

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 547.828.1

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ 4.4'-БИПИРИДИНА
В РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА
В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

© 2022 г. Л. А. Климаева^а, О. Ю. Ганц^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, 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.

Изучены электрокаталитические свойства 4.4'-бипиридина в присутствии кислот различной природы (HBF₄, HClO₄, TsOH, CF₃COOH). Показано, что рК используемых кислот, является ключевым фактором, влияющим на механизм протекающих реакций. На основе полученных электрохимических и электрокаталитических данных, были предложены основные механизмы электрокаталитического получения молекулярного водорода в зависимости от рК используемых кислот, а также рассчитаны их термодинамические и кинетические параметры.

Ключевые слова: электрокатализ, электрохимические свойства, циклическая вольтамперометрия, водород, 4.4'-бипиридин

DOI: 10.31857/S0044453722050156

На сегодняшний день довольно актуальной задачей, стоящей перед человечеством, является замена повсеместно используемых способов получения электроэнергии на более доступные и экологически безопасные. Молекулярный водород рассматривается как наиболее рациональный и многообещающий альтернативный источник энергии, соответственно большое внимание направлено на создание высокоэффективных катализаторов для его получения [1–3].

В предыдущих исследованиях были предложены электрокаталитические системы на основе комплексов переходных металлов [4–6], однако синтезированные соединения лишь частично удовлетворяют предъявляемые к ним требования — несмотря на приемлемые значения перенапряжения процесса и достаточную каталитическую активность, которая является ключевой характеристикой, разработанные электрокатализаторы не обладают достаточной термодинамической стабильностью.

Более перспективным направлением в области энергетики представляется создание органического безметалльного катализатора, который совмещал бы в себе и высокую каталитическую активность, термодинамическую и химическую

устойчивость при нестандартных условиях проведения реакции, и являлся бы коммерчески доступным в условиях современного рынка. В ходе продолжительных исследований были созданы такие электрокаталитические системы, которые превосходят по всем характеристикам многие катализаторы как на основе переходных, так и благородных металлов — производные гетероциклических органических соединений — акридина и пиридина. Кроме того, было однозначно выявлено, что изменение силы и природы заместителя у атома азота позволяет управлять эффективностью каталитического процесса образования молекулярного водорода. Механизмы реакций были детально рассмотрены на примерах 2,4,6-трифенилпиридина [7] и 10-метил-9-фенилакридиниолида [8, 9], однако возник закономерный вопрос — возможно ли повысить каталитическую активность подобных систем?

Было выдвинуто предположение, что объединение двух каталитических центров в одной молекуле может стать причиной увеличения эффективности электрокаталитического процесса. В представленной статье рассматриваются электрохимическое поведение одного из простейших представителей неконденсированных гетероциклических систем с двумя непосред-

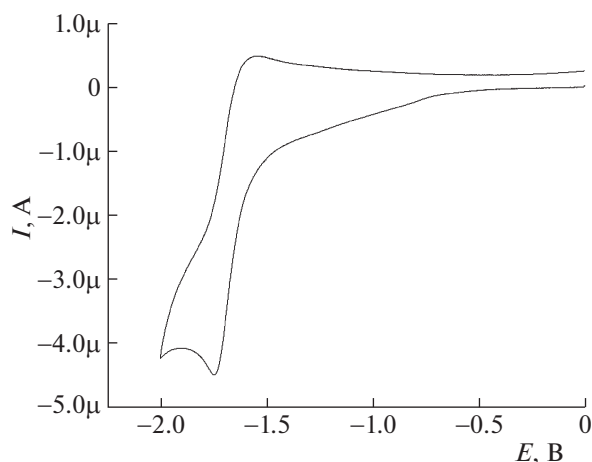
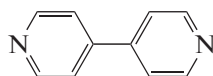


Рис. 1. Вольтамперограмма 4,4'-бипиридина ($C = 1 \times 10^{-3}$ М, СУ, 0.1 В/с, CH_3CN , 0.1 М Bu_4NBF_4 , $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{aq}}$).

ственно связанными друг с другом кольцами пиридина – 4,4'-бипиридином



в присутствии различных по силе и природе кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все электрохимические измерения проводились в специальной трехэлектродной ячейке (20 мл) с помощью цифрового потенциостата-гальваностата GAMRY REFERENCE 3000 (Канада), подключенного к персональному компьютеру. В качестве рабочего электрода использовался стеклоуглеродный электрод ($S = 0.0314 \text{ см}^2$); вспомогательный электрод – платиновый электрод; электрод сравнения – стандартный хлорид-серебряный электрод ($E^0 = 0.33\text{В}$ (CH_3CN) vs Fc/Fc^+). 0.1М раствор $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})\text{BF}_4$ использовался как фоновый электролит. Для исследования механизма и кинетики электрокаталитической реакции получения молекулярного водорода в присутствии бипиридинов применяли метод циклической вольтамперометрии (ЦВА); оценка эффективности каталитического процесса и устойчивости каталитических систем проводилась с помощью препаративного потенциостатического электролиза.

Концентрация катализатора во всех случаях составляла 1×10^{-3} моль/л; кислоты были использованы в объемном соотношении 1 : 3 (кис-

лота : ацетонитрил). При проведении электролиза брали 20-кратный избыток кислоты – 20×10^{-3} моль/л соответственно.

Рабочий электрод очищали ацетоном после каждого измерения, трехэлектродная ячейка так же промывалась дистиллированной водой и ацетоном. Измерения проводились при комнатной температуре. Все растворы были предварительно деаэрированы аргоном.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Электрохимические свойства исследуемого соединения изучены при помощи метода циклической вольтамперометрии (ЦВА). Исходя из вольтамперограммы (рис. 1) отметим, что соединение редокс-активно в катодной области, в анодной области электрохимическая активность не наблюдается.

Видно образование двухэлектронной квазиобратимой волны $E = -(1.72/1.62)$ В с отношением токов прямого к обратному равным 4 и с величиной $\Delta E = E_p^a - E_p^c$ равной 100 мВ. Наблюдаемое электрохимическое поведение обусловлено либо одновременным переносом двух электронов гетероциклическим фрагментом, либо образованием неустойчивого анион-радикала на первой стадии восстановления, потенциал которого на второй стадии находится в более анодной области. Высокая реакционная способность образующейся частицы подтверждается ярко выраженной обратимостью восстановления. Таким образом, можно однозначно указать на образование устойчивого во времени интермедиата восстановления и отсутствие каких-либо значительных структурных или химических превращений.

Далее были изучены электрокаталитические свойства 4,4'-бипиридина в присутствии различных по силе и природе кислот, (HBF_4 , HClO_4 , TsOH , CF_3COOH) используемых в качестве источников H^+ . В случае добавления сильных кислот $pK_a((\text{CH}_3\text{CN}) \text{HBF}_4) = 1.8$, $pK_a((\text{CH}_3\text{CN}) \text{HClO}_4) = 2.1$ происходит трансформация исходного пика – образуются две необратимые волны, смещенные в анодную область (рис. 2).

Помимо этого отмечается полная потеря обратимости, т.е. наблюдается картина типичная для протекания электрокаталитического процесса [10, 11]. Предполагается, что происходит поэтапное протонирование каждого атома азота (схема 1, стадия а). При восстановлении изначально образующегося катиона, неподеленная электронная пара, находящаяся на одном из атомов азота, делокализуется по другому кольцу. Это приводит к тому, что основность непротонированного участка 4,4'-бипиридина снижается, что затрудняет его протонирование. В связи с этим,

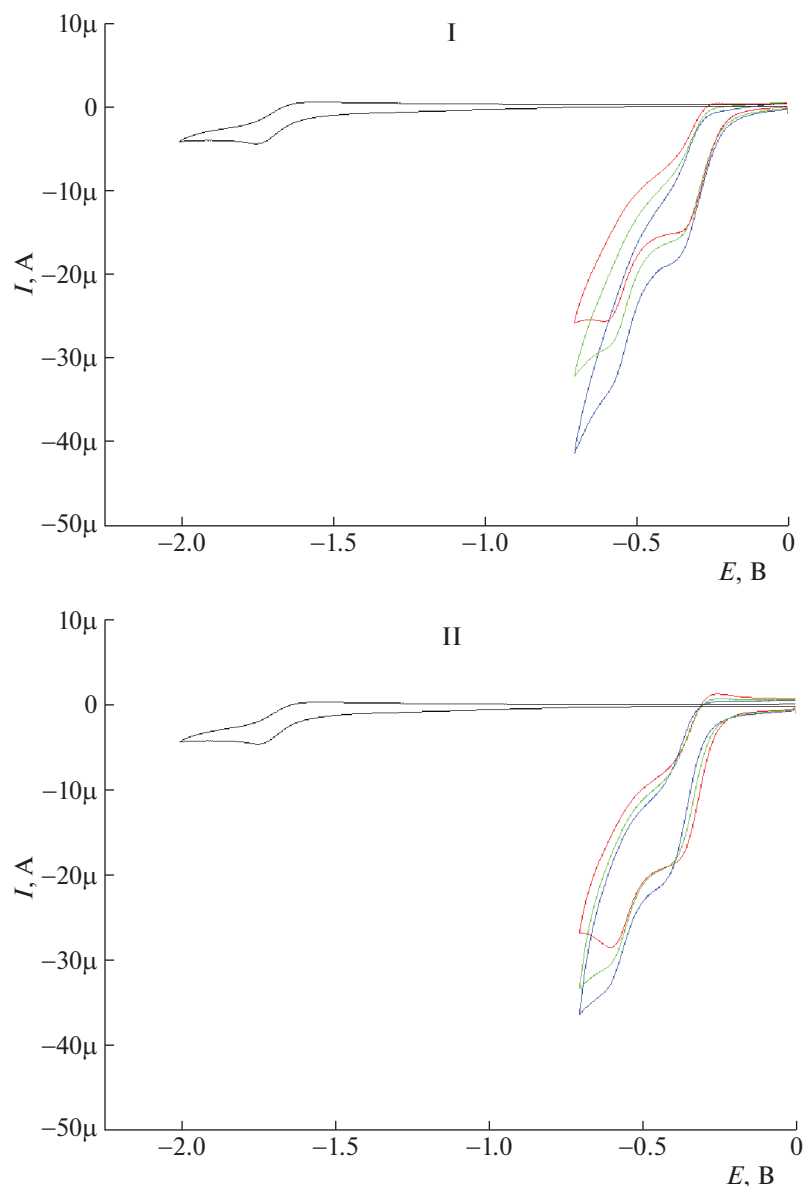


Рис. 2. Вольтамперограммы 4,4'-бипиридина в отсутствие (—) и в присутствии 1 (—), 2 (—), 3 (—) мМ HBF_4 (I) и HClO_4 (II) (CV , 0.1 В/с, CH_3CN , 0.1 М Bu_4NBF_4 , $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{aq}}$).

вторым шагом в данной реакции является стадия электрохимического восстановления протонированного “участка” до радикала (схема 1, стадия b). Далее происходит протонирование атома азота с образованием катион-радикала в качестве основного интермедиата каталитического процесса. На заключительной стадии происходит стадия диспропорционирования с образованием монопротонированного интермедиата и молекулярного водорода.

Предполагалось, что добавление к ацетонитрильному раствору 4,4'-бипиридина слабых кислот $\text{p}K_{\text{a}}((\text{CH}_3\text{CN}) \text{TsOH}) = 8.5$, $\text{p}K_{\text{a}}((\text{CH}_3\text{CN}) \text{CF}_3\text{COOH}) = 10.6$ не приведет к существенным

изменениям в картине ЦВА. Однако в случаях обеих кислот произошли значительные трансформации исходной волны (рис. 3).

Так, в случае *n*-толуолсульфоновой кислоты (рис. 3 I), отмечается появление двух квазиобратимых волн, смещенных в анодную область относительно потенциала исходного пика. Отметим, что последующее увеличение концентрации кислоты в растворе приводит к уменьшению токов и полному исчезновению обратимости. Квазиобратимая двухэлектронная волна, продемонстрированная на вольтамперограмме, соответствует образованию хиноидной структуры [12, 13]. Таким образом, возникло предположение, что сольвати-

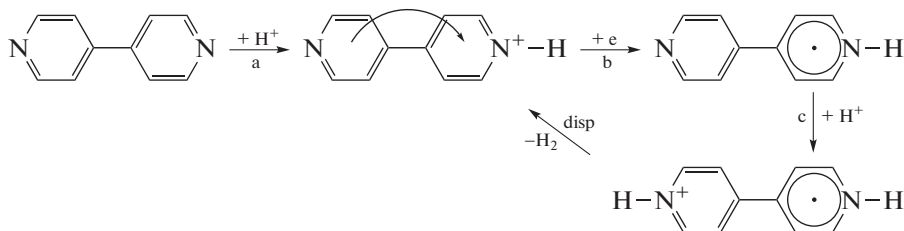


Схема 1. Вероятный механизм электрокаталитического процесса получения молекулярного водорода в присутствии 4,4'-бипиридина и сильных кислот при $E_p^c(I) = -0.34$ В и $E_p^c(II) = -0.57$ В относительно пары Fc/Fc^+ .

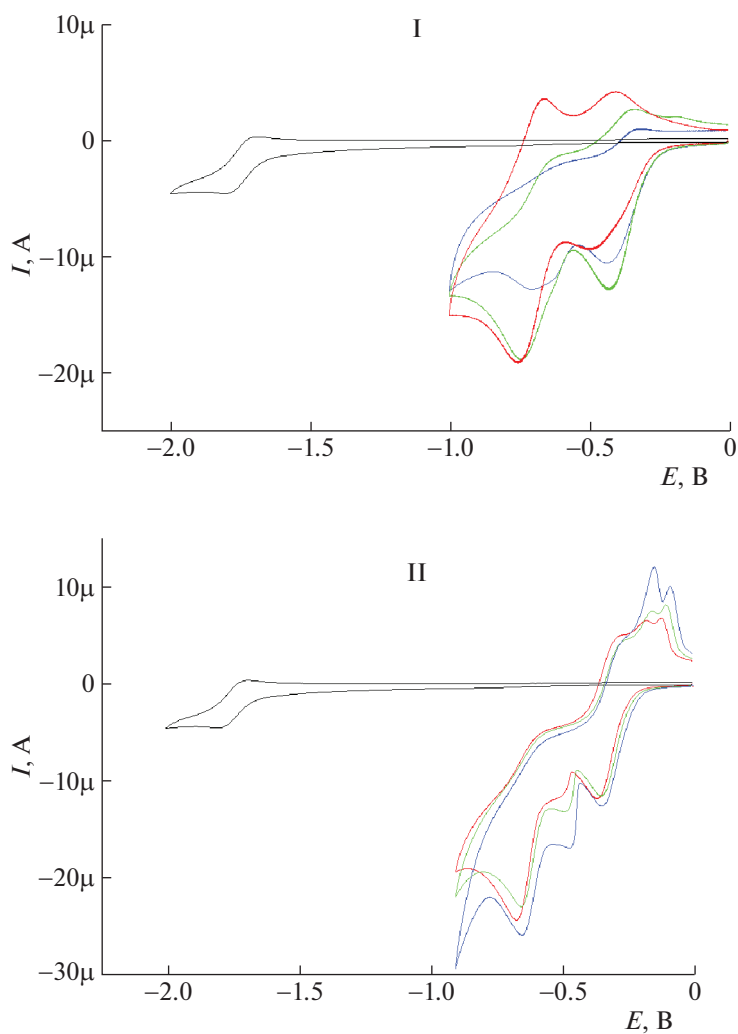


Рис. 3. Вольтамперограммы 4,4'-бипиридина в отсутствие (—) и в присутствии 1 (—), 2 (—), 3 (—) мМ TsOH (I) и CF_3COOH (II) (CV, 0.1 В/с, CH_3CN , 0.1 М Bu_4NBF_4 , $Ag/AgCl/KCl_{aq}$).

рованная форма 4,4'-бипиридина восстанавливается до 1,1'-дигидро-4,4'-бипиридиния, который, в свою очередь, легко восстанавливается до исходной молекулы (схема 2). Поэтому, в этом случае можно говорить о реализации некаталитического РСЕТ-механизма [14], в ходе которого об-

разуется каталитически неактивная форма катализатора.

Совершенно иная ситуация складывается для системы “4,4'-бипиридин – CF_3COOH ”: как видно на рис. 3 II исходная волна трансформирова-

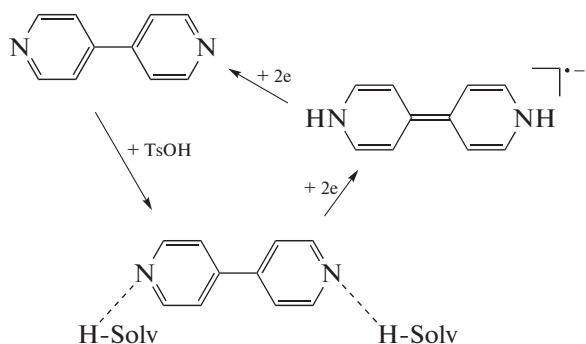


Схема 2. Образование неактивной формы катализатора в присутствии TsOH.

лась в три пика, потенциалы которых смещены в анодную область. Помимо прочего наблюдается образование сигналов на обратном скане, приро-

да которых будет подробно исследована в последующих работах.

Достаточно неожиданные результаты эксперимента с использованием слабых кислот в качестве источников H^+ , в частности CF_3COOH , навели на мысль о том, что не было учтено объемное содержание воды в исходных растворах кислот. Соответственно, был проведен отдельный опыт, в ходе которого вода, изначально отсутствующая в растворах TsOH и CF_3COOH , так же учитывалась.

Исходя из полученных данных видно (рис. 4), что в случае TsOH присутствие воды в растворе существенно не влияет на электрокаталитические свойства 4,4'-бипиридина – все еще образуются две квазиобратимые волны. Однако разбавление CF_3COOH приводит к существенным изменениям – видна трансформация исходной волны на два пика, потенциалы которых соответ-

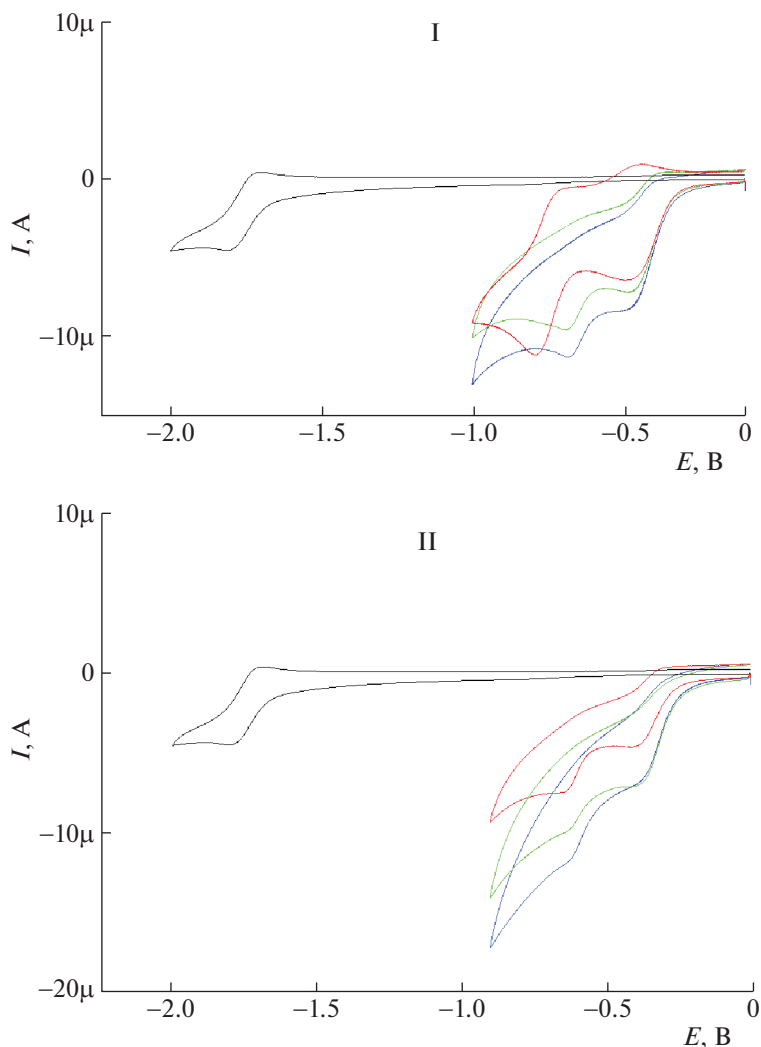


Рис. 4. Вольтамперограммы 4,4'-бипиридина в отсутствие (—) и в присутствии 1 (—), 2 (—), 3 (—) mM TsOH + 20% H_2O (I) и CF_3COOH + 20% H_2O (II) (CV , 0.1 В/с, CH_3CN , 0.1 М Bu_4NBF_4 , $Ag/AgCl/KCl_{aq}$).

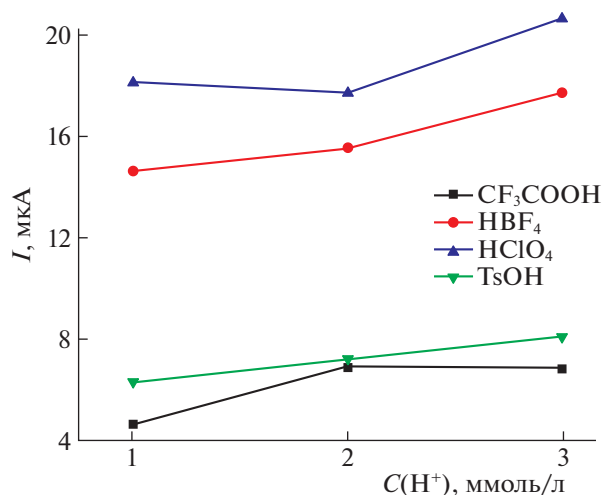


Рис. 5. Зависимости силы тока (I) от концентрации добавляемых кислот ($C(H^+)$) (1×10^{-3} М 4,4'-бипиридин, Cu , CH_3CN , 0.1 М Bu_4NBF_4 , $Ag/AgCl/KCl_{aq}$).

ствуют системам, в которых источниками протонов являются сильные кислоты. Это позволяет сказать, что в данном случае, реализуется аналогичный механизм (схема 1).

На основании вышенаписанного, можно проследить ряд закономерностей. Во-первых, добавление кислот любой силы в ацетонитрильный раствор 4,4'-бипиридина способствует протеканию электрокаталитической реакции получения молекулярного водорода – это подтверждается существенными изменениями в картине ЦВА: во всех случаях, кроме *n*-толуосульфоновой кислоты, отмечается появление двух волн при потенциалах $E_p^c(I) = -0.34$ В и $E_p^c(II) = -0.57$ В. Во-вторых, сила кислоты оказывает влияние на значения тока: наибольший его рост отмечается в случае хлорной кислоты, наименьший – в случае трифторуксусной кислоты (рис. 5).

Таблица 1. Значения TON, TOF и количества водорода, образующегося в ходе каталитической реакции в присутствии 4,4'-бипиридина и различных кислот, по результатам одночасового препаративного электролиза

Соединение	$E_{1/2}$, В	$[H_2]$, моль	TON	TOF, с ⁻¹
HBF ₄	0.35	4.9×10^{-7}	4.9×10^{-3}	1.4×10^{-6}
	0.60	2.3×10^{-6}	2.3×10^{-2}	6.4×10^{-6}
HClO ₄	0.38	4.8×10^{-7}	4.8×10^{-3}	1.3×10^{-6}
	0.60	2.2×10^{-6}	2.2×10^{-2}	6.1×10^{-7}
TsOH	0.40	4.2×10^{-7}	4.2×10^{-3}	1.2×10^{-6}
	0.63	5.7×10^{-7}	5.7×10^{-3}	1.6×10^{-6}
CF ₃ COOH	0.38	2.2×10^{-7}	2.2×10^{-3}	6.1×10^{-7}
	0.62	1.8×10^{-7}	1.8×10^{-3}	5.0×10^{-7}

Для оценки эффективности протекания электрокаталитической реакции и изучения устойчивости каталитических систем был проведен препаративный потенциостатический электролиз при значениях потенциалов полуволн [15], по результатам которого, по закону Фарадея, было рассчитано количество водорода, образующееся в ходе каталитической реакции. Как следует из неоднозначных экспериментальных данных (таблица 1), можно подтвердить проявляемую 4,4'-бипиридином каталитическую активность, поскольку в отсутствие катализатора в системе, в растворах соответствующих кислот при тех же значениях потенциалов восстановительный процесс не наблюдается. Однако по представленным результатам нельзя судить о высокой химической и термодинамической устойчивости исследуемых катализаторов. Кроме того, рассчитанные значения TON и TOF позволяют судить о слишком низкой активности изучаемых систем. Предположительно, это может быть связано с тем, что при проведении электролиза в течение часа происходит значительная деструкция катализатора, поэтому параметры следует изучать с осторожностью и за более короткое время.

Таким образом, в ходе исследования были охарактеризованы электрокаталитические системы на основе 4,4'-бипиридина и кислот различной силы (HBF₄, HClO₄, TsOH, CF₃COOH). Были изучены основные параметры процесса, а именно, выявлены интермедиаты, а так же термодинамические и кинетические характеристики исследуемых систем. Анализ полученных данных позволил предложить основные механизмы электрокаталитического восстановления молекулярного водорода. Помимо прочего, было рассмотрено влияние кислот на каталитическую активность. Результаты этой работы могут быть очень полезны при дальнейшей разработке и создании безметаллических каталитических систем на основе органических гетероциклических соединений с целью получения молекулярного водорода, что в свою очередь является одним из перспективных направлений электрохимии и катализа.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Turner J.A. // Science. 2004. V. 305. P. 972–973. <https://doi.org/10.1126/science.1103197>
2. Dincer Ibrahim // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37 (2). P. 1954. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.173>

3. *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>
4. *Pantani O., Anxolabehere-Mallart E., Aukaaloo A. et al.* // *Electrochem. Commun.* 2007. V. 9. P. 54.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.08.036>
5. *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>
6. *Tang C., Zhang R., Lu W. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 37. P. 1127.
<https://doi.org/10.1002/anie.201608899>
7. *Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Yurova V.Y. et al.* // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44 (39). P. 21495.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.067>
8. *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>
9. *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>
10. *Artero V., Saveant J.M.* // *Energy Environ. Sci.* 2014. V. 7. P. 3808.
<https://doi.org/10.1039/C4EE01709A>
11. *Costentin C., Saveant J.M.* // *ChemElectroChem*. 2014. V. 1. P. 1226.
<https://doi.org/10.1002/celec.201300263>
12. *Guin P.S., Das S., Mandal P.C.* // *Int. J. of Electrochem.* 2011. P. 1.
<https://doi.org/10.4061/2011/816202>
13. *Tessensohn M.E., Hirao H., Webster R.D.* // *J. Phys. Chem.* 2013. V. 117 (2). P. 1081.
<https://doi.org/10.1021/jp311007m>
14. *Elgrishi N., McCarthy B.D., Rountree E.S. et al.* // *ACS Catalysis*. 2016. V. 6 (6). P. 3644.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00778>
15. *Roberts J.A.S., Bullock R.M.* // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. P. 3823.
<https://doi.org/10.1021/ic302461q>