

УДК 547.828.1

1-ГИДРО- И 1,10-ДИГИДРО- 1,10-ФЕНАНТРОЛИНИЯ ПЕРХЛОРАТЫ В РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА

© 2024 г. А. Д. Юдина*, Т. В. Бойкова, О. Ю. Ганц, Л. А. Климаева, Ю. В. Улякина,
А. А. Бурмистрова, Т. О. Карпунина, Е. В. Окина

ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет
им. Н. П. Огарёва», Россия, 430005 Саранск, ул. Большевистская, 68

*e-mail: dolganov_sasha@mail.ru

Поступила в редакцию 20.12.2023 г.

После доработки 25.01.2024 г.

Принята к публикации 26.01.2024 г.

С использованием метода циклической вольтамперометрии изучены электрохимические и электрокаталитические свойства перхлоратов 1-гидро-1,10-фенантролиния и 1,10-дигидро-1,10-фенантролиния в реакции образования молекулярного водорода в присутствии CF_3COOH . Наличие атомов водорода у азота в гетероциклических соединениях оказывает значительное влияние на электрохимические свойства и эффективность электрокаталитического процесса. Переход от 1-гидро-1,10-фенантролиния перхлората к 1,10-дигидро-1,10-фенантролиния перхлорату приводит к увеличению эффективности процесса (выше значения TOF и TON), несмотря на идентичные механизмы. Методом DFT изучены механизмы реакций и выявлены ключевые интермедиаты.

Ключевые слова: молекулярный водород, безметалльные катализаторы, 1,10-фенантролин, механизм реакции образования молекулярного водорода

DOI: 10.31857/S0514749224100026, EDN: QNBTES

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что в течение последних нескольких десятилетий добыча и потребление ископаемых видов топлива существенно увеличилось, что, в свою очередь, привело к увеличению выбросов парниковых газов в атмосферу и значительному ухудшению состояния окружающей среды [1]. Кроме того, истощение запасов ископаемых ресурсов постоянно ускоряется, что способствует росту их стоимости [2]. Поиск экологически чистого, безопасного аль-

тернативного источника энергии является актуальной задачей водородной энергетики, поскольку в перспективе она может снабдить человечество необходимыми энергоресурсами. Водород обладает рядом свойств, которые делают его пригодным в качестве альтернативного источника энергии [3, 4]. Помимо прочего, он является чистым топливом и энергоносителем, который не загрязняет окружающую среду вредными выбросами, в частности, углекислым газом. Согласно прогнозам, если эффективная технология производства газообразного водо-

рода будет разработана и получит поддержку со стороны государства, то использование нефти и угля может сократиться до 40.5 и 36.7 % соответственно [5].

Наиболее интересным процессом получения молекулярного водорода является дорогостоящий электролиз воды, который представляет собой электрохимический процесс, в котором окислительно-восстановительные реакции протекают между электродом и электролитом, а водород генерируется за счет восстановления протона [6]. Несмотря на перспективность этого процесса, для его осуществления и снижения стоимости требуется подходящий электрокатализатор. На сегодняшний день доступно несколько катализаторов, однако большинство из них содержит ценные металлы, например, платину. В поисках более доступных каталитических систем предлагается рассмотреть гомогенные катализаторы на основе переходных металлов первой группы, таких как Fe, Co, Ni, а также безметалльные системы [7–10].

Как показано нами ранее, “управлять” эффективностью числа превращений на одном активном центре (turnover number, TON), происходящих до потери каталитической активности, а также частота этих событий (turnover frequency, TOF) каталитического процесса получения молекулярного водорода в присутствии производных пиридина можно при варьировании заместителей [11–14]. Альтернативным методом, позволяющим также увеличить эффективность электрокаталитического процесса, является объединение в одну молекулу 2 пиридинсодержащих фрагментов, соединённых между собой по *орто*-положению. Такой подход должен привести к возник-

новению синергетического эффекта в каталитической реакции образования молекулярного водорода вследствие того, что бимолекулярная стадия в механизме реакций между 2 протонированными частицами, сопровождающаяся элиминированием водорода в одной молекуле, “замещается” на мономолекулярную (схема 1).

С целью создания новых эффективных электрокатализаторов для получения молекулярного водорода изучены свойства 1,10-фенантролина (**1a**) и его производных — 1-гидро-1,10-фенантролиния перхлората (**1b**) и 1,10-дигидро-1,10-фенантролиния перхлората (**1c**) — соединений, при электрохимическом восстановлении которых будут получены интермедиаты, представленные на рис. 1.

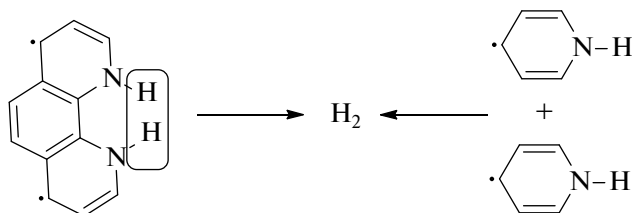
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

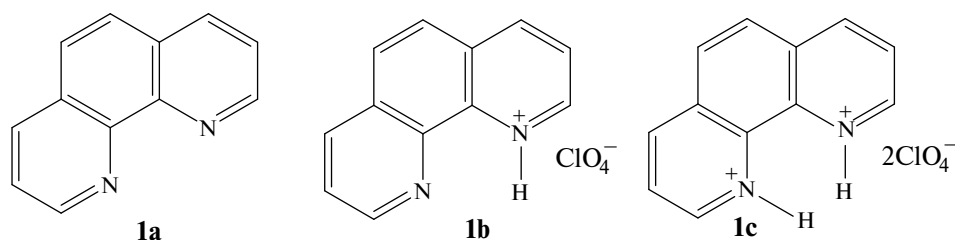
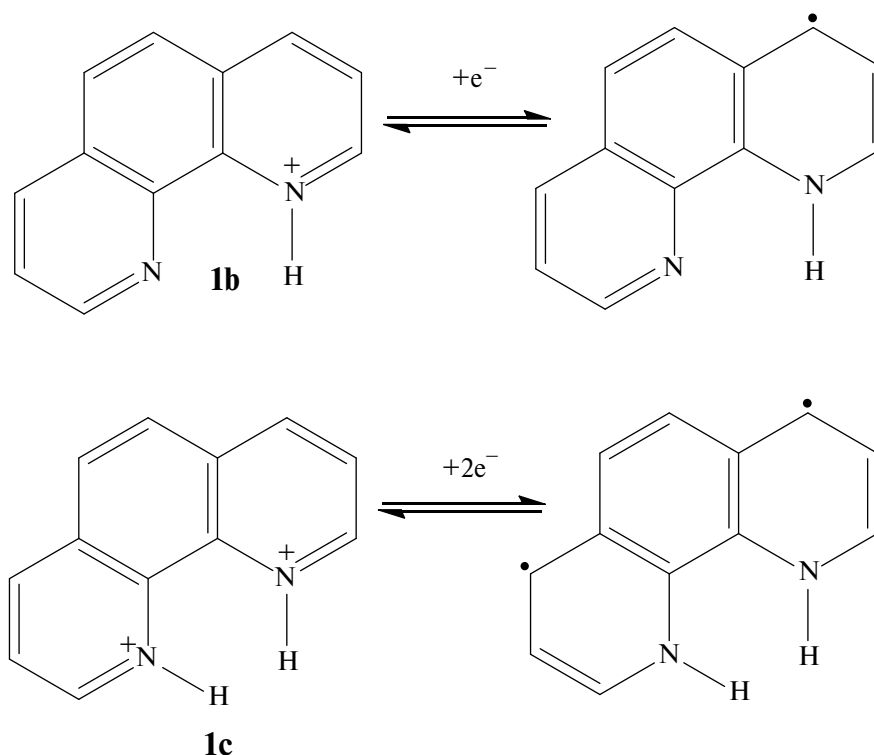
Электрохимические свойства синтезированных соединений изучены методом циклической вольтамперометрии. На циклической вольтамперограмме соединений **1b** и **1c** наблюдается необратимая одноэлектронная волна при одинаковых потенциалах -0.8 В (рис. 2), что выглядит неожиданно, поскольку соединения сильно отличаются по своей природе. Можно предположить, что в обоих случаях происходит редокс-переход катион–радикал (схема 2).

В пользу этого предположения свидетельствует значение тока, которое в случае соединения **1c** в 2 раза выше, чем в случае соединения **1b**, что соответствует двухэлектронному редокс-процессу.

Каталитическая активность представленных соединений была изучена в присутствии трифторуксусной CF_3COOH ($\text{pK}_a = 10.6$) кислоты [15].

Схема 1. Проявление синергетического эффекта реакции получения молекулярного водорода в присутствии 1,10-фенантролина



Рис. 1. Структурные формулы соединений **1a**, **1b**, **1c**Схема 2. Редокс-переход катион–радикал в соединениях **1b** и **1c**

При добавлении трифторуксусной кислоты к соединениям **1b** и **1c** циклические вольтамперограммы соединений **1b** и **1c** похожи (рис. 3) и имеют близкие значения потенциалов и тока при потенциале $E = -0.8$ В.

Можно предположить, что на первой стадии электрокаталитического процесса в случае соединения **1b** происходит восстановление исходного катиона с образованием радикала **1d**, последующее протонирование которого приводит к образованию катион-радикала **1e** — интермедиата, который также получается при электрохимическом восстановлении соединения **1c**. Далее можно предположить,

что происходит его восстановление с образованием соединения **1f**, в котором через стадию внутримолекулярного восстановительного элиминирования отщепляется водород и генерируется 1,10-фенантролин, который быстро протонируется и тем самым вновь вовлекается в электрокаталитический процесс (схема 3).

С целью подтверждения данного предположения и установления механизма реакции, а также нахождения энергетических характеристик электрокаталитического процесса были проведены квантово-химические расчеты с помощью метода DFT в базисе B3LYP/6-31+G (рис. 4).

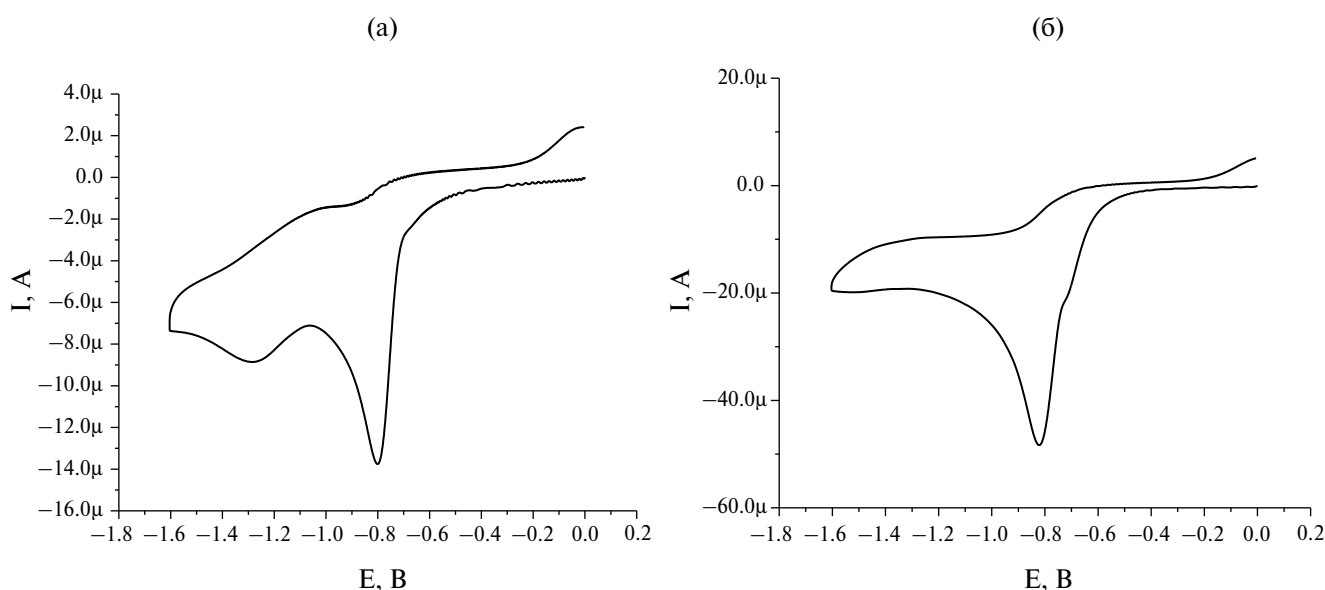


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма соединений **1b** (а) и **1c** (б); $C = 1$ mM, стеклоуглеродный электрод (СУ), 100 мВ/с, CH_3CN , 0.1 M Bu_4NBF_4 , $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{aq}}$

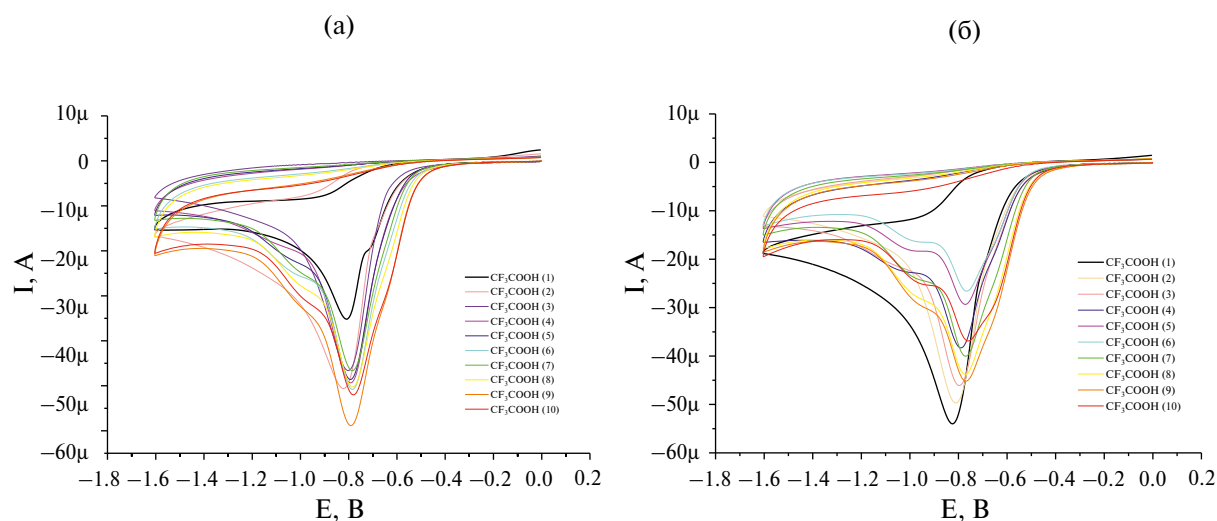


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма 1 mM соединений **1b** (а) и **1c** (б), деаэрированных аргонem, при 1–10 mM эквивалентах CF_3COOH , скорость сканирования 100 мВ/с; 0.1 M раствор $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ в CH_3CN использовали в качестве фонового электролита, рабочий электрод — стеклоуглеродный ($S = 0.0314 \text{ cm}^2$), электрод сравнения — стандартный хлоридсеребряный электрод ($E_0 = 0.33 \text{ V}$ (CH_3CN) в отличие от Fc/Fc^+)

Как следует из рисунка 4, единственно возможным вторым шагом каталитического процесса в случае соединения **1b** в этих условиях является протонирование радикала по незамещенному атому азота с образованием дигидро- N,N -замещенного катион-радикала **1d**, обладающего максимальной основностью. Образовавшийся катион-радикал **1d** электро-

химически восстанавливается до бирадикала **1f**, далее через стадию внутримолекулярной димеризации образуется соединение **1g**. Соединение **1g** по внутримолекулярному гомогенному механизму отщепляет молекулу водорода с генерированием 1,10-фенантролина, который быстро протонируется с образованием соединения **1b**.

Схема 3. Механизм образования молекулярного водорода в присутствии соединений **1b**, **1c** и CF_3COOH при потенциалах $E = -0.80$ В

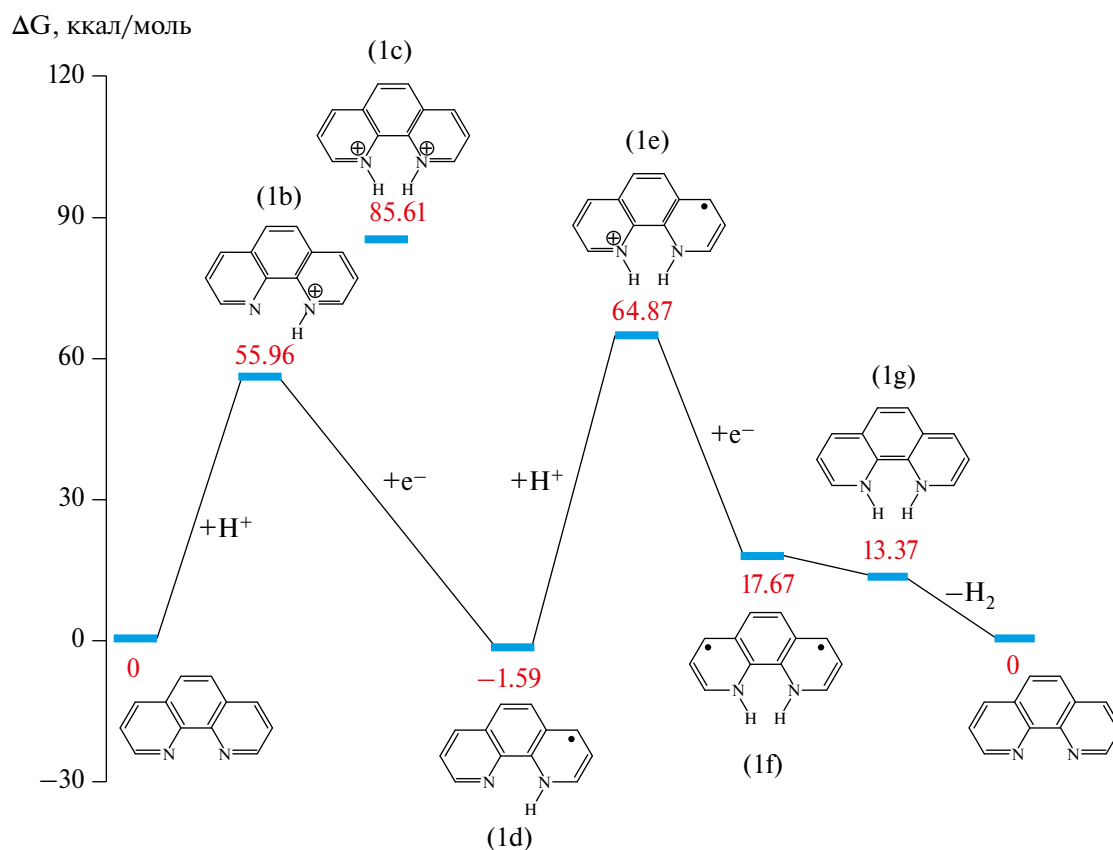
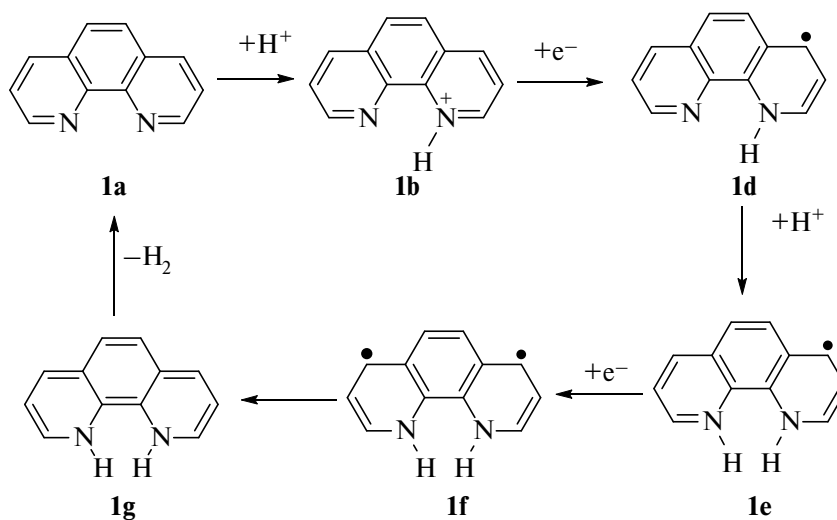


Рис. 4. Энергетическая диаграмма реализации реакции образования молекулярного водорода в присутствии соединения **1b** и H^+

Каталитическая природа волн генерирования молекулярного водорода в присутствии соединений **1b-1c** и CF_3COOH , наблюдающаяся на циклической вольтамперограмме (рис. 3), изучена и подтверждена в ходе препаративного электролиза с одновременным количественным детектированием образовавшегося молекулярного водорода. Газохроматографический анализ газовых смесей, полученных при проведении электролиза в течение 1 ч при потенциалах, соответствующих потенциалу на половине каталитического тока, подтвердил, что во всех случаях образуется молекулярный водород. Для того, чтобы учесть какая доля тока или количества прошедшего через электрохимическую систему электричества расходуется на каждую конкретную реакцию, рассчитан выход вещества по току (фарадеевский выход). [16, 17].

Как видно из таблицы, во всех случаях наблюдается образование молекулярного водорода с довольно высокими выходами по току. Значения TOF максимальны в случае использования соединения **1c**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрохимические свойства изучены методом циклической вольтамперометрии в специальной трехэлектродной ячейке с помощью цифрового потенциостата-гальваностата CorrTest CS300 (Китай), подключенного к персональному компьютеру. Объем раствора составлял 10 мл, в качестве растворителя использовали ацетонитрил и 0.1 М $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ как фоновый электролит. В качестве рабочего электрода использовали СУ ($S = 0.07065 \text{ см}^2$),

который тщательно очищали и полировали после каждого измерения. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый электрод, электродом сравнения служил стандартный Ag/AgCl электрод. В качестве внутреннего стандарта использовали ферроцен: $E^0(\text{Fc}^+/\text{Fc}) = 0.31$ в отличие от Ag/AgCl в ацетонитриле. Растворы деаэрировали аргоном перед каждым измерением.

При проведении потенциостатического электролиза использовали раствор, содержащий 1 мМ исследуемой соли, 150 мМ хлорной кислоты и 0.1 М $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$. Электролиз проводили в течение 1 ч при потенциале $E = -1.4 \text{ В}$ (относительно Fc^+/Fc). Рабочим электродом служил графитовый стержень с площадью поверхности $S = 0.125 \text{ см}^2$. Присутствие молекулярного водорода в газовой смеси подтверждено газохроматографическим анализом.

Качественный и количественный анализ газовой смеси проводили при помощи газового хроматографа Кристалл 2000М (Россия). Использовали колонку из нержавеющей стали длиной 30 м с внутренним диаметром 250 мкм при 120 °С для детектора и при 80 °С для печи. В качестве газа-носителя использовали аргон со скоростью потока 40 мл/мин. Время удерживания газообразного водорода 2.48 мин.

Полная оптимизация геометрии и вычисление полной энергии исследуемых модельных систем проводили методом функционала плотности (DFT) при использовании гибридного функционала B3LYP [18] и стандартного базисного набора 6-31G [19] из пакета прикладных программ Firefly [20].

Таблица. Фарадеевский выход и частота оборотов (TOF катализатора) молекулярного водорода, полученного электролизом в течение 1 ч в присутствии соединений I, II и CF_3COOH

Соединение	$E_{\text{electrol}}, \text{ В}$	Фарадеевский выход, %	TOF, моль катализатора ч^{-1}
1b	0.75	86	110
1c	0.75	88	115

*Условия: концентрация соединения **1b** во всех случаях равна 10^{-6} М , концентрация всех кислот — 0.1 М, рабочий электрод — стеклогуглерод ($S = 5 \text{ см}^2$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены электрохимические и электрокаталитические свойства 1-гидро-1,10-фенантролиния перхлората и 1,10-дигидро-1,10-фенантролиния перхлората в присутствии CF_3COOH . Показано, что, несмотря на различное стартовое состояние катализаторов (соединения I и II), электрокаталитический процесс протекает по одинаковому механизму. Представленные результаты открывают возможности для поиска и исследования электрокаталитической активности других классов гетероциклических соединений, что позволит разработать эффективные каталитические системы нового поколения.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 121111000064-5) в рамках государственного задания Мордовского государственного национального исследовательского университета им Н.П. Огарева (создание новых молодежных лабораторий).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Юдина Ангелина Дмитриевна, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-1269-1609>

Климаева Людмила Александровна, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-3050-4720>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kibsgaard J., Chorkendorff I., *Nat. Energy*, **2019**, *4*, 430–433. doi 10.1038/s41560-019-0407-1.
2. Owusu P.A., Asumadu-Sarkodie S., *Cogent Eng.*, **2016**, *3*, 1167990. doi 10.1080/23311916.2016.1167990.
3. Ball M., Wietschel M., *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2009**, *34*, 615–627. doi 10.1016/j.ijhydene.2008.11.014.

4. Chisholm G., Zhao T., Cronin L., *Storing Energy, Elsevier*, **2022**, 559–591. doi 10.1016/B978-0-12-824510-1.00015-5.
5. Chen Z., Wei W., Song L., Ni B.-J., *Sustainable Horizons*, **2022**, *1*, 100002. doi 10.1016/j.horiz.2021.100002.
6. McHugh P.J., Stergiou A.D., Symes M.D., *Adv. Energy Mater.*, **2020**, *10*, 2002453. doi 10.1002/aenm.202002453.
7. Eckenhoff W.T., McNamara W.R., Du P., Eisenberg R., *BBA — Bioenergetics*, **2013**, *1827*, 958–73. doi 10.1016/j.bbabi.2013.05.003.
8. Alrashedi A.A., Abdulaziz F., Khalaf M., *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2022**, *17*, 221227. doi 10.20964/2022.12.37.
9. Das M., Khan Z.B., Biswas A., Dey R.S., *Inorg. Chem.*, **2022**, *61*, 18253–18259. doi 10.1021/acs.inorgchem.2c03074.
10. Wu Y., Rodríguez-López N., Villagrán D., *Chem. Sci.*, **2018**, *9*, 4689–4695. doi 10.1039/C8SC00093J.
11. Dolganov, A.V., Tanaseichuk, B.S., Pryanichnikova, M.K., Ivleva, A.Y., Chernyaeva, O.Y., Grigoryan, K.A., Chugunova, E.A., Yurova, V.Y., *J. Phys. Org. Chem.*, **2019**, *32*. doi 10.1002/poc.3930.
12. Dolganov, A.V., Tanaseichuk, B.S., Yurova, V.Y., Chernyaeva, O.Y., Okina, E.V., Balandina, A.V., Portnova, E.A., Kozlov, A.S., Solovyova, E.O., Yudina, A.D., Akhmatova, A.A., Lyukshina, Y.I., *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2019**, *44*, 21495–21505. doi 10.1016/j.ijhydene.2019.06.067.
13. Dolganov, A.V., Chernyaeva, O.Y., Kostyukov, S.G., Balandina, A.V., Solovyova, E.O., Yudina, A.D., Akhmatova, A.A., Lyukshina, Y.I., *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2020**, *45*, 501–507. doi 10.1016/j.ijhydene.2019.10.175.
14. Dolganov, A.V., Tanaseichuk, B.S., Tarasova, O.V., Chernyaeva, O.Yu., Selivanova, Yu.M., Yudina, A.D., Grigor'yan, K.A., Balandina, A.V., Yurova, V.Yu., *Russ. J. Electrochem.*, **2019**, *55*, 807–812. doi 10.1134/S1023193519080056.
15. Felton G.A.N., Glass R.S., Lichtenberger D.L., Evans D.H., *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 9181–9184. doi 10.1021/ic060984e.
16. Roberts J.A.S., Bullock R.M., *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 3823–3835. doi 10.1021/ic302461q.
17. Helm M.L., Stewart M.P., Bullock R.M., DuBois M.R., DuBois D.L., *Science*, **2011**, *333*, 863–866. doi 10.1126/science.1205864.

18. Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F., Frisch M.J., *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 11623–11627. doi 10.1021/j100096a001.
19. Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J.A., *J. Phys. Chem.*, **1971**, *54*, 724–728. doi 10.1063/1.1674902.
20. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A., *J. Comput. Chem.*, **1993**, *14*, 1347–1363. doi 10.1002/jcc.540141112.

1-Hydro-1,10-phenanthroline perchlorate and 1,10-Dihydro-1,10-phenanthroline Perchlorate in the Reaction of Electrocatalytic Production of Molecular Hydrogen

**A. D. Yudina*, T. V. Boykova, O. Yu. Ganz, L. A. Klimaeva, Yu. V. Ulyakina,
A. A. Burmistrova, T. O. Karpunina, and E. V. Okina**

National Research Ogarev Mordovia State University, Bolshevistskaya st. 68, Saransk 430005, Russia

**e-mail: dolganov_sasha@mail.ru*

Received December 20, 2023; revised January 25, 2024; accepted January 26, 2023

Using the cyclic voltammetry method, the electrochemical and electrocatalytic properties for hydrogen evolution reaction of the 1-hydro-1,10-phenanthroline perchlorate (I) and 1,10-dihydro-1,10-phenanthroline perchlorate (II) in the presence of CF_3COOH were studied. The presence of hydrogen atoms at nitrogen in heterocyclic compounds has a significant effect on the electrochemical properties and the efficiency of the electrocatalytic process. The transition from 1-hydro-1,10-phenanthroline perchlorate (I) to 1,10-dihydro-1,10-phenanthroline perchlorate (II) leads to an increase in the efficiency of the process (higher TOF and TON values), despite identical mechanisms. The DFT method was used to study the mechanisms of the processes taking place and identify key intermediates.

Keywords: molecular hydrogen, metal-free catalysts, 1,10-phenanthroline, reaction mechanism of molecular hydrogen formation