, поскольку чем выше потенциал выделения водорода, тем выше стоимость энергии.

Были предложены комплексы железа с лигандами, содержащими электроноакцепторные группы (например, пентафторфенил). Для этих комплексов потенциал выделения в ожидаемом состоянии окисления Fe^{0} сдвигается на положительные значения, и эти комплексы работают с несколько более положительным потенциалом, чем - 1,3 В. Выделение водорода становится легче. Кроме того, каталитическая активность в окислении H₂ (обратная реакция - восстановление H⁺) была обнаружена для комплексов железа с фосфиновыми лигандами, в которых боковая аминогруппа циклического лиганда функционирует как протонное реле [17].

Из-за довольно гибкого спейсера эта аминогруппа расположена вблизи центра металла и благодаря этой компоновке может действовать как протонное реле, т.е. может переносить водород в металл и, наоборот, связывает его как протон. Присутствие этой группы сыграло решающую роль в подготовке

эффективных синтетических гидрогеназ. К сожалению, чувствительность к кислороду является основным препятствием для широкомасштабного применения гидрогеназ. Тем не менее, кристаллографическая характеристика [NiFe]- и [FeFe]-гидрогеназ и более глубокое понимание их функций, полученных спектроскопическими [18] и электрохимическими [19] методами и теоретическими расчетами [20], открывают новые возможности для развития синтетического PBB-катализатора на основе железа. Биомиметический подход показал, что активный сайт [FeFe]-гидрогеназы частично похож на структурные особенности классических комплексов тиолята железа Fe₂(SR)₂(CO)₆[21 - 23].

Многочисленные структурные и функциональные модели [FeFe]гидрогеназы были синтезированы и охарактеризованы, в частности, [24] комплексы с тиолятными лигандами 1-5 и фосфиновыми лигандами 6-8 (рис. 1.4).



Рисунок 1.4 – Функциональные лиганды [FeFe]-гидрогеназ

Несмотря на то, что вода является предпочтительным источником протонов для PBB, в системах с кислотно-органическим растворителем

изучается действие многих гомогенных катализаторов. Этот выбор, который диктуется проблемами низкой растворимости стабильности часто И неблагоприятные Каталитические катализатора, имеет последствия. характеристики РВВ в присутствии комплексов переходных металлов обычно оценивают с помощью циклической вольтамперометрии (ЦВА), в которой каталитически инертный электрод, стеклообразный углерод (СУ) или ртуть служит источником электронов, а добавленная к органическому растворителю кислота служит донором протонов. Каталитическая активность оценивается по изменению потенциала, наблюдаемому в ЦВА-реакции, с увеличением концентрации кислоты. Увеличение редукционного тока при потенциале, близком к восстановительному потенциалу комплекса (рис. 1.5) или его форме, [25]. протонированной является основным критерием Если гетерогенный перенос электронов между электродом и комплексом металлов и окислительно-восстановительная реакция с субстратом (в рассматриваемом случае с источником протонов, таким как вода, кислота и т. д.) протекает довольно быстро (рис. 1.6), значительное увеличение каталитического тока может быть достигнуто за счет уменьшения в потенциале электролиза (уменьшение энергии активации). Таким образом, в этих условиях потенциал восстановления TsOH на электроде составляет - 2,0 В; в присутствии катализатора, - 1,5 В. Другими словами, регенерация катализатора на электроде может приводить к образованию высокого электрокаталитического тока. Поэтому метод ЦВА может быть использован для установления потенциала, при котором происходит катализ, и для измерения каталитического тока.



Рисунок 1.5 - Циклические вольтамперограммы 0,5 мМ раствора Fe₂(bdt)(CO)₅[P(OMe)₃] в Bu₄NPF₆-MeCN до (1) и после (2) добавление 6 мМ TsOH (4-MeC₆H₄SO₃H) (a)



Рисунок 1.6 - Схема каталитического выделения водорода, опосредованная комплексом Fe, где М_{ох} и М_{red} являются исходными и каталитически активными формами комплекса

Однако для получения ключевых показателей каталитической активности, таких как перенапряжение и частота или число вращения (ТОF или

ТОN соответственно), требуется тщательный анализ результатов ЦВА в различных экспериментальных условиях [26], а также для определения механизма каталитического процесса [27, 28]. В своем наиболее общем определении частота оборота представляет собой количество преобразованного субстрата (N, молей) в единицу времени на моль катализатора, который содержится в реакционном диффузионном слое (а не в объеме раствора). Номер оборота характеризует полную активность в течение срока службы катализатора (t).

$$TON = \frac{Nподложка}{Nкатлизатор} = TOF \cdot t$$
(1)

Сдвиг потенциала при прохождении тока из-за медленного перехода заряда называется электрохимической поляризацией или перенапряжением (η). Методы органической электрохимии, термины и электрохимическая оценка реакционной способности органических и неорганических молекул более подробно освещены в специализированных монографиях [29].

Помимо электрохимических и связанных с ними спектроскопических методов [30], методы вычислительной химии все чаще используются как для анализа экспериментальных данных, так и для определения механизмов катализа [31]. Плотная функциональная теория оказалась особенно полезной определения промежуточных лля структур И переходных состояний каталитической системы и для оценки их физико-химических свойств, таких как константа кислотности и стандартный электрохимический потенциал [33, 34]. В последние годы в сочетании с кинетическим анализом были применены вычислительные методы для расчета TOF катализаторов в электрохимических реакциях [35].

Следует отметить, что хотя недавние исследования позволили получить обширные данные о структурах и механизмах действия [FeFe]-гидрогеназ, к сожалению, только некоторые структурные аналоги оказались эффективными, функциональных аналогов, действующих как эффективные т.е. число электрокатализаторы для производства H_2 , значительно меньше. Хотя абсолютное большинство исследователей направило свои усилия на моделирование активного сайта природных [FeFe]-гидрогеназ, не исключено, что будут разработаны новые структуры, в которых активный сайт комплекса будет заметно или полностью отличаться от окружающей среды атома железа в ферменте. Другими словами, нельзя исключать возможность того, что другие комплексы железа, структуры которых отличаются или только частично напоминают природные ферменты, будут иметь лучшие электрокаталитические свойства. Например, существует большое количество комплексов железа, содержащих классические лиганды, такие как циклопентадиенил (η⁵-C₅H₅, C_p), мостиковые и (или) концевые СО и мостиковые лиганды (например, алкил, алкинил, алкенил, аллил, алленил и т.д.), некоторые окислительно-активные лиганды и клатрохелаты, которые можно рассматривать как потенциальные электрокатализаторы для выделения H₂ [36, 37]. Новые лиганды, обладающие различными донорно-акцепторными свойствами, стерическими и другими характеристиками, решающую могут сыграть роль В исследованиях каталитической активности модельных систем. Исследователи сосредоточили свои усилия на разработке таких синтетических аналогов гидрогеназ, которые будут функционировать при комнатной температуре в водных или слабокислых средах при почти нулевых или низких перенапряжениях для выделения водорода, но с сопоставимыми или даже более высокими значениями ТОГ и TON.

1.2 Структурные и функциональные аналоги [FeFe]-гидрогеназ

Как упоминалось выше, образование водорода путем восстановления протонов, а также окисление водорода, катализируется на основе ферментов гидрогеназ. Были идентифицированы два типа генетически различных гидрогеназ. Также было обнаружено, что эти ферменты содержат фрагменты комплексов Ni и (или) тиолята Fe с CN- и CO-лигандами. Как правило, эти ферменты являются богатыми кластерами Fe-S, что свидетельствует о центральной роли переноса электронов с участием атомов Fe [12, 38]. [FeFe]-гидрогеназы более активны, чем [NiFe]-гидрогеназы, и они чаще всего действуют как катализаторы для выделения H₂ (таблица 1.1) [12, 13, 15, 16].

Таблица 1.1 - Активность [FeFe]- и [NiFe]-гидрогеназ при 30°С [12, 13, 50]

Реакция	Скорость реакции ¹		
	[FeFe]-гидрогеназа	[NiFe]-гидрогеназа	
Оксиление H ₂	28000	700	
Выделение Н ₂	6000-9000	700	

¹ Скорости приведены в молях H₂ на моль фермента в секунду и были измерены при 30°С.

В [FeFe]-гидрогеназах один кластер Fe₄S₄ непосредственно связан с активным сайтом, содержащим два атома Fe. Ансамбль 6Fe называется Hкластером. На схеме 1.1 показана упрощенная структура активного сайта [FeFe]-гидрогеназы и представлена его реакция с водородом. Эта схема показывает только активный сайт фермента и не представляет структуру остатка белковой молекулы. Передача электронов происходит через кластер Fe₄S₄, а протон (водород) доставляется в желаемый активный участок по каналам (не показан на схеме 1.1), что обеспечивает точную доставку реагента выпуск продуктов ИЗ каталитически активного центра металла. И

Предполагаемый механизм окисления H₂ связан с связыванием H₂ с центром Fe с последующим гетеролитическим расщеплением молекулы водорода с образованием гидрида железа и миграции протонов на атом азота [39].



Схема 1.1 - Структура активного сайта [FeFe]-гидрогеназы и его реакция с водородом

Раухфусс и коллеги [31, 40, 41] обнаружили, что гидрид-мостиковый комплекс двуядерного железа (рис. 1.7) катализирует образование водорода из п-толуолсульфоновой кислоты. Каталитическая реакция протекает с потенциалом -1,43 В с избыточным потенциалом 0,78 В.



Рисунок 1.7 – Гидрид-мостиковый комплекс двуядерного железа (1) и его протонированные формы (2-6)

Глоаген [30] использовал нейтральный гидридный комплекс Fe₂S₂ (рис. 7) для электрокаталитического восстановления $\Gamma BC;$ В этом процессе протонизации предшествует уменьшение комплекса 1 до дианионной формы. Также было сообщено о выделении водорода из уксусной кислоты. катализируемой комплексом 1, с потенциалом -2,1 В [42]. Луи и Даренсборг [43] синтезировали комплекс 2 с N-гетероциклическим карбеновым лигандом в Fe^IFe^{II} Этот парамагнитный комплекс имеет центров Fe. одном ИЗ полумостовой карбонильный лиганд и открытый координационный участок, аналогичный активному фрагменту Fe-Fe в [FeFe]-гидрогеназе.

Отт и коллеги [44] подготовили комплекс Fe_2S_2 с дитиолятным лигандом и внутрилигандной базой (атомом азота), который протонирован перхлорной кислотой с образованием комплекса 3. Восстановление протонированного комплекса 3 протекает на 400 мВ раньше, чем восстановление исходного

комплекса: в присутствии избыточной хлорной кислоты наблюдается выделение водорода при потенциале - 1,48 В [45]. Сан и коллеги [46] синтезировали Fe_2S_2 -комплекс 4, содержащий тиофеновую часть в дитиолятном лиганде. Протонная форма комплекса 4 катализирует восстановление перхлорной кислоты с потенциалом - 1,09 В, что оказалось лучшим по сравнению с другими комплексами $Fe_2(CO)_6$.

Рауффусс и коллеги [47] обнаружили, что комплекс 5 катализирует восстановление сильных кислот при - 20°С для получения H₂ при - 1,5 В.

Исследовательская группа, возглавляемая Роем [48], синтезировала новый комплекс 7, содержащий фрагмент Fe_2S_2 , стабилизированный бипиридиновым лигандом. В присутствии уксусной кислоты этот комплекс проявляет 12-кратное увеличение тока при очень высоком отрицательном потенциале (- 2,06 В) (рис. 1.8).



Рисунок 1.8 - Циклические вольтамперограммы комплекса Роя 7 [48]. Концентрация комплекса 7 составляет 1,4 ммоль/л, концентрация уксусной кислоты находится в диапазоне 0 – 42 ммоль/л в MeCN Опираясь на анализ кристаллической структуры фрагментов [NiFe]гидрогеназ, было сделано заключение, что активный участок фермента экранируется белковой оболочкой, обеспечивая тем самым ее защиту без снижения каталитической активности. Принимая во внимание эти структурные особенности природных гидрогеназ, исследовательская группа Ли [49] синтезировала дендримерные комплексы 8 - 10, которые оказались эффективными катализаторами для фотохимического выделения водорода.



Рисунок 1.9 – Структуры дендримерных комплексов

Частота оборота каталитического цикла для этих комплексов составляла 6190-7240 ч⁻¹, а квантовый выход фотокаталитического выделения водорода составлял примерно 28%. Было высказано предположение, что каталитический процесс является межмолекулярным и включает протонирование центра $Fe^{I}Fe^{I}$ с образованием фрагмента $HFe^{II}Fe^{I}$ и последующее восстановление и протонирование последнего фрагмента, что приводит к образованию водорода и регенерации центра $Fe^{I}Fe^{I}$ [50].

В первом примере электрохимического выделения H₂, катализируемого биомиметическим комплексом дитиолята железа, использовали сильную кислоту (H₂SO₄). В этом процессе катализатор показал низкую эффективность (оборотное число выделения H₂ составило 6 с перенапряжением 0,82 В при - 1,40 В в MeCN). Сильные кислоты (H₂SO₄, HBF₄, HClO₄, HCl, CF₃SO₃H, TfOH) обычно непригодны для синтетических аналогов [FeFe]-гидрогеназ из-за высоких избыточных потенциалов для выделения водорода (> 0,7 - 2,0 В) и неустойчивости в сильнокислой среде [11].

Слабые кислоты (pKa > 15, ClCH₂COOH, NCCH₂COOH, Et₃NH⁺, AcOH и PhCOOH) обычно использовались в качестве протонных источников в электрокаталитических реакциях, опосредованных комплексами Fe₂S₂. В присутствии этих слабых кислот в MeCN перенапряжение изменяется от - 0,2 до - 1,0 В [29].

Механизмы электрохимического выделения H_2 , катализируемые комплексами Fe_2S_2 , зависят от основности центров Fe_2 , внутренних оснований и лигандов в катализаторах, а также от условий реакции (характер используемой д.). Описаны четыре кислоты, среды И т. возможных пути электрокаталитического выделения H₂, опосредованной комплексами Fe₂S₂. Эти пути обозначаются как ЕЕСС, ЕССЕ, СЕСЕ и ССЕЕ (в электрохимии механизмы реакции представлены последовательностью букв, обозначаемых именами отдельных этапов в общей схеме, где Е – электрохимическая стадия, а С - химическая). Механизм ЕЕСС был предложен для электрохимического выделения H₂ в присутствии слабой кислоты (AcOH) в MeCN, катализируемой комплексами Fe₂S₂, содержащими только CO-лиганды, в то время как механизм ЕССЕ реализуется для PR₃-замещенных комплексов [47]. Механизм СЕСЕ вероятно, для PR₃-замещенных комплексов Fe₂S₂, которые не содержат внутреннего основного центра в структуре лиганда, когда в качестве источника протона используется более сильная кислота (TsOH), а протонирование происходит в металлическом центре [43]. Механизм СЕСЕ также возможен для

катализаторов, содержащих внутреннее основание, которое действует как протонное реле; как правило, аминный азот является внутренним основанием, если pKa используемой кислоты соответствует ее основности [51].

1.3 Электрокаталитическое выделение водорода в кислых водных растворах, вызванное аналогами [FeFe]-гидрогеназ в качестве катализаторов

Растворимость в воде, по крайней мере до некоторой степени, является желательным свойством для катализаторов, используемых для выделения H_2 , поскольку конечной целью является разработка катализатора, подходящего как для восстановления протонов, так и для окисления воды. Большинство молекулярных катализаторов на основе железа растворимы только в органических растворителях. Поэтому исследования электрокаталитического получения H_2 с использованием этих катализаторов обычно проводят в органических растворителях, таких как MeCN, ДМФ или ТГФ, в присутствии различных кислот. Были предприняты некоторые попытки увеличить растворимость в воде комплексов Fe_2S_2 путем введения гидрофильных фосфиновых лигандов [52].

Известные примеры выделения H_2 , катализируемые комплексами Fe_2S_2 в воде, демонстрируют довольно низкую эффективность при сверхпотенциалах > 0,9 В. Использование воды в качестве единственного источника протонов (в отсутствие кислот) по-прежнему является долгосрочной задачей, которая может решаться путем изучения основных характеристик природных гидрогеназ и их активности в реакциях выделения и окисления H_2 .

Исследовательская группа Волошина [53] предложила использовать гексабромклатрохелаты железа и кобальта 10a,b и 11 (рис. 1.10) в качестве катализаторов выделения водорода. Добавление HClO₄ к раствору этих

клатрохелатов в ацетонитриле приводило к каталитическим волнам при потенциале пары Fe²⁺/Fe⁺ окислительно-восстановительного потенциала. Значительно меньшее увеличение каталитического тока (I_{kat}) наблюдалось для клатрохелата 10a по сравнению с его аналогам 10b, содержащим кобальт. Электролиз с контролируемым потенциалом также подтвердил более высокую активность производного Со. Таким образом, фарадический выход H₂ для этого комплекса кобальта составляет 35% против ~ 19% для комплекса Fe. Довольно либо низкие выходы можно отнести к относительно высоким перенапряжениям, либо к низкой химической стабильности этих комплексов в присутствии хлорной кислоты.



Рисунок 1.10 – Гексабромклатрохелаты железа и кобальта

Включение катализатора белок синтетического В ИЛИ другую сайта макромолекулу желаемой структуры для создания активного представляет собой проблему. Например, комплекс Fe₂S₂ 12 был включен в белок нитробиндин (рис. 1.11). Нитробиндин представляет собой белок, имеющий структуру β-ствола, которая обычно связывает гемм в большой внутренней полости. Комплекс Fe₂S₂ был ковалентно внедрен вместо гемма путем связывания малеимидной части с остатком Cys в β-цилиндре (рис. 1.11).

Активность гибридного катализатора в реакции выделения H_2 , индуцированной фотосенсибилизатором, выше (TON = 130), чем активность комплекса Fe_2S_2 , присоединенного к пептидам [44]. Эта система также известна для использования стабильной ковалентной связи для прикрепления катализатора к полипептиду, в отличие от более слабых координационных связей, используемых в пептидных системах, и гидрофобных взаимодействий, используемых для присоединения катализаторов к фотосистеме.



Рисунок 1.11 - Схематическое представление включения комплекса 12 в нитробиндин

1.4 Некоторые структурные аналоги [Ni-Fe]-гидрогеназ

Конструкция новых структурных аналогов [NiFe]-гидрогеназ вызвала значительный интерес после публикации первых данных рентгеновской дифракции для активного сайта фермента в 1995 году [45]. Структура этого фермента продолжает широко изучаться [47]. Было установлено, что активный сайт фермента содержит как центры Ni, так и Fe в разных средах лиганда. Одно из наиболее важных параметров, которое было извлечено из данных дифракции рентгеновских лучей и которое использовалось для сравнения новых структурных аналогов друг с другом это расстояние между металлическими центрами [46].

Характерная структурная особенность этих ферментов - два металлических центра связаны S-мостиком. Поэтому наиболее простой подход к построению структурных аналогов активного сайта фермента основан на синтезе комплекса Ni с серосодержащими хелатирующими лигандами и его последующем использовании в качестве металлотиолатного лиганда для центра Fe-металла [47]. Эта стратегия наиболее часто применяется для получения новых структурных аналогов [NiFe]-гидрогеназ.

В 1996 году Даренсбург и его коллеги [48] впервые описали структуру тиолян-мостикового динуклеарного карбонильного комплекса 13 (рис. 1.12). Они продемонстрировали, что металлизация комплекса никеля (II), содержащего центральный блок NiN₂S₂ на атоме S, с использованием карбонила железа [Fe₂(CO)₉] дает стабильный гетеробиметаллический комплекс. В этом случае комплекс Ni действует как монодентатный лиганд для фрагмента [Fe(CO)₄]. Однако расстояние между центрами Ni и Fe (3,76 Å[°]) намного больше, чем в активном центре природного фермента (2,6 - 2,9 Ű). Реакция комплекса Ni²⁺ диимина дитиолата с [Fe₂(CO)₉] образует двуядерный комплекс 14, в котором координационная сфера атома железа завершается координации одной из *п*-связей C = N. Расстояние между путем металлическими центрами составляет 2,9 А°, что позволяет их потенциальное взаимодействие [57]. Первый пример двуядерного комплекса NiFe с двумя тиолятными мостиками (соединение 15) был описан Полем и его сотрудниками [49] в 1997 году. Из-за двойного моста, расстояние между металлическими центрами в комплексе составляет 2,8 A°. В этом случае атом Fe не координируется карбонильными лигандами и имеет только два нитрозильных лиганда. Позднее были синтезированы связанные комплексы, например

соединение 16 [50]. Способы синтеза точных структурных аналогов гидразонов, в которых центр Ni, окруженный четырьмя атомами серы, связан двумя мостиками с координационным центром Fe карбонильными и нитрильными лигандами, были постепенно развиты. Комплекс 17 является первым структурным аналогом с двойным тиолятным мостиком и карбонильными лигандами в центре Fe; однако расстояние между металлическими центрами в этом комплексе (3,3 A°) слишком велико [51]. Расположение слабых фосфиновых лигандов в Ni центре привело к образованию комплексов, содержащих металлические центры на расстоянии 2,5 A° друг от друга, что обеспечивает взаимодействие Ni-Fe, которое наблюдается в активных участках природного фермента.



Рисунок 1.12 – Примеры структур [Ni-Fe]-гидрогеназ

1.5 Функциональные аналоги [NiFe] –гидрогеназ

Как видно из данных, представленных в предыдущем разделе, число характерных структурных аналогов намного больше, чем число функциональных двуядерных аналогов [NiFe]-гидрогеназ. Эти структурные аналоги проявляют каталитическую активность в процессах окисления водорода и восстановления протонов.

Исследовательская группа Ого [53] синтезировала новый комплекс $[Ni(L)Fe(MeCN){P(OEt)_3}](BPh_4)_2$ (20) (L представляет собой N,N'-диэтил-3,7диазанонан-1,9-дитиолят), что наиболее близко напоминает структурные особенности [NiFe]-гидрогеназ. Реакция этого комплекса с водородом в присутствии сильного основания (MeONa) дает гидридный комплекс 21, который генерирует молекулярный водород и превращается в комплекс 20 при взаимодействии с протоном (схема 1.2). Следовательно, это первый комплекс NiFe, который опосредует как окисление водорода, так и восстановление протонов до водорода, т.е. этот комплекс одновременно является структурным и функциональным аналогом гидрогеназы [53].



Схема 1.2 – Взаимодействие N,N'-диэтил-3,7-диазанонан-1,9-дитиолята с водородом в присутствии сильного основания

Триядерный комплекс 22 является единственным NiFe₂ комплексом, обладающий электрокаталитической активностью при электровосстановлении протонов в водород [54]. В этом диамагнитном комплексе расстояние между центрами Fe составляет 2,66 A°, а расстояние между Ni и Fe составляет 2,50 A°, что позволяют взаимодействовать Fe - Fe и Fe - Ni соответственно. Координационная сфера атома Ni образована четырьмя атомами S и двумя атомами Fe и имеет искаженную октаэдрическую геометрию. Вольтамперометрические измерения для комплекса 22 продемонстрировали обратимое одноэлектронное восстановление при потенциале - 1,03 B.

Тринуклеарный комплекс Ni₂Fe 23, в котором металлические центры окружены в основном атомами серы, был подготовлен Шелманом и соавторами [55] в 2004 году как один из первых функциональных аналогов [NiFe]гидрогеназ. Однако соответствующие данные об каталитической активности комплекса не сообщаются. Было продемонстрировано только, что обработка диамагнитного комплекса 23 тетрафторборной кислотой (HBF₄) приводит к окислению комплекса до состояния (23)⁺, сопровождаемому выделением молекулярного водорода, как было обнаружено с помощью ЯMРспектроскопии. Редокс-перенос 23/(23)⁺ является обратимым и происходит при 0,095 В по сравнению с РВВ в метиленхлориде. Однако этот комплекс проявляет слабую каталитическую активность в объемном электролизе (оборот составляет 0,1 ч⁻¹) [56].

Следовательно, из-за наличия нескольких парных взаимодействий между металлическими центрами в комплексах 22 и 23, а также благодаря высокой стабильности форм (22)⁻ и (23)⁺ эти комплексы являются потенциально эффективными катализаторами для восстановления протонов до водорода. Напротив, отсутствие опубликованных данных о каталитической активности двухядерных комплексов NiFe свидетельствует о том, что эти комплексы нестабильны при окислительно-восстановительных превращениях, которые происходят во время каталитического процесса.



Рисунок 1.13 – Триядерный NiFe₂-комплекс (22) и тринуклеарный комплекс Ni₂Fe (23)

1.6 Оценка эффективности гомогенных электрокатализаторов

Молекулярные электрокатализаторы для выделения H₂ обычно изучаются в различных условиях (растворитель и источник протонов), что препятствует прямому сравнению их активности. Савеант и Артеро [67] предложили наиболее рациональное сравнение, основанное на анализе текущего потенциального отклика для двухэлектронных двухстадийных механизмов и выводе каталитических графиков Тафеля, отражающих взаимосвязь между ТОГ основе собственных свойств И перенапряжением на каталитической зависимости от характеристик электрохимических элементов.

В молекулярном электрокатализе частота повторения каталитического цикла является кинетическим параметром, который отражает каталитическую активность и зависит от применяемого потенциала. Савеант и Артеро [67] отметили, что полную картину каталитических свойств можно получить, определив значения TOF только из реакций на поверхности электрода. Во многих докладах значения TOF просто отождествлялись с наблюдаемой константой скорости (k_{obs}) для регенерации катализатора, что часто можно оценить по течению плато в циклической вольтамперограмме, измеренной в

чистых кинетических условиях (без ограничений диффузии) и без зоны потребления субстрата. Это предельное значение, в котором TOF ограничивается потенциально независимыми константами скорости k_{obs} и принимается как TOF_{max} [54-56].

В области ЦВА, где каталитический ток еще не достиг своего плато, TOF зависит от приложенного потенциала (Е) и отражает процент активированного катализатора. В тех случаях, когда все электронные передачи Нернста, это соотношение описывается уравнением (2) [58]:

$$TOF = \frac{TOFmax}{(1 + \exp[F/RT (E - Ecat/2)]}$$
(2)

где F - постоянная Фарадея, а R - универсальная газовая постоянная. Когда приложенный потенциал существенно более отрицателен, чем полуволновый потенциал установившейся каталитической волны (E_{cat/2}), при которой активируется 50% катализатора, уравнение (2) показывает, что TOF не зависит от перенапряжения и достигает значения TOF_{max}.

Уравнение (2) можно переписать, включив сверхпотенциал для получения значимого отношения ТОГ - η (уравнение (3)] [59]:

$$TOF = \frac{TOFmax}{1 + \exp[F/RT(E^{\circ}A/B - Ecat/2)]\exp(-F\eta/RT)}$$
(3)

где Е°_{А/В} - стандартный потенциал конверсии субстрата.

Механизм ЕССЕ, в котором второй перенос электронов сложнее первого, является единственным исключением из общего применения уравнений (2) и (3). В этом случае график зависимости ТОF от приложенного потенциала описывается уравнением (4), где α - коэффициент переноса, который отражает тот факт, что второй шаг переноса электрона является диссоциативной реакцией переноса электронов и не подчиняется закону Нернста [54].

$$TOF = \frac{TOFmax}{1 + \exp[\alpha F/RT(E - Ecat/2)]}$$
(4)

В другом исключении, определенном в литературе как гомолитическом процессе, отношение TOF - η описывается уравнением (5) и соответствует химическому этапу второго порядка (по отношению к катализатору) [55]:

$$TOF = \frac{TOFmax}{(1 + \exp[F/RT(E - Ecat/2)])^{3/2}}$$
(5)

Отношение TOF - η , предложенное Савеантом, представляет собой инструмент для сравнения катализаторов при разных перенапряжениях. Как видно из уравнения (3), которое включает стандартный потенциал конверсии субстрата $E^{\circ}_{A/B}$, TOF = 0,5 TOF_{max} (для гомолитического процесса - 0,35 TOF_{max}) при приложенном потенциале $E = E_{cat/2}$ (при перенапряжении $E^{\circ}_{A/B}$ - $E_{cat/2}$) [56]. Как упоминалось выше, зависящая от потенциала область отражает процентное соотношение активного катализатора. Для общих случаев наклон этой области графика равен F/(RTln10). Для схемы ECCE-реакции, в которой второй перенос электронов сложнее первого, наклон представляет собой α [F/(RTln10)], тогда как для гомолитической реакции наклон равен 3F/(2RTln10) [57].



Рисунок 1.14 - Графики ТОF по сравнению с приложенным потенциалом для двух катализаторов с разными значениями k_{obs} и $E^{\circ}_{P/Q}$ [58]. (1): $k_{obs} = 100 \text{ c}^{-1}$, $E^{\circ}_{P/Q} = -0.3 \text{ B}$; (2): $k_{obs} = 1000 \text{ c}^{-1}$, $E^{\circ}_{P/Q} = -0.4 \text{ B}$

Нулевой потенциальный перехват ($\eta = 0$) дает TOF⁰; на плато, TOF = k_{obs} . Линии сплошных областей показывают, какой катализатор имеет более высокий TOF при определенном перенапряжении: катализатор 1 имеет больший TOF⁰, тогда как катализатор 2 имеет более высокий TOF_{max}. На рис. 1.14 показан результат применения уравнения (3) к двум катализаторам с различными E°_{P/Q} (формальный потенциал восстановления катализатора P, который преобразуется в форму Q) и значения k_{obs} (TOF_{max}), и уменьшая того же субстрат. Эти графики TOF - η обеспечивают способы оценивания потенциалов для конкретной каталитической трансформации, при которой наиболее полезными могут быть разные катализаторы. Например, η для электролиза может быть оптимизирован или желаемый TOF может быть достигнут [70]. Было также предложено значение TOF^0 , полученное экстраполяцией TOF на $\text{E} = \text{E}^{\circ}_{A/B}$ [59, 60]. В общем случае, это соотношение описывается уравнением (6).

$$TOF^{0} = \frac{TOFmax}{\exp[-E/(RT)(E^{\circ}A/B - Ecat/2)]}$$
(6)

Хотя TOF^0 предполагалось для оценки того, какой катализатор является хорошим или плохим по своей природе [87], было отмечено, что, поскольку TOF^0 зависит от положения избыточного значения, противоположные результаты могут быть получены с использованием субстратов с различными значениями $\text{E}^{\circ}_{A/B}$ [61].

Кроме того, как упоминалось выше, наклон графика TOF - η может зависеть от механизма процесса, что приводит к серьезному искажению оценок на основе TOF⁰. Значение TOF⁰ не учитывает возможность того, что субстраты с различными значениями E°_{AB} могут ускорять или замедлять гомогенный этап ограничения скорости, тем самым изменяя скорость катализа. Кроме того, значение TOF⁰ зависит от концентрации субстрата. Таким образом, значения TOF⁰ изменялись на три порядка для системы, в которой концентрация субстрата изменялась на два порядка [62]. Эта присущая TOF⁰ зависимость как от характера субстрата, так и от его концентрации занижает необходимость сравнения катализаторы в их идентичных концентрациях с использованием тех же субстратов в равных концентрациях. Маловероятно, что катализаторы, описанные в литературе, будут изучаться с использованием субстратов одинаковой природы при одинаковых концентрациях, т.е. этот параметр полезен только для истпытаний в строго определенных случаях, например, при специальном сравнительном изучении катализаторов.

Хотя кинетические параметры (k_{obs} , TOF_{max} и график TOF - η) являются ценными, их абсолютные значения, по нашему мнению, не являются наиболее

значимыми характеристиками для бенчмаркинга, поскольку они часто зависят от условий (например, на подложке концентрация). Информация о механизме процесса, которая может быть получена из анализа кинетики реакции, более важна. Эта информация может использоваться для получения закона скорости или скорости константы, т.е. закона для параметров, обеспечивающих более несмещенную оценку эффективности катализатора.

Хорошие электрокатализаторы характеризуются высокими значениями TOF перенапряжении. Другими при низком словами, катализаторы, коэффициент TOF больших демонстрирующие высокий за счет перенапряжений, не позволят получить хороший выход для перехода к химическому превращению, тогда как те, которые демонстрируют низкие каталитические скорости даже вблизи термодинамического равновесия, не электрокаталитические разработать устройства позволят мощные ДЛЯ производства электроэнергии В солнечных топливных элементах. И Каталитические диаграммы Тафеля обеспечивают елиный подход, обеспечивающий одновременное наблюдение этих двух свойств. Лучшие катализаторы характеризуются кривыми, которые появляются в верхнем левом углу этих графиков.

Этот рациональный бенчмаркинг гомогенных катализаторов выделения Н₂ с использованием каталитических графиков Тафеля, которые надлежащим образом соотносят определенное значение TOF с перенапряжением, позволяет сравнивать катализаторы независимо OT характеристик конкретной электрохимической ячейки и позволяет оценивать катализаторы в разных экспериментальных условиях (растворитель, донор протонов), то есть без определения стандартных условий измерения [63]. Такие графики наиболее удобно получать с помощью неразрушающих методов, то есть тех, которые предоставляют информацию о системе без причинения ее ущерба (например, циклический вольтамперометрия), а затем ЭТИ графики могут быть использованы для оптимизации условий препаративной шкалы, выбирая баланс

между скоростью и потреблением энергии. Этот подход должен быть дополнен испытанием стабильности катализатора.

1.7 Заключение

Разработка биомиметических новых каталитических систем, имитирующих действие металлоферментов и биологических нанореакторов (гидрогеназы, оксидазы, метил-S-кофермент М-метилредуктазы), основана на структурах клеток, которые содержат атомы-доноры протонов P, N и S, скоординированные с атомами железа, и образуют полости, состоящие из окислительно-восстановительных макроциклов И агентов. Сравнение активности и окислительно-восстановительных свойств моноядерных и двуядерных комплексов железа с аналогичной лигандной средой важно для понимания механизмов каталитических превращений, а также для определения факторов, влияющих на реакционную способность катализаторов. Особый интерес представляют катализаторы, основанные на земных металлах, которые могут заменить платину в топливных элементах и функционировать в реакциях окисления и восстановления водорода. Среди этих металлов наиболее привлекательным является нетоксичное железо. Исследования модельных комплексов привели к заметным достижениям в понимании того, как функционируют железосодержащие гидрогеназы, и в некоторых случаях позволили исследователям достичь каталитической эффективности в реакциях выделения и окисления водорода, сравнимых с природными ферментами с точки зрения количества оборотов в секунду. Вариации природы заместителей в разных лигандах и дитиолатных группах в комплексах железа являются одним из способов настройки каталитических свойств моделей гидрогеназы.

Поиски более эффективных и стабильных катализаторов для электрохимического восстановления протонов до водорода и для окисления

водорода с использованием различных лигандов продолжаются, так как проблемы, в частности связанные с необходимостью катализаторов с низкими перенапряжениями и использование водных растворов в качестве источников водорода, по-прежнему актуальны. В последние годы был достигнут значительный прогресс в области инженерии биоинспирированных катализаторов и сборок синтетических катализаторов и биомолекул.

Электрохимические методы играют важную роль в определении механизмов биомиметических реакций. Эти методы используются практически во всех серьезных междисциплинарных исследованиях по разработке катализаторов, процессов и материалов, связанных с переносом заряда и окислительно-восстановительными реакциями.

В последнее время на основе каталитических графиков Тафеля был предложен рациональный бенчмаркинг гомогенных катализаторов выделения H_2 , определенную который правильно связывает частоту оборота с перенапряжением. Это позволяет проводить сравнительный анализ катализаторов независимо от характеристик конкретной электрохимической ячейки и оценки их активности в различных экспериментальных условиях. Как правило, чем ниже перенапряжение для выделения водорода, тем выше эффективность катализатора. Необходимо найти такие структурные аналоги гидрогеназ, которые будут сочетать высокую активность, высокие значения ТОГ и ТОЛ и низкие перенапряжения.

По-видимому, дальнейшие обширные исследования будут направлены на решение таких проблем, как разработка новых синтетических подходов к контролю эффективности биомиметических каталитических систем на основе железа в различных состояниях окисления в реакциях выделения и окисления водорода, исследования химической и электрохимической реактивности промежуточных продуктов, прежде всего протонированных, и последующее использование результатов на практике в водородной энергетики и реальных топливных элементах.
2 Экспериментальная часть

2.1 Приборы и электроды

Измерения электрохимических потенциалов восстановления проводились с помощью цифрового потенциостата-гальваностата GAMRY INSTRUMENTS, подключенного к персональному компьютеру. Вольтамперограммы снимали на фоне 0,4 М трет-бутилат аммония в безводном органическом растворителе (ацетонитриле) при 25°C в специальной электрохимической ячейке, объемом 5 мл. Кислород из ячейки удаляли продуванием аргоном. Вольтамперные кривые регистрировали методом циклической вольтамперометрии на стационарном стеклоуглеродным электроде при различных концентрациях добавляемых реагентов И скоростях развертки. В качестве электрода сравнения использовался платиновый электрод.

2.2 Общая методика электрохимических измерений

Электрохимические измерения проводились в ячейке объемом 5 мл. Перед началом эксперимента рабочий стеклоуглеродный электрод промывали водой, ацетоном и высушивали с помощью фильтровальной бумаги. Кислород из ячейки удаляли продуванием аргоном.

Концентрации растворов исследуемых соединений - 1·10⁻³ моль/л.

Вольтамперные кривые регистрировали методом циклической вольтамперометрии на платиновом и стеклоуглеродном электродах при увеличении концентрации добавляемых реагентов и скоростях развертки до постоянного значения пикового тока. Стеклоуглеродный электрод тщательно очищали после снятия каждой кривой.

2.3 Обработка данных

Полученные данные обрабатывались программным обеспечением «Origin 6.0 Professional». При определенном значении потенциала снимается значение тока и строятся зависимости тока от концентрации добавляемого реагента и от скорости сканирования.

2.4 Используемые реактивы

В работе были использованы следующие реактивы (таблица 2.1)

Название	Химическая формула	Квалификация
		химических реактивов
Акридин	C ₁₃ H ₉ N	х.ч.
9-фенилакридин	$C_{19}H_{13}N$	х.ч.
10-метил-9-фенилакридин	$C_{20}H_{16}NI$	Х.Ч.
иодид		
Трет-бутилат аммония	$C_4H_{11}N$	Х.Ч.
Ацетонитрил	CH ₃ CN	Х.Ч.
Хлорная кислота	HClO ₄	Х.Ч.
Паратолуолсульфоновая	$C_7H_8SO_3$	х.ч.
кислота		
Уксусная кислота	CH_4CO_2	Х.Ч.
Триэтиламин гидрохлорид	$C_6H_{15}N\cdot HCl$	Х.Ч.
Трифторметансульфоновая	CF ₃ SO ₃ H	Х.Ч.
кислота		
Ацетон	C ₂ H ₆ O	Х.Ч.
Дистиллированная вода	H ₂ O	

Таблица 2.1 – Реактивы и их квалификации

3 Обсуждение результатов

Акридин и его производные представляют в настоящее время уникальную «молекулярную платформу» для создания фотокаталитических (ФКС) и электрокаталитических систем (ЭКС).

В настоящее время на основе производных акридина разработано большое количество ФКС и лишь незначительное количество ЭКС. Однако наличие высокой химической и термической устойчивости, обратимого редоксповедения и низкого редокс-потенциала расширяет возможности его применения и в других электрокаталитичеких процессах.

Недавно нами было показано, что 10-метил-9-фенилакридин иодид проявляет высокую электрокаталитическую активность в реакциях получения H₂. Причем в качестве источников протонов могут служить различные органические и неорганические кислоты. Уникальное свойство 10-метил-9фенилакридин иодида умеренно растворятся в воде позволило разработать каталитические системы, способные генерировать молекулярный H₂ из водных растворов при различных значениях pH.

Однако в настоящее время совсем не изучены кинетические и термодинамические аспекты данной электрокаталитической реакции.

В качестве моделей нами был выбран акридин (Acr) и его производных – 9-фенилакридин (PhAcr) и 10-метил-9-фенилакридин иодид (PhAcrI) (Puc 3.1).



Рисунок 3.1 – Асг (1), PhAcr (2), PhAcrI (3)

Изучение свойств Асг и его производных проводилось по следующему плану:

- 1. Изучение электрохимических свойств Асг и его производных
- Расчет константы скорости переноса электронов и энергии активации Аст и его производных
- 3. Изучение электрокаталитических свойств Acr и его производных в присутствии кислот
- 4. Расчет константы лимитирующей стадии (k₁) и активности катализатора (TOF_{max}) для Асг и его производных в присутствии кислот
- 5. Изучение зависимости константы лимитирующей стадии (k₁) от показателя кислотности (pK_a) используемых кислот
- 6. Квантово-химические расчеты

3.1 Электрохимические свойства акридина и его производных

Электрохимические свойства веществ были изучены с использованием метода циклической вольтамперометрии (ЦВА). Были определены следующие параметры: потенциал восстановления, кинетический параметр α , константа скорости гетерогенного переноса электронов k^f и энергия активации E_{act}.

ЦВА-кривые Acr, PhAcr и PhAcrI и зависимости потенциала E от логарифма скорости сканирования log(v) и тока I от квадратного корня скорости сканирования $v^{1/2}$ представлены на рис. 3.2 - 3.10.

Как видно из рис. 3.2, 3.5 и 3.8 все соединения редокс-активны в катодной области. В области анодной изученные соединения не проявляют электрохимической активности до – 2,0 В. Для всех соединений в катодной области наблюдается обратимый редокс-переход, соответствующий восстановлению катиона до радикала для PhAcrI, а в случае Acr и PhAcr нейтральная молекула – анион – радикал.



Рисунок 3.2 – ЦВА-кривая 1·10⁻³ моль/л раствора Асг



Рисунок 3.3 – Зависимость потенциала от логарифма скорости сканирования для 1·10⁻³ моль/л раствора Асг



Рисунок 3.4 – Зависимость тока от квадратного корня скорости сканирования для 1·10⁻³ моль/л раствора Acr



Рисунок 3.5 – ЦВА-кривая 1·10⁻³ моль/л раствора PhAcr



Рисунок 3.6 – Зависимость потенциала от логарифма скорости сканирования для 1·10⁻³ моль/л раствора PhAcr



Рисунок 3.7 – Зависимость тока от квадратного корня скорости сканирования для 1·10⁻³ моль/л раствора PhAcr



Рисунок 3.8 – ЦВА-кривая 1·10⁻³ моль/л раствора PhAcrI



Рисунок 3.9 – Зависимость потенциала от логарифма скорости сканирования для 1·10⁻³ моль/л раствора PhAcrI



Рисунок 3.10 – Зависимость тока от квадратного корня скорости сканирования для 1·10⁻³ моль/л раствора PhAcrI

Аст и PhAcr восстанавливаются при близких потенциалах (- 1,4 В).

Как видно из вышеуказанных рисунков потенциал восстановления PhAcI значительно ниже чем в случае Acr и PhAcr, а обратимость процесса выражена более лучше. Вероятно, она связана с высокой реакционной способностью образующегося катион – радикала. Обратимость процесса восстановления в случае PhAcr несколько превышает обратимость для Acr. Это может быть связано с частичной стабилизацией анион-радикала в PhAcr фенильным заместителем, расположенным в 9 положении. Это подтверждается данными квантово-химических расчетов.

Далее нами была исследована зависимость тока I от корня квадратного скорости сканирования v². Как показано на рисунках 3.4, 3.7 и 3.10 зависимость носит прямолинейный характер, что указывает на протекание электрохимической реакции с диффузным ограничением потока.

Зависимость потенциала Е от логарифма скорости сканирования log(v) также носит прямолинейный характер, что соответствует протеканию электрохимическому процессу по чисто Е-механизму (электрохимический механизм).

Далее на основе полученных электрохимических данных был рассчитан параметр α.

Для нахождения параметра α использовалось следующее уравнение:

$$\frac{\mathrm{dEp}}{\mathrm{d}(\mathrm{log}(\mathbf{v}))} = \frac{-0.029}{\alpha},\tag{7}$$

где E_p –потенциал пика (B), а v – скорость сканирования (B/c).

Значения α представлены в таблице 3.1. Как видно из таблицы параметр α увеличивается в ряду PhAcrI \rightarrow PhAcr \rightarrow Acr.

Далее была рассчитана энергия активации протекающего процесса. Как видно из таблицы 3.1 во всех случаях наблюдается, что E_{act} имеет низкое значение. Это характерно для электрохимических процессов, протекающих через симметричное переходное состояние с диффузионным контролем.

Таблица 3.1 – Значения α , k^{f} и E_{act} Acr, PhAcr, PhAcrI

Соединение	Acr	PhAcr	PhAcrI
α	0,507	0,426	0,419
k ^f , см/с	6,3.10 ⁻¹⁴	$5,8\cdot 10^{-14}$	$5,1\cdot 10^{-14}$
E _{act} , кДж/моль	6,7	18,0	24,9

3.2 Электрокаталитические свойства акридина в присутствии кислот – хлорной, уксусной, паратолуолсульфоновой, трифторметансульфоновой и триэтиламина гидрохлорида

Далее были изучены электрокаталитические свойства соединений в реакции выделения водорода в присутствии различных по силе кислот.

3.2.1 Электрокаталитические свойства акридина в присутствии хлорной кислоты



Рисунок 3.11 – ЦВА-кривая 1·10⁻³ М раствора Асг в ацетонитриле при следующих концентрациях хлорной кислоты (мМ): 0 (1), 5,95 (2), 11,9 (3), 17,8 (4), 23,74 (5), 29,64 (6), 35,59 (7), 41,54 (8).



Рисунок 3.12 – ЦВА-кривая 1·10⁻³ М раствора Асг в ацетонитриле в присутствии HClO₄ (47,5 мМ) при следующих скоростях развертки (мВ/с) : 200 (1), 400 (2), 600 (3), 800 (4), 1000 (5), 1500 (6), 2000 (7), 2500 (8), 3000 (9), 3500 (10), 4000 (11), 4500 (12), 5000 (13), 5500 (14), 6000 (15), 6500 (16), 7000 (17).

Добавление хлорной кислоты (р $K_a = 2,1$) к $1 \cdot 10^{-3}$ М раствору Асг приводит к значительному смещению потенциала пика в анодную область. Значение тока увеличивается при увеличении концентрации хлорной кислоты до 0,04154 М в объеме раствора Асг до постоянного значения 3,68 $\cdot 10^{-5}$ А, т.е. достигается плато.

При увеличении скорости сканирования ток в растворе с максимальной концентрацией хлорной кислоты также увеличивается до постоянного значения 1,351·10⁻⁴ А при 7000 мВ/с.

3.1.2 Электрокаталитические свойства акридина в присутствии уксусной кислоты



Рисунок 3.13 – ЦВА-кривая 1·10⁻³ М раствора Асг в ацетонитриле при следующих концентрациях уксусной кислоты (мМ): 0 (1), 17,5 (2), 34,9 (3), 52,3 (4), 70,0 (5), 87,1 (6), 104,4 (7).



Рисунок 3.14 – ЦВА-кривая 1·10⁻³ М раствора Асг в ацетонитриле в присутствии CH₃COOH (104,4 мМ) при следующих скоростях развертки (мВ/с) : 200 (1), 400 (2), 600 (3), 800 (4), 1000 (5), 1500 (6), 2000 (7), 2500 (8), 3000 (9), 3500 (10), 4000 (11), 4500 (12), 5000 (13), 5500 (14).

Добавление уксусной кислоты (р $K_a = 22,3$) к $1\cdot10^{-3}$ М раствору Асг приводит к смещению потенциала пика в анодную область. Значение тока увеличивается незначительно при увеличении концентрации уксусной кислоты до 0,1044 М в объеме раствора Асг до постоянного значения 4,324·10⁻⁵ A, т.е. достигается плато.

При увеличении скорости сканирования ток в растворе с максимальной концентрацией уксусной кислоты также увеличивается до постоянного значения 1,491·10⁻⁴ А при 5500 мВ/с.

3.1.3 Электрокаталитические свойства акридина в присутствии паратолуолсульфоновой кислоты



Рисунок 3.15 – ЦВА-кривая 1·10⁻³ М раствора Асг в ацетонитриле при следующих концентрациях паратолуолсульфоновой кислоты (мМ): 0 (**1**), 4,91 (**2**), 9,8 (**3**), 14,7 (**4**), 19,6 (**5**), 24,4 (**6**), 29,3 (**7**).



Рисунок 3.16 – ЦВА-кривая 1·10⁻³ М раствора Асг в ацетонитриле в присутствии C₇H₈SO₃ (29,3 мМ) при следующих скоростях развертки (мВ/с) : 200 (1), 400 (2), 600 (3), 800 (4), 1000 (5), 1500 (6), 2000 (7), 2500 (8), 3000 (9), 3500 (10), 4000 (11), 4500 (12), 5000 (13), 5500 (14), 6000 (15), 6500 (16).

Добавление паратолуолсульфоновой кислоты (р $K_a = 8,7$) к $1 \cdot 10^{-3}$ M раствору Acr приводит к смещению потенциала пика в катодную область. Значение тока увеличивается при увеличении концентрации паратолуолсульфоной кислоты до 0,0293 М в объеме раствора Acr до постоянного значения 7,242 $\cdot 10^{-5}$ A, т.е. достигается плато.

При увеличении скорости сканирования ток в растворе с максимальной концентрацией паратолуолсульфоновой кислоты также увеличивается до постоянного значения 2,283·10⁻⁴ А при 6500 мВ/с.

3.1.4 Электрокаталитические свойства акридина в присутствии трифторметансульфоновой кислоты



Рисунок 3.17 – ЦВА-кривая 1·10⁻³ М раствора Асг в ацетонитриле при следующих концентрациях трифторметансульфоновой кислоты (мМ): 0 (1), 11,3 (2), 22,57 (3), 33,82 (4), 45,1 (5), 56,3 (6), 67,44 (7), 67,44 (8).



Рисунок 3.18 – ЦВА-кривая 1·10⁻³ М раствора Асг в ацетонитриле в присутствии C₇H₈SO₃ (29,3 мМ) при следующих скоростях развертки (мВ/с) : 200 (1), 400 (2), 600 (3), 800 (4), 1000 (5), 1500 (6), 2000 (7), 2500 (8), 3000 (9), 3500 (10), 4000 (11), 4500 (12), 5000 (13), 5500 (14).

Добавление трифторметансульфоновой кислоты (р $K_a = 2,6$) к $1 \cdot 10^{-3}$ М раствору Асг приводит к смещению потенциала пика в катодную область. Значение тока увеличивается при увеличении концентрации трифторметансульфоновой кислоты до 0,06744 М в объеме раствора Асг до постоянного значения 4,131 $\cdot 10^{-5}$ А, т.е. достигается плато.

При увеличении скорости сканирования ток в растворе с максимальной концентрацией трифторметансульфоновой кислоты также увеличивается до постоянного значения 1,631·10⁻⁴ А при 5500 мВ/с.

3.1.5 Электрокаталитические свойства акридина в присутствии триэтиламина гидрохлорида



Рисунок 3.19 – ЦВА-кривая 1·10⁻³ М раствора Асг в ацетонитриле при следующих концентрациях триэтиламина гидрохлорида (мМ): 0 (1), 2,3 (2), 4,58 (3), 6,872 (4), 9,162 (5), 11,453 (6).



Рисунок 3.20 – ЦВА-кривая 1·10⁻³ М раствора Асг в ацетонитриле в присутствии C₆H₉NCl (11,453 мМ) при следующих скоростях развертки (мВ/с) : 200 (1), 400 (2), 600 (3), 800 (4), 1000 (5), 1500 (6), 2000 (7), 2500 (8), 3000 (9), 3500 (10), 4000 (11), 4500 (12), 5000 (13), 5500 (14).

Добавление триэтиламина гидрохлорида (р $K_a = 18,7$) к $1 \cdot 10^{-3}$ М раствору Асг приводит к смещению потенциала пика в анодную область. Значение тока увеличивается при увеличении концентрации триэтиламина гидрохлорида до 0,01145 М в объеме раствора Асг до постоянного значения 1,5011 \cdot 10⁻⁵ А, т.е. достигается плато.

При увеличении скорости сканирования ток в растворе с максимальной концентрацией триэтиламина гидрохлорида также увеличивается до постоянного значения 5,86·10⁻⁵ А при 5500 мВ/с.



Рисунок 3.21 – Зависимость тока от концентрации добавляемых кислот к 1·10⁻³ М раствору Асг



Рисунок 3.22 – Зависимость тока от квадратного корня концентрации добавляемых кислот к 1·10⁻³ М раствору Асг



Рисунок 3.23 - Зависимость тока от скорости сканирования в 1·10⁻³ М растворе Аст при максимальной концентрации добавляемых кислот

На рис. 3.11, 3.13, 3.15, 3.17, 3.19 представлены результаты, полученные при добавлении различных по природе кислот к Асг. Во всех случаях добавление кислот приводит к появлению новой волны при – 0,5 В. Значение тока увеличивается с увеличением концентрации кислоты. Однако стоит отметить, что увеличение тока происходит при добавлении всех кислот. Данное поведение характерно для протекания электрокаталитического процесса.

Наиболее интересно, что потенциал электрокаталитического восстановления смещается относительно исходного потенциала восстановления Acr примерно на 0,9 В. Вероятно это связано с тем, что при протонировании Acr образуется катион по электрокаталитическим свойствам схожий с PhAcrI, в котором катион локализуется на 9-м атоме углерода С.

Далее для изучения порядка реакции была изучена зависимость тока от концентрации и от квадратного корня концентрации (рис. 3.21, 3.22).

Оказалось, что во всех случаях наблюдается хорошая корреляция до определенного значения концентрации добавляемой кислоты для каждой электрокаталитической системы. Однако дальше зависимость нарушается и уходит на плато. Это может быть связано со сменой механизма процесса.

Далее была построена зависимость тока I от потенциала E при различных скоростях сканирования (рис. 3.23). Выявление данных зависимостей позволяет определить режимы, при которых каталитический процесс зависит от скорости сканирования. Так в случае всех кислот при скоростях больше 6 В/с каталитический процесс перестает зависеть от скорости сканирования и протекает в условиях псевдопервого порядка по кислоте.

3.3 Электрокаталитические свойства 9-фенилакридина в присутствии кислот – хлорной, уксусной, паратолуолсульфоновой, трифторметансульфоновой и триэтиламина гидрохлорида

3.3.1 Электрокаталитические свойства 9-фенилакридина в присутствии хлорной кислоты



Рисунок 3.24 – ЦВА-кривая 1·10⁻³ М раствора PhAcr в ацетонитриле при следующих концентрациях хлорной кислоты (мМ): 0 (**1**), 5,95 (**2**), 11,9 (**3**), 17,8 (**4**), 23,74 (**5**), 29,64 (**6**), 35,59 (**7**), 41,54 (**8**), 47,5 (**9**).



Рисунок 3.25 – ЦВА-кривая 1·10⁻³ М раствора PhAcr в ацетонитриле в присутствии HClO₄ (47,6 мМ) при следующих скоростях развертки (мВ/с) : 200 (1), 400 (2), 600 (3), 800 (4), 1000 (5), 1500 (6), 2000 (7), 2500 (8), 3000 (9), 3500 (10), 4000 (11), 4500 (12), 5000 (13), 5500 (14), 6000 (15), 6500 (16), 7000 (17), 7500 (18), 8000 (19), 8500 (20).

Добавление хлорной кислоты (р $K_a = 2,1$) к $1 \cdot 10^{-3}$ М раствору PhAcr приводит к смещению потенциала пика в анодную область. Значение тока увеличивается при увеличении концентрации хлорной кислоты до 0,0475 М в объеме раствора PhAcr до постоянного значения 6,9231 $\cdot 10^{-5}$ A, т.е. достигается плато.

При увеличении скорости сканирования ток в растворе с максимальной концентрацией хлорной кислоты также увеличивается до постоянного значения 2,715·10⁻⁴ А при 8500 мВ/с.

присутствии уксусной кислоты



Рисунок 3.26 – ЦВА-кривая 1·10⁻³ М раствора PhAcr в ацетонитриле при следующих концентрациях уксусной кислоты (мМ): 0 (**1**), 17,5 (**2**), 35 (**3**), 52,3 (**4**), 70,0 (**5**), 87,1 (**6**), 104,4 (**7**), 122,0 (**8**), 140,0 (**9**).



Рисунок 3.27 – ЦВА-кривая 1·10⁻³ М раствора РhАсг в ацетонитриле в присутствии CH₃COOH (140 мМ) при следующих скоростях сканирования (мB/c) : 200 (1), 400 (2), 600 (3), 800 (4), 1000 (5), 1500 (6), 2000 (7), 2500 (8), 3000 (9), 3500 (10), 4000 (11), 4500 (12), 5000 (13), 5500 (14), 6000 (15), 6500 (16), 7000 (17).

Добавление уксусной кислоты (рК_а = 22,3) к $1 \cdot 10^{-3}$ М раствору PhAcr приводит к смещению потенциала пика в катодную область. Значение тока увеличивается при увеличении концентрации уксусной кислоты до 0,140 М в объеме раствора PhAcr до постоянного значения 3,142·10⁻⁵ A, т.е. достигается плато.

При увеличении скорости сканирования ток в растворе с максимальной концентрацией уксусной кислоты также увеличивается до постоянного значения 3,014·10⁻⁴ А при 7000 мВ/с.

3.3.3 Электрокаталитические свойства 9-фенилакридина в присутствии паратолуолсульфоновой кислоты



Рисунок 3.28 – ЦВА-кривая 1·10⁻³ М раствора PhAcr в ацетонитриле при следующих концентрациях паратолуолсульфоновой кислоты (мМ): 0 (1), 4,91 (2), 9,8 (3), 14,7 (4), 19,6 (5), 24,4 (6), 29,3 (7).



Рисунок 3.29 – ЦВА-кривая 1·10⁻³ М раствора РhАсг в ацетонитриле в присутствии C₇H₈SO₃ (29,3 мМ) при следующих скоростях развертки (мВ/с) : 200 (1), 400 (2), 600 (3), 800 (4), 1000 (5), 1500 (6), 2000 (7), 2500 (8), 3000 (9), 3500 (10), 4000 (11), 4500 (12), 5000 (13), 5500 (14), 6000 (15), 6500 (16), 7000 (17), 7500 (18).

Добавление паратолуолсульфоновой кислоты (р $K_a = 8,7$) к $1 \cdot 10^{-3}$ M раствору PhAcr приводит к смещению потенциала пика в катодную область. Значение тока увеличивается при увеличении концентрации паратолуолсульфоновой кислоты до 0,0293 М в объеме раствора PhAcr до постоянного значения 3,601 $\cdot 10^{-5}$ A, т.е. достигается плато.

При увеличении скорости сканирования ток в растворе с максимальной концентрацией паратолуолсульфоновой кислоты также увеличивается до постоянного значения 1,1602·10⁻⁴ А при 7500 мВ/с.

3.3.4 Электрокаталитические свойства 9-фенилакридина в присутствии трифторметансульфоновой кислоты



Рисунок 3.30 – ЦВА-кривая 1·10⁻³ М раствора PhAcr в ацетонитриле при следующих концентрациях трифторметансульфоновой кислоты (мМ): 0 (1), 11,3 (2), 22,57 (3), 33,82 (4), 45,1 (5), 56,3 (6), 67,44 (7), 78,74 (8), 90,0 (9).



Рисунок 3.31 – ЦВА-кривая 1·10⁻³ М раствора PhAcr в ацетонитриле в присутствии CF₃SO₃H (90.0 мМ) при следующих скоростях развертки (мВ/с) : 200 (1), 400 (2), 600 (3), 800 (4), 1000 (5), 1500 (6), 2000 (7), 2500 (8), 3000 (9), 3500 (10), 4000 (11), 4500 (12), 5000 (13), 5500 (14), 6000 (15).

Добавление трифторметансульфоновой кислоты (р $K_a = 2,6$) к $1 \cdot 10^{-3}$ M раствору PhAcr приводит к смещению потенциала пика в катодную область. Значение тока увеличивается при увеличении концентрации трифторметансульфоновой кислоты до 0,090 M в объеме раствора PhAcr до постоянного значения 7,101 \cdot 10⁻⁵ A, т.е. достигается плато.

При увеличении скорости сканирования ток в растворе с максимальной концентрацией трифторметансульфоновой кислоты также увеличивается до постоянного значения 2,11·10⁻⁴ А при 6000 мВ/с.

присутствии триэтиламина гидрохлорида



Рисунок 3.32 – ЦВА-кривая 1·10⁻³ М раствора PhAcr в ацетонитриле при следующих концентрациях триэтиламина гидрохлорида (мМ): 0 (**1**), 2,3 (**2**), 4,58 (**3**), 6,872 (**4**), 9,162 (**5**), 11,45 (**6**), 13,74 (**7**).



Рисунок 3.33 – ЦВА-кривая 1·10⁻³ М раствора PhAcr в ацетонитриле в присутствии N(C₂H₅)·HCl (13,74 мМ) при следующих скоростях развертки (мВ/с) : 200 (1), 400 (2), 600 (3), 800 (4), 1000 (5), 1500 (6), 2000 (7), 2500 (8), 3000 (9), 3500 (10), 4000 (11), 4500 (12), 5000 (13), 5500 (14).

Добавление триэтиламина гидрохлорида (р $K_a = 18,7$) к 1·10⁻³ М раствору PhAcr приводит к смещению потенциала пика в катодную область. Значение тока увеличивается при увеличении концентрации триэтиламина гидрохлорида до 0,01374 М в объеме раствора PhAcr до постоянного значения 3,153·10⁻⁵ A, т.е. достигается плато.

При увеличении скорости сканирования ток в растворе с максимальной концентрацией триэтиламина гидрохлорида также увеличивается до постоянного значения 1,265·10⁻⁴ А при 5000 мВ/с.



Рисунок 3.34 - Зависимость тока от концентрации добавляемых кислот к 1·10⁻³ М раствору PhAcr



Рисунок 3.35 - Зависимость тока от квадратного корня концентрации добавляемых кислот к 1·10⁻³ М раствору PhAcr



Рисунок 3.36 - Зависимость тока от скорости сканирования в 1·10⁻³ М растворе РhAcr при максимальной концентрации добавляемых кислот

На рис. 3.24, 3.26, 3.28, 3.30, 3.32 представлены результаты, полученные при добавлении различных по природе кислот к PhAcr. Во всех случаях добавление кислот приводит к появлению новой волны при – 0,46 В. Значение тока увеличивается с увеличением концентрации кислоты. Однако стоит отметить, что увеличение тока происходит при добавлении всех кислот. Данное поведение характерно для протекания электрокаталитического процесса.

Наиболее интересно, что потенциал электрокаталитического восстановления смещается относительно исходного потенциала восстановления PhAcr примерно на 0,94 В. Вероятно это связано с тем, что при протонировании PhAcr образуется катион по электрокаталитическим свойствам схожий с PhAcrI, в котором катион локализуется на 9-м атоме углерода С.

Далее для изучения порядка реакции была изучена зависимость тока от концентрации и от квадратного корня концентрации (рис. 3.34, 3.35).
Оказалось, что во всех случаях наблюдается хорошая корреляция до определенного значения концентрации добавляемой кислоты. Однако дальше зависимость нарушается и уходит на плато. Это может быть связано со сменой механизма процесса.

Далее была построена зависимость тока I от потенциала Е при различных скоростях сканирования (рис. 3.36). Выявление данных зависимостей позволяет определить режимы, при которых каталитический процесс зависит от скорости сканирования. Так в случае всех кислот при скоростях больше 6 В/с каталитический процесс перестает зависеть от скорости сканирования и протекает в условиях псевдопервого порядка по кислоте.

3.4 Электрокаталитические свойства 10-метил-9-фенилакридин иодида в присутствии кислот – хлорной, уксусной, паратолуолсульфоновой, трифторметансульфоновой и триэтиламина гидрохлорида

3.4.1 Электрокаталитические свойства 10-метил-9-фенилакридин иодида в присутствии хлорной кислоты



Рисунок 3.37 – ЦВА-кривая 1·10⁻³ М раствора PhAcrI в ацетонитриле при следующих концентрациях хлорной кислоты (мМ): 0 (**1**), 5,95 (**2**), 11,9 (**3**), 17,85 (**4**), 23,8 (**5**), 29,75 (**6**), 35,7 (**7**), 41,65 (**8**).



Рисунок 3.38 – ЦВА-кривая 1·10⁻³ М раствора PhAcrI в ацетонитриле в присутствии HClO₄ (41,65 мМ) при следующих скоростях развертки (мВ/с) : 200 (1), 400 (2), 600 (3), 800 (4), 1000 (5), 1500 (6), 2000 (7), 2500 (8), 3000 (9), 3500 (10), 4000 (11), 4500 (12), 5000 (13), 5500 (14), 6000 (15), 6500 (16), 7000 (17), 7500 (18), 8000 (19), 8500 (20), 9000 (21), 9500 (22), 10000 (23), 10500 (24).

Добавление хлорной кислоты (р $K_a = 2,1$) к 1·10⁻³ М раствору 9-PhAcrI приводит к смещению потенциала пика в анодную область. Значение тока увеличивается при увеличении концентрации хлорной до 0,04165 М в объеме раствора PhAcrI до постоянного значения 6,1799·10⁻⁵ A, т.е. достигается плато.

При увеличении скорости сканирования ток в растворе с максимальной концентрацией хлорной кислоты также увеличивается до постоянного значения 2,384·10⁻⁴ А при 10500 мВ/с.

3.4.2 Электрокаталитические свойства 9-фенил-10-метилакридиний йодида в присутствии уксусной кислоты



Рисунок 3.39 – ЦВА-кривая 1·10⁻³ М раствора PhAcrI в ацетонитриле при следующих концентрациях уксусной кислоты (мМ): 0 (1), 17,5 (2), 35 (3), 52,3 (4), 70,0 (5), 87,1 (6), 104,4 (7), 122,0 (8), 140,0 (9), 157,0 (10).



Рисунок 3.40 – ЦВА-кривая 1·10⁻³ М раствора PhAcrI в ацетонитриле в присутствии CH₃COOH (157,0 мМ) при следующих скоростях развертки (мВ/с) : 200 (1), 400 (2), 600 (3), 800 (4), 1000 (5), 1500 (6), 2000 (7), 2500 (8), 3000 (9), 3500 (10), 4000 (11), 4500 (12), 5000 (13), 5500 (14), 6000 (15), 6500 (16), 7000 (17), 7500 (18), 8000 (19).

Добавление уксусной кислоты (р $K_a = 22,3$) к 1·10⁻³ М раствору PhAcrI приводит к смещению потенциала пика в катодную область. Значение тока увеличивается при увеличении концентрации уксусной до 0,157 М в объеме раствора PhAcrI до постоянного значения 3,476·10⁻⁵ A, т.е. достигается плато.

При увеличении скорости сканирования ток в растворе с максимальной концентрацией уксусной кислоты также увеличивается до постоянного значения 2,861·10⁻⁴ А при 8000 мВ/с.

3.4.3 Электрокаталитические свойства 10-метил-9-фенилакридин иодида в присутствии паратолуолсульфоновой кислоты



Рисунок 3.41 – ЦВА-кривая 1·10⁻³ М раствора PhAcrI в ацетонитриле при следующих концентрациях паратолуолсульоновой кислоты (мМ): 0 (**1**), 4,91 (**2**), 9,8 (**3**), 14,7 (**4**), 19,6 (**5**), 24,4 (**6**), 29,3 (**7**), 34,21 (**8**).



Рисунок 3.42 – ЦВА-кривая 1·10⁻³ М раствора PhAcrI в ацетонитриле в присутствии CH₃COOH (157,0 мМ) при следующих скоростях развертки (мВ/с) : 200 (1), 400 (2), 600 (3), 800 (4), 1000 (5), 1500 (6), 2000 (7), 2500 (8), 3000 (9), 3500 (10), 4000 (11), 4500 (12), 5000 (13), 5500 (14), 6000 (15), 6500 (16), 7000 (17), 7500 (18), 8000 (19).

Добавление паратолуолсульфоновой кислоты (р $K_a = 8,7$) к $1 \cdot 10^{-3}$ M раствору PhAcrI приводит к смещению потенциала пика в анодную область. Значение тока увеличивается при увеличении концентрации паратолуолсульфоновой до 0,0342 M в объеме раствора PhAcrI до постоянного значения 4,551 $\cdot 10^{-5}$ A, т.е. достигается плато.

При увеличении скорости сканирования ток в растворе с максимальной концентрацией паратолуолсульфоновой кислоты также увеличивается до постоянного значения 2,262·10⁻⁴ А при 8000 мВ/с.

3.4.4 Электрокаталитические свойства 10-метил-9-фенилакридин иодида в присутствии трифторметансульфоновой кислоты



Рисунок 3.43 – ЦВА-кривая 1·10⁻³ М раствора PhAcrI в ацетонитриле при следующих концентрациях триформетансульоновой кислоты (мМ): 0 (**1**), 11,3 (**2**), 22,57 (**3**), 33,82 (**4**), 45,1 (**5**), 56,3 (**6**), 67,44 (**7**), 78,74 (**8**), 90,0 (**9**).



Рисунок 3.44 – ЦВА-кривая 1·10⁻³ М раствора РhАсrI в ацетонитриле в присутствии CF₃SO₃H (90,0 мМ) при следующих скоростях развертки (мВ/с) : 200 (1), 400 (2), 600 (3), 800 (4), 1000 (5), 1500 (6), 2000 (7), 2500 (8), 3000 (9), 3500 (10), 4000 (11), 4500 (12), 5000 (13), 5500 (14), 6000 (15), 6500 (16), 7000 (17), 7500 (18), 8000 (19).

Добавление трифторметансульфоновой кислоты (р $K_a = 2,6$) к $1 \cdot 10^{-3}$ M раствору PhAcrI приводит к смещению пикового потенциала в анодную область. Значение тока увеличивается при увеличении концентрации трифторметансульфоновой кислоты до 0,090 M в объеме раствора PhAcrI до постоянного значения 7,304·10⁻⁵ A, т.е. достигается плато.

При увеличении скорости сканирования ток в растворе с максимальной концентрацией трифторметансульфоновой кислоты также увеличивается до постоянного значения 2,663·10⁻⁴ А при 8000 мВ/с.

3.4.5 Электрокаталитические свойства 10-метил-9-фенилакридин иодида в присутствии триэтиламина гидрохлорида



Рисунок 3.45 – ЦВА-кривая 1·10⁻³ М раствора PhAcrI в ацетонитриле при следующих концентрациях триэтиламина гидрохлорида (мМ): 0 (**1**), 2,3 (**2**), 4,58 (**3**), 6,872 (**4**), 9,162 (**5**), 11,453 (**6**), 13,74 (**7**), 16,4 (**8**).



Рисунок 3.46 – ЦВА-кривая 1·10⁻³ М раствора PhAcrI в ацетонитриле в присутствии N(C₂H₅)·HCl (16,4 мМ) при следующих скоростях развертки (мВ/с) : 200 (1), 400 (2), 600 (3), 800 (4), 1000 (5), 1500 (6), 2000 (7), 2500 (8), 3000 (9), 3500 (10), 4000 (11), 4500 (12).

Добавление триэтиламина гидрохлорида (р $K_a = 18,7$) к $1 \cdot 10^{-3}$ М раствору PhAcrI приводит к смещению пикового потенциала в анодную область. Значение тока увеличивается при увеличении концентрации триэтиламина гидрохлорида до 0,0164 М в объеме раствора PhAcrI до постоянного значения 5,4075 $\cdot 10^{-5}$ A, т.е. достигается плато.

При увеличении скорости сканирования ток в растворе с максимальной концентрацией триэтиламина гидрохлорида также увеличивается до постоянного значения 1,4507·10⁻⁴ А при 4500 мВ/с.



Рисунок 3.47 - Зависимость тока от концентрации добавляемых кислот к 1·10⁻³ М раствору PhAcrI



Рисунок 3.48 - Зависимость тока от квадратного корня концентрации добавляемых кислот к 1·10⁻³ М раствору PhAcrI



Рисунок 3.49 - Зависимость тока от скорости сканирования в 1·10⁻³ М растворе PhAcrI при максимальной концентрации добавляемых кислот

На рис. 3.37, 3.39, 3.41, 3.43, 3.45 представлены результаты, полученные при добавлении различных по природе кислот к PhAcrI. В случае хлорной, паратолуолсульфоновой, трифторметансульфоновой кислот и триэтиламина гидрохлорида потенциал пика каталитической волны смещается в анодную область. При добавлении уксусной кислоты потенциал пика каталитической волны смещается в катодную область. Во всех случаях добавление кислот не приводит к появлению новой волны. Значение тока увеличивается с увеличением концентрации кислоты. Однако стоит отметить, что увеличение тока происходит при добавлении всех кислот. Данное поведение характерно для протекания электрокаталитического процесса.

Далее для изучения порядка реакции была изучена зависимость тока от концентрации и от квадратного корня концентрации (рис. 3.47, 3.48). Оказалось, что во всех случаях наблюдается хорошая корреляция до определенного значения концентрации добавляемой кислоты. Однако дальше

зависимость нарушается и уходит на плато. Это может быть связано со сменой механизма процесса.

Далее была построена зависимость тока I от потенциала E при различных скоростях сканирования (рис. 3.38, 3.40, 3.42, 3.44, 3.46). Выявление данных зависимостей позволяет определить режимы, при которых каталитический процесс зависит от скорости сканирования. Так в случае всех кислот при скоростях больше 6 В/с каталитический процесс перестает зависеть от скорости сканирования и протекает в условиях псевдопервого порядка по кислоте.

Как видно из представленных результатов при добавлении кислот в случае всех соединений наблюдается увеличение значения тока, причем в зависимости от силы кислоты значения сильно меняются.

Наиболее интересные результаты были получены при использовании в качестве источника протонов уксусной кислоты и триэтиламина гидрохлорида, а в качестве катализатора PhAcrI. Оказалось, что добавление этих кислот к ацетонитрильному раствору PhAcrI не приводит к появлению электрокаталитической волны, а ЦВА-кривые остаются практически в неизменном виде. Это связано с тем, что данные источники протонов имеют низкие значения рК и неспособны протонировать образующийся в ходе электрохимического восстановления радикал.

Как видно в случае из представленных графиков PhAcrI и PhAcr, данный процесс протекает незначительно. Столь необычное поведение связано с тем, что в случае Acr и PhAcr меняется механизм процесса в присутствии этих слабых кислот.

Электрохимическое поведение Acr и PhAcr в присутствии сильных кислот описывается механизмом, представленным для PhAcrI (рис. 3.50)



Рисунок 3.50 – Механизм реакции выделения водорода в присутствии PhAcrI

3.6 Расчёт константы лимитирующей стадии k₁ и активности катализатора TOF_{max} для акридина и его производных в присутствии кислот

На основе полученных электрохимических данных можно сделать лишь качественное сравнение. Для нахождения количественных характеристик протекающих электрокаталитических процессов нами были найдены значения k₁ и TOF_{max} процесса.

Расчет k₁ проводили по уравнению (10). Полученные данные представлены в таблице 3.50.

$$k_1 = \frac{slope^2 0,4463^2 Fv}{4RT} \cdot \frac{1}{C_A^0}$$
(10)

Таблица 3.2 – Значения k₁ и TOF_{max} для Acr, PhAcr и PhAcrI в присутствии кислот

Соеди-	Кислота	Хлорная	Уксусная	Паратолуол-	Трифторметан-	Триэтиламин
нение				сульфоновая	сульфоновая	гидрохлорид
Acr	TOF _{max}	5271	1263	2067	3844	518
	$k_1, M^{-1} \cdot s^{-1}$	92537	12098	66637	70546	45240
PhAcr	TOF _{max}	2293	786	1521	1614	667
	$k_1, M^{-1} \cdot s^{-1}$	33908	5614	16900	25477	8544
PhAcrI	TOF _{max}	3259	760	1752	2874	102
	$k_1, M^{-1} \cdot s^{-1}$	69004	4841	36211	51228	6220

По ТОF_{max} можно оценить эффективность каталитической системы (катализатор – источник протонов). В случае Асг максимальное значение ТОF_{max} достигается в случае использования хлорной кислоты. С увеличением

рК_а кислоты значение ТОF_{max} уменьшается. Самое наименьшее – с триэтиламином гидрохлоридом.



Рисунок 3.51 – Значения ТОF_{max} для систем Acr (1), PhAcr (2) и PhAcrI (3) с кислотами

Как видно из рис. 3.51 наибольшее значение TOF_{max} в случае трех каталитических систем достигается при использовании хлорной кислоты, а наименьшее – триэтиламина гидрохлорида. Каталитическая активность уменьшается в ряду Acr \rightarrow PhAcrI \rightarrow PhAcr.

Интересно отметить, что значения TOF_{max} в случае Acr выше, чем у PhAcr и PhAcrI с соответствующими кислотами. Вероятно, это связано с двумя факторами:

1. В следствии отсутствия заместителей у акридина и его интермедиатов

2. Е отрыва от промежуточного катион-радикала молекулѕ H₂ незначительно ниже, чем в случае PhAcr и PhAcrI

Наименьшую эффективность каталитического процесса проявил PhAcr.

3.5 Расчет константы скорости передачи электронов и энергии активации

Чтобы вычислить соответствующую энергию активации значения тока регистрировали при постоянной концентрации и различных температурах. Затем вычисляется константа скорости передачи электронов k_{eff} по формуле:

$$I_{p} = k_{eff} [Acr^{+}], \qquad (8)$$

где k_{eff} - эффективная константа скорости реакции восстановления (см³/моль).



Рисунок 3.52 – ЦВА-кривая Асг при различных температурах

Температура,	1/T, K ⁻¹	Концентрация,	Ток, А	k _{eff} ,	ln(k _{eff})
К		моль/см ³		см ³ /моль	
283	0,00353	1.10^{-6}	$1,4.10^{-5}$	14	2,64
288	0,00347	1.10^{-6}	$1,76 \cdot 10^{-5}$	17,6	2,87
291	0,00344	1.10^{-6}	$2,11\cdot10^{-5}$	21,1	3,05
293	0,00341	1.10^{-6}	$2,54 \cdot 10^{-5}$	25,4	3,24
296	0,00338	1.10^{-6}	$2,82 \cdot 10^{-5}$	28,2	3,34

Таблица 3.3 – Значения температур, тока, k_{eff} и ln(k_{eff}) для 1·10⁻³ М раствора Асг



Рисунок 3.53 – Зависимость $ln(k_{eff})$ от температуры для $1 \cdot 10^{-3}$ M раствора Acr



Рисунок 3.54 – ЦВА-кривая PhAcr при различных температурах

Таблица 3.4 – Значения температур, тока, k_{eff} и $ln(k_{eff})$ для $1\cdot 10^{\text{-3}}$ M раствора PhAcr

Температура,	$1/T, K^{-1}$	Концентрация,	Ток, А	k _{eff} ,	ln(k _{eff})
К		моль/см ³		л/моль	
283	0,00353	1.10^{-6}	$3,8\cdot10^{-5}$	38	3,64
288	0,00347	1.10^{-6}	$4,1.10^{-5}$	41	3,71
291	0,00344	1.10^{-6}	$4,5.10^{-5}$	45	3,81
293	0,00341	1.10^{-6}	$4,78 \cdot 10^{-5}$	47,8	3,87
296	0,00338	1.10^{-6}	$5,12 \cdot 10^{-5}$	51,2	3,94



Рисунок 3.55 – Зависимость $ln(k_{eff})$ от температуры для 1·10⁻³ М раствора PhAcr



Рисунок 3.56 – ЦВА-кривая PhAcrI при различных температурах

Таблица 3.5 – Значения температур, тока, k_{eff} и $ln(k_{eff})$ для 1·10⁻³ M раствора PhAcrI

Температура,	1/T, K ⁻¹	Концентрация,	Ток, А	k _{eff} ,	ln(k _{eff})
К		моль/л		л/моль	
283	0,00353	1.10^{-6}	$2,8\cdot10^{-5}$	28	3,33
288	0,00347	1.10^{-6}	$3,23 \cdot 10^{-5}$	32,3	3,47
291	0,00344	1.10^{-6}	$3,7\cdot10^{-5}$	37	3,61
293	0,00341	1.10^{-6}	$4,01\cdot 10^{-5}$	40,1	3,69
296	0,00338	1.10^{-6}	$4,42 \cdot 10^{-5}$	44,2	3,79



Рисунок 3.57 – Зависимость $ln(k_{eff})$ от температуры для $1 \cdot 10^{-3}$ M раствора PhAcrI

Измерения проводились с 10⁻³ моль/л растворами при различных температурах: 283, 288, 291, 293 и 296 К. Для Асг и его производных характерно увеличение значения тока при повышении температуры раствора.

Наибольшее значение $E_{act} = -24,9$ кДж/моль наблюдается для PhAcrI, наименьшее $E_{act} = -6,7$ кДж/моль – для Acr.

3.7 Зависимость константы лимитирующей стадии k1 от pKa кислот

Таблица 3.6 – Значения pK_a кислот и констант лимитирующей стадии k₁ для систем Acr + кислота, PhAcr + кислота и PhAcrI + кислота

Кислота	Хлорная	Уксусная	Паратолуол-	Трифторметан-	Триэтиламин
			сульфовая	сульфоновая	гидрохлорид
рК _а	2,1	22,3	8,7	2,7	18,7
Acr	92537	12098	66637	70546	45240
$k_1, M^{-1} \cdot s^{-1}$					
PhAcr,	33908	5614	16900	25477	8544
$k_1, M^{-1} \cdot s^{-1}$					
PhAcrI,	69004	4841	36211	51228	6220
$k_1, M^{-1} \cdot s^{-1}$					



Рисунок 3.58 – Зависимость k_1 от р K_a кислот в растворах Acr, PhAcr и PhAcrI

Далее нами была построена зависимость константы лимитирующей стадии k_1 от р K_a кислот. Как видно из рис. 3.58 в случае всех катализаторов

наблюдается линейная зависимость между рК_a и константами процесса, что подтверждает предположения в том, что лимитирующая стадия процесса является стадией протонирования электрохимически генерируемого радикала.

3.8 Квантово-химические расчеты

С целью подтверждения механизма реакции и нахождению лимитирующей стадии электрокаталитического процесса были проведены квантово-химические расчеты с использованием метода B3LYP. На основе полученных данных нами был построен профиль каталитической реакции на основе PhAcr.



Схема 3.1 – Расчетные структуры частиц, учавствующих в электрокаталитическом процессе выделения водорода в присутствии PhAcr. Изменения свободной энергии указаны в кДж/моль

Как следует из представленной схемы, восстановление катиона до радикала протекает очень быстро, а протонирование образующегося радикала наоборот приводи к образованию катион-радикала обладающего высокой энергией. Протонирование радикала может приводить к образованию изомерных катион-радикалов:

- 1. Протонированому по атома С
- 2. Протонированиому по атома N

Интересно отметить, что из двух изомеров катион-радикалов наиболее выходным оказался, изомер в котором протон присоединен по атому азота. Последующее элиминирование атомов H с образованием молекулярного водорода H₂ и исходных молекул акридина крайне выгодно.

Таким образом, данные квантово-химических расчетов подтверждают, что лимитирующей стадией процессов является стадия протонирования радикала с образованием катион-радикала.

выводы

- Исследована каталитическая активность акридина, 9-фенилакридина и 10-метил-9-фенилакридин йодида в ацетонитрильном растворе.
- 2. Было определено, что каталитическая активность акридина и его производных зависит от природы кислоты и ее силы.
- Эффективность каталитической системы повышается с уменьшением pK_a используемой кислоты.
- 4. На основе полученных электрохимических данных был рассчитан TOF_{max}, определена лимитирующая стадия и найдена ее константа k₁.
- 5. С использованием квантово-химических расчетов определенны основные энергетические характеристики каталитического процесса и выявлены основные интермедиаты.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

 Lewis N. S. Powering the planet: chemical challenges in solar energy utilization / N. S. Lewis, D. G. Nocera // Proc. Natl. Acad. Sci. – 2006. –Vol. 103. – P. 15729–15735

Turner J. A. Sustainable hydrogen production / J. A. Turner // Science. –
 2004. – № 305. – P. 972 – 974

3. Frey M. Hydrogenases: Hydrogen-Activating Enzymes / M. Frey // ChemBioChem – 2002. – Vol. 3, № 153. – P. 60– 64

4. Cracknell J. A. Enzymes as Working or Inspirational Electrocatalysts for Fuel Cells and Electrolysis / J. A. Cracknell, K. A Vincent, F. A Armstrong // Chem Rev. – 2008. – Vol. 108. – P. 2439–2461.

5. Wang M. Recent progress in electrochemical hydrogen production with earth-abundant metal complexes as catalysts / M. Wang, L. Chen, L. Sun // Energy Environment Sci. – 2012. – Vol. 5. - P. 6763–6778.

6. Merki D. Recent developments of molybdenum and tungsten sulfides as hydrogen evolution catalysts / D. Merki, X. Hu // Energy Environment Sci. – 2011. – Vol. 4. – P. 3878 – 3888.

7. Dolganov A. V. Acridinium salts as metal-free electrocatalyst for hydrogen evolution reaction / A. V. Dolganov, B. S. Tanaseichuk, D. N. Moiseeva and all // Electrochem Communications -2016. - Vol. 68. - P. 59-63

 B. Dolganov A. V. Metal-free Electrocatalyst for Hydrogen Production from Water / A.V. Dolganov, B.S. Tanaseichuk, P.M. Ivantsova, Y.V. Tsebulaeva, S.G. Kostrukov, D.N. Moiseeva, N.M. Shmelkova, V.Y. Yurova, O.I. Balakireva, N. N. Trushkova, I.G. Nagaeva // International Journal of Electrochemical Science. – 2016. – Vol. 11. – P. 9559 – 9565.

9. Koper N. W. Electrochemistry of the 9-phenyl-10methylacridan/acridinium redox system; a high-potential NADH/NAD⁺ analogue / N. W. Koper, S. A. Jonker, J. W. Verhoeve // Recl Trav Chim Pays-Bas. – 1985. – Vol. 104. – P. 296 – 301.

Han Q. Progress of nanoscience in China / Q. Han, K. Liu, J. Chen,
 X. Wei // International Journal Hydrogen Energy. - 2003. - Vol. 28. - P. 1207–1212.

11. Helm M. L. Synthetic nickel electrocatalyst with a turnover frequency above 100,000 s⁻¹ for H₂ production / M. L. Helm, M. P. Stewart, R. M. Bullock, M. DuBois Rakowski, D. L. DuBois // Science. -2011. -Vol. 333. -P. 863 - 866.

12. Lu G. Hydrogen and oxygen. Electrocatlyst / G. Lu, P. Evans,G. Zangari // Journal of Electrochemistry Society - 2003. - Vol. 150. - P. 551 – 557.

13. Burchardt T. Making Hydrogen from Water / T. Burchardt // International Journal of Hydrogen Energy. - 2001. - Vol. 26. - P. 1193 – 1198.

14. Wang X. Metal-Free Polymeric Photocatalyst for Hydrogen Production from Water under Visible Light / X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, M. A. Antonietti // Native Materials – 2009. – Vol. 8. – P. 76 - 80.

 Lazarides T. Making Hydrogen from Water Using a Homogeneous System without Noble Metals / T. Lazarides, T. McCormick, P. Du, G. Luo, B. Lindley, R. Eisenberg // Journal of American Chemistry Society. – 2009. – Vol. 131. – P. 9192 - 9194.

 Gao L. F. Iron-Doped Carbon Nitride-Type Polymers as Homogeneous Organocatalysts for Visible Light-Driven Hydrogen Evolution / L. F. Gao, T. Wen,
 J. Y. Xu, X. P. Zhai, M. Zhao, G. W. Hu, P. Chen, Q. Wang, H. L. Zhang // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2016. – Vol. 8. – P. 617 - 624.

17. Xu J.-Y. In Situ Preparation of a Mof-Derived Magnetic Carbonaceous Catalyst for Visible Light-Driven Hydrogen Evolution / J. – Y. Xu, X. P. Zhai, L. F. Gao, P. Chen, M. Zhao, H. B. Yang, D. F. Cao, Q. Wang, H. L. Zhang // RSC Adv. – 2016. – Vol. 6. - P. 2011 - 2018.

18. Joselevich E. Photoinduced Electron-Transfer from Eosin and Ethyl Eosin to [Fe(CN)6]³⁻ in Aot Reverse Micelles: Separation of Redox Products by Electron-Transfer-Induced Hydrophobicity // E. Joselevich, I. Willner // Journal Physical Chemistry – 1995. – Vol. 99. - P. 6903 - 6912.

 Sivasubramanian P. Electrochemical hydrogen production from thermochemical cycles using a proton exchange membrane electrolyzer /
 P. Sivasubramanian, R. P. Ramasamy, F. J. Freire, C. E. Holland, J. W. Weidner // International Journal of Hydrogen Energy. – 2007. - Vol. 32. – P. 463 – 468.

20. Zhang J. Stabilization of platinum oxygen-reduction electrocatalysts using gold clusters / J. Zhang, K. Sasaki, E. Sutter, R. R. Adzic // Science. - 2007. – Vol. 315. – P. 220 – 222.

21. Norskov J. K. Trends in the exchange current for hydrogen evolution /
J. K. Norskov, T. Bligaard, A. Logadottir, J. R. Kitchin, J. G. Chen, S. J. Pandelov //
Journal of Electrochemistry Society. – 2005. – Vol. 152. – P. 23 – 26.

22. Esposito D. V. New Class of Electrocatalysts for Hydrogen Production from Water Electrolysis: Metal Monolayers Supported on LowCost Transition Metal Carbides / D. V. Esposito, S. T. Hunt, Y. C. Kimmel, J. G. Chen // Chemistry Society. – 2012. – Vol. 134. - P. 3025 – 3033.

23. Norskov J. K. Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution /
J. K. Norskov, T. Bligaard, A. Logadottir, J. R. Kitchin, J. G. Chen, S. Pandelov,
U. J. Stimming // Electrochemistry Society. – 2005. – Vol. 152. – P. 23 - 26.

24. Conway B. E. Interfacial Processes Involving Electrocatalytic Evolution and Oxidation of H_2 , and the Role of Chemisorbed / B. E. Conway, B. V. Tilak // Electrochemistry Acta. – 2002. – Vol. 47, P. 3571 – 3594.

Zheng Y. Hydrogen Evolution by MetalFree / Y. Zheng, Y. Jiao, Y. Zhu,
 L. H. Li, Y. Han, Y. Chen, A. Du, M. Jaroniec, S. Z. Qiao // Electrocatalyst National
 Communiction - 2014. – Vol. 5. – P. 3783.

26. Eberle U. Chemical and physical solutions for hydrogen storage /
U. Eberle, M. Felderhoff, F. Schuth // Angew. Chemistry Education – 2009. – Vol.
48. – P. 6608 – 6630

27. den Berg Van. Materials for hydrogen storage: current research trend sand perspectives / Van den Berg, C. O. Arean // Chemical Communication – 2008. – P. 668 – 681.

28. Hamilton C. W. B-N compounds for chemical hydrogen storage /
C. W. Hamilton, R. T. Baker, A. Staubitz, I. Manners // Chemistry Society Rev. –
2009. Vol – 38. – P. 279 – 293.

29. Kohl S. W. Consecutive thermal H_2 and light-induced O_2 evolution from water promoted by a metal complex / S. W. Kohl, L. Weiner, L. Schwartsburd, L. Konstantinovski, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, M. A. Iron, D. Milstein // Science. - 2009. – Vol. 324. - P. 74 – 77.

30. Fraze K. Thermodynamic properties of the Ni-H bond in complexes of the type $[HNi(PR_2 NR_2)_2](BF_4)$ and evaluation of factors that control catalytic activity for hydrogen oxidation/production / Fraze K., Wilson A.D., Appel A.M., Rakowski DuBois M. // Organometallics. – 2007. – V. 26. – P. 3918-3924.

31. Greeley J. Computational high-throug screening of electrocatalytic materials for hydrogen evolution / J. Greeley, T. F. Jaramillo, J. Bonde, I. Chorkendorff, J. K. Norskov // Natural Materials – 2006. – Vol. 5. – P. 909 – 913.

32. Ogden J. M. Prospects for building a hydrogen energy infrastructure /
J. M. Ogden // Annu. Rev. Energy Environment – 1999. – Vol. 24. – P. 227 – 279.

33. Zanello P. Inorganic Electrochemistry. Theory, Practice and Applications / P. Zanello // Cambridge: The Royal Society of Chemistry, UK. - 2003.
- P. 172 - 189

34. Fehlhammer W. P. In Comprehensive Organometallic Chemistry /
W. P. Fehlhammer, H. Stolzenberg, G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel //
Oxford: Pergamon Press. – 1982. - P. 513

35. Thomas C. M. Organometallics. / C. M. Thomas, O. RuEdiger, T. Liu,
C. E. Carson, M. B. Hall, M. Y. Darensbourg // Chemistry Energy. – 2007. - Vol. 26.
– P. 39 – 76.

36. Artero V. Splitting Water with Cobalt / V. Artero, M. Chavarot-Kerlidou, Fontecave // Angew. Chem. Int. Ed. – 2011. – Vol. 50. – P. 7238 – 7266.

37. Lazarides T. Making Hydrogen from Water Using a Homogeneous System without Noble Metals / T. Lazarides, T. McCormick, P. Du, G. Luo, B. Lindley, R. Eisenberg // Journal American Chemistry Society. – 2009. – Vol. 131.
– P. 9192 - 9194.

38. Wang Y. Polymeric Graphitic Carbon Nitride as a Heterogeneous Organocatalyst: From Photochemistry to Multipurpose Catalysis to Sustainable Chemistry / Y. Wang, X. Wang, M. Antonietti // Angew. Chem., Int. Ed. – 2012. – Vol. 51. – P. 68 – 89.

39. Sivasubramanian P. Electrochemical hydrogen production from thermochemical cycles using a proton exchange membrane electrolyzer / P. Sivasubramanian, R. P. Ramasamy, F. J. Freire, C. E. Holland, J. W. Weidner // International Journal of Hydrogen Energy. – 2007. – Vol. 32. – P. 463 – 468.

40. Barmashenko V. Recovery of chlorine from dilute hydrochloric acid by electrolysis using a chlorine resistant anion exchange membrane / V. Barmashenko,
J. Jorissen // Journal. Appl. Electrochemistry – 2005. – Vol. 35. – P. 1311 – 1319.

41. Bak T. Photo-Electrochemical Hydrogen Generation from Water Using Solar Energy. Materials-Related Aspects / T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, C. C. Sorrell // International Journal of Hydrogen Energy. – 2002. – Vol. 27. - P. 991 – 1022.

42. Norskov J. K. Universality in Heterogeneous Catalysis / J. K. Norskov,
T. Bligaard, A. Logadottir, S. Bahn, L. B. Hansen, M. Bollinger, H. Bengaard,
B. Hammer, Z. Sljivancanin, M. Mavrikakis, et al // Journal of Catalys – 2002. – Vol.
209. – P. 275 – 278.

43. Divisek J. Concerning electrocatalysis of hydrogen evolution at metal electrodes / J. Divisek, H. Schimtz, B. Steffen // Electrochemistry Acta. – 1994. – Vol. 39. – P. 17 - 23.

44. Gueutin C. The fact that iron(II) hydrides are easier to reduce than iron (II) σ -alkyl complexes derives from the electron-donating properties of the alkyl ligand as compared to hydrogen / C. Gueutin, D. Lexa, J-M Saveant, D. L. Wang // Organometallics. – 1989. – Vol. 8. – P. 1607.

45. Singh W. M.; Baine, T.; Kudo, S.; Tian, S. L.; Ma, X. A. N.; Zhou,
H. Y.; DeYonker, N. J.; Pham, T. C.; Bollinger, J. C.; Baker, D. L.; Yan, B.; Webster,
C. E.; Zhao, X. Angew // Chem. Int. Ed. – 2012. – Vol. 51. P. 5941 - 5944.

46. Wang X. Metal-Free Polymeric Photocatalyst for Hydrogen Production from Water under Visible Light / X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti // Native Materials – 2009. – Vol. 8. – P. 76 - 80.

47. Liu J. Metal-Free Efficient Photocatalyst for Stable Visible Water Splitting Via a TwoElectron Pathway / J. Liu, Y. Liu, N. Liu, Y. Han, X. Zhang, H. Huang, Y. Lifshitz, S. T. Lee, J. Zhong, Z. Kang // Science. – 2015. – Vol. 347. – P. 970 - 974.

48. Willkomm J. DyeSensitised Semiconductors Modified with Molecular Catalysts for Light-Driven H₂ Production / J. Willkomm, K. Orchard, A. Reynal, E. Pastor, J. R. Durrant, E. Reisner // Chemistry Society Rev. – 2015. – Vol. 45. – P. 9 - 23.

49. Lazarides T. Making Hydrogen from Water Using a Homogeneous System without Noble Metals / T. Lazarides, T. McCormick, P. Du, G. Luo, B. Lindley, R. Eisenberg // Journal American Chemistry Society – 2009. – Vol. 131. – P. 9192 - 9194.

50. Martin D. J. Highly Efficient Photocatalytic H₂ Evolution from Water Using Visible Light and Structure-Controlled Graphitic Carbon Nitride / D. J. Martin, K. Qiu, S. A. Shevlin, A. D. Handoko, X. Chen, Z. Guo, J. Tang // Angew. Chem. Int. – 2014. – Vol. 53. – P. 9240 - 9245.

51. Gao L. F. Iron-Doped Carbon Nitride-Type Polymers as Homogeneous Organocatalysts for Visible Light-Driven Hydrogen Evolution / L. F. Gao, T. Wen, J. Y. Xu, X. P. Zhai, M. Zhao, G. W. Hu, P. Chen, Q. Wang, H. L. Zhang // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2016. – Vol. 8. – P. 617 - 624.

52. Wang Y. Polymeric Graphitic Carbon Nitride as a Heterogeneous Organocatalyst: From Photochemistry to Multipurpose Catalysis to Sustainable

Chemistry / Y. Wang, X. Wang, M. Antonietti // Angew. Chem. Int. Ed. – 2012. – Vol. 51. – P. 68 - 89.

53. Ferrari A. C. Raman Spectroscopy of Graphene and Graphite: Disorder, Electron – Phonon Coupling, Doping and Nonadiabatic Effects / A. C. Ferrari // Solid State Communication – 2007. – Vol. 143. - P. 47 - 57.

54. Sanchez-Lopez J. C. Bonding Structure in Amorphous Carbon Nitride: A Spectroscopic and Nuclear Magnetic Resonance Study / J. C. Sanchez-Lopez, C. Donnet, F. Lefebvre, C. Fernandez-Ramos, A. Fernandez // J. Appl. Phys. – 2001. – Vol. 90. – P. 675 - 681.

55. Sadhukhan M. Bottom-up Fabrication of Two-Dimensional Carbon
Nitride and Highly Sensitive Electrochemical Sensors for Mercuric Ions /
M. Sadhukhan, S. Barman // Journal Materials Chemistry – 2013. – Vol. 1. – P. 2752
- 2756.

56. Arechederra R. L. Growth of Phthalocyanine Doped and Undoped Nanotubes Using Mild Synthesis Conditions for Development of Novel Oxygen Reduction Catalysts / R. L. Arechederra, K. Artyushkova, P. Atanassov, S. D. Minteer // ACS Apl. Materials Interfaces – 2010. – Vol. 2. – P. 3295 - 3302.

57. Jaouen F. Cross-Laboratory Experimental Study of Non-Noble-Metal Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction / F. Jaouen, J. Herranz, M. Lefevre, J. P. Dodelet, U. I. Kramm, I. Herrmann, P. Bogdanoff, J. Maruyama, T. Nagaoka, A. Garsuch, J. R. Dahn, T. Olson, S. Pylypenko, P. Atanassov, E. A. Ustinov // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2009. – Vol. 1. – P. 1623 - 1639.

 58. Olson T. S. Bifunctional Oxygen Reduction Reaction Mechanism on Non-Platinum Catalysts Derived from Pyrolyzed Porphyrins / T. S. Olson,
 S. Pylypenko, J. E. Fulghum, P. Atanassov // J. Electrochem. Soc. – 2010. – Vol. 157. – P. 54-63.

59. Xu J. Y. Preparation of Large Size, Few-Layer Black Phosphorus Nanosheets Via Phytic Acid-Assisted Liquid Exfoliation / J. Y. Xu, L. F. Gao, C. X. Hu, Z. Y. Zhu, M. Zhao, Q. Wang, H. L. Zhang // Chemistry Communication Cambridge, U. K. – 2016. – Vol. 52. - P. 8107 - 8110.

60. Joselevich E. Photoinduced Electron-Transfer from Eosin and Ethyl Eosin to $[Fe(CN)_6]^{3-}$ in Aot Reverse Micelles: Separation of Redox Products by Electron-Transfer-Induced Hydrophobicity / E. Joselevich, I. Willner // Journal of Physical Chemistry – 1995. – Vol. 99. – P. 6903 - 6912.

61. Pavlishchuk, V. V. Conversion Constants for Redox Potentials Measured Versus Different Reference Electrodes in Acetonitrile Solutions at 25°C / V. V. Pavlishchuk, A. W. Addison // Inorganic Chemistry Acta. – 2000. – Vol. 298. – P. 97 - 102.

62. Hu X. Electrocatalytic Hydrogen Evolution at Low Overpotentials by Cobalt Macrocyclic Glyoxime and Tetraimine Complexes / X. Hu, B. S. Brunschwig, J. C. Peters // Journal of American Chemistry Society – 2007. – Vol. 129. – P. 8988 -8998.

63. Kellet R. M. Cobalt(I) Porphyrin Catalysts of Hydrogen Production from Water / R. M. Kellett, T. G. Spiro // Inorganic Chemistry. – 1985. – Vol. 24. P. 2373 - 2377.

64. Baffert C. Cobaloximes as Functional Models for Hydrogenases /
C. Baffert, V. Artero, M. Fontecave // Inorganic Chemistry. – 2007. – Vol. 46. – P.
1817 - 1824.

65. Khrizanforova V. V. Synthetic organometallic models of iron-containing hydrogenases as molecular electrocatalysts for hydrogen evolution or oxidation /
V. V. Khrizanforova, A. A. Karasik, Y. H. Budnikova // Russ. Chem. Rev. – 2017. –
Vol. 86. – P. 298 – 317.

66. Будникова Ю. Г. Современный органический электросинтез.
Принципы, методы исследования и практические приложения: монография /
Ю. Г. Будникова. – М.: ИНФРА-М, 2016. – 440 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А (обязательное)

Значения концентраций кислот и тока

Таблица А.1 – Значения концентраций хлорной кислоты в 1·10⁻³ М растворе Асг и тока

Концентрация хлорной кислоты,	Ток, А
моль/л	
5,95·10 ⁻³	2,369.10 ⁻⁵
1,19.10-2	2,7203·10 ⁻⁵
$1,78 \cdot 10^{-2}$	3,021.10-5
2,374.10-2	3,298.10-5
2,964.10-2	3,578.10-5
$3,559 \cdot 10^{-2}$	3,66.10-5
4,154.10-2	3,68.10-5

Таблица А.2 – Значения корня квадратного концентраций хлорной кислоты в 1·10⁻³ М растворе Асг и тока

Корень квадратный концентрации	Ток, А
хлорной кислоты, моль/л	
0,07714	2,369.10 ⁻⁵
0,1091	2,7203.10-5
0,1334	3,021.10-5
0,1541	3,298.10 ⁻⁵
0,1722	3,578·10 ⁻⁵
0,1887	3,66.10-5
0,2038	3,68.10-5
Таблица А.3 – Значения скоростей сканирования и тока в растворе Acr с добавлением хлорной кислоты

Скорость сканирования, мВ/с	Ток, А
200	3,68.10-5
400	4,1887.10-5
600	4,361.10-5
800	4,706.10-5
1000	5,1.10 ⁻⁵
1500	6,129.10-5
2000	7,085.10-5
2500	7,819.10-5
3000	8,493.10-5
3500	9,042.10-5
4000	9,731.10-5
4500	$1,07 \cdot 10^{-4}$
5000	$1,18 \cdot 10^{-4}$
5500	$1,28 \cdot 10^{-4}$
6000	$1,33 \cdot 10^{-4}$
6500	1,348.10-4
7000	1,351.10-4

Таблица А.4 - Значения концентраций уксусной кислоты и тока в 1·10⁻³ М растворе Асг

Концентрация уксусной кислоты,	Ток, А
моль/л	
$1,75 \cdot 10^{-2}$	$4,208 \cdot 10^{-5}$
3,49·10 ⁻²	$4,257 \cdot 10^{-5}$
$5,23 \cdot 10^{-2}$	$4,28 \cdot 10^{-5}$
$7,0.10^{-2}$	4,3.10-5
8,71·10 ⁻²	4,32.10-5
$1,044 \cdot 10^{-1}$	4,324.10-5

Таблица А.5 - Значения корня квадратного концентраций уксусной кислоты и тока в 1·10⁻³ М растворе Асг

Корень квадратный концентрации	Ток, А
уксусной кислоты, моль/л	
0,1323	4,208.10-5
0,1868	$4,257 \cdot 10^{-5}$
0,2287	4,28.10-5
0,2646	$4,3.10^{-5}$
0,2951	4,32.10-5
0,3231	4,324·10 ⁻⁵

Таблица А.6 – Значения скоростей сканирования и тока в 1·10⁻³ М растворе Асг с добавлением уксусной кислоты

Скорость сканирования, мВ/с	Ток, А
200	4,324.10-5
400	5,117.10 ⁻⁵
600	5,279.10-5
800	5,92.10-5
1000	6,68.10-5
1500	7,851.10-5
2000	9,16.10-5
2500	1,01.10-4
3000	1,13.10-4
3500	$1,23\cdot 10^{-4}$
4000	$1,382 \cdot 10^{-4}$
4500	$1,481 \cdot 10^{-4}$
5000	$1,487 \cdot 10^{-4}$
55 <u>00</u>	1,491.10-4

Таблица А.7 – Значения концентраций паратолуолсульфоновой кислоты и тока

в 1·10⁻³ М растворе Асг

Концентрация	Ток, А
паратолуолсульфоновой кислоты,	
моль/л	
$4,91 \cdot 10^{-3}$	$6,278 \cdot 10^{-5}$
$9,8\cdot10^{-3}$	6,635·10 ⁻⁵
$1,47 \cdot 10^{-2}$	7,027.10-5
$1,96 \cdot 10^{-2}$	7,171·10 ⁻⁵
2,44.10-2	7,239.10 ⁻⁵
$2,93 \cdot 10^{-2}$	7,242.10-5

Таблица А.8 – Значения корня квадратного концентраций паратолуолсульфоновой кислоты и тока в 1·10⁻³ М растворе Асг

Корень квадратный концентрации	Ток, А
паратолуолсульфоновой кислоты,	
моль/л	
0,0701	6,278·10 ⁻⁵
0,099	6,635·10 ⁻⁵
0,1212	7,027.10-5
0,14	$7,171 \cdot 10^{-5}$
0,1562	7,239.10 ⁻⁵
0,1712	$7,242 \cdot 10^{-5}$

Таблица А.9 – Значения скоростей сканирования и тока в 1·10⁻³ М растворе Асг с добавлением паратолуолсульфоной кислоты

Скорость сканирования, мВ/с	Ток, А
200	$7,242 \cdot 10^{-5}$
400	7,39.10-5
600	7,81.10-5
800	8,858·10 ⁻⁵

1000	9,72·10 ⁻⁵
1500	$1,16\cdot 10^{-4}$
2000	$1,34 \cdot 10^{-4}$
2500	1,46.10-4
3000	$1,59 \cdot 10^{-4}$
3500	1,81.10-4
4000	$1,94 \cdot 10^{-4}$
4500	$2,03 \cdot 10^{-4}$
5000	$2,18 \cdot 10^{-4}$
5500	$2,24 \cdot 10^{-4}$
6000	$2,28 \cdot 10^{-4}$
6500	2,283.10-4

Таблица А.10 – Значения концентраций трифторметансульфоновой кислоты и тока в 1·10⁻³ М растворе Асг

Концентрация	Ток, А
трифторметансульфоновой кислоты,	
моль/л	
$1,13 \cdot 10^{-2}$	3,231.10-5
$2,257 \cdot 10^{-2}$	3,482·10 ⁻⁵
$3,382 \cdot 10^{-2}$	3,76.10-5
$4,51 \cdot 10^{-2}$	3,87·10 ⁻⁵
5,63.10-2	$4,0.10^{-5}$
$6,744 \cdot 10^{-2}$	4,112·10 ⁻⁵
$7,91 \cdot 10^{-2}$	4,131.10-5

Таблица А.11 — Значения корня квадратного концентраций трифторметансульфоновой кислоты и тока в 1·10⁻³ М растворе Acr

Корень квадраный концентрации	Ток, А
трифторметансульфоновой кислоты,	
моль/л	
0,114	3,231.10-5
0 5 4 11	

0,1502	3,482.10-5
0,184	3,76.10-5
0,2124	3,87.10-5
0,2373	$4,0.10^{-5}$
0,2603	4,112.10-5
0,2813	4,131.10-5

Таблица А.12 - Значения скоростей сканирования и тока в 1·10⁻³ М растворе Асг с добавлением трифторметансульфоной кислоты

Скорость сканирования, мВ/с	Ток, А
200	4,131.10 ⁻⁵
400	4,962.10-5
600	6,3204·10 ⁻⁵
800	7,33.10-5
1000	8,7.10-5
1500	9,608.10-5
2000	$1,0702 \cdot 10^{-4}$
2500	$1,15\cdot 10^{-4}$
3000	$1,27 \cdot 10^{-4}$
3500	1,36.10-4
4000	1,5.10-4
4500	1,617.10 ⁻⁴
5000	$1,623 \cdot 10^{-4}$
5500	1,631.10-4

Таблица А.13 - Значения концентраций триэтиламина гидрохлорида и тока в 1·10⁻³ М растворе Асг

Концентрация триэтиламина	Ток, А
гидрохлорида, моль/л	
$2,3.10^{-3}$	1,291.10-5
4,58·10 ⁻³	1,372·10 ⁻⁵

6,872·10 ⁻³	1,46.10-5
9,162·10 ⁻³	$1,49 \cdot 10^{-5}$
$1,1453\cdot 10^{-2}$	$1,501 \cdot 10^{-5}$

Таблица А.14 - Значения корня квадратного концентраций триэтиламина гидрохлорида и тока в 1·10⁻³ М растворе Асг

Корень квадратный концентрации	Ток, А
триэтиламина гидрохлорида, моль/л	
0,048	$1,291 \cdot 10^{-5}$
0,0677	$1,372 \cdot 10^{-5}$
0,0829	1,46.10-5
0,0957	1,49.10-5
0,107	$1,501 \cdot 10^{-5}$

Таблица А.15 - Значения скоростей сканирования и тока в растворе Acr с добавлением триэтиламина гидрохлорида

Скорость сканирования, мВ/с	Ток, А
200	1,501.10-5
400	1,9.10 ⁻⁵
600	2,24.10-5
800	2,545.10-5
1000	2,9.10 ⁻⁵
1500	3,03.10-5
2000	3,72.10-5
2500	4,02.10-5
3000	4,452.10-5
3500	4,8.10-5
4000	5,182.10-5
4500	5,71.10-5
5000	5,833.10-5
5500	5,86.10-5

Таблица А.16 – Значения концентраций хлорной кислоты в 1·10⁻³ М растворе PhAcr и тока

Концентрация хлорной кислоты,	Ток, А
моль/л	
0,00595	5,62.10-5
0,0119	6,1691·10 ⁻⁵
0,01785	6,1902·10 ⁻⁵
0,0238	6,333·10 ⁻⁵
0,02975	6,3868·10 ⁻⁵
0,0357	6,647.10-5
0,04165	6,921.10-5
0,0476	6,923.10-5

Таблица А.17 – Значения корня квадратного концентраций хлорной кислоты в 1·10⁻³ М растворе PhAcr и тока

Корень квадратный концентрации	Ток, А
хлорной кислоты, моль/л	
0,07714	5,62.10-5
0,1091	$6,1691 \cdot 10^{-5}$
0,1336	$6,1902 \cdot 10^{-5}$
0,1543	6,333·10 ⁻⁵
0,1725	6,3868·10 ⁻⁵
0,189	6,647·10 ⁻⁵
0,2041	6,921·10 ⁻⁵
0,2182	6,923·10 ⁻⁵

Таблица А.18 – Значения скоростей сканирования и тока в 1·10⁻³ М растворе PhAcr с добавлением хлорной кислоты

Скорость сканирования, мВ/с	Ток, А
200	6,923·10 ⁻⁵
400	7.10 ⁻⁵

600	7,578.10 ⁻⁵
800	8,523.10-5
1000	1,04.10-4
1500	1,19.10-4
2000	1,44.10-4
2500	1,59.10-4
3000	1,68.10-4
3500	1,75.10-4
4000	$1,881 \cdot 10^{-4}$
4500	1,9.10-4
5000	2,12.10-4
5500	2,23.10-4
6000	2,35.10-4
6500	2,46.10-4
7000	2,66.10-4
8000	2,71.10-4
8500	2,715.10-4

Таблица А.19 – Значения концентраций уксусной кислоты в 1·10⁻³ М растворе PhAcr и тока

Концентрация уксусной кислоты,	Ток, А
моль/л	
$1,75 \cdot 10^{-2}$	1,438.10-5
$3,51 \cdot 10^{-2}$	1,896.10-5
$4,93 \cdot 10^{-2}$	$2,14\cdot10^{-5}$
$7,0.10^{-2}$	2,551.10-5
$8,23 \cdot 10^{-2}$	2,701.10-5
$1,044 \cdot 10^{-1}$	2,996.10-5
$1,223 \cdot 10^{-1}$	3,141.10-5
$1,4.10^{-1}$	3,142.10-5

Таблица А.20 – Значения корня квадратного концентраций уксусной кислоты в

1.10^{-3}	Μ	растворе	PhAcr	и тока
-------------	---	----------	-------	--------

Корень квадратный концентрации	Ток, А
уксусной кислоты, моль/л	
0,1323	1,438.10-5
0,1874	1,896.10 ⁻⁵
0,222	2,14.10-5
0,2646	2,551.10-5
0,287	2,701.10-5
0,3231	2,996.10 ⁻⁵
0,35	3,141.10-5
0,3742	3,142.10-5

Таблица А.21 – Значения скоростей сканирования и тока в 1·10⁻³ М растворе PhAcr с добавлением уксусной кислоты

Скорость сканирования, мВ/с	Ток, А
200	3,142.10-5
400	4,0146.10-5
600	4,254.10-5
800	5,081.10-5
1000	7,206.10-5
1500	8,6753·10 ⁻⁵
2000	$1,02 \cdot 10^{-4}$
2500	1,361.10-4
3000	$1,52 \cdot 10^{-4}$
3500	$1,93 \cdot 10^{-4}$
4000	$2,29 \cdot 10^{-4}$
4500	$2,45 \cdot 10^{-4}$
5000	$2,62 \cdot 10^{-4}$
5500	$2,853 \cdot 10^{-4}$
6000	$2,95 \cdot 10^{-4}$
6500	3,002.10-4
7000	3,014.10-4

Таблица А.22 – Значения концентраций паратолуолсульфоновой кислоты в 1·10⁻³ М растворе PhAcr и тока

Концентрация	Ток, А
паратолуолсульфоновой кислоты,	
моль/л	
4,91·10 ⁻³	2,435·10 ⁻⁵
$9,8\cdot10^{-3}$	2,71.10-5
$1,47 \cdot 10^{-2}$	$3,1\cdot 10^{-5}$
1,96.10-2	3,5407.10-5
2,44.10-2	3,5913·10 ⁻⁵
$2,93 \cdot 10^{-2}$	3,601.10-5

Таблица А.23 – Значения корня квадратного концентраций паратолуолсульфоновой кислоты в 1·10⁻³ М растворе PhAcr и тока

Корень квадратный концентрации	Ток, А
паратолуолсульфоновой кислоты,	
моль/л	
0,0701	2,435.10-5
0,099	2,71.10-5
0,1212	$3,1\cdot 10^{-5}$
0,14	3,5407.10-5
0,1562	3,5913·10 ⁻⁵
0,1712	3,601·10 ⁻⁵

Таблица А.24 – Значения скоростей сканирования и тока в 1·10⁻³ М растворе PhAcr с добавлением паратолуолсульфоновой кислоты

Скорость сканирования, мВ/с	Ток, А
200	3,601.10-5
400	4,1015.10-5
600	4,5.10-5
800	5,141.10-5

1000	5,7291·10 ⁻⁵
1500	$6,2074 \cdot 10^{-5}$
2000	6,671·10 ⁻⁵
2500	6,983·10 ⁻⁵
3000	7,529.10 ⁻⁵
3500	8,0345·10 ⁻⁵
4000	8,3645·10 ⁻⁵
4500	8,867·10 ⁻⁵
5000	9,11.10-5
5500	9,745·10 ⁻⁵
6000	$1,0502 \cdot 10^{-4}$
6500	$1,108 \cdot 10^{-4}$
7000	1,153.10-4
7500	$1,1602 \cdot 10^{-4}$

Таблица А.25 – Значения концентраций трифторметансульфоновой кислоты в 1·10⁻³ М растворе PhAcr и тока

Концентрация	Ток, А
трифторметансульфоновой кислоты,	
моль/л	
$1,13 \cdot 10^{-2}$	$5,2796 \cdot 10^{-5}$
$2,257 \cdot 10^{-2}$	5,8433·10 ⁻⁵
3,382.10-2	$6,2791 \cdot 10^{-5}$
4,266.10-2	6,5418·10 ⁻⁵
5,63·10 ⁻²	7.10-5
$6,744 \cdot 10^{-2}$	7,025.10-5
$7,874 \cdot 10^{-2}$	7,0706.10-5
9.10^{-2}	7,101.10-5

Таблица А.26 – Значения корня квадратного концентраций трифторметансульфоновой кислоты в 1·10⁻³ М растворе PhAcr и тока

Корень квадратный концентрации	Ток, А
трифторметансульфоновой кислоты,	
моль/л	
0,114	5,2796·10 ⁻⁵
0,15	5,8433·10 ⁻⁵
0,184	$6,2791 \cdot 10^{-5}$
0,2065	6,5418·10 ⁻⁵
0,2373	7.10-5
0,26	7,025.10-5
0,28	$7,0706 \cdot 10^{-5}$
0,3	7,101.10-5

Таблица А.27 – Значения скоростей сканирования и тока в 1·10⁻³ М растворе PhAcr с добавлением трифторметансульфоновой кислоты

Скорость сканирования, мВ/с	Ток, А
200	7,101.10-5
400	7,9497.10-5
600	8,5.10-5
800	9,086.10-5
1000	9,66·10 ⁻⁵
1500	1,1302.10-4
2000	1,2895.10 ⁻⁴
2500	1,39.10-4
3000	1,69.10-4
3500	1,7703.10-4
4000	1,83.10-4
4500	$1,94 \cdot 10^{-4}$
5000	$2,04 \cdot 10^{-4}$
5500	2,09.10-4
6000	2,11.10-4

Таблица А.28 – Значения концентраций триэтиламина гидрохлорида в 1·10⁻³ М растворе PhAcr и тока

Концентрация триэтиламина	Ток, А
гидрохлорида, моль/л	
$2,3.10^{-3}$	2,1655.10-5
4,58·10 ⁻³	2,5327.10-5
6,872·10 ⁻³	$2,876 \cdot 10^{-5}$
9,162·10 ⁻³	3,144.10-5
$1,145 \cdot 10^{-2}$	3,1501.10-5
$1,374 \cdot 10^{-2}$	3,153.10-5

Таблица А.29 – Значения корня квадратного концентраций триэтиламина гидрохлорида в 1·10⁻³ М растворе PhAcr и тока

Корень квадратный концентрации	Ток, А
триэтиламина гидрохлорида, моль/л	
0,048	$2,1655 \cdot 10^{-5}$
0,0677	$2,5327 \cdot 10^{-5}$
0,0829	$2,876 \cdot 10^{-5}$
0,0957	3,144.10-5
0,107	3,1501·10 ⁻⁵
0,1172	3,153.10-5

Таблица А.30 – Значения скоростей сканирования и тока в 1·10⁻³ М растворе PhAcr с добавлением триэтиламина гидрохлорида

Скорость сканирования, мВ/с	Ток, А
200	3,153.10-5
400	$4,5591 \cdot 10^{-5}$
600	$5,1.10^{-5}$
800	5,6023·10 ⁻⁵
1000	6,6·10 ⁻⁵
1500	7,818.10-5

2000	9,112.10-5
2500	$1,0198 \cdot 10^{-4}$
3000	$1,1095 \cdot 10^{-4}$
3500	1,2173.10-4
4000	$1,2602 \cdot 10^{-4}$
4500	1,2631.10-4
5000	1,265.10-4

Таблица А.31 – Значения концентраций хлорной кислоты в 1·10⁻³ М растворе PhAcrI и тока

Концентрация хлорной кислоты,	Значение тока, А
моль/л	
0,00595	4,38.10-5
0,0119	4,9506.10-5
0,01785	5,6981·10 ⁻⁵
0,0238	5,8098·10 ⁻⁵
0,02975	6.10-5
0,0357	6,1796·10 ⁻⁵
0,04165	6,1799·10 ⁻⁵

Таблица А.32 – Значения корня квадратного концентраций хлорной кислоты в 1·10⁻³ М растворе PhAcrI и тока

Корень квадратный концентрации	Значение тока, А
хлорной кислоты, моль/л	
0,07714	4,38.10-5
0,1091	4,9506·10 ⁻⁵
0,1336	5,6981·10 ⁻⁵
0,1543	5,8098·10 ⁻⁵
0,1725	6.10-5
0,18	6,1796.10-5
0,2041	6,1799·10 ⁻⁵

Таблица А.33 – Значения скоростей сканирования и тока в 1·10⁻³ М растворе PhAcrI с добавлением хлорной кислоты

Скорость сканирования, мВ/с	Значение тока, А
200	6,1799.10 ⁻⁵
400	6,9204·10 ⁻⁵
600	7,1802.10-5
800	7,7033.10-5
1000	8,16.10-5
1500	9,4453.10-5
2000	$1,0702 \cdot 10^{-4}$
2500	1,1798.10-4
3000	1,3208.10-4
3500	1,41.10-4
4000	1,53.10-4
4500	1,72.10-4
5000	$1,77 \cdot 10^{-4}$
5500	$1,831 \cdot 10^{-4}$
6000	1,9.10-4
6500	$1,9804 \cdot 10^{-4}$
7000	2,06.10-4
7500	$2,141\cdot 10^{-4}$
8000	$2,1893 \cdot 10^{-4}$
8500	$2,26\cdot10^{-4}$
9000	2,34.10-4
9500	$2,375 \cdot 10^{-4}$
10000	$2,378 \cdot 10^{-4}$
10500	$2,384 \cdot 10^{-4}$

Таблица А.34 – Значения концентраций уксусной кислоты в 1·10⁻³ М растворе PhAcrI и тока

Концентрация уксусной кислоты,	Значение тока, А
моль/л	
0,0175	3,122.10-5
0,035	3,13.10-5
0,0523	3,17.10-5
0,07	3,2382.10-5

Продолжение А.34

0,0871	3,4207.10-5
0,1044	3,4383.10-5
0,122	3,4578.10-5
0,14	3,47.10-5
0,157	3,476.10-5

Таблица А.35 – Значения корня квадратного концентраций уксусной кислоты в 1·10⁻³ М растворе PhAcrI и тока

Концентрация уксусной кислоты,	Значение тока, А
моль/л	
0,1323	3,122.10-5
0,1871	3,13.10-5
0,2287	3,17.10-5
0,2646	3,2382.10-5
0,2951	3,4207.10-5
0,3231	3,4383·10 ⁻⁵
0,35	3,4578.10-5
0,3742	3,47.10-5
0,3963	3,476.10-5

Таблица А.36 – Значения скоростей сканирования и тока в 1·10⁻³ М растворе PhAcrI с добавлением уксусной кислоты

Скорость сканирования, мВ/с	Значение тока, А
200	3,476.10-5
400	4,0105.10-5
600	4,249.10-5
800	5,0901.10-5
1000	5,6612·10 ⁻⁵
1500	7,1978.10-5
2000	8,6706.10-5
2500	$1,02 \cdot 10^{-4}$

3000	$1,18 \cdot 10^{-4}$
3500	1,36.10-4
4000	$1,52 \cdot 10^{-4}$
4500	1,71.10-4
5000	1,93.10-4
5500	$2,299 \cdot 10^{-4}$
6000	2,45.10-4
6500	$2,6\cdot 10^{-4}$
7000	$2,8\cdot10^{-4}$
7500	2,85.10-4
8000	$2,861 \cdot 10^{-4}$

Таблица А.37 – Значения концентраций паратолуолсульфоновой кислоты в 1·10⁻³ М растворе PhAcrI и тока

Концентрация	Ток, А
паратолуолсульфоновой кислоты,	
моль/л	
4,91·10 ⁻³	$2,5 \cdot 10^{-5}$
$10,46 \cdot 10^{-3}$	2,995·10 ⁻⁵
$1,47 \cdot 10^{-2}$	$3,4314 \cdot 10^{-5}$
1,96.10-2	3,92.10-5
$2,44 \cdot 10^{-2}$	4,49.10-5
2,93.10-2	$4,5474 \cdot 10^{-5}$
3,421.10-2	4,551·10 ⁻⁵

Таблица А.38 – Значения корня квадратного концентраций паратолуолсульфоновой кислоты в 1·10⁻³ М растворе PhAcrI

Корень квадратный концентрации	Ток, А
паратолуолсульфоновой кислоты,	
моль/л	
0,0822	$2,5 \cdot 10^{-5}$

0,1023	2,995.10-5
0,1212	3,4314.10-5
0,14	3,92.10-5
0,156	4,49.10-5
0,1712	4,5474·10 ⁻⁵
0,185	4,551.10-5

Таблица А.39 – Значения скоростей сканирования и тока в 1·10⁻³ М растворе PhAcrI с добавлением паратолуолсульфоновой кислоты

Скорость сканирования, мВ/с	Ток, А
200	4,551.10-5
400	5,1551·10 ⁻⁵
600	7,1504·10 ⁻⁵
800	7,9.10-5
1000	8,1363·10 ⁻⁵
1500	9,062.10-5
2000	1,03.10-4
2500	$1,1105 \cdot 10^{-4}$
3000	1,3302.10-4
3500	$1,4095 \cdot 10^{-4}$
4000	$1,6401 \cdot 10^{-4}$
4500	1,72.10-4
5000	$1,7894 \cdot 10^{-4}$
5500	1,8706.10-4
6000	2,03.10-4
6500	2,09.10-4
7000	$2,25\cdot10^{-4}$
7500	2,261.10-4
8000	$2,262 \cdot 10^{-4}$

Таблица А.40 – Значения концентраций трифторметансульфоновой кислоты в 1·10⁻³ М растворе PhAcrI и тока

Концентрация	Ток, А
трифторметансульфоновой кислоты,	
моль/л	
$1,13 \cdot 10^{-2}$	$6,0512 \cdot 10^{-5}$
$2,257 \cdot 10^{-2}$	$6,2885 \cdot 10^{-5}$
$3,382 \cdot 10^{-2}$	6,471·10 ⁻⁵
4,18.10-2	6,6208·10 ⁻⁵
5,08·10 ⁻²	6,8337·10 ⁻⁵
$6,744 \cdot 10^{-2}$	7,226.10-5
$7,874 \cdot 10^{-2}$	7,377·10 ⁻⁵
9·10 ⁻²	7,394·10 ⁻⁵

Таблица А.41 – Значения корня квадратного концентраций трифторметансульфоновой кислоты в 1·10⁻³ М растворе PhAcrI и тока

Корень квадратный концентрации	Ток, А
трифторметансульфоновой кислоты,	
моль/л	
0,106	$6,0512 \cdot 10^{-5}$
0,1502	$6,2885 \cdot 10^{-5}$
0,184	6,471.10 ⁻⁵
0,2045	$6,6208 \cdot 10^{-5}$
0,2254	6,8337·10 ⁻⁵
0,26	7,226.10-5
0,28	7,377.10-5
0,3	7,394.10-5

Таблица А.42 – Значения скоростей сканирования и тока в 1·10⁻³ М растворе PhAcrI с добавлением трифторметансульфоновой кислоты

Скорость развертки, мВ/с	Ток, А
200	7,394.10-5
400	7,7136.10-5
600	8,048.10-5
800	8,243.10-5
1000	8,33.10-5
1500	9,553·10 ⁻⁵
2000	1,1292.10-4
2500	$1,4887 \cdot 10^{-4}$
3000	1,61.10-4
3500	1,8382.10-4
4000	1,961.10-4
4500	$2,034 \cdot 10^{-4}$
5000	$2,17\cdot 10^{-4}$
5500	$2,2594 \cdot 10^{-4}$
6000	$2,41\cdot 10^{-4}$
6500	$2,562 \cdot 10^{-4}$
7000	2,651.10-4
7500	2,658.10-4
8000	$2,663 \cdot 10^{-4}$

Таблица А.43 – Значения концентраций триэтиламина гидрохлорида в 1·10⁻³ М растворе PhAcrI и тока

Концентрация триэтиламина	Ток, А
гидрохлорида, моль/л	
4,38·10 ⁻³	3,8387·10 ⁻⁵
$5,5 \cdot 10^{-3}$	$4,0897 \cdot 10^{-5}$
6,872·10 ⁻³	4,3681·10 ⁻⁵
9,162·10 ⁻³	4,89.10-5
$1,1453\cdot 10^{-2}$	5,311·10 ⁻⁵
$1,374 \cdot 10^{-2}$	5,401·10 ⁻⁵
1,64.10-2	5,4075·10 ⁻⁵

Таблица А.44 – Значения корня квадратного концентраций триэтиламина гидрохлорида в 1·10⁻³ М растворе PhAcrI и тока

Корень квадратный концентрации	Ток, А
триэтиламина гидрохлорида, моль/л	
0,0662	3,8387·10 ⁻⁵
0,0742	$4,0897 \cdot 10^{-5}$
0,0829	4,3681.10-5
0,0957	4,89.10-5
0,107	5,311·10 ⁻⁵
0,1172	5,401·10 ⁻⁵
0,1281	5,4075·10 ⁻⁵

Таблица А.45 – Значения скоростей сканирования и тока в 1·10⁻³ М растворе PhAcrI с добавлением триэтламина гидрохлорида

Скорость сканирования, мВ/с	Ток, А
200	5,4075.10-5
400	5,8094·10 ⁻⁵
600	5,901.10 ⁻⁵
800	7,962.10-5
1000	8,526.10-5
1500	$1,04 \cdot 10^{-4}$
2000	1,1607.10-4
2500	$1,25 \cdot 10^{-4}$
3000	$1,33 \cdot 10^{-4}$
3500	1,426.10-4
4000	1,4503.10-4
4500	1,4507.10-4

ПРИЛОЖЕНИЕ Б (обязательное)

Графики зависимости i/i_p° от 1/[1+exp(F·(E-E°)/RT] для определения константы лимитирующей стадии k₁ и активности катализатора TOF_{max}



Рисунок В.1 – Зависимость і/і° от 1/[1+ехр(F·(E–E⁰)/RT] для раствора Асг в присутствии хлорной кислоты



Рисунок В.2 – Зависимость і/і° от 1/[1+ехр(F·(E–E⁰)/RT] для раствора Асг в присутствии уксусной кислоты



Рисунок В.3 – Зависимость і/і° от 1/[1+ехр(F·(E–E⁰)/RT] для раствора Асг в присутствии паратолуолсульфоновой кислоты



Рисунок В.4 – Зависимость i/i^o_p от 1/[1+exp(F·(E–E⁰)/RT] для раствора Acr в присутствии трифторметансульфоновой кислоты



Рисунок В.5 – Зависимость і/і° от 1/[1+ехр(F·(E–E⁰)/RT] для раствора Асг в присутствии триэтиламина гидрохлорида



Рисунок В.6 – Зависимость і/і[°]_p от 1/[1+exp(F·(E–E⁰)/RT] для раствора PhAcr в присутствии хлорной кислоты



Рисунок В.7 – Зависимость і/і° от 1/[1+ехр(F·(E–E⁰)/RT] для раствора PhAcr в присутствии уксусной кислоты



Рисунок В.8 – Зависимость і/і° от 1/[1+ехр(F·(E–E⁰)/RT] для раствора PhAcr в присутствии паратолуолсульфоновой кислоты



Рисунок В.9 – Зависимость i/i^o_p от 1/[1+exp(F·(E–E⁰)/RT] для раствора PhAcr в присутствии трифторметансульфоновой кислоты



Рисунок В.10 – Зависимость i/i^o_p от 1/[1+exp(F·(E–E⁰)/RT] для раствора PhAcr в присутствии триэтиламина гидрохлорида



Рисунок В.11 – Зависимость і/і° от 1/[1+ехр(F·(E–E⁰)/RT] для раствора PhAcrI в присутствии хлорной кислоты



Рисунок В.12 – Зависимость і/і° от 1/[1+ехр(F·(E–E⁰)/RT] для раствора PhAcrI в присутствии уксусной кислоты



Рисунок В.13 – Зависимость і/і° от 1/[1+ехр(F·(E–E⁰)/RT] для раствора PhAcrI в присутствии паратолуолсульфоной кислоты



Рисунок В.14 – Зависимость i/i^o_p от 1/[1+exp(F·(E–E⁰)/RT] для раствора PhAcrI в присутствии трифторметансульфоновой кислоты



Рисунок В.15 – Зависимость i/i^o_p 1/[1+exp(F·(E–E⁰)/RT] для раствора PhAcrI в присутствии триэтиламина гидрохлорида