

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

Институт физики и химии
Кафедра неорганической и аналитической химии

УТВЕРЖДАЮ
Зав. кафедрой
Доцент, канд. хим. наук
Ю.И. Матюшкина
19.06.2019г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОДНОЭЛЕКТРОННЫХ «ШАТЛОВ» НА
ОСНОВЕ СОЛЕЙ ПИРИДИНА В ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОМ
ПРОЦЕССЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПРОТОНОВ**

Автор бакалаврской работы 17.06.2019г. *Юрова* В. Ю. Юрова
Обозначение бакалаврской работы БР - 02069964-04.03.02-15-19
Направление подготовки: 04.03.02 "Химия, физика и механика материалов"

Руководитель работы: 17.06.2019г. *Долганов* А. В. Долганов
канд. хим. наук, доцент
Нормоконтролер: 17.06.2019г. *Шабарин* А. А. Шабарин
канд. хим. наук, доцент

Саранск 2019

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

Институт физики и химии
Кафедра неорганической и аналитической химии

УТВЕРЖДАЮ
Зав. кафедрой
Доцент, канд. хим. наук
Ю.И. Матюшкина
16.05.2019г.

ЗАДАНИЕ НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ

Студентка Юрова Вероника Юрьевна

1 Тема: использование одноэлектронных «шатлов» на основе солей пиридина в электрокаталитическом процессе восстановления протонов

Утверждена по МордГУ № 3300–с от 16.05.2019

2 Срок представления работы к защите: 27.06.2019

3 Исходные данные для научного исследования: литературные данные изучения механизма электрокаталитического процесса восстановления протонов в присутствие одноэлектронных «шатлов» на основе солей пиридина

4 Содержание бакалаврской работы

4.1 Теоретическая часть

4.2 Метод исследования

4.3 Экспериментальная часть

4.4 Результаты и их обсуждение

Руководитель работы

канд. хим. наук, доцент

Задание принял к исполнению

А. В. Долганов
А. В. Долганов
Юрова
В. Ю. Юрова
16.05.2019г.

РЕФЕРАТ

Бакалаврская работа «использование одноэлектронных «шатлов» на основе солей пиридина в электрокаталитическом процессе восстановления протонов» представлена на 68 страницах, содержит 29 рисунков и 3 таблицы. Использовано 30 литературных источников.

ПИРИДИН, АЦЕТОНИТРИЛ, ТРЕТ-БУТИЛАТ АММОНИЯ, ХЛОРНАЯ КИСЛОТА, УКСУСНАЯ КИСЛОТА, ПАРАТОЛУОЛСУЛЬФОНОВАЯ КИСЛОТА, ВОЛЬТАМПЕРОГРАММА, ПОТЕНЦИАЛ, ТОК, ВОССТАНОВЛЕНИЕ, ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗ

Процесс электрокаталитического восстановления протонов в присутствии одноэлектронных «шатлов» гетероциклических солей пиридина на данный момент подробно не исследован. Знание его необходимо для лучшего понимания работы катализатора на основе солей пиридина, а также улучшения эффективности каталитического процесса и варьирования параметров.

Объект исследования: органические гетероциклические соединения - соли пиридина, 2,4,6-трифенилпиридин, 2,4,6-трифенилпирилий перхлорат, N-метил-2,4,6-трифенилпиридилий перхлорат, N-фенил-2,4,6-трифенилпиридилий перхлорат.

Цель работы: исследование электрохимических и электрокаталитических свойств производных пиридина в процессе получения молекулярного водорода.

Методы работы: электрохимические, квантово-химические расчеты.

Полученные результаты: исследован электрокаталитический процесс восстановления протонов в присутствии солей пиридина; исследованы каталитические свойства солей пиридина; определены основные энергетические характеристики каталитического процесса и выявлены основные интермедиаты.

Область применения: водородная энергетика, катализаторы выделения водорода.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
1 Литературный обзор	8
1.1 Пиридин и его производные: общие сведения	8
1.2 Строение катиона пиридиния и родственных систем	10
1.3 Общая характеристика реакционной способности пиридинов	11
1.4 Протонирование атома азота	13
1.5 Нуклеофильный и общесосновный катализ пиридиновыми основаниями	14
1.6 Оценка эффективности гомогенных электрокатализаторов	15
2 Метод исследования	21
2.1 Циклическая вольтамперометрия.	21
2.2 Теория и применение циклической вольтамперометрии	22
2.3 Различные типы реакций в ЦВА-эксперименте	26
3 Экспериментальная часть	33
3.1 Приборы и электроды	33
3.2 Общая методика электрохимических измерений	33
3.3 Обработка данных	33
3.4 Используемые реактивы	34
3.5 Общая методика квантово-химических расчетов	35
4 Обсуждение результатов	36
4.1 Электрохимические свойства: простейших представителей гетероциклического ряда: 2,4,6-трифенилпиридин и 2,4,6-трифенилпирилий перхлораты	36

4.2 Электрохимические свойства солей триарилпиридиния	47
4.3 Электрохимические свойства солей на основе 2,4,6-триарил- пиридинильных N-метил (I) - и N-фенил-2,4,6-трифенилпиридиний перхлората (II)	53
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	62
ВЫВОДЫ	64
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	65

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в связи с увеличением численности населения Земли, наблюдается рост потребностей в области энергетики. В тоже время, глобальное сокращение запасов ископаемых источников энергии в последние десятилетия вызывает в кругах мирового сообщества повышенный интерес к поиску альтернативных источников энергии. Особое внимание при этом уделяется переходу от традиционных технологий получения и переработки тепла и электричества к новой водородной энергетике. В частности, использование молекулярного водорода является одним из возможных путей рационального, экологически безопасного и устойчивого развития современной энергетики [22, 29]. Однако, важно отметить, что глобальный переход к водородной энергетике и впоследствии к «водородной экономике» возможен только после решения ряда проблем, связанных с производством, хранением и транспортировкой водорода, а также экономической и экологической эффективностью его использования в сочетании с проблемами безопасности.

Одним из бурно развивающихся в настоящее время направлений данной энергетики является поиск высокопроизводительных каталитических систем [17, 18]. Однако, дизайн и синтез оптимальных электрокатализаторов остается весьма сложной задачей [7,24]. Критически важными параметрами любой электрокаталитической системы являются значения потенциалов восстановления и устойчивость редокс-форм [9,11,19,30]. “Настраивать” значения редокс-потенциалов необходимо для осуществления эффективного процесса генерирования молекулярного водорода без перенапряжения либо при минимальных значениях. “Молекулярные платформы” на основе гетероциклических органических солей представляют в настоящее время одну из перспективных “платформ” для созданий катализаторов нового поколения [13, 14].

Стремительно развивающиеся гетерогенные углеродные материалы по праву считаются перспективными “безметалльными” электрокатализаторами

благодаря каталитической активности, высокой селективности и длительному сроку службы, а также обильным природным ресурсам. Хотя они представляют собой новый перспективный класс электрокатализаторов, детали механизма процесса восстановления протонов и эффективного процесса генерирования молекулярного водорода в присутствии гетероциклических солей на данный момент полностью не изучены.

Цель работы: исследование электрохимических и электрокаталитических свойств производных пиридина в процессе получения молекулярного водорода.

Задачи:

1. Изучить электрокаталитический процесс образования молекулярного водорода в присутствии солей пиридина.
2. Исследовать электрокаталитическую активность 2,4,6-трифенилпиридин, 2,4,6-трифенилпирилий перхлорат, N-метил-2,4,6-трифенилпиридиний перхлорат, N-фенил-2,4,6-трифенилпиридиний перхлорат с использованием электрохимического метода ЦВА.
3. Изучить влияние природы гетероатома, а также заместителей у атома азота на эффективность каталитического процесса.
4. Исследовать эффективность электрокаталитической активности солей пиридина от pK_a кислоты.
5. Выявить основные интермедиаты восстановления электрокаталитического процесса.

1 Литературный обзор

1.1 Пиридин и его производные: общие сведения

В соответствии с рисунком 1.1 строение пиридина полностью аналогично строению бензола, отличие лишь в том, что в пиридине и его производных атом азота занимает место одной группы СН в молекуле бензола. Такая замена приводит к следующим существенным изменениям: (а) нарушается геометрия правильного гексагона, так как связь С-Н короче, чем связь С-С; (б) в молекуле пиридина вместо одного атома Н, расположенного в плоскости цикла, присутствует неподеленная пара электронов, также расположенная в плоскости цикла, занимающая sp^2 -гибридную орбиталь и не принимающая участия в образовании ароматического секстета электронов (именно эта неподеленная пара электронов обуславливает основные свойства пиридина); (в) молекула пиридина представляет собой постоянный диполь вследствие большей электроотрицательности атома азота по сравнению с атомом углерода [2].

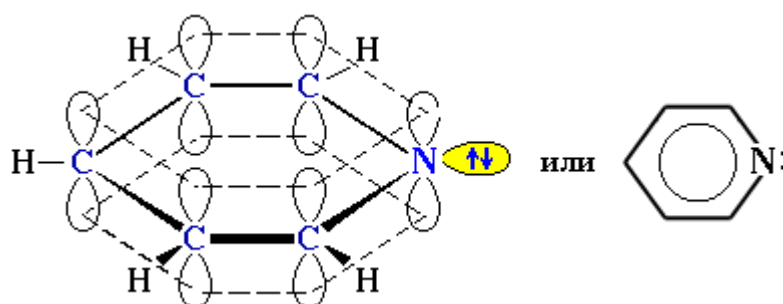


Рисунок 1.1 – Строение пиридина

Электроотрицательный атом азота (N) способствует индуктивной поляризации молекулы пиридина в результате смещения электронной плотности преимущественно по σ -связям. Более того, атом азота определяет стабильность поляризованных канонических структур, в которых он отрицательно заряжен — структуры 3, 4 и 5 изображены на рисунке 1.2. Эти структуры вместе со структурами 1 и 2, которые полностью аналогичны формулам Кекуле бензола, вносят вклад в строение молекулы пиридина. Поляризованные канонические структуры подразумевают также постоянно присутствующую в молекуле пиридина поляризацию системы π -электронов (при рассмотрении с позиций более строгого метода молекулярных орбиталей это связано с относительным различием в орбитальных коэффициентах ВЗМО и НСМО).

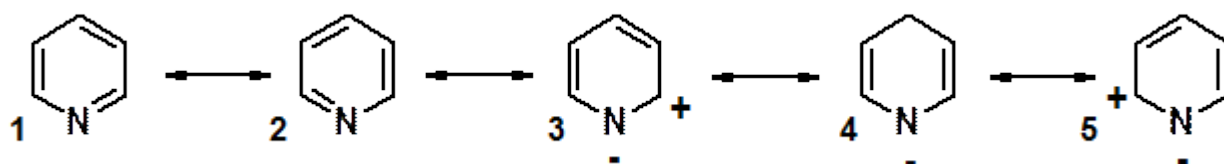


Рисунок 1.2 – Поляризованные канонические структуры пиридина

Поскольку индуктивный и мезомерный эффекты имеют одну и ту же направленность, молекула пиридина поляризована со смещением электронной плотности к атому азота. Это также означает, что на атомах углерода пиридинового цикла локализуется частичный положительный заряд, особенно на α - и γ -атомах углерода. Поскольку на атомах углерода молекулы пиридина наблюдается некий дефицит электронов, пиридин и его функциональные производные принято относить к электронодефицитным гетероциклическим соединениям или, как иногда говорят, π -дефицитным.

1.2 Структура катиона пиридиния и родственных систем

Присоединение электрофилов к атому азота пиридина приводит к образованию катиона пиридина. В простейшем случае при присоединении протона образуется ${}^1\text{H}$ -пиридиновый катион, который полностью изоэлектронен бензолу, однако наличие положительного заряда на атоме азота делает всю систему в целом положительно заряженной.

Катион пиридиния — система ароматическая, поскольку в ней присутствуют шесть p -орбиталей, которые необходимы для образования ароматической молекулярной орбитали. Следует, однако, отметить, что положительный заряд на атоме азота значительно искажает π -систему таким образом, что частичный положительный заряд на α - и β -атомах углерода становится гораздо больше, чем в самом пиридине, причём эти положения пиридинового катиона весьма активны в реакциях с нуклеофильными агентами. Электронная плотность на β -углеродном атоме также понижена по сравнению с самим пиридином.

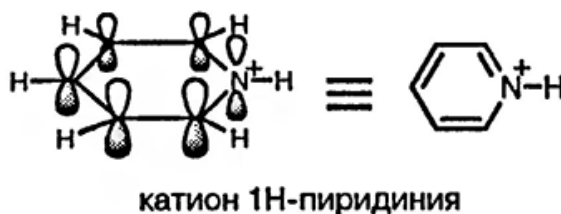


Рисунок 1.3 – Структура катиона пиридиния

1.3 Общая характеристика реакционной способности пиридинов

Рассмотрим пиридин, как типичный представитель электрон-дефицитных шестичленных гетероциклических соединений.

Формальное замещение группы СН в бензоле на атом азота приводит к весьма существенным изменениям реакционной способности: пиридин гораздо в меньшей степени склонен к реакциям электрофильного замещения, чем бензол, и в большей степени подвержен атаке нуклеофилами. В то же время пиридин вступает в реакции присоединения с рядом электрофильных агентов; в некоторых случаях такие реакции обратимы, а иногда приводят к образованию выделяемых аддуктов. В результате такого присоединения происходит перенос неподелённой электронной пары атома азота к электрофилу и образуется «пиридиновая» соль (Рисунок 1.4). Разумеется, что такое невозможно в случае бензола. Такой лёгкий перенос электронной плотности от атома азота пиридина к электрофильной частице возможен потому, что при этом не происходит разрушения ароматического секстетта. Пиридиновые соли представляют собой ароматические соединения, хотя они и гораздо более поляризованы, чем нейтральные пиридины (см. разд. 1.2).

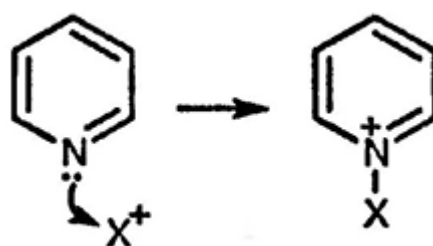


Рисунок 1.4 – Двухстадийный процесс электрофильного замещения в ароматических соединениях

Электрофильное замещение в ароматических соединениях осуществляется как двухстадийный процесс: первоначально происходит присоединение

электрофильной частицы (X^+), а затем элиминирование (H^+). Первая из этих стадий протекает медленнее и определяет скорость реакции. Качественные предсказания относительных скоростей замещения в различных положениях ароматического кольца можно сделать на основании рассмотрения структуры образующихся при присоединении электрофильных частиц σ -комплексов (интермедиатов Уэланда) с позиций оценки их относительной стабильности, которая отражает относительные энергии приводящих к ним переходных состояний.

В реакционной среде, содержащей электрофильные частицы, пиридин немедленно превращается в пиридиновый катион в результате присоединения электрофила (протона или кислоты Льюиса) по атому азота. Степень такого превращения зависит от природы и концентрации электрофильных реагентов (или протонов) и основности пиридина и обычно очень высока, вплоть до полного превращения нейтрального пиридина в пиридиновый катион.

Очевидно, что положительно заряженный пиридиновый катион гораздо в меньшей степени склонен к реакциям с электрофилами, чем нейтральный пиридин. Таким образом, электрофильная частица вынуждена атаковать либо положительно заряженный катион, либо нейтральную молекулу пиридина, концентрация которой в реакционной смеси чрезвычайно мала.

1.4 Протонирование атома азота

Пиридин образует кристаллические, обычно гигроскопичные соли с большинством протонных кислот. Для незамещённого пиридина в водном растворе значение pK_a 5,2, что свидетельствует о том, что основность пиридина много меньше, чем основность насыщенных алифатических аминов, для которых значения pK_a обычно лежат в интервале 9–11. Поскольку сродство пиридина к протону в газовой фазе очень близко к сродству к протону алифатических аминов, наблюдаемое в растворе отличие связано с относительно сильной сольватацией аммонийных алифатических катионов. Такое отличие может быть связано с возможностью мезомерной делокализации положительного заряда в пиридииниевом катионе и, как следствие, с меньшей потребностью во внешней стабилизации посредством сольватации.

Электронодонорные заместители обычно увеличивают основность; так, для 2-метил-, 3-метил- и 4-метилпиридинов значения pK_a 5,97, 5,68 и 6,02 соответственно. Заместители, способные как к мезомерному, так и индуктивному взаимодействию с пиридиновым кольцом, оказывают более сложное влияние на основность пиридина; так, 2-метоксипиридин — более слабое основание, чем пиридин (pK_a 3,3), а 4-метоксипиридин — более сильное (pK_a 6,6). Индуктивное электроноакцепторное влияние атома кислорода проявляется тем в большей степени, чем ближе расположен заместитель к атому азоту, то есть в положении 2. Объёмные заместители в положениях 2 и 6 препятствуют протонированию атома азота: значение pK_a . Для 2,6-ди-трет-бутилпиридина меньше на единицу, чем для незамещённого пиридина, а 2,6-ди (три-изопропилсилил) пиридин не растворяется даже в 6 н. соляной кислоте.

1.5 Нуклеофильный и общесосновный катализ пиридиновыми основаниями

Изучение реакций переноса ацильной (или фосфорильной) группы в системах ион N-ацилпиридиния — нуклеофил не только позволило оценить кинетические и термодинамические факторы, определяющие устойчивость солей N-ацилгетероциклических катионов (хотя этих данных пока недостаточно), влияние структурных и стерических факторов в нуклеофильных реагентах на их реакционную способность, но также внесло некоторую ясность в понимание механизмов нуклеофильных реакций и некоторых вопросов [4,5].

Под нуклеофильным катализом понимают атаку нуклеофила на субстрат (эфир, ангидрид, хлорангидрид кислоты), что приводит к образованию неустойчивой промежуточной структуры, которая распадается далее спонтанно, каталитически или под действием более слабого нуклеофила, давая конечный продукт и регенерируя катализатор. Общесосновный катализ предусматривает обмен протоном между основанием и субстратом на стадии, определяющей скорость реакции. Считается, что первый тип катализа характерен для производных кислот с «хорошей» уходящей группой (галогид, ацетат, спиртовый радикал с высоким значением pK_a спирта); второй — для так называемых неактивированных эфиров кислот. Среди третичных аминов нуклеофильный катализ типичен для пиридина, его 3- и 4-метильных (полиметильных) производных и изохинолина; 2-метилзамещенных этих гетероциклов и часто хинолин ввиду экранирования атома азота являются слабыми катализаторами, несмотря на высокую основность. Поэтому соблюдение закона Бренстеда ($\lg R_B - pK_a$) для пиридинов с заместителями во всех положениях кольца обычно интерпретируется как проявление общесосновного катализа. Величина изотопного эффекта k_H/k_D при переходе от воды как растворителя к D_2O для большинства реакций, включающих кислотно-основное равновесие, имеет значение $2 \div 3$, для нуклео-

фильных реакций гидролизапроизводных органических кислот — близка к единице нуклеофильного катализа.

1.6 Оценка эффективности гомогенных электрокатализаторов

Молекулярные электрокатализаторы для выделения H_2 обычно изучаются в различных условиях (растворитель и источник протонов), что препятствует прямому сравнению их активности. Савеант и Артеро предложили наиболее рациональное сравнение, основанное на анализе текущего потенциального отклика для двухэлектронных двухстадийных механизмов и выводе каталитических графиков Тафеля, отражающих взаимосвязь между ТОФ и перенапряжением на основе собственных свойств каталитической зависимости от характеристик электрохимических элементов [1].

В молекулярном электрокатализе частота повторения каталитического цикла является кинетическим параметром, который отражает каталитическую активность и зависит от применяемого потенциала. Савеант и Артеро отметили, что полную картину каталитических свойств можно получить, определив значения ТОФ только из реакций на поверхности электрода. Во многих докладах значения ТОФ 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 ТОФ ограничивается потенциально независимыми константами скорости k_{obs} и принимается как TOF_{max} [8, 25-26].

В области ЦВА, где каталитический ток еще не достиг своего плато, ТОФ зависит от приложенного потенциала (E) и отражает процент активированного катализатора. В тех случаях, когда все электронные передачи Нернста, это соотношение описывается уравнением (1):

$$\text{TOF} = \frac{\text{TOF}_{\max}}{(1 + \exp[F/RT (E - E_{\text{cat}}/2)])} \quad (1)$$

где F - постоянная Фарадея, а R - универсальная газовая постоянная. Когда приложенный потенциал существенно более отрицателен, чем полувольтовый потенциал установившейся каталитической волны ($E_{\text{cat}}/2$), при которой активируется 50% катализатора, уравнение (1) показывает, что TOF не зависит от перенапряжения и достигает значения TOF_{\max} .

Уравнение (1) можно переписать, включив сверхпотенциал для получения значимого отношения TOF - η (уравнение (2):

$$\text{TOF} = \frac{\text{TOF}_{\max}}{1 + \exp[F/RT(E^{\circ}A/B - E_{\text{cat}}/2)]\exp(-F\eta/RT)} \quad (2)$$

где $E^{\circ}A/B$ - стандартный потенциал конверсии субстрата.

Механизм ECCE, в котором второй перенос электронов сложнее первого, является единственным исключением из общего применения уравнений (1) и (2). В этом случае график зависимости TOF от приложенного потенциала описывается уравнением (3), где α - коэффициент переноса, который отражает тот факт, что второй шаг переноса электрона является диссоциативной реакцией переноса электронов и не подчиняется закону Нернста.

$$\text{TOF} = \frac{\text{TOF}_{\max}}{1 + \exp[\alpha F/RT(E - E_{\text{cat}}/2)]} \quad (3)$$

В другом исключении, определенном в литературе как гомолитическом процессе, отношение TOF - η описывается уравнением (4) и соответствует химическому этапу второго порядка (по отношению к катализатору):

$$\text{TOF} = \frac{\text{TOF}_{\max}}{(1 + \exp[F/RT(E - E_{\text{cat}}/2)])^{3/2}} \quad (4)$$

Отношение TOF - η , предложенное Савеантом, представляет собой инструмент для сравнения катализаторов при разных перенапряжениях. Как видно из уравнения (4), 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 $E^\circ A/B - E_{cat/2}$). Как упоминалось выше, зависящая от потенциала область отражает процентное соотношение активного катализатора. Для общих случаев наклон этой области графика равен $F/(RT \ln_{10})$. Для схемы ЕССЕ-реакции, в которой второй перенос электронов сложнее первого, наклон представляет собой $\alpha[F/(RT \ln_{10})]$, тогда как для гомолитической реакции наклон равен $3F/(2RT \ln_{10})$.

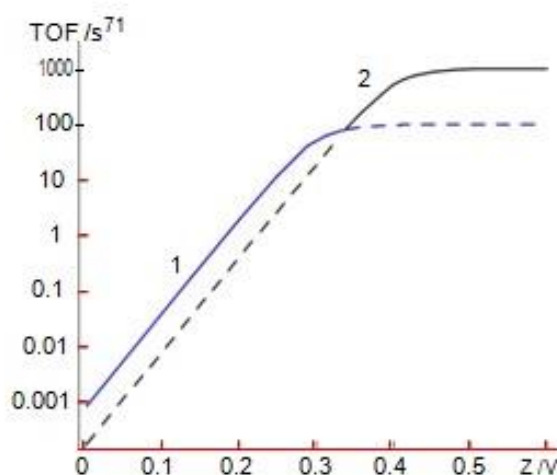


Рисунок 1.5 – Графики TOF по сравнению с приложенным потенциалом для двух катализаторов с разными значениями k_{obs} и $E^\circ P/Q$. (1): $k_{obs} = 100 \text{ c}^{-1}$, $E^\circ P/Q = -0,3 \text{ В}$; (2): $k_{obs} = 1000 \text{ c}^{-1}$, $E^\circ P/Q = -0,4 \text{ В}$

Нулевой потенциальный перехват ($\eta = 0$) дает TOF^0 ; на плато, $TOF = k_{obs}$. Линии сплошных областей показывают, какой катализатор имеет более высокий TOF при определенном перенапряжении: катализатор 1 имеет больший TOF_0 , тогда как катализатор 2 имеет более высокий TOF_{max} . На рис. 1.5 показан

результат применения уравнения (4) к двум катализаторам с различными $E^\circ P/Q$ (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.

Было также предложено значение TOF_0 , полученное экстраполяцией TOF на $E = E^\circ A/B$. В общем случае, это соотношение описывается уравнением (5).

$$TOF^0 = \frac{TOF_{max}}{\exp[-E/(RT)(E^\circ A/B - E_{cat}/2)]} \quad (5)$$

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

Кроме того, как упоминалось выше, наклон графика TOF - η может зависеть от механизма процесса, что приводит к серьезному искажению оценок на основе TOF^0 . Значение TOF^0 не учитывает возможность того, что субстраты с различными значениями $E^\circ A/B$ могут ускорять или замедлять гомогенный этап ограничения скорости, тем самым изменяя скорость катализа. Кроме того, значение TOF^0 зависит от концентрации субстрата. Таким образом, значения TOF^0 изменялись на три порядка для системы, в которой концентрация субстрата изменялась на два порядка. Эта присущая TOF^0 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 испытаний в строго определенных случаях, например, при специальном сравнительном изучении катализаторов.

Хотя кинетические параметры (k_{obs} , TOF_{max} и график $TOF - \eta$) 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 при низком перенапряжении. Другими словами, катализаторы, демонстрирующие высокий коэффициент TOF за счет больших перенапряжений, не позволят получить хороший выход для перехода к химическому превращению, тогда как те, которые демонстрируют низкие каталитические скорости даже вблизи термодинамического равновесия, не позволят разработать мощные электрокаталитические устройства для производства электроэнергии в солнечных и топливных элементах. Каталитические диаграммы Тафеля обеспечивают единый 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 H_2 с использованием каталитических графиков Тафеля, которые надлежащим образом соотносят определенное значение TOF с перенапряжением, позволяет сравнивать катализаторы независимо от характеристик конкретной электрохимической ячейки и позволяет оценивать катализаторы в разных экспериментальных условиях (растворитель, донор протонов), то есть без определения стандартных условий измерения. Такие графики наиболее удобно получать с помощью неразрушающих методов, то есть тех, которые предоставляют ин-

формацию о системе без причинения ее ущерба (например, циклический вольт-амперометрия), 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.

2 Метод исследования

2.1 Циклическая вольтамперометрия

Циклическая вольтамперометрия (ЦВА) основана на измерении тока при линейной развертке потенциала, подаваемого на стационарный рабочий электрод, где потенциал в конце цикла измерения возвращается к первоначальному значению. В этом случае развертку потенциала можно графически представить в форме треугольника, вследствие чего этот метод и именуется «Вольтамперометрией с треугольной разверткой» [6].

Циклическая вольтамперометрия является наиболее универсальным электроаналитическим методом для изучения электроактивности веществ. Его универсальность в сочетании с простотой измерения привела к широкому использованию ЦВА в областях электрохимии. Циклическая вольтамперометрия часто является первым экспериментом, проводимым при электрохимическом исследовании сложных механизмов реакций и кинетики окислительно-восстановительных процессов, свойств рабочего электрода, а также этим методом удается идентифицировать промежуточные продукты реакций, изучить процессы, протекающие на границе раздела фаз и зависящие от потенциала. Эффективность ЦВА вытекает из его способности быстро наблюдать окислительно-восстановительные свойства исследуемого вещества в широком потенциальном диапазоне. Результирующая вольтамперограмма аналогична обычному спектру в том смысле, что она передает информацию как функцию сканирования энергии.

2.2 Теория и применение циклической вольтамперометрии.

В методе циклической вольтамперометрии вольт-амперограммы состоят из отдельных пиков, характеризующих процессы окисления или восстановления, где продукт восстановления (или окисления) при обратной развертке окисляется (соответственно восстанавливается), вследствие этого на рисунке 2.2 [6] мы наблюдаем два пика.

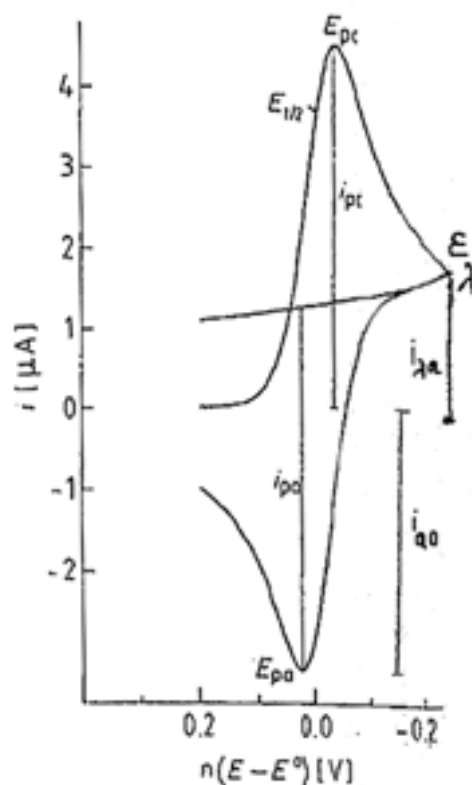


Рисунок 2.1 – Циклическая вольтамперограмма для обратимого переноса электрона; E_{pc} - катодный потенциал пика, E_{pa} - анодный потенциал пика, E_{λ} - потенциал переключения, $E_{1/2}$ – потенциал полуволны, i_{pc} – катодный ток пика, i_{pa} – анодный ток пика, $i_{\lambda a}$ – ток при E_{λ} , i_{a0} – анодный ток пика для базовой линии

Для обратимой электродной реакции ток в пике I_p определяется уравнением Рендлса-Шевчика (1):

$$I_p = k * n^{3/2} * A * D^{1/2} * c_a * v^{1/2} \quad (1)$$

т. е. пропорционален корню квадратному из скорости развертки потенциала $v=dE/dt$ при увеличении скорости развертки потенциала I_p возрастает.

Величины потенциалов пиков $E_{p[red]}$ и $E_{p[ox]}$ в циклической вольтамперметрии характеризуют природу электроактивного вещества подобно потенциалу полуволны в классической полярографии. Для обратимых электродных процессов эти величины не зависят от скорости развертки, разность ($E_{p[red]} - E_{p[ox]}$) - постоянная величина равная:

$$(E_{p[red]} - E_{p[ox]}) = -0,057/n \text{ [В]} \quad (2)$$

Потенциалы пиков отличаются от потенциала полуволны на величину:

$$E_p - E_{1/2} = \pm 28,5/n \text{ мВ} \quad (3)$$

Для необратимых процессов разность ($E_{p[red]} - E_{p[ox]}$) больше, чем для обратимых. Кроме того, она зависит от скорости развертки. Если с заметной скоростью протекает только катодный процесс, то анодный пик может вообще отсутствовать (аналогично при малой скорости катодного процесса отсутствует катодный пик). На рисунке 2.2 изображены типичные циклические вольтамперограммы для обратимых, квазиобратимых и необратимых процессов.

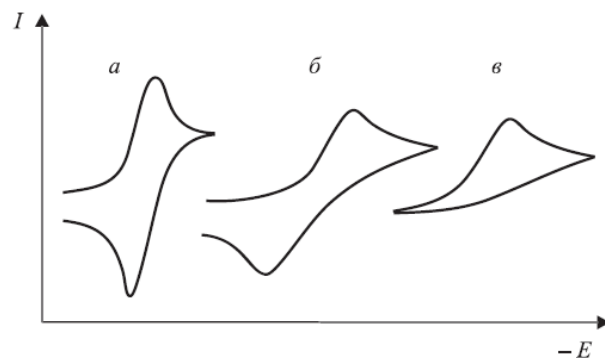


Рисунок 2.2 – Циклические вольт-амперограммы для обратимого (а), квазиобратимого (б) и необратимого (в) электродного процесса

Кинетические явления влияют на величину не только потенциала, но и тока пика вольт-амперограммы. Для необратимых процессов переноса электронов уравнение Рендлса–Шевчика необходимо модифицировать, включив туда коэффициент переноса α :

$$I_p = k * n^{3/2} * A * D^{1/2} * c_a * v^{1/2} * (\alpha * n_a) \quad (4)$$

Здесь n_a - число электронов, участвующих в скорость определяющей стадии процесса (оно может быть меньше общего числа электронов, $n_a \leq n$). Относительно потенциала полувысокого потенциала пика смещен на $\pm 0,057/\alpha * n$ [В].

Обычный вольтамперометрический эксперимент проводится с использованием стационарно работающего электрода в неподвижном растворе. Начиная с исходного потенциала E_i , на электрод подается линейная развертка потенциала. После достижения потенциала переключения E_λ развертка производится в обратную сторону, и потенциал линейно возвращается к своему исходному значению. Хотя технически достижимы скорости развертки ($v = dE/dt$, В/с) вплоть до 10000 В/с, на практике используются скорости примерно в пределах от 5 мВ/с до 1 В/с. Скорость развертки – это один из наиболее важных параметров в вольтамперометрии, так как варьирование скорости позволяет контролировать временную шкалу эксперимента.

В ЦВА массоперенос электроактивного вещества контролируется исключительно диффузией. Поэтому для того, чтобы избежать потоков миграции и обеспечить проводимость, в раствор добавляют фоновый электролит в концентрации около 0,1 М. Соли щелочных металлов и в особенности тетрабутиламмониевые соли, как оказалось, наиболее эффективны для этих целей. Последние могут использоваться и в апротонных растворителях, а некоторые из них, например, $(n\text{-Bu})_4\text{PF}_6$, не разряжаются вплоть до очень высоких потенциалов, делая доступным для измерений широкий диапазон потенциалов (примерно $\pm 3,0$ В). Концентрации электроактивных веществ обычно имеют порядок от 10^{-3} до 10^{-5} М.

Помимо фарадеевского тока, обусловленного гетерогенным переносом заряда через границу раздела фаз, в системе также протекает емкостный ток вследствие зарядки двойного электрического слоя без электронного обмена между электродом и электролитом.

Так как невозможно измерить абсолютное значение потенциала рабочего электрода, его измеряют относительно неполяризующегося электрода сравнения, например, Ag/AgCl , KCl или насыщенного каломельного электрода (НКЭ). При малых токах и высокой проводимости системы эти электроды достаточно эффективны для вольтамперометрических измерений и широко применяются в классической полярографии. Для этого используется трехэлектродная ячейка. В этой методике ток пропускается через рабочий и вспомогательный электрод, в то время, как через электрод сравнения ток почти не протекает (из-за его высокого сопротивления).

Для больших токов и плохо проводящих растворов, например, в апротонных растворителях, приложенное напряжение сильно отличается от реального потенциала рабочего электрода. Если ток в системе равен $i(t)$, внутреннее сопротивление электролита вызывает дополнительный скачок потенциала, так что потенциал рабочего электрода $E(t)$ будет меньше, чем напряжение, приложенное к ячейке $E_{\text{appl}}(t)$, на величину, определяемую по закону Ома (iR -поправка).

$$E(t) = E_{appl}(t) - i(t) R \quad (5)$$

Для того, чтобы минимизировать iR -поправку, электрод сравнения помещают как можно ближе к рабочему электроду. Потенциостатический контроль обеспечивает стабильность реального потенциала рабочего электрода относительно электрода сравнения.

2.3 Различные типы реакций в ЦВА-эксперименте

Перенос электрона, не осложненный последующими химическими реакциями (механизм E).

Простейшая фарадеевская электродная реакция представляет собой гетерогенный перенос электрона от электроактивной частицы A к электроду или наоборот. В зависимости от электродного потенциала частица A окисляется или восстанавливается (E-механизм):



Для простого анализа рассмотрим только процессы восстановления. Форму вольтамперометрической кривой определяют два процесса. Это гетерогенный перенос заряда и диффузионный транспорт заряда. Гетерогенный перенос заряда на поверхности электрода описывается уравнением Батлера-Фольмера, базовым уравнением (7) электрохимической кинетики:

$$j_{\Lambda}(0,t) = \frac{i}{nFA} = C_{\Lambda}(0,t)k^0 \exp \left[-\alpha \frac{nF}{RT} (E - E^0) \right] - C_{\text{B}}(0,t)k^0 \exp \left[(1-\alpha) \frac{nF}{RT} (E - E^0) \right] \quad (7)$$

где k^0 – стандартная константа скорости гетерогенной реакции,

α – коэффициент переноса,

E^0 – стандартный потенциал,

A – площадь поверхности электрода,

j – поток заряда у поверхности электрода,

F – число Фарадея.

В соответствии с этим уравнением измеряемая плотность тока зависит от поверхностных концентраций участвующих веществ, реального электродного потенциала $E(t)$ и стандартной константы скорости гетерогенной реакции k^0 . Стандартный потенциал E^0 характеризует ситуацию, когда поверхностные концентрации окисленной и восстановленной форм равны при условиях термодинамического равновесия. Из-за разницы между поверхностными концентрациями $C_{\Lambda}(0, t)$ и $C_{\text{B}}(0, t)$, зависящими от потенциала, и концентрациями в растворе, возникает градиент, вдоль которого происходит контролируемый диффузией массоперенос. Распределение концентрации в зависимости от времени в расширяющемся диффузном слое может быть описано с помощью 2-го закона Фика:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (8)$$

где $i = A, B$

Это уравнение выполняется только для идеальной линейной полубесконечной диффузии, что подходит для большинства случаев. В случае меньших площадей поверхностей электрода, $A \leq 1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$ (например, в случае висящей

ртутной капли) в уравнения, описывающие диффузию, необходимо вносить поправки, учитывающие сферическую или иную форму электрода.

При использовании вольтамперометрии в аналитических целях, для увеличения чувствительности используют очень большое отношение площади электрода к его объему, например, при работе с тонкослойными ячейками. При этих условиях диффузия из полубесконечной превращается в бесконечную, то есть толщина диффузного слоя ограничивается объемом, и это меняет характеристики градиента диффузии.

Градиент концентрации на поверхности электрода прямо пропорционален току:

$$J_A(0, t) = -D_A \left(\frac{\partial C_A}{\partial x} \right)_{x=0} = D_B \left(\frac{\partial C_B}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (9)$$

Сравнение уравнений 13 и 15 показывает, что измеряемый ток на рабочем электроде имеет две составляющие, отвечающие гетерогенному переносу электрона и массопереносу. Однако существует два исключения: обратимый и необратимый случаи.

а) Обратимый случай: $k^0 > 10^{-1}$ см/с

Если скорость гетерогенного переноса заряда высока, то на границе раздела фаз устанавливается динамическое равновесие. Уравнение Батлера-Фольмера (7) сводится к уравнению Нернста, то есть поверхностные концентрации $C_A(0, t)$ и $C_B(0, t)$ зависят только от реального электродного потенциала, и на них не влияют гетерогенные кинетические эффекты. Этот случай на рисунке 2.3 называют обратимым, так как на границе раздела фаз существует термодинамическое равновесие. Ток, как количественная мера потока заряда у поверхности электрода, зависит только от массопереноса, который является лимитирующей стадией (диффузионный контроль). Характеристическая форма циклической вольтамперограммы является результатом потенциал-зависимого изменения поверхностных концентраций редокс-системы и одновременного процесса диффузии. Поверхностная концентрация реагента А убывает, а В –

увеличивается в зависимости от изменяющегося во времени потенциала. Одновременно с этим (и как следствие) растут градиент и, следовательно, поток заряда, пока не будет превышен потенциал E_0 и концентрация A не станет пренебрежимо мала. Ток достигает максимума ($\rightarrow i_p$), и диффузионный слой продолжает расширяться, в результате чего градиент концентрации на поверхности электрода уменьшается практически независимо от реального потенциала. Аналогичное явление происходит при движении в обратном направлении. Обратное направления потока, результат потенциал-зависимого превращения B в A , дает соответствующий отрицательный ток, который достигает соответствующего минимального значения и медленно угасает по мере расходования вещества B в диффузионном слое.

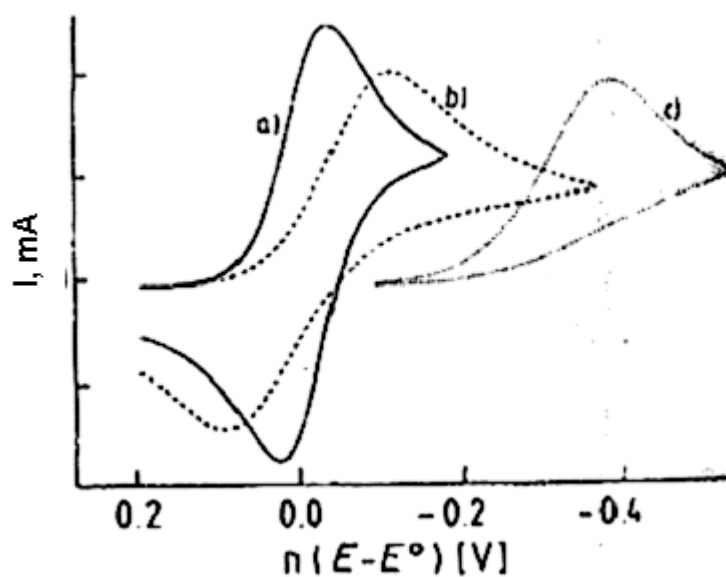


Рисунок 2.3 – Циклические вольтамперограммы для а) обратимого (-, $k^0=1$ см/с), б) квази-обратимого (---, $k^0=1,25 \cdot 10^{-3}$ см/с) и в) необратимого переноса заряда (....., $k^0=6,25 \cdot 10^{-6}$ см/с); $D=1 \cdot 10^{-5}$ см²/с, $v=0,1$ В/с, $\pi^{1/2} \chi(at)$ – нормированная функция тока, безразмерная

б) Необратимый случай: $k^0 < 10^{-5}$ см/с

Этот случай реализуется, если перенос заряда протекает очень медленно. Таким образом, ток контролируется скоростью реакции переноса электрона (кинетически-контролируемый процесс). Так как поверхностные концентрации реагентов у поверхности электрода зависят от скорости гетерогенной реакции и далеки от равновесных, говорят о необратимом процессе. В этих условиях уравнение Нернста неприменимо. Измеряемые значения потенциала не могут быть приравнены к равновесным термодинамическим потенциалам.

в) Квази-обратимый случай: $10^{-1} > k^0 > 10^{-5}$ см/с

Ток определяется как скоростью переноса заряда, так и скоростью массопереноса. Уравнение Нернста выполняется только приближенно. Перенос заряда в этом случае определяют как квазиравновесный.

Какой из трех случаев реализуется, определяется не только свойствами конкретных редокс-систем, но и условиями эксперимента. Временная шкала в ЦВА-эксперименте может варьироваться в широких пределах. Это позволяет переходить из области кинетического контроля в область диффузионного, и наоборот. В зависимости от того, какая компонента доминирует в электродном процессе, циклическая вольтамперограмма принимает определенный характерный вид. На практике при стандартных условиях съемки чаще всего имеют место обратимые и квази-обратимые случаи.

В случае реакции переноса электрона, не осложненной химическими превращениями, для получения качественной и количественной информации о термодинамических и кинетических свойствах системы нет необходимости анализировать циклическую вольтамперограмму полностью. Наиболее важными величинами являются потенциалы пиков E_{pc} и E_{pa} , а также токи пиков i_{pc} и i_{pa} соответственно на рисунке 2.1. Для обратимого и квази-обратимого ($\alpha=0,5$) переноса заряда без сопряженных химических реакций вне зависимости от скорости развертки выполняется следующее уравнение:

$$i_{pa}/i_{pc}=1 \quad (10)$$

Оценка разницы между потенциалами пиков (уравнение 11) также несет информацию, важную для интерпретации чистого E-процесса:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \quad (11)$$

Это делает возможным определение потенциала полуволны для рассчитанной редокс-реакции (принцип, заимствованный из классической полярографии) (уравнение 12):

$$E_{1/2} = E_{pa} - E_p / 2 = (E_{pa} + E_{pc}) / 2$$

$$0.3 \leq \alpha \leq 0.7; E_{\lambda} \leq E_{pc} - 100 \text{ mV} \quad (12)$$

$E_{1/2}$ связано со стандартным термодинамическим редокс-потенциалом E^0 уравнением 13:

$$E_{1/2} = E^0 + (RT/nF) \ln (D_R / D_0)^{1/2} \quad (13)$$

(D_R и D_0 – коэффициенты диффузии восстановленной и окисленной форм)

В случае, когда коэффициенты диффузии для окисленной и восстановленной форм отличаются мало, $E_{1/2}$ можно приравнять редокс-потенциалу изучаемой пары.

ΔE_p также является мерой обратимости переноса заряда. При выполнении уравнения Нернста, например, для очень быстрого переноса, ΔE_p определяется уравнением:

$$\Delta E_p = \frac{2.3RT}{nF} = \frac{56.5}{n} \text{ mV} (25^\circ \text{ C}) \quad (14)$$

ΔE_p возрастает при уменьшении стандартной скорости гетерогенного переноса заряда и/или увеличении скорости развертки, которая контролирует экспериментальную временную шкалу и может быть изменена в пределах нескольких порядков [16].

При первоначальной поляризации электрода до потенциала переключения наблюдаемая кривая имеет форму пика. Ток при потенциале пика описывается уравнением 15:

$$i_p = kn_{2/3}AD_{1/2}Cv_{1/2} \quad (15)$$

где i_p - ток пика (А), A – площадь электрода (см^2), v – скорость развертки (В/с), k – константа Рейндлса-Шевчика, C – объемная концентрация вещества (моль/л). Уравнение для тока можно преобразовать в более удобную форму:

$$i_p / (Cv_{1/2}) = k' \quad (16)$$

где k' – константа, суммирующая все постоянные члены предыдущего уравнения. Следовательно, при обратимом переносе заряда и при отсутствии сопряженных химических реакций величина тока пика, деленная на произведение корня квадратного из скорости развертки напряжения и концентрации реагирующего вещества, является постоянной величиной, не зависящей от скорости развертки. Это выражение называют иногда функцией тока, а построение зависимости этой величины от $v_{1/2}$ – удобный способ обнаружения электродных процессов с последующими химическими реакциями [4].

3 Экспериментальная часть

3.1 Приборы и электроды

Измерения электрохимических потенциалов восстановления проводились с помощью цифрового потенциостата-гальваностата GAMRY REFERENCE 3000 (Канада), подключенного к персональному компьютеру. Вольтамперограммы снимали в растворе ацетонитрила (0,1 М фонового электролита ((n-C₄H₉)₄N)BF₄) при 25 °С в специальной электрохимической ячейке, объемом 5 мл. В качестве рабочего электрода использовался стеклоуглеродный (СУ) электрод $S^2 = 0,125 \text{ см}^2$. Электрод тщательно отполировали и промыли перед измерениями. Вспомогательным электродом выступал платиновый, а электродом сравнения – стандартный хлоридсеребряный электрод ($E^0 = 0,33 \text{ В}$ в CH₃CN vs Fc/Fc⁺). Все растворы были полностью деаэрированы путем продувания через них аргона.

3.2 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 - $1 \cdot 10^{-3}$ 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.

3.3 Обработка данных

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

3.4 Используемые реактивы

В работе были использованы следующие реактивы (таблица 3.1)

Таблица 3.1 – Реактивы и их квалификации

Название	Химическая формула	Квалификация химических реактивов
2,4,6-трифенилпиридин	$C_{23}H_{17}N$	х.ч.
2,4,6-трифенилпирилий перхлорат	$C_{23}H_{17}OClO_4$	х.ч.
N-метил-2,4,6-трифенилпиридиний перхлорат	$C_{24}H_{20}NClO_4$	х.ч.
N-фенил-2,4,6-трифенилпиридиний перхлорат	$C_{29}H_{22}NClO_4$	х.ч.
Трет-бутиламмоний	$C_4H_{11}N$	х.ч.
Ацетонитрил	CH_3CN	х.ч.
Хлорная кислота	$HClO_4$	х.ч.
Паратолуолсульфоновая кислота	$C_7H_8SO_3$	х.ч.
Уксусная кислота	CH_3CO_2H	х.ч.
Ацетон	C_2H_6O	х.ч.
Дистиллированная вода	H_2O	ГОСТ 6709-72

3.5 Общая методика квантово-химических расчетов

Полная оптимизация геометрии и вычисление полной энергии исследуемых модельных систем проводилось методом функционала плотности (DFT) при использовании гибридного функционала B3LYP [28] и стандартного базисного набора 6-31G [12] из пакета прикладных программ Firefly [27]. Полная оптимизация молекулярной геометрии проводилась без каких-либо ограничений по симметрии с учетом влияния растворителя (ацетонитрила) в рамках модели поляризованного континуума PCM [27], в которой полость, содержащая растворенную частицу, строится из совокупности пересекающихся атомных сфер определенного радиуса. Внутри полости диэлектрическая проницаемость такая же, как в вакууме, снаружи она принимает значение растворителя [15]. Данные для учета растворителя: диэлектрическая проницаемость, радиус молекулы взяты с сайта <https://www.scm.com/doc/ADF/Input/COSMO.html>. Для подтверждения достижения истинного минимума в ходе оптимизации геометрии рассчитывались частоты нормальных колебаний. Отсутствие мнимых частот в колебательном спектре оптимизированной структуры означает, что полученная структура отвечает минимуму на полной поверхности потенциальной энергии. Критерий сходимости по градиенту $1 \cdot 10^{-5}$ в атомных единицах энергии (а.е.э.).

4 Обсуждение результатов

4.1 Электрохимические свойства: простейших представителей гетероциклического ряда: 2,4,6-трифенилпиридин и 2,4,6-трифенилпирилий перхлораты

Создание на основе простейших гетероциклических соединений безметалльных “молекулярных платформ” для процесса получения молекулярного водорода, в будущем позволит разрабатывать уникальные, дешевые, высокоэффективные электрокаталитические системы. Представлены результаты электрокаталитической активности для процесса образования молекулярного водорода в присутствии новых представителей безметаллических каталитических систем на основе простейших представителей гетероциклического ряда 2,4,6-трифенилпиридина и 2,4,6-трифенилпирилий перхлората (Рисунок 4.1), отличающихся между собой лишь природой гетероатома. Показано, что 2,4,6-трифенилпиридин обладает высокой каталитической активностью в реакции образования молекулярного водорода, тогда как 2,4,6-трифенилпирилий перхлорат – нет. Причиной столь драматической разницы в электрокаталитическом поведении близких аналогов, является невозможность 2,4,6-трифенилпирилиевого радикала – продукта электрохимического восстановления 2,4,6-трифенилпирилий перхлората, к протонированию по гетероатому с образованием катион-радикала. В присутствии слабой, уксусной кислоты, вместо протекания ожидаемого процесса образования молекулярного водорода, основными продуктом катодного электрохимического процесса явилось образование соединения 2,4,6-трифенил-1,4-дигидропиридина, тогда как в присутствии сильной хлорной кислоты – основным продуктом является молекулярный водород. Полученные данные дают четкие доказательства того, что хорошо подобранные “молекулярные платформы” на основе органических соединений, также обладают большим потенциалом для создания высокоэффективных элект-

трокаталитических систем, тем самым открывая новый путь к замене благородных металлов и более широким альтернативам при использовании катализаторов различной природы для процесса получения молекулярного водорода.



Рисунок 4.1– Общий вид 2,4,6-трифенилпиридин (I) и 2,4,6-трифенилпирилий перхлорат (II)

Электрохимические свойства соединений I и II (Рисунок 4.1) были изучены методом циклической вольтамперометрии. Все наблюдаемые на вольтамперограммах волны соответствуют процессам с диффузионным ограничением тока. В катодной области, в случае всех изученных соединений, наблюдаются одноэлектронные, квазиобратимые волны с отношением токов прямого к обратному равным 1, и с величинами $\Delta E = E_p^a - E_p^c$, для соединений I и II равными 80 и 90 мВ соответственно (Рисунок 4.2).

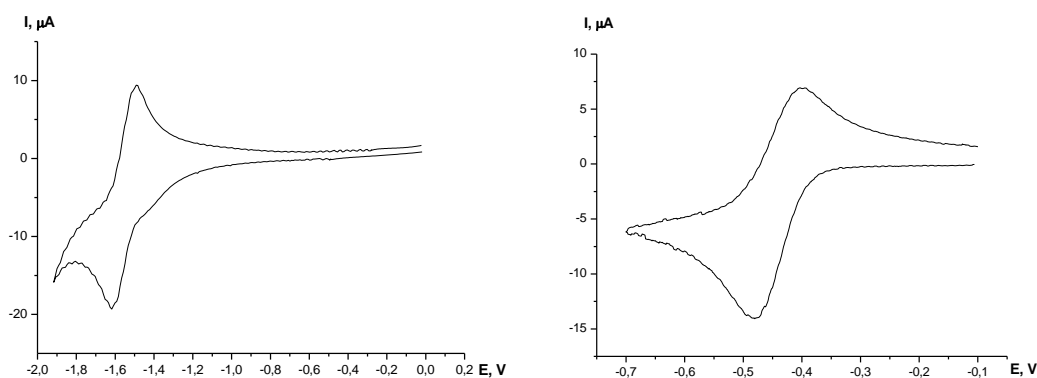


Рисунок 4.2 – ЦВА соединений I и II ($C = 1$ мМ, CV , 200 мВ/с, CH_3CN , 0.1 $M Bu_4NBF_4$, $Ag/AgCl/KCl_{aq}$)

Полученные данные однозначно указывают на образование, во всех случаях, устойчивых во времени интермедиатов восстановления и отсутствие каких-либо значительных структурных или химических превращений. Далее была изучена электрокаталитическая активность соединения II в реакции $2\text{H}^+/\text{H}_2$: в качестве источников H^+ использовали хлорную кислоту. Ожидалось, что при добавлении HClO_4 к ацетонитрильному раствору соединения II значение тока в пике восстановления возрастет, а обратимость пропадет, т.е. будет наблюдаться типичная вольтамперограмма, характерная протеканию электрокаталитического процесса. Однако, после добавления кислоты, при регистрации ЦВА в катодной области, никаких видимых изменений не происходит: значение тока остается прежним, обратимость сохраняется, и соотношение токов не изменяется (Рисунок 4.3).

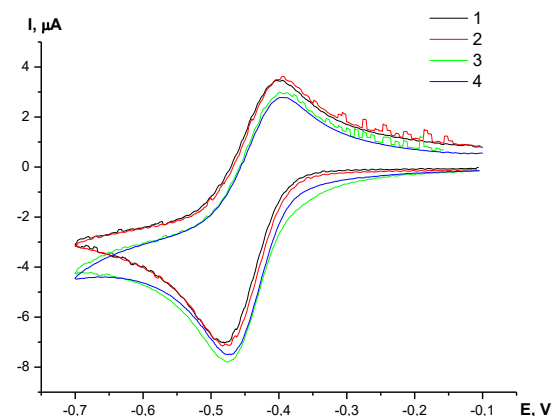


Рисунок 4.3 – ЦВА для 1 мМ ацетонитрильного раствора 2,4,6-трифенилпиридий перхлорат на стеклогуглероде в отсутствие и в присутствии 10 мМ, HClO_4 (2), HBF_4 (3)

Полученные результаты однозначно указывают на отсутствие протекания ожидаемой электрокаталитической реакции, что на первый взгляд оказалось неожиданным. Как было показано ранее, каталитический цикл образования водорода в присутствии другой органической соли 9-фенил-10-метилакридиний

иодида, включает в себя протонирование электрохимически получаемого радикала с образованием катион-радикала. Если предположить, что в случае 2,4,6-трифенилпирилия перхлората будет реализовываться подобный механизм, то при протонировании 2,4,6-трифенилпирильного радикала должны образовываться следующие катион-радикалы (Рисунок 4.4). Однако, в действительности ни одна из двух возможных схем образования катион-радикалов не может реализовываться, поскольку рК образующихся катион-радикалов будут заметно превышать аналогичное значение у используемой кислоты. Таким образом, невозможность протекания стадии протонирования радикала, приводит к отсутствию электрокаталитических свойств у 2,4,6-трифенилпирилия перхлората в процессе получения молекулярного водорода. Использование более сильной кислоты, такой как HBF_4 , также не привело к появлению каталитической волны.

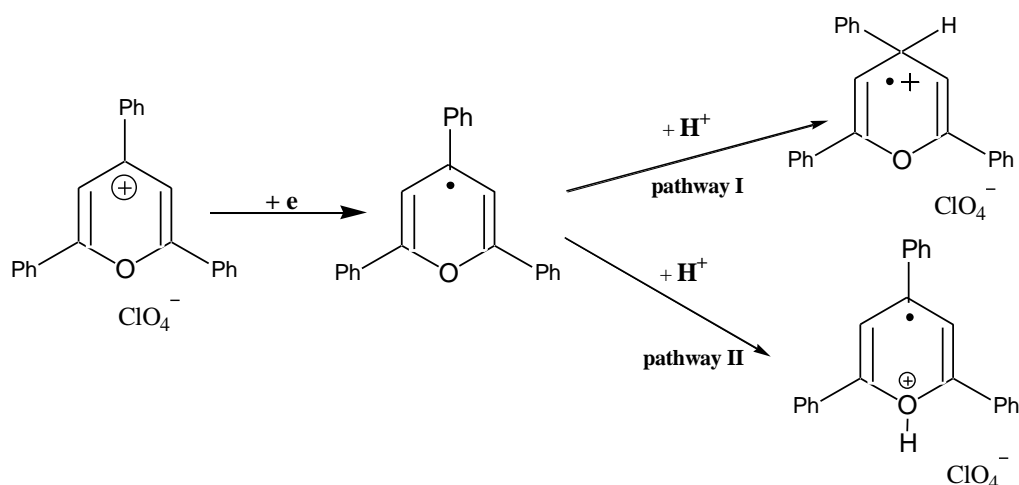


Рисунок 4.4 – Возможные пути протонирования 2,4,6-трифенилпирильного радикала

Наиболее интересным оказалось электрохимическое поведение соединения I при добавлении к нему различных по силе кислот (Рисунок 4.6 и 4.8). Так добавление уксусной кислоты ($\text{pK}_{\text{CH}_3\text{CN}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 22,3$) приводит к незначительному анодному сдвигу потенциала восстановления, полной потери обратимости и увеличению тока прямого процесса (Рисунок 4.3), т.е. наблюдается

картина типичная для протекания электрокаталитического процесса. Как показано ранее, NH-пиридинильные (PyH[•]) радикалы могут взаимодействовать друг с другом по бимолекулярному механизму с образованием молекулярного водорода и пиридина, следовательно, можно ожидать, что радикал (III) (Рисунок 4.6) также может вступать в подобную реакцию [20-21, 23].

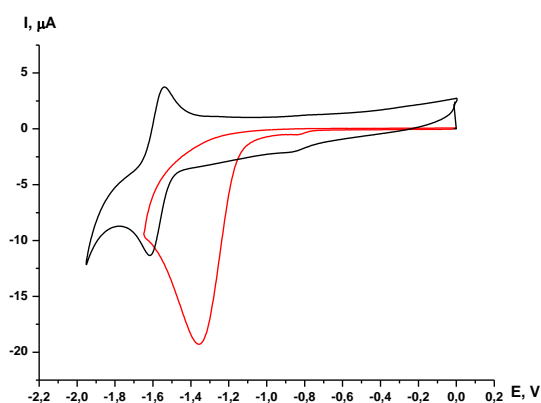


Рисунок 4.5 – ЦВА для 1 мМ ацетонитрильного раствора соединения II на стеклоуглероде в отсутствие и в присутствии 10 мМ CH₃COOH

Однако, проведение исчерпывающего препаративного электролиза при потенциале $E = -1,4$ В (значение потенциала в пике) с одновременным газохроматографическим анализом показал отсутствие в газовой смеси молекулярного водорода и, кроме этого, последующие добавления кислоты к соединению II не приводят к увеличению значения тока. Представленные данные убедительно доказывают, что электрокаталитический процесс образования молекулярного водорода в присутствии уксусной кислоты не протекает. Известно, что анодный сдвиг потенциала в присутствии слабых кислот, может быть связан с образованием водородной связи между атомом азота гетероцикла и уксусной кислоты, а обратимость процесса пропадает вследствие протонирования образующегося анион-радикала с образованием радикала (III) (Рисунок 4.6).

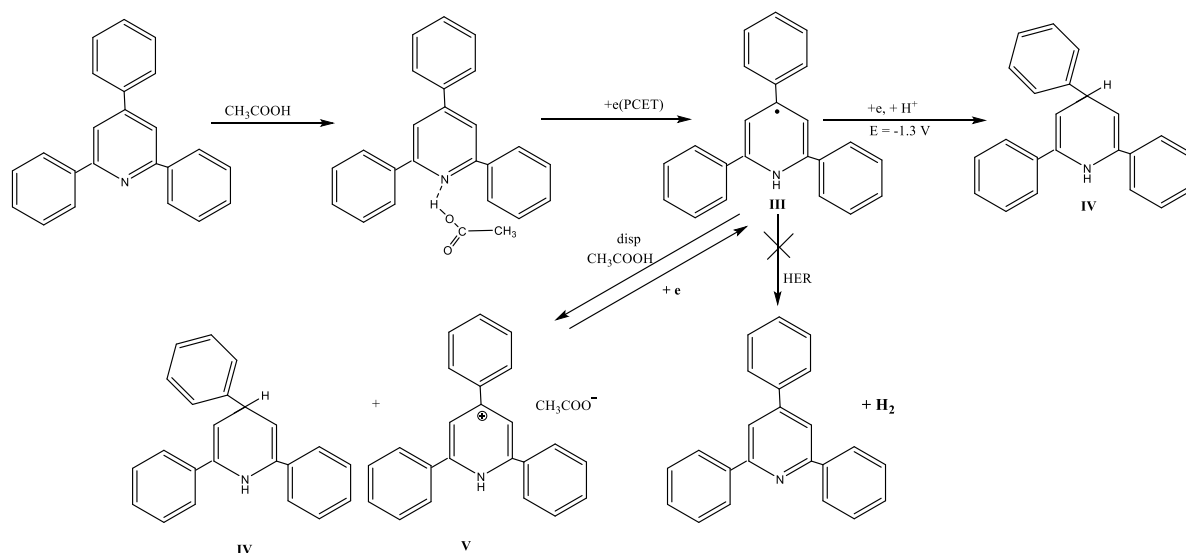


Рисунок 4.6 – Вероятные пути реакции трифенилпиридина в присутствии уксусной кислоты при катодной активации

Изучение реакционной смеси с использованием ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, полученной после проведения препаративного электролиза, показало наличие сигналов принадлежащих соединению IV (Рисунок 4.6). Таким образом, электрохимическое восстановление соединения I в присутствии уксусной кислоты не приводит к получению молекулярного водорода, а приводит к получению соединения IV. Вероятнее всего, данное соединение образуется в результате восстановления при потенциале электролиза радикалов $\text{PhAc}r^\cdot$ до анионов $\text{PhAc}r^-$ с последующим быстрым протонированием образующегося аниона (PCET-механизм). Образование соединения IV также указывает на отсутствие протекания процесса диспропорционирования радикала III, так как в этом случае образовывалась бы смесь соединений IV и V. Отсутствие продуктов диспропорционирования ранее также наблюдалось при редокс-генерировании трифенилпиридинильного радикала. Следует отметить, что редокс-переход радикал/анион для серии 2,4,6-трифенилзамещенных пиридинов наблюдается в более анодной области, чем потенциал, при котором проводился препаративный электролиз. Протекание при потенциале электролиза дополнительного электрохимического процесса хорошо согласуется с данными, представленными на рисунке 4.9: увеличение тока при добавлении уксусной

кислоты. Таким образом, исходя из полученных данных, можно заключить, что образование радикала III не является гарантией того, что будет реализовываться каталитический процесс получения молекулярного водорода (Рисунок 4.6 путь 1), и представленный ранее механизм образования молекулярного водорода в присутствии пиридина не подходит для описания полученных данных [3]. Как указано выше, механизм реакции образования молекулярного водорода в присутствии близкого аналога 2,4,6-трифенилпиридина - 9-фенил-10-метилакридиний иодида включает образование, в качестве основного интермедиата каталитического процесса катион-радикала, получаемого при протонировании электрохимически генерированного радикала (Рисунок 4.7).

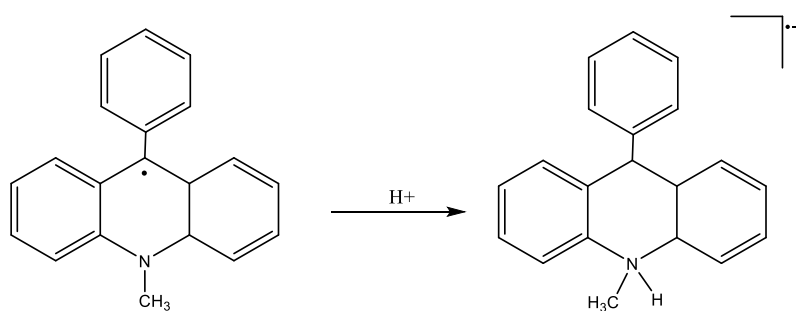


Рисунок 4.7 – Протонирование 9-фенил-10-метилакридинильного радикала

Если предположить, что данный механизм HER должен реализовываться и в присутствии соединения I то, становится понятным отсутствие протекания каталитического процесса получения молекулярного водорода т.к. уксусная кислота имеет высокое значение рК ($pK_{\text{CH}_3\text{CN}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 22,3$ и не обладает достаточной кислотностью, чтобы протонировать образовавшийся радикал по атому азота с образованием катион-радикала ($pK_{\text{CH}_3\text{CN}}(\text{pyridinium}) = 12,3$). Поэтому и реализуется некаталитический PCET процесс, в ходе которого образуется каталитически неактивная форма катализатора IV. Исходя из этого, логично предположить, что использование более сильных кислот, в присутствии ко-

торых может наблюдаться протонирование радикала по атому азота, должно привести к протеканию каталитической реакции получения молекулярного водорода (Рисунок 4.8).

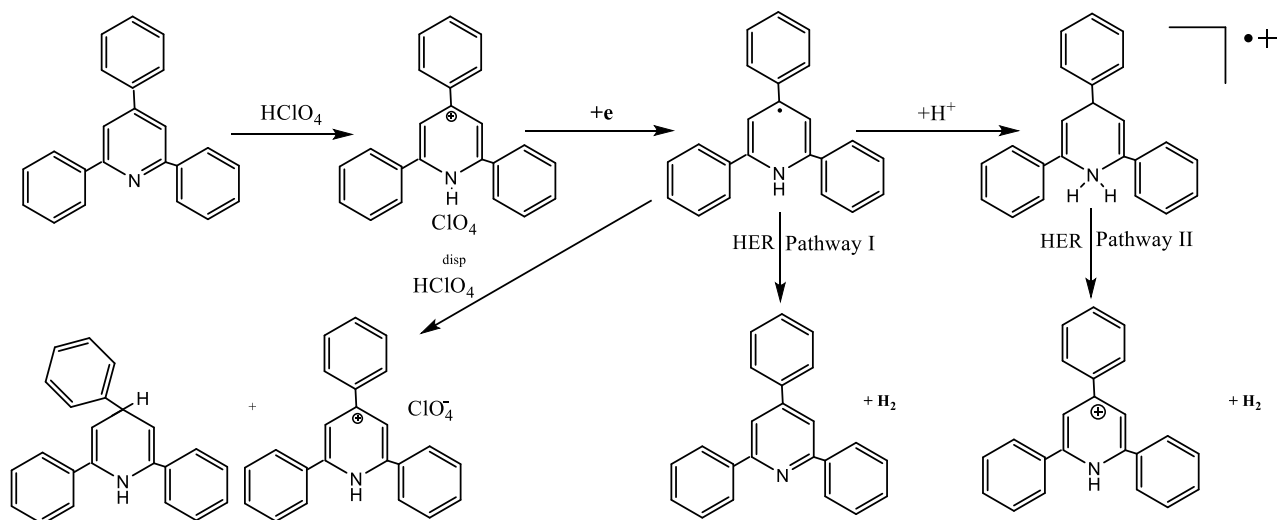


Рисунок 4.8 – Вероятные пути реакции трифенилпиридина в присутствии хлорной кислоты при катодной активации

Действительно, добавление к ацетонитрильному раствору хлорной кислоты ($pK_{\text{CH}_3\text{CN}(\text{HClO}_4)} = 2.1$) приводит к сильному изменению картины ЦВА.

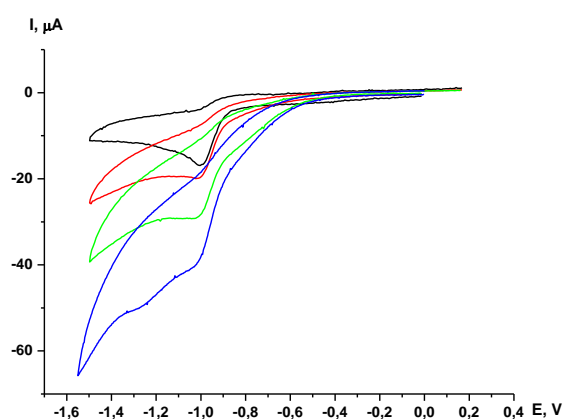


Рисунок 4.9 – для 1 мМ ацетонитрильного раствора 2,4,6-трифенилпиридина на стеклоуглероде в отсутствие (–) и в присутствии 10 (–), 20 (–), 30 (–) мМ, HClO_4

Так, при сканировании потенциала в катодную область наблюдается появление новой каталитической волны при значении потенциала $E = -900$ мВ, соответствующий редокс-переходу катион/радикал. Важно отметить, что увеличение концентрации кислоты приводит к слабому сдвигу потенциала каталитической волны в отрицательную область и повышению ее интенсивности с последующим выходом на плато. Поведение каталитической волны при различных соотношениях концентраций кислоты к катализатору типично для «полного катализа»: при низких концентрациях кислоты электрокаталитический процесс происходит при потенциалах более положительных, чем у пары 2,4,6-PhPyH⁺/2,4,6-PhAcH[•], и сдвигается в катодную область при высоких концентрациях кислоты. Сходное электрокаталитическое поведение наблюдались при электрохимическом процессе получения молекулярного водорода в присутствии PhAcI, что может указывать на схожесть механизмов происходящих процессов в реакции образования молекулярного водорода. Каталитическая природа волны восстановления 2,4,6-PhPyH⁺/2,4,6-PhAcH[•] при потенциале -900 мВ была изучена и подтверждена в ходе препаративного электролиза с одновременным количественным детектированием образовавшегося молекулярного водорода. Газохроматографический анализ газовой смеси, полученной при проведении одночасового электролиза при потенциале -900 мВ, подтвердил образование молекулярного водорода с выходом по току равным приблизительно $82 \pm 5\%$. Полученные данные подтверждает предположение, что увеличение тока происходит вследствие электрокаталитического восстановления протонов. При отсутствии соединения I, в указанном диапазоне потенциалов восстановительные процессы не протекали, при этом, при помещении «использованного» электрода в свежий раствор электролита без соединения I каталитическая активность также не наблюдалась. Это свидетельствует о том, что электрокаталитический процесс имеет строго гомогенную природу и влияние адсорбции катализатора или продуктов его разложения на поверхности электрода минимально.

Интересно отметить, как следует из рисунка 4.8, молекулярный водород может образовываться по двум механизмам, отличающимся между собой порядком по кислоте: для пути I должен наблюдаться первый порядок, для пути II – второй порядок. Величина тока на плато связана с концентрациями кислоты и каталитическим током уравнением 1:

$$i_c = nFA[cat]\sqrt{Dk[H^+]^2} \quad (1)$$

Для определения порядка электрокаталитической реакции между 2,4,6-трифенилпиридином и HClO_4 мы провели серию ЦВА экспериментов (Рисунок 4.9) Как видно из рисунка 4.10 зависимость каталитического тока от концентрации кислоты хорошо описывается прямой с $R^2 = 0,99$, тогда как зависимость тока от $\sqrt{[C]}$ имеет заметно худшую прямолинейность ($R^2 = 0,73$). Таким образом, скорость реакции имеет второй порядок по концентрации кислоты.

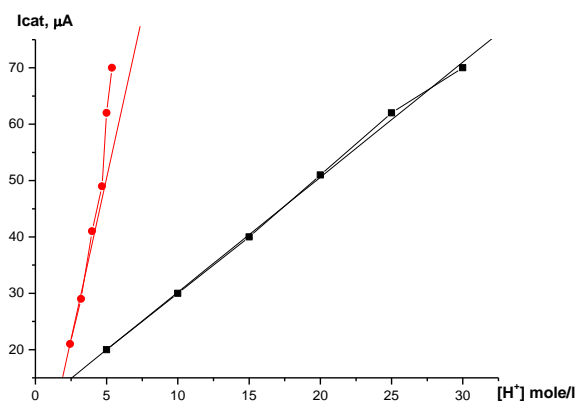


Рисунок 4.10 – Зависимость каталитического тока (I_{cat}) от $[\text{HClO}_4]$ (-) и $\sqrt{[\text{HClO}_4]}$ (-) (1 мМ ацетонитрильный раствора 2,4,6-трифенилпиридина, стеклоуглерод)

На основании этого, можно предположить, что протекание каталитического процесса происходит по механизму II (Рисунок 4.8). Первый шаг указанного механизма включает электрохимическое восстановление 1-гидро-2,4,6-трифенилпиридинильного катиона, образовавшегося при протонировании, ис-

ходного трифенилпиридина в присутствии хлорной кислоты с образованием радикальных частиц $2,4,6\text{-PhPyN}^\bullet$. Второй стадией в электрокаталитическом механизме является протонирование $2,4,6\text{-PhPyN}^\bullet$ по атому азота, имеющему максимальную основность с образованием катион-радикала (III). Далее образование молекулярного водорода возможно лишь в случае гомолитического механизма, включающего восстановительное элиминирование молекулярного водорода, при бимолекулярной реакции двух катион-радикалов $2,4,6\text{-PhPyN}^{\bullet+}$ и генерированием исходного 1-гидро-2,4,6-трифенилпиридинильного катиона, который при потенциале процесса восстанавливается и вступает в последующие стадии электрокаталитического процесса.

4.2 Электрохимические свойства солей триарилпиридиния

Как показано выше, 2,4,6-трифенилпиридин проявляет каталитические свойства в процессе электрохимического получения молекулярного водорода, что открывает широкую возможность по созданию новых каталитических систем. Молекулярные платформы на основе пиридина способны легко трансформироваться путем точечной функционализации, что позволит «настраивать» потенциал в зависимости от типа используемого источника H^+ .

Наличие объемных заместителей в 2, 4 - положении у производных пиридиниевых солей (Рисунок 4.11) необходимо для экранирования образующихся в ходе электрокаталитического процесса реакционно-способных интермедиатов. Отсутствие заместителей в представленных положениях, приводит к быстрой потере каталитической активности катализатора, в связи с протеканием побочных химических процессов.

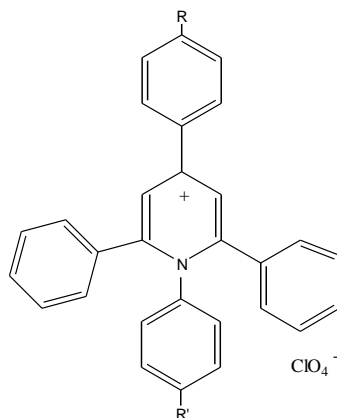


Рисунок 4.11 – Производные солей триарилпиридиния

В отличие от производных акридина, пиридинильные соли показали более «богатую» и интересную электрохимию. Все полученные соединения способны к окислению и восстановлению в широком диапазоне потенциалов (Таблица 4.1).

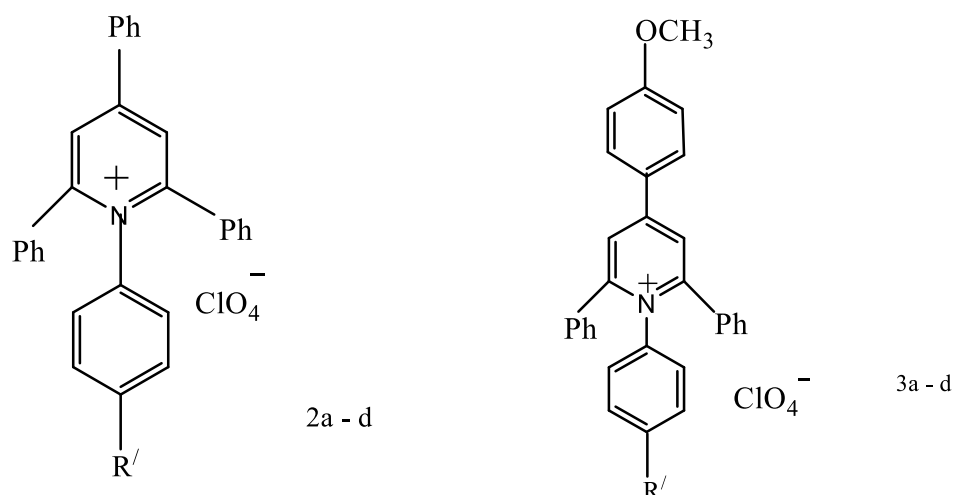


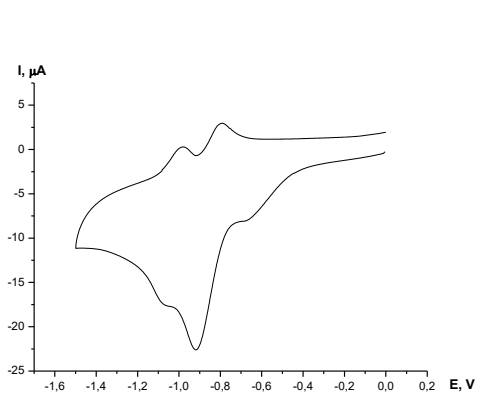
Рисунок 4.12 – Заместители производных солей триарилпиридиния, расположенные у атома азота: R' = H (a), OCH₃ (b), CH₃ (c), Br (d)

Таблица 4.1 – Электрохимические характеристики (мВ) для соли триарилпиридиния.

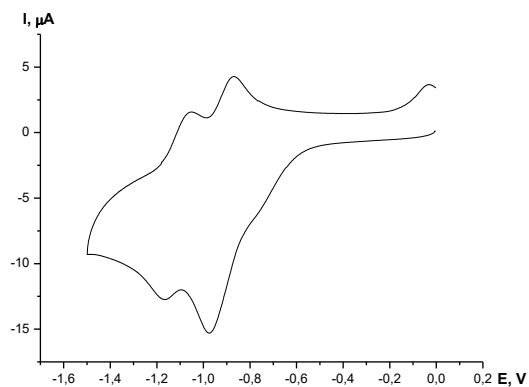
Соединение	Вос., E_{1red}		ΔE	Вос., E_{2red}		ΔE
2 a	-0.91	-0.80	0.11	-1.01	-0.94	70
2 b	-0.91	-0.78	0.13	-1.06	-0.98	80
2 c	-0.92	-0.81	0.11	-1.07	-0.97	100
2 d	-0.90	-0.78	0.12	-1.03	-0.92	90
3 a	-0.93	-0.86	0.17	-1.15	-1.06	90
3 b	-0.93	-0.8	0.13	-1.27	-1.18	90
3 c	-0.90	-0.80	0.1	-1.20	-1.12	80
3 d	-0.92	-0.82	0.1	-1.18	-1.10	80

Как видно из таблицы 4.1, электрохимические свойства сильно зависят от природы заместителей, расположенных как у атома азота, так и на четвертом

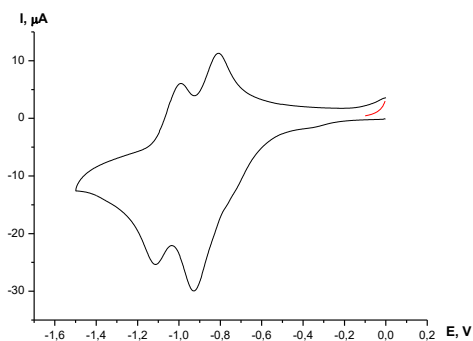
атоме углерода. Для всех изученных соединений в анодной области наблюдаются необратимые волны, соответствующие окислению перхлорат-иона. В катодной области наблюдаются две обратимые одноэлектронные волны соответствующие последовательному электрохимическому восстановлению солей до аниона, через стадию образования радикалов (Рисунок 4.13), что соответствует механизму ЕЕ (Рисунок 4.14).



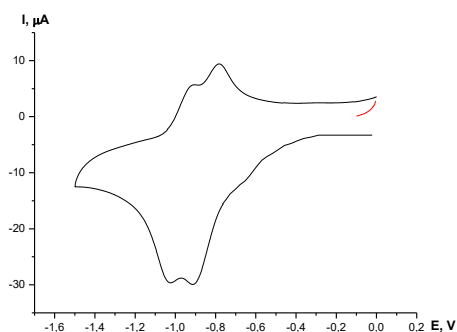
a



b



c



d

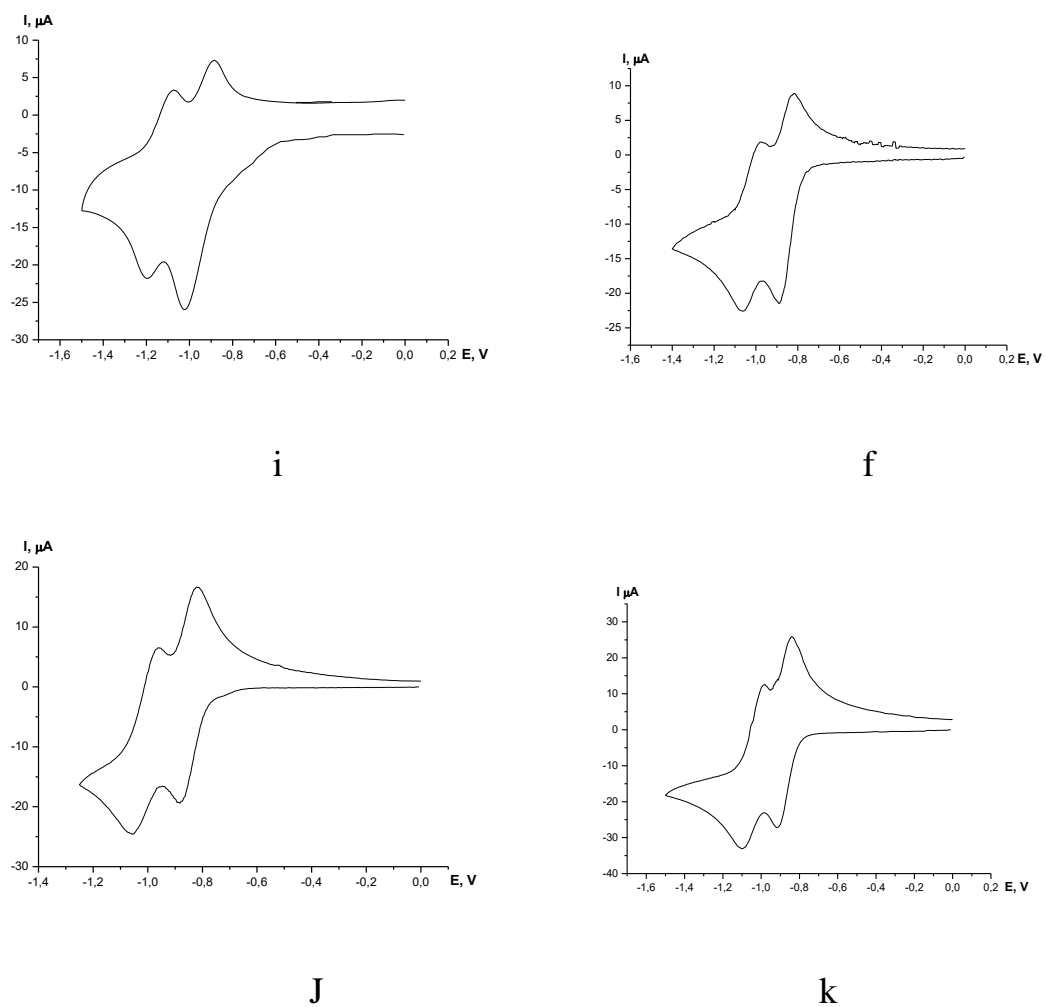


Рисунок 4.13 – Циклическая вольтамперограмма для 1 мМ ацетонитрильных растворов 2a (a), 2b (b) 2 c (c) 2 d (d) и 3a (i), 3b (f), 2c (j), 2 d (k)

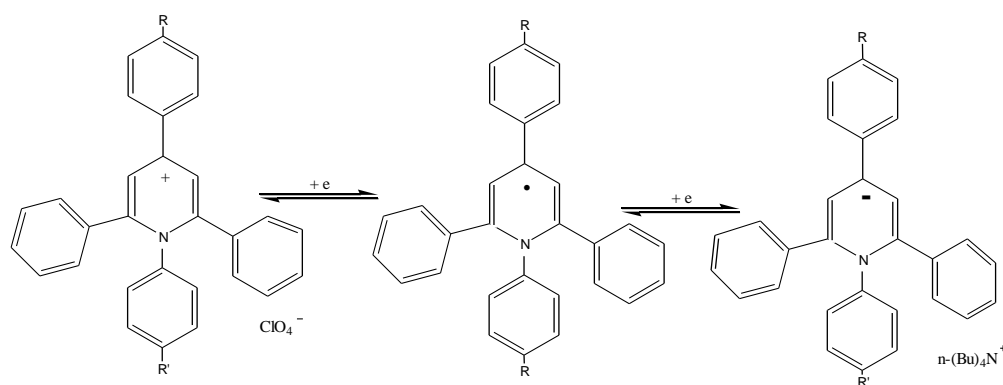


Рисунок 4.14 – ЕЕ механизм восстановления триарилпиридинильных солей

Как можно видеть из таблицы 4.1 и рисунка 4.13, заместители, расположенные как в фенильном кольце у атома азота, так и в фенильном кольце в 4-положении, оказывают небольшое влияние на значения первых потенциалов волн восстановления. Следует отметить, что потенциал восстановления для восьми соединений отличается очень слабо. Такое необычное электрохимическое поведение солей, содержащих фрагменты с различными электромерными эффектами, трудно объяснить в рамках классических представлений о влиянии заместителей на окислительно-восстановительные свойства. Соединения, содержащие группы с сильными электронодонорными свойствами ($-\text{OCH}_3$), должны восстанавливаться при более далеких потенциалах, по сравнению с соединениями, содержащими заместители $\text{Br}-$, $-\text{CH}_3$. Одной из причин такого необычного электрохимического поведения солей может быть отсутствие конъюгации между заместителями и редокс-активным центром. Конъюгация может быть нарушена стерическим отталкиванием фенильного заместителя, расположенного у атома азота, и заместителями в положениях 2 и 6. Планарность фенильного заместителя в положении 4 нарушается из-за взаимодействия с атомами водорода в положениях 3 и 5 (Рисунок 4.15).

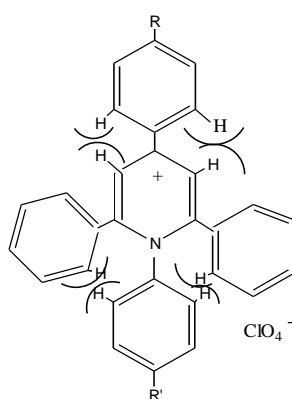


Рисунок 4.15 – Стерическое взаимодействие заместителей в триарилпиридильных солях

Важно отметить, что значения ΔE имеют высокие значения, что характерно для квазиобратимых процессов. Оказалось что действительно, высокие

значения ΔE связаны с квазиобратимостью процесса восстановления, о чем свидетельствуют данные ЦВА, полученные при разных скоростях сканирования. Можно предположить, что квазиобратимость процесса восстановления связана с малыми структурными деформациями молекул, которые происходят после одноэлектронного переноса, например, с частичной инверсией заместителей у атома азота и четвертого атома углерода. Как видно из таблицы 1, значение второго потенциала восстановления, напротив, сильно зависит от природы заместителей: в случае серии соединений «2» разница между первым и вторым восстанавливающим потенциалом лежит в области 100–150 мВ, тогда как для серии соединений «3» разница составляет 220–340 мВ. Двухэлектронное восстановление триарилпиридиния можно рассматривать как очень высокоэнергетический процесс, так как при этом должен образовываться антиароматический ($8n$) анион. Поэтому потенциалы восстановления (E_{2red}) сильно смещены в катодную область. Важно отметить, что когда радикал восстанавливается до аниона, природа заместителей на атоме азота уже начинает играть важную роль в электрохимическом поведении. По нашему мнению, это связано с дестабилизирующим эффектом метоксигруппы на анионе, образованном при электрохимическом восстановлении радикала.

4.3 Электрохимические свойства солей на основе 2,4,6-триарилпиридиновых N-метил (I) - и N-фенил-2,4,6-трифенилпиридиний перхлората (II)

Среди изученных соединений особо “интересные” электрохимические свойства проявили N-метил (I) - и N-фенил-2,4,6-трифенилпиридиний перхлората (II), представленные на рисунке 4.16.

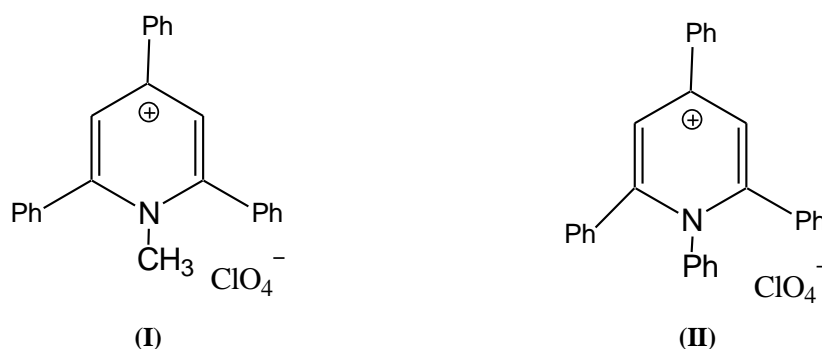
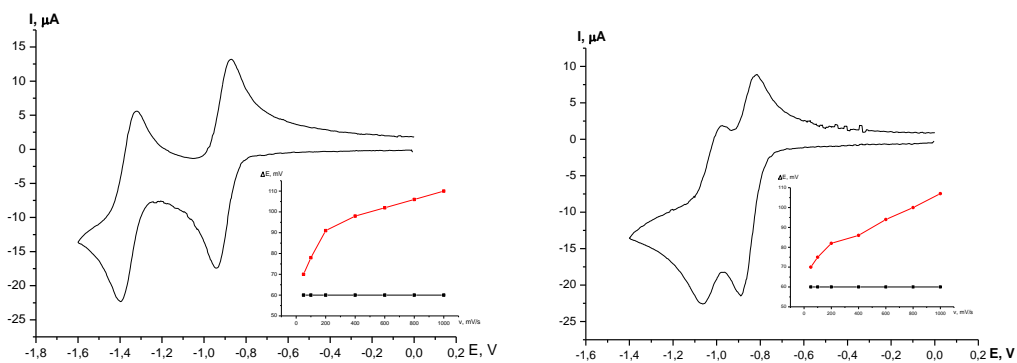


Рисунок 4.16 – N-метил (I) - и N-фенил-2,4,6-трифенилпиридиний перхлората (II)

Электрохимические свойства гетероциклических солей на основе 2,4,6-триарилпиридиновых N-метил (I) - и N-фенил-2,4,6-трифенилпиридиний перхлората (II) были изучены методом ЦВА (Рисунок 4.17).

Наличие объемных заместителей в 2,4,6- положении у производных пиридина (I и II) необходимо для экранирования образующихся в ходе электрокаталитического процесса реакционноспособных интермедиатов. Отсутствие заместителей в представленных положениях приводит к быстрой потере каталитической активности катализатора в связи с протеканием побочных химических процессов. Присутствие ароматических фрагментов позволяет влиять на электрокаталитическую активность соединений за счет дополнительной делокализации электронов.



а

б

Рисунок 4.17 – ЦВА N-метил-2,4,6-трифенилпиридиний перхлорат (а) и N-фенил-2,4,6-трифенилпиридиний перхлорат (б) ($C = 1 \text{ mM}$, CV , 200 мВ/с , CH_3CN , $0,1 \text{ M Bu}_4\text{NBF}_4$, $\text{Ag/AgCl/KCl}_{\text{aq}}$). Вставка: зависимость ΔE для первой (---) и второй (—) волны восстановления ΔE от скорости развертки потенциала

Все наблюдаемые на вольтамперограммах волны соответствуют процессам с диффузионным ограничением тока. В анодной области ЦВА всех изученных соединений наблюдаются необратимые волны окисления, типичные для окисления перхлорат-иона. В катодной области в случае соединений I и II наблюдаются по две одноэлектронных волны при потенциалах $E_1 = -(0,89/0,83)$, $E_2 = 1,067/0,97$ и $E_1 = -(0,93/0,87)$, $E_2 = -(1,4/1,33)$, соответственно, при скоростях развёртки потенциала 200 мВ/с . Отношение токов прямого к обратному равно 1, а величины $\Delta E = E_p^a - E_p^c$, характеризующие обратимый процесс, равны 60 и 70 мВ как для соединения I, так и для соединения II. Из рисунка 4.17 видно, что оба соединения претерпевают первый редокс-переход при близких значениях потенциала с образованием устойчивого радикала, следовательно, можно предположить, что заместитель у атома азота слабо влияет на данный потенциал. Это может быть объяснено лишь тем, что положительный заряд (т.е. место атаки электрона) локализован на атоме C4, а заместители, расположенные у атома азота, слабо на него влияют.

Наиболее интересными оказались влияние природы заместителя у атома азота на значение второй волны восстановления, поскольку изменение природы заместителя в случае N-метил-2,4,6-трифенилпиридиний перхлората на N-Ph приводит к смещению потенциала восстановления в катодную область на 330 мВ. На наш взгляд столь необычное влияние заместителей связано с тем, что в случае восстановления N-фенил-2,4,6-трифенилпиридиний перхлората образующийся радикал может делокализоваться по фенильному заместителю, находящемуся у атома азота. Тогда как в случае N-метил-2,4,6-трифенилпиридиний перхлората, образующийся радикал не имеет дополнительных мест делокализации и, кроме того, образующийся из него анион будет дестабилизироваться индуктивным эффектом метильной группы у атома азота (Рисунок 4.18).

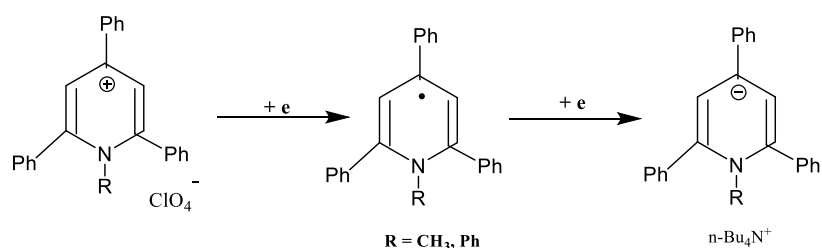


Рисунок 4.18 – Пошаговое электрохимическое восстановление

Для подтверждения предположения о различной степени делокализации электронов в образующихся после электрохимического восстановления соединений I и II радикалов, были проведены квантово-химические расчеты с использованием метода функционала плотности (DFT) (см. экспериментальную часть) (Рисунок 4.19).

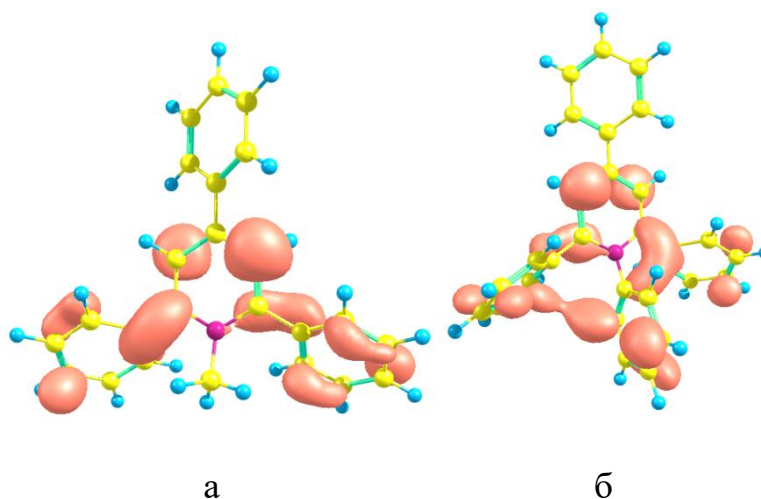


Рисунок 4.19 – Карта спиновой плотности электронов для SOMO орбитали соединения I (а) и соединения II (б)

Как видно из рисунка 4.19, в случае соединения I метильный заместитель, расположенный у атома азота, не участвует в делокализации неспаренного электрона, тогда как фенильный заместитель, в соединении II участвует в делокализации, что и приводит к увеличению устойчивости системы. Кроме того, интересно отметить, что длина связи C-NPh при переходе от катиона к радикалу существенно уменьшается, тогда как связь C-NCH₃, в том же ряду, практически не меняется (см. ниже рисунок 4.20). Укорочение связи в данном случае также может свидетельствовать о возможности делокализации неспаренного электрона по фенильному заместителю.

При изучении зависимости ΔE от скорости развертки потенциала были выявлены следующие интересные зависимости: ΔE первых волн восстановления не зависят от скорости развертки потенциала, что характерно для обратимых электрохимических систем, тогда как для вторых волн восстановления с увеличением скорости развертки потенциала ΔE увеличивается. Такое поведение типично для квазиобратимого электрохимического процесса. Можно предположить, поскольку положительный заряд в перхлоратах N-метил- и N-фенил-2,4,6-трифенилпиридиний главным образом локализован на 4-ом атоме углеро-

да, имеющем sp^2 гибридизацию, перенос на него одного электрона существенно не влияет на изменение гибридизации, так как для радикалов также характерна sp^2 гибридизация. Тогда как перенос второго электрона на SOMO орбиталь образующихся радикалов приводит к изменению гибридизации с sp^2 на sp^3 и образованию малостабильного 8-электронного атиароматического остова, что способствует увеличению энергии орбитали и как следствие этого электрохимический процесс приобретает квазиобратимый характер.

С целью выявления основных мотивов, влияющих на различное электрохимическое поведение при последовательном переходе редокс-форм от катиона до аниона, для соединений I и II были проведены квантово-химические расчеты. Как уже отмечалось выше, делокализация непаренного электрона в случае соединения II заметно выше, чем для соединения I, однако, электрохимическое восстановление обоих соединений до аниона происходит квази-обратимо. Таким образом, можно предположить, что эффект делокализации не является основным мотивом, влияющим на квазиобратимость процесса. Как видно из рисунка 4.20, при последовательном переносе двух электронов для обоих соединений сильно изменяется геометрия остова и, соответственно, длины связей. На основе этого, можно предположить, что реорганизация сольватной оболочки при переходе от радикала к аниону будет сильно влиять на обратимость редокс-перехода. Действительно, как видно из представленных на рисунке 4.20 данных в случае обоих соединений электрохимическое образование аниона из радикала сопровождается сильными структурными искажениями. Как следствие этого, данный процесс должен протекать с высокой энергией реорганизации сольватной оболочки при переходе от радикала к аниону: радикал – электронейтральное соединение, тогда как анион – заряженное. Таким образом, можно предположить, что именно высокая энергия реорганизации сольватной оболочки при электрохимическом восстановлении радикалов до аниона является “ответственной” за квази-обратимость редокс-процесса [10].

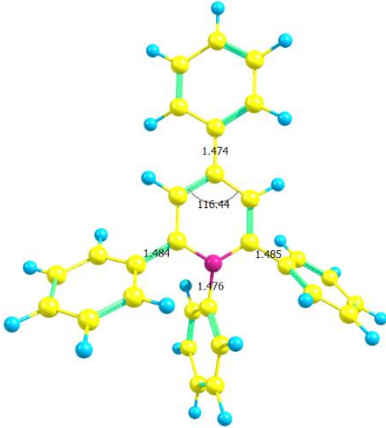
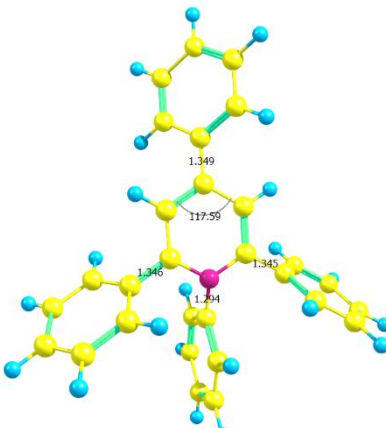
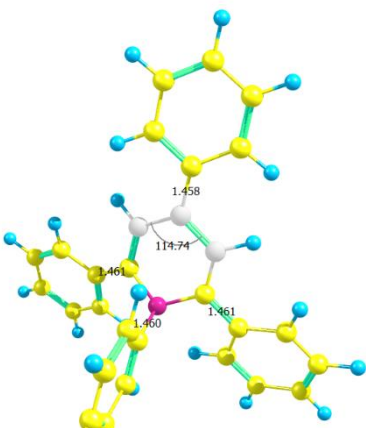
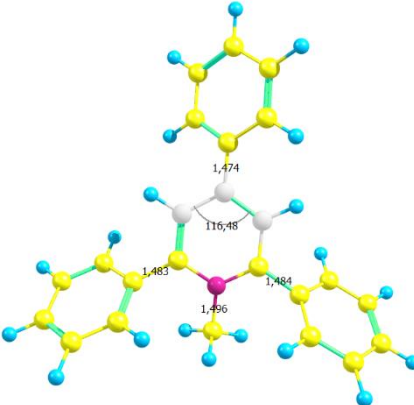
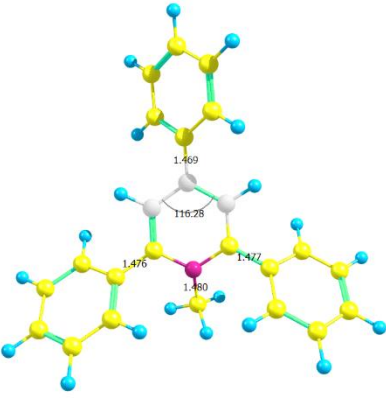
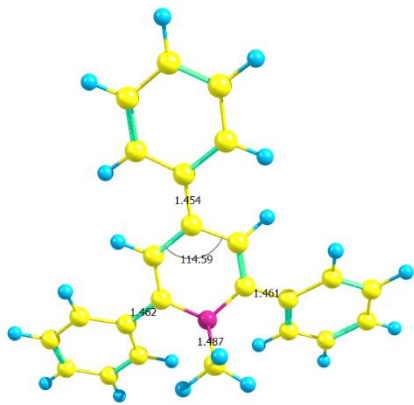
катион	радикал	анион
		
-735869.82	-735795.66	-735732.3
		
-615576.40	-615501.78	-615430.15

Рисунок 4.20 – Равновесные геометрии катиона, радикала и аниона для соединений I и II, а также их свободные энергии, ккал/моль

Кроме того, как видно из рисунка 4.20 присоединение второго электрона приводит к сильным структурным искажениям: в обоих случаях наблюдается частичное нарушение планарности ароматического цикла, вследствие выхода из него атома азота гетероцикла и “вхождения” фенильных заместителей, расположенных у 2-, 4- и 6-го атома углерода в сопряжение с ароматической системой (Рисунок 4.20 и 4.21).

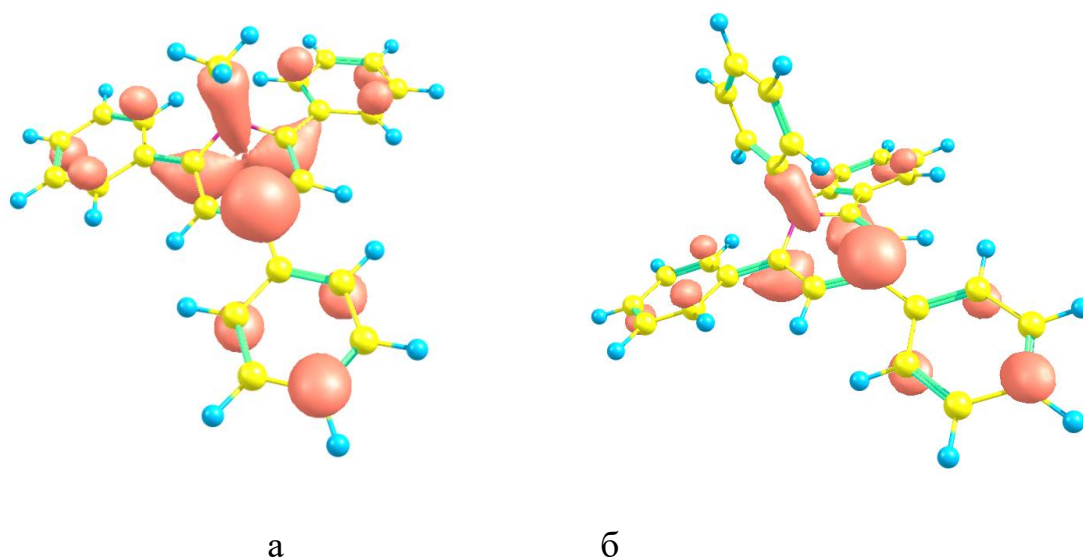


Рисунок 4.21 – Распределение электронной плотности электронов для НОМО орбиталей для анионов соединения I (а) и соединения II (б)

Распределение электронной плотности на НОМО орбиталях обоих соединений показывает участие в делокализации отрицательного заряда фенильных заместителей, расположенных в 2-,4- и 6-ом положениях, тогда как заместители у атома азота не участвуют в делокализации (Рисунок 4.21). Таким образом, при схожей геометрии анионов, а также схожей карты распределения электронной плотности на НОМО орбиталях соединений I и II, основным фактором, влияющим на различное электрохимическое поведение радикалов для соединений I и II, является распределение электронной плотности в образующихся радикалах и как следствие этого отличия в значениях вторых потенциалов восстановления. Для подтверждения предположения нами были рассчитаны, окислительно-восстановительные потенциалы для исходных соединений I и II и продуктов их последовательного электрохимического восстановления. Расчет был произведен с использованием уравнения 1:

$$E_{abs}^0 = -(\Delta G_{abs}^0 / nF) \quad (1)$$

Где ΔG^0_{abs} - разность свободной энергии реакции $Ox + e^- = Red$, где Ox и Red означают соответствующие окислительно-восстановительные состояния соединений I и II (катион и радикал; радикал и анион), F – постоянная Фарадея и n - число электронов участвующих в редокс-реакции. Полученные значения E^0_{abs} для соединений I и II были отнесены в редокс- паре Fc / Fc^+ (ферро-цен|ферроценильный катион), которая была оптимизирована аналогичным способом.

На основе полученных свободных энергий нами были рассчитаны теоретические значения потенциалов для наблюдаемых редокс-процессов (таблица 4.2)

Таблица 4.2 Сравнение экспериментальных и теоретических катодных редокс-потенциалов для соединений I и II.

Соединение	Эксперимент, $*E^\circ$ (В) vs				Расчет					
	**Fc Fc ⁺		Ag/AgCl/KCl		ΔG^0_{abs} (кДж/моль)		E^0_{abs} (В) Fc ⁺ /Fc = 4.4 В		E° vs. Fc ⁺ /Fc Fc ⁺ /Fc = 0 В	
	E_1	E_2	E_1	E_2	E_1	E_2	E_1	E_2	E_1	E_2
I	-1.19	-1.35	-0.86	-1.02	-312.66	-300.12	3.24	3.11	-1.16	-1.29
II	-1.23	-1.70	-0.9	-1.37	-310.73	-265.38	3.22	2.75	-1.18	-1.65

$$*E^\circ = E_p^a + E_p^c / 2$$

** см экспериментальную часть

Как видно из таблицы 4.2, рассчитанные показатели находятся в хорошем соответствии с экспериментальными значениями. Кроме того, как следует из данных, представленных на рисунке 4.21, в случае соединения II как исходный катион, так радикал и анион более стабильны по сравнению с аналогами для со-

единения I. На основе полученных результатов можно однозначно утверждать, что именно разница в термодинамической стабильности при переходе от катиона к аниону является ответственной за наблюдаемые нетривиальные редокс-свойства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как показано выше, соли пиридина проявляют каталитические свойства в процессе электрохимического получения молекулярного водорода, что открывает широкую возможность по созданию новых каталитических систем. “Молекулярные платформы” на основе пиридина способны легко трансформироваться путем точечной функционализации, что позволит “настраивать” потенциал в зависимости от типа используемого источника H^+ .

Изучена электрокаталитическая активность в HER у новых представителей семейства гомогенных органических безметалльных катализаторов на основе – 2,4,6-трифенилпиридина и 2,4,6-трифенилпирилий перхлората в присутствии различных по силе кислот (CH_3COOH , Et_3NHCl , $HClO_4$, CH_3SO_3H , CF_3COOH). Показано, что ключевым мотивом, проявления представленными соединениями электрокаталитических свойств, является способность гетероатома к протонированию. Невозможность протонирования приводит к отсутствию электрокаталитической активности, использование слабых кислот приводит к получению неактивной формы катализатора, тогда как в присутствии сильных кислот реализуется целевой HER процесс. Таким образом, природа гетероатома оказывает драматическое влияние на способность каталитической системы к реализации HER. Варьируя природу гетероатома, а также его основность путем варьирования заместителей у атома азота, можно “управлять” эффективностью каталитического процесса. Важно отметить, что в отличие от описанных металл-содержащих электрокаталитических систем, в которых, в роли каталитически активного центра и редокс-центра выступает, как правило, атом металла, в гетероциклических каталитических системах эти центры разнесены по молекуле: редокс-центр локализован на 4 атоме углерода, а основной – на атоме азота. Такое строение катализатора открывает широкие возможности для создания катализатора с нужными (заданными) параметрами каталитического процесса: (минимальное значение перенапряжения, высокие скорости лимити-

рующих стадий каталитического процесса). Так, например, варьирование значения редокс-потенциала путем варьирования природы заместителя у четвертого атома углерода позволит настраивать заданное значение редокс-потенциала, а варьирование заместителей у атома азота позволит настраивать основность каталитического центра. Для металлокомплексов отдельное варьирование ключевых параметров катализатора – невозможно, это часто приводит к получению эффективных каталитических систем с низким потенциалом их дальнейшего использования.

Таким образом, было выявлено, что природа заместителя у атома азота в солях пиридина оказывает сильное влияние на значение второго редокс-перехода процесса восстановления. Полученные результаты в дальнейшем будут полезны при конструировании молекулярных катализаторов процесса получения молекулярного водорода в присутствии органических солей т.к. близость значений потенциалов восстановления по двум стадиям может приводить к деактивации катализатора за счет образования 4–Н продукта. Представленные результаты открывают большое поле для направленного дизайна и синтеза эффективных каталитических систем нового поколения на основе гетероциклических соединений.

ВЫВОДЫ

1. Детально изучен электрокаталитический процесс образования молекулярного водорода в присутствии солей пиридина.
2. Исследована каталитическая активность соединений: 2,4,6-трифенилпиридин, 2,4,6-трифенилпирилий перхлорат, N-метил-2,4,6-трифенилпиридиний перхлорат, N-фенил-2,4,6-трифенил-пиридиний перхлорат. В результате чего, выявлено, что соли пиридина проявляют каталитические свойства в процессе электрохимического получения молекулярного водорода.
3. Природа заместителя у атома азота в солях пиридина оказывает сильное влияние на значение второго редокс-перехода процесса восстановления.
4. "Молекулярные платформы" на основе пиридина способны легко трансформироваться путем точечной функционализации, что позволит "настраивать" потенциал в зависимости от типа используемого источника H^+ .
5. Эффективность каталитической системы повышается с уменьшением pK_a используемой кислоты.
6. Выявлены основные интермедиаты восстановления электрокаталитического процесса.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Байзер М. М., Электрохимия органических соединений/ М. М. Байзер - М. : Мир, 1976. – С. 94.
2. Джоуль, Дж. Химия гетероциклических соединений. – 2-е перераб. изд. / Дж. Джоуль, К. Миллс. – М.: Мир, 2004. – 728 с.
3. Майрановский С. Г., Реакции электровосстановления органических веществ в присутствии катализаторов, вызывающих каталитическое выделение водорода и электросинтез хиральных соединений/ С. Г Майрановский – М.: Успехи Химии, 1991, Т. 60, С. 2113–2142.
4. Литвиненко Л.М., Олейник Н.М. Механизмы действия органических катализаторов. Нуклеофильный и общесосновный катализ/ Л.М. Литвиненко, Н.М. Олейник – Киев: Наукова думка, 1984. - 264с.
5. Литвиненко Л.М., Олейник Н.М, Органические катализаторы и гомогенный катализ/ Л.М. Литвиненко, Н.М. Олейник – Киев: Наукова думка, 1981. – 258с.
6. Хенце Г. Полярграфия и вольтамперометрия. Теоретические основы и аналитическая практика/ Г. Хенце – М.: Бином, Лаборатория знаний, 2010. – 284с.
7. Afgan, N.H., Veziroglu, A., Carvalho, M.G., Multi-criteria evaluation of hydrogen system options / N.H. Afgan, A. Veziroglu, M.G. Carvalho // Int. J. Hydrogen Energy. – 2007. – Vol. 32. – P. 3183.
8. 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 Appl. Materials Interfaces –2010. –Vol. 2. – P. 3295 – 3302
9. Artero, V., Chavarot-Kerlidou, M., Fontecave, M., Splitting water with cobalt / V. Artero, M. Chavarot-Kerlidou, M. Fontecave // Angew. Chem. Int. Ed. – 2011. –Vol. 50. – P. 7238

10. Bard, A.J., Faulkner, L.R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*/ A.J. Bard, L.R. Faulkner – New York: John Wiley, 2001. – P. 850
11. Belaya, I.G., Svidlov, S.V., Dolganov, A.V., Zelinskii, G.E., Potapova, T.V., Vologzhanina, A.V., Varzatskii, O.A., Bubnov, Y.N., Voloshin, Y.Z., Apically linked iron(II) dioximate and oximehydrazonate bis-clathrochelates with hydrocarbon spacer substituents and their semi- and monoclatrochelate precursors and analogs: synthetic strategy, structure, redox and electrocatalytic properties/ I.G. Belaya, S.V. Svidlov, A.V. Dolganov, G.E. Zelinskii, T.V. Potapova, A.V. Vologzhanina, O.A. Varzatskii., Y.N. Bubnov, Y.Z. Voloshin // *Dalton Trans.* – 2013. – Vol. 42. – P. 13667
12. Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J.A., *Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules*/ R. Ditchfield, W.J. Hehre, J.A. Pople // *J. Chem. Phys.* – 1971. – Vol. 54. – P. 724.
13. Dolganov, A.V., Tanaseichuk, B.S., Ivantsova, P.M., Tsebulaeva, Y.V., Kostukov, S.G., Moiseeva, D.N., Shmelkova, N.M., Yurova, V.Y., Balakireva, O.I., Nagaeva, I.G., Trushkova, N.N. Metal-free electrocatalyst for hydrogen production from water/ A.V. Dolganov, B.S. Tanaseichuk, P.M. Ivantsova, Y.V. Tsebulaeva, S.G. Kostukov, D.N. Moiseeva, N.M. Shmelkova, V.Y. Yurova, O.I. Balakireva, I.G. Nagaeva, N.N. Trushkova // *International Journal of Electrochemical Science.* – 2016. – Vol. 11. – P. 9559.
14. Dolganov, A.V., Tanaseichuk, B.S., Moiseeva, D.N., Yurova, V.Y., Sakanyan, J.R., Shmelkova, N.M., Lobanov, V.V., Acridinium salts as metal-free electrocatalyst for hydrogen evolution reaction/ A.V. Dolganov, B.S. Tanaseichuk, D.N. Moiseeva, V.Y. Yurova, J.R. Sakanyan, N.M. Shmelkova, V.V. Lobanov // *Electrochem Commun.* – 2016. – Vol. 68. – P. 59.
15. Granovsky A.A., Firefly version 8.0 [Электронный ресурс], – <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html> – статья в интернете
16. Heinz J., *Cyclic Voltammetry – “Electrochemical Spectroscopy”*/ J. Heinz // *Angewandte Chemie.* – 1984. – Vol. 23. – P. 831– 918

17. Helm, M.L., Stewart, M.P., Bullock, R.M., Rakowski, DuBois M., DuBois, D.L., A Synthetic Nickel Electrocatalyst with a Turnover Frequency Above 100,000 s⁻¹ for H₂ Production/ M.L. Helm, M.P. Stewart, R.M. Bullock, Rakowski, M. DuBois, D.L. DuBois // *Science*. – 2011. – Vol. 333. – P. 863.

18. Karunadasa, H.I., Chang, C.J., Long, J.R., A molecular molybdenum-oxo catalyst for generating hydrogen from water/ H.I. Karunadasa, C.J. Chang, J.R. Long // *Nature*. – 2010. – Vol. 464. – P. 1329.

19. Lebed, E.G., Belov, A.S., Dolganov, A.V., Vologzhanina, A.V., Szebesczyk, A., Gumienna-Kontecka, E., Kozlowski, H., Bubnov, Y.N., Dubey, I.Y., Voloshin, Y.Z., First clathrochelate iron and cobalt(II) tris-dioximates with reactive apical substituents/ E.G. Lebed, A.S. Belov, A.V. Dolganov, A.V. Vologzhanina, A. Szebesczyk, E. Gumienna-Kontecka, H. Kozlowski, Y.N. Bubnov, I.Y. Dubey, Y.Z. Voloshin // *Inorg. Chem. Comm.* – 2013. – Vol. 30. – P. 53

20. Leibson, V.N., Churilina, A.P., Mendkovic, A.S., Gultyai, V.P. Nature of the polarographic catalytic hydrogen waves due to organic compounds/ V.N. Leibson, A.P. Churilina, A.S. Mendkovic, V.P. Gultyai // *Russ. Chem. Bull.* – 1986. – Vol. 35. – P.1773

21. Leibson, V.N., Churilina, A.P., Mendkovic, A.S., Gultyai, V.P. New ideas of the mechanism of catalytic hydrogen evolution in the buffer solutions of organic compounds/ V.N. Leibson, A.P. Churilina, A.S. Mendkovic, V.P. Gultyai // *J. Electroanal. Chem.* – 1989. – Vol. 261. – P. 76

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

23. Mairanovskii, S.G. The electroreduction of organic compounds in the presence of catalysts causing catalytic evolution of hydrogen and the electrosynthesis of chiral compounds/ S.G. Mairanovskii // *Russian Chemical Reviews*. – 1991. – Vol.60. – P.1085.

24. McKone, J.R., Marinescu, S.C., Brunschwig, B.S., Winkler, J.R., Gray, H.B., Earth-abundant hydrogen evolution electrocatalysts / J.R. McKone, S.C.

Marinescu, B.S. Brunshwig, J.R. Winkler, H.B. Gray//*Chemical Science*. – 2014. – Vol. 5. – P. 865.

25. 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.

26. 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.

27. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.J., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A., General Atomic and Molecular Electronic/ M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery // *J.Comput.Chem.* – 2003. – Vol. 14. – P. 1347

28. Stephens P.J., Devlin F.J., Chablowski C.F., Frisch M.J., Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields/ P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chablowski, M.J. Frisch // *J. Phys. Chem.* – 1994. – Vol. 98. – P. 11623.

29. Turner, J.A., Sustainable Hydrogen Production/ J.A. Turner // *Science*. – 2004. – Vol. 305. – P. 972.

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