

СИНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ПРИ ПРОТЕКАНИИ
ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА
В ПРИСУТСТВИИ 2,2'-БИПИРИДИНА

© 2022 г. О. Ю. Ганц^а, Л. А. Климаева^а, Д. Б. Чугунов^а, А. В. Мажорова^а,
А. В. Долганов^{а,*}, А. В. Князев^б

^аНациональный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева,
430005, Саранск, Россия

^бНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

*e-mail: dolganov_sasha@mail.ru

Поступила в редакцию 16.10.2021 г.

После доработки 16.10.2021 г.

Принята к публикации 20.10.2021 г.

Исследованы электрокаталитические свойства 2,2'-бипиридина в присутствии кислот различной природы (HBF_4 , HClO_4 , TsOH , CF_3COOH), а также природа возникновения синергетического эффекта. Показано, что величина pK_a используемых кислот существенно влияет на механизм протекающих реакций. На основе электрохимических и электрокаталитических данных, полученных при помощи метода циклической вольтамперометрии и препаративного потенциостатического электролиза, предложены основные механизмы электрокаталитического получения молекулярного водорода в зависимости от природы кислот, а также рассчитаны термодинамические и кинетические параметры рассматриваемых систем.

Ключевые слова: электрокатализ, синергетический эффект, электрохимические свойства, циклическая вольтамперометрия, водород, 2,2'-бипиридин

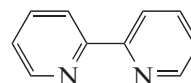
DOI: 10.31857/S0044453722050120

В последние десятилетия водород активно рассматривается как альтернативное топливо, обладающее рядом преимуществ перед традиционными источниками энергии [1–3]. Соответственно, краеугольным камнем в современной энергетике можно по праву считать разработки в области создания высокоэффективных, относительно дешевых и крупномасштабных каталитических систем по получению молекулярного водорода [4]. К настоящему времени разработано большое количество комплексов переходных металлов, обладающих достаточной каталитической активностью, однако больший интерес представляет создание уникальных систем, включающих применение дорогостоящих металлов [5–7]. В качестве примера можно привести полифторированные комплексы порфирина, в присутствии которых потенциал восстановления сопоставим с металлокомплексными аналогами [8]. Тем не менее, число подобных систем мало, и вопрос их создания и подробного исследования остается открытым.

Известно, что введение основного атома в состав катализатора приводит к существенному по-

вышению электрокаталитической активности в реакциях генерации молекулярного водорода [9]. Так, был проведен большой цикл исследований электрокаталитических свойств пиридина и других органических систем [10]. Многообещающие результаты указанных работ позволяют сделать вывод об огромном потенциале органических систем подобного типа в электрокаталитических процессах получения молекулярного водорода.

Ранее коллективом авторов были предложены безметалльные электрокатализаторы, отличающиеся по ряду характеристик – устойчивости, доступности, экологичности – от всех известных катализаторов на основе переходных металлов [11–13]. В продолжение описанных выше идей в данной работе рассмотрены электрокаталитические свойства 2,2'-бипиридина:



Предполагается, что объединение двух пиридиновых фрагментов, соединенных между собой в *орто*-положении, будет способствовать возникно-

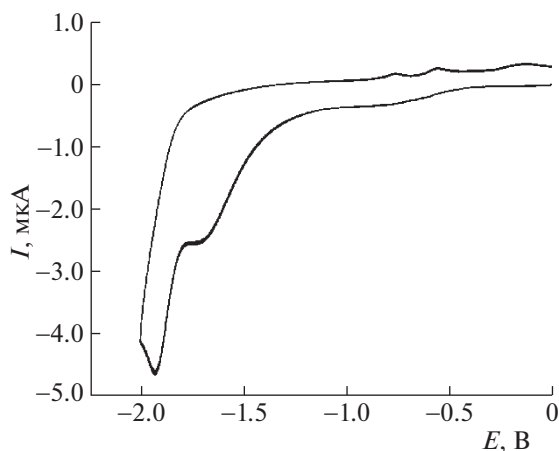


Рис. 1. Вольтамперограмма 2,2'-бипиридина ($C = 1 \times 10^{-3}$ М, СУ, 0.1 В/с, CH_3CN , 0.1 М Bu_4NBF_4 , $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{aq}}$).

вению синергетического эффекта, который в корне меняет механизм генерации водорода с бимолекулярного элиминирования на мономолекулярную реакцию. Это позволит снять кинетическое ограничение, накладываемое на бимолекулярную стадию, лимитирующую в реакции получения молекулярного водорода в присутствии производных пиридина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все электрохимические измерения проводили в специальной трехэлектродной ячейке (20 мл) при помощи цифрового потенциостата-гальваностата GAMRY REFERENCE 3000 (Канада), подключенного к персональному компьютеру. В качестве рабочего электрода использовали стеклоуглеродный электрод ($S = 0.0314 \text{ см}^2$); вспомогательный электрод – платиновый, электрод сравнения – стандартный хлоридсеребряный ($E^0 = 0.33\text{В}$ (CH_3CN) vs Fc/Fc^+). Как фоновый электролит использовали 0.1 М раствор ($n\text{-C}_4\text{H}_9$) $_4\text{N}$) BF_4 . Для исследования механизма и кинетики электрокаталитической реакции получения молекулярного водорода в присутствии бипиридинов применяли метод циклической вольтамперометрии (ЦВА); оценку эффективности каталитического процесса и устойчивости

каталитических систем проводили с помощью препаративного потенциостатического электролиза.

Концентрация катализатора во всех случаях составляла 1×10^{-3} моль/л. При проведении электролиза брали 100-кратный избыток кислоты.

Рабочий электрод очищали ацетоном после каждого измерения, трехэлектродную ячейку также промывали дистиллированной водой и ацетоном. Измерения проводили при комнатной температуре. Все растворы предварительно деаэрировали аргоном.

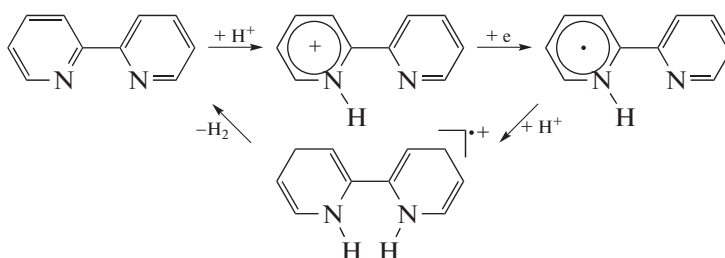
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для изучения электрохимических характеристик 2,2'-бипиридина использовали метод циклической вольтамперометрии (ЦВА). Как видно из вольтамперограммы (рис. 1), соединение редоксактивно в катодной области, в анодной области электрохимическая активность не наблюдается. Отметим образование двух одноэлектронных необратимых волн при потенциалах -1.65 и -1.95 В. Это свидетельствует о последовательном восстановлении каждого из пиридиновых колец с образованием неустойчивых во времени анион-радикалов.

Свойства 2,2'-бипиридина исследовали в присутствии кислот различной природы, (HBF_4 , HClO_4 , TsOH , CF_3COOH) которые использовали в качестве источников H^+ . Заметно, что добавление растворов сильных кислот ($\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{CN}) \text{HBF}_4 = 1.8$; $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{CN}) \text{HClO}_4 = 2.1$) приводит к значительной трансформации исходной ЦВА-кривой (рис. 2).

В обоих случаях отмечается смещение исходных волн в анодную область $E_p^c = -0.56$ и -0.58 В соответственно. Кроме того, последовательное добавление кислоты приводит к линейному росту тока вплоть до полного сглаживания второго пика.

Идентичность значений потенциалов образующихся пиков позволяет сделать вывод о единстве протекающих процессов. Итак, в случае системы “2,2'-бипиридин – сильная кислота” можно считать возможным следующий механизм протекания электрокаталитической реакции получения молекулярного водорода:



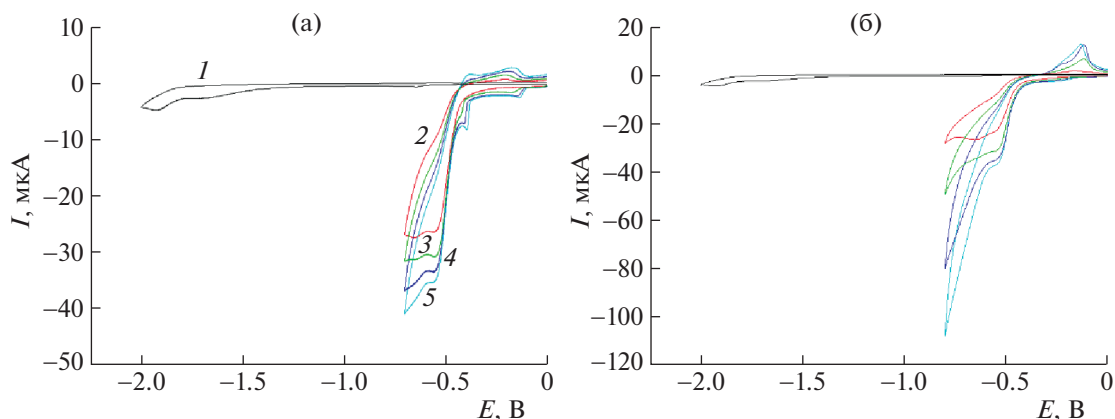


Рис. 2. Вольтамперограммы 2,2'-бипиридина в отсутствие (1,–) и в присутствии 1 (2,–), 2 (3,–), 3 (4,–), 4 (5,–) мМ HBF_4 (а) и HClO_4 (б) (CV , 0.1 В/с, CH_3CN , 0.1 М Bu_4NBF_4 , $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{aq}}$).

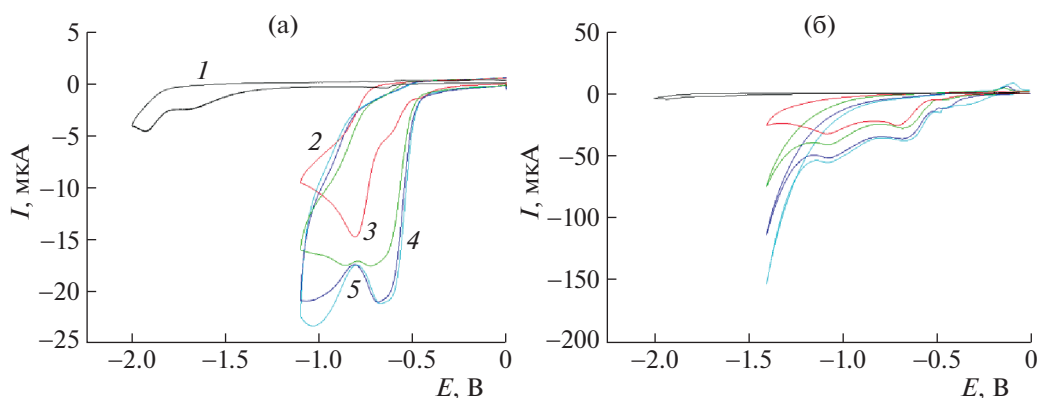


Рис. 3. Вольтамперограммы 2,2'-бипиридина в отсутствие (1,–) и в присутствии 1 (2,–), 2 (3,–), 3 (4,–), 4 (5,–) мМ TsOH (а) и CF_3COOH (б) (CV , 0.1 В/с, CH_3CN , 0.1 М Bu_4NBF_4 , $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{aq}}$).

Вероятно, происходит протонирование образующегося при восстановлении одного из пиридиновых колец радикала по атому азота, приводящее к формированию катион-радикала. Последующее восстановление интермедиата способствует протеканию электрокаталитической реакции. Представленный механизм в полной мере отражает возможность осуществления синергетического эффекта – в этом случае реализуется предполагаемое замещение бимолекулярного элиминирования на мономолекулярное постадийное восстановление водорода. Это становится возможным в отсутствие стерических затруднений во вращении вокруг связи С–С между пиридиновыми фрагментами, при невозможности протекания побочных процессов и химической трансформации интермедиата и, судя по всему, снижению энергетического барьера процесса.

В случае использования слабых кислот, таких как *n*-толуолсульфоновая ($\text{p}K_{\text{a}}(\text{CH}_3\text{CN}) = 8.5$) и трифторуксусная ($\text{p}K_{\text{a}}(\text{CH}_3\text{CN}) = 10.6$), наблюдается совершенно другой вид ЦВА-кривой, соот-

ветственно предполагается иной путь протекания процесса (рис. 3).

В случае добавления *n*-толуолсульфоновой кислоты наблюдается смещение исходных пиков в анодную область ($E_p^c = -0.70$ и -0.82 В соответственно). Интересно отметить, что увеличение концентрации кислоты в растворе приводит к росту тока в первом пике и существенной трансформации второго – по достижении концентрации кислоты 2 мМ значение тока в пике выходит на плато. Впрочем, далее виден рост тока при потенциале -1.1 В. Как и следовало ожидать, при использовании трифторуксусной кислоты можно также отметить смещение исходных волн в анодную область. На первый взгляд, нельзя сразу сказать о единообразии протекающих процессов, но, как отмечается на вольтамперограмме, значения потенциалов пиков совпадают с полученными при использовании TsOH ($E_p^c = -0.71$ и -1.1 В соответственно). Вероятнее всего, в ходе электрокаталитической реакции, в случае *n*-толуолсульфо-

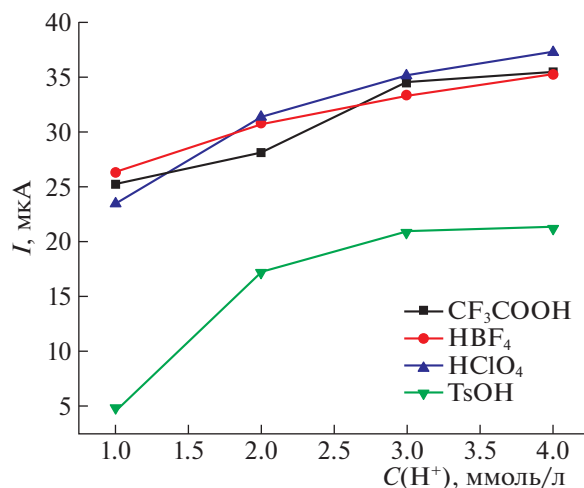


Рис. 4. Зависимости силы тока (I) от концентрации добавляемых кислот ($C(H^+)$; 2,2'-бипиридин, CU , CH_3CN , $0.1 M Bu_4NBF_4$, $Ag/AgCl/KCl_{aq}$).

новой кислоты, в отличие от трифторуксусной кислоты, происходит накопление промежуточного соединения — образование иного интермедиата.

В данном случае предполагаемый механизм описывается диспропорционированием образовавшегося в результате ступенчатого восстановления катиона до бирадикала с последующим элиминированием молекулярного водорода. Большой энергетический барьер процесса обуславливает смещение волн в более катодную область относительно ситуаций с сильными кислотами.

На основании полученных результатов, можно сделать следующие выводы: добавление кислот к ацетонитрильному раствору 2,2'-бипиридина приводит к протеканию электрокаталитической реакции получения водорода, однако механизм процессов варьируется в зависимости от природы используемой кислоты. Довольно неожиданно, что значение pK_a кислоты не оказывает серьезного влияния на значения тока (рис. 4).

В дополнение нами был выполнен препаративный потенциостатический электролиз при значениях потенциалов первых полувольт [14], результаты указаны в табл. 1. Это позволило понять, обладают ли исследуемые системы достаточной

устойчивостью, а также оценить эффективность протекающих электрокаталитических процессов. Данные табл. 1 позволяют подтвердить электрокаталитическую активность 2,2'-бипиридина в присутствии всех указанных кислот, так как в отсутствие катализатора восстановительный процесс не наблюдается. Наибольшая активность проявляется в случае HBF_4 и постепенно убывает в ряду $HClO_4 - TsOH - CF_3COOH$. Тем не менее, полученные экспериментальные данные не могут быть удовлетворительными. Вероятнее всего, быстрая потеря каталитической активности связана с протеканием побочных химических процессов. Одним из возможных путей решения этой проблемы может быть введение объемных акцепторных заместителей в *орто*- и *пара*-положения 2,2'-бипиридина для экранирования реакционноспособных интермедиатов.

Таким образом, изучены и описаны безметалльные электрокаталитические системы на основе 2,2'-бипиридина и кислот различной природы (HBF_4 , $HClO_4$, $TsOH$, CF_3COOH). В частности, рассмотрены основные параметры протекающих процессов, определены возможные промежуточные соединения, термодинамические и кинетические характеристики исследуемых систем; также рассмотрено влияние кислот на каталитическую активность. На основании полученных данных предложены основные механизмы электрокаталитического восстановления молекулярного водорода, а также подтверждена возможность возникновения синергетического эффекта. Результаты работы могут быть полезны при дальнейшем исследовании электрокаталитических систем на основе органических гетероциклических соединений, в особенности бипиридинов, которые могут быть модифицированы с целью повышения эффективности процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 19-33-90094).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Таблица 1. Значения TON, TOF и количества водорода, образующегося в ходе каталитической реакции в присутствии 2,2'-бипиридина и различных кислот, по результатам десятиминутного препаративного электролиза

Кислота	$E_{1/2}$, В	$[H_2]$, моль	TON	TOF, c^{-1}
HBF_4	0.55	6.17×10^{-3}	6.17	1.03×10^{-2}
$HClO_4$	0.55	5.84×10^{-3}	5.84	9.73×10^{-3}
$TsOH$	0.71	1.87×10^{-5}	1.87×10^{-3}	3.12×10^{-5}
CF_3COOH	0.71	1.23×10^{-5}	1.23×10^{-3}	2.05×10^{-5}

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Turner J.A.* // *Sci.* 2004. V. 305. P. 972.
<https://doi.org/10.1126/science.1103197>
2. *Sherif S.A., Barbir F., Veziroglu T.N.* // *Sol Energy.* 2005. V. 78. P. 647.
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2005.01.002>
3. *Dincer Ibrahim* // *Int. J. Hydrogen Energy.*, 2012. V. 37. P. 1954.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.173>
4. *Zheng Y., Jiao Y., Zhu Y. et al.* // *Nat Commun.*, 2014. V. 5. P. 1.
<https://doi.org/10.1038/ncomms4783>
5. *Pantani O., Anxolabehere-Mallart E., Aukauloo A. et al.* // *Electrochem. Commun.*, 2007. V. 9. P. 54.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.08.036>
6. *Cao J.P., Fang T., Fu L.Z. et al.* // *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014. V. 39. P. 10980.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.082>
7. *Tang C., Zhang R., Lu W. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016. V. 37. P. 1127.
<https://doi.org/10.1002/anie.201608899>
8. *Wu Y., Rodríguez-López N., Villagrán D.* // *Chem. Sci.* 2018. V. 9. P. 4689.
<https://doi.org/10.1039/c8sc00093j>
9. *Artero V., Fontecave M.* // *Coord Chem Rev.* 2005. V. 249. P. 1518.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.01.014>
10. *Mairanovskii S.G.* // *Russ. Chem. Rev.* 1964. V. 33. P. 118.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(63\)80149-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(63)80149-7)
11. *Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Moiseeva D.N. et al.* // *Electrochem. Commun.*, 2016. V. 68. P. 59.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.04.015>
12. *Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Yurova V.Y. et al.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. P. 21495.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.067>
13. *Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Pryanichnikova M.K. et al.* // *J. Phys. Org. Chem.* 2019. V. 32. P. 3930.
<https://doi.org/10.1002/poc.3930>
14. *Roberts J.A.S., Bullock R.M.* // *Inorg. Chem.*, 2013. V. 52. P. 3823.
<https://doi.org/10.1021/ic302461q>