ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 8, с. 1106–1110

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 547.828.1

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ N-МЕТИЛ-2,4,6-ТРИФЕНИЛПИРИДИНИЛЬНОГО КАТИОНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА DFT

© 2023 г. А. В. Долганов[a,*], Л. А. Климаева[a], Е. Е. Мурюмин[a], А. Д. Юдина[a], А. С. Загороднова[a], А. В. Танкова[a], Т. В. Бойкова[a], Ю. Н. Ковалева[a], А. В. Князев[b]

[a]*ФГБОУ ВО "Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева", Саранск, Россия*

[b]*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 430005 Саранск, Россия*

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

Поступила в редакцию 02.01.2023 г.
После доработки 19.02.2023 г.
Принята к публикации 22.02.2023 г.

С использованием метода DFT изучены термодинамические аспекты механизма электрокаталитического процесса образования молекулярного водорода в присутствии N-метил-2,4,6-трифенилпиридинильного катиона. Проведен структурный и энергический анализ соответствующих промежуточных продуктов, показано, что электрокаталитический процесс протекает через стадию образования С2-протонированого катион-радикала с последующим его восстановлением.

Ключевые слова: триарилпиридиниевые соли, окислительно-восстановительные свойства, электрохимическое восстановление, безметальные электрокатализаторы

DOI: 10.31857/S004445372308006X, **EDN:** QTUJEX

Учитывая значительное загрязнение окружающей среды и парниковый эффект, вызванные чрезмерным использованием ископаемых видов топлива, переход на повсеместное использование возобновляемых и чистых источников энергии является неизбежным и обязательным для обеспечения устойчивого развития промышленности и экономики [1, 2]. Водород, который рассматривается как экологичный вид топлива, считается многообещающей альтернативой традиционным ископаемым видам топлива вкупе с другими возобновляемыми источниками электроэнергии, например, энергии ветра и солнца, которые не отличаются постоянством из-за их зависимости от погодных условий и времени суток [3, 4].

На сегодняшний день основные способы получения водорода включают газификацию угля и биомассы, конверсию углеводородов (например, метана и смолы) и электролитическое расщепление воды [2]. Первые два метода требуют высокой температуры реакции (т.е. интенсивных затрат энергии) и характеризуются низкой чистотой водорода с дополнительными выбросами углекислого газа [5]. Для сравнения, производство водорода с помощью электролиза воды отличается нулевыми выбросами парниковых газов и высоким выходом чистого водорода [6]. Особые свойства, которыми должен обладать идеальный электрокатализатор для этого процесса, заключаются в низком перенапряжении, экономической доступности, а так же структурной и химической устойчивости [7]. До сих пор материалы на основе платины демонстрировали самую высокую эффективность производства водорода, однако ограниченность запасов и высокая цена существенно сдерживают их использование на промышленном уровне.

В недавнее время переходные металлы, такие как Mo, Co, Ni и др. [8–13] могут считаться достойной заменой использующейся платины в качестве более экономически выгодных катализаторов. Кроме того, большой интерес представляют каталитические системы, которые не содержат металлов в своем составе, поскольку, как показывают результаты исследований, такие катализаторы способны обеспечить большую химическую стабильность, невысокие производственные затраты и достаточную синтетическую гибкость. Однако, безметальные электрокатализаторы встречаются редко.

Несмотря на значительный прогресс, достигнутый в последние годы в области водородной энергетики, практическое использование разработанных технологий все еще весьма ограничено, что связано с низкой эффективностью синтетических катализаторов [14, 15]. Для решения этой проблемы в настоящее время рассматривается возможность использования комплексов переходных металлов с помощью биоорганического (биомиметического) подхода, основанного на имитации функциональной структуры каталитических фрагментов железо- и/или никельсодержащих гидрогеназ [16–20]. Несмотря на высокую каталитическую активность гидрогеназ при отсутствии перенапряжения, их использование в промышленных масштабах невозможно из-за сложности их получения в больших количествах и чрезвычайно высокой чувствительности к условиям окружающей среды (температура, pH, доступность кислорода) [19]. На сегодняшний день синтезировано много комплексов переходных металлов, обладающих высокой активностью в реакции электрокаталитической генерации водорода, в том числе превосходящих гидрогеназы по каталитической активности и величине перенапряжения [21–25]. Несмотря на это, ни один из большого разнообразия молекулярных комплексов не сочетает в себе низкие значения перенапряжения с доступностью, высокой активностью и стабильностью, что является необходимым условием для экономически выгодного катализатора [13]. Таким образом, разработка катализаторов нового поколения для электрохимического процесса получения молекулярного водорода является важной и актуальной задачей.

Как показано ранее, безметальные катализаторы на основе пиридина, проявляют высокую электрокаталитическую активность в реакции получения молекулярного водорода [26–29]. Их ключевой особенностью, является возможность, варьируя потенциал электрокаталитического процесса, например, в присутствии N-метил-2,4,6-трифенилпиридиний перхлората и N-фенил-2,4,6-трифенилпиридиний перхлората, можно управлять механизмом (переключать с ECE_{dim} на смешанный ECE_{dim} и ECEC (где E – электрохимическая стадия, C – химическая стадия), и наоборот) и эффективностью процесса [28, 29]. Уникальность данного факта состоит в том, что в отличие от описанных в литературе металлсодержащих электрокаталитических систем, в которых в роли редокс- и основного центра выступает, как правило, атом металла, в гетероциклических каталитических системах на основе пиридина эти центры разнесены по молекуле: редокс-центр делокализован по ароматическому кольцу, тогда, как основный – на атоме азота. Такое строение катализатора открывает широкие возможности для создания катализатора с заданными параметрами каталитического процесса (минимальное значение перенапряжения, высокие скорости лимитирующих стадий каталитического процесса), которое достигается, путем раздельной “настройки” – потенциала восстановления через заместители находящихся в 2, 4 и 6 положениях, а основность – через заместитель находящийся у атома азота. Однако для более глубокого понимания и влияния на эффективность каталитического процесса необходимо знать его механизм, основные структурные и энергетические параметры основных интермедиатов этого процесса. Квантовохимические расчеты позволяют успешно моделировать химические процессы и определять их энергетические параметры [30–32]. Таким образом, выявление основных мотивов, влияющих на механизм электрокаталитической реакции образования молекулярного водорода позволит определить основные пути для “настройки” катализаторов и придания ему улучшенных характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полная оптимизация геометрии и вычисление полной энергии исследуемых модельных систем проводилось методом функционала плотности (DFT) при использовании гибридного функционала B3LYP [33] и стандартного базисного набора 6-31G [34] из пакета прикладных программ Firefly [35]. Полная оптимизация молекулярной геометрии проводилась без каких-либо ограничений по симметрии с учетом влияния растворителя (ацетонитрила) в рамках модели поляризованного континуума PCM [33], 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 [36]. 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. Свободная энергия Гиббса рассчитывалась при стандартной температуре 298.15 K с учетом термодинамической поправки к полной энергии молекулы, полученной из колебательного анализа структуры. Термодинамическая поправка вычислялась в приближении идеального газа с учетом нулевых колебаний.

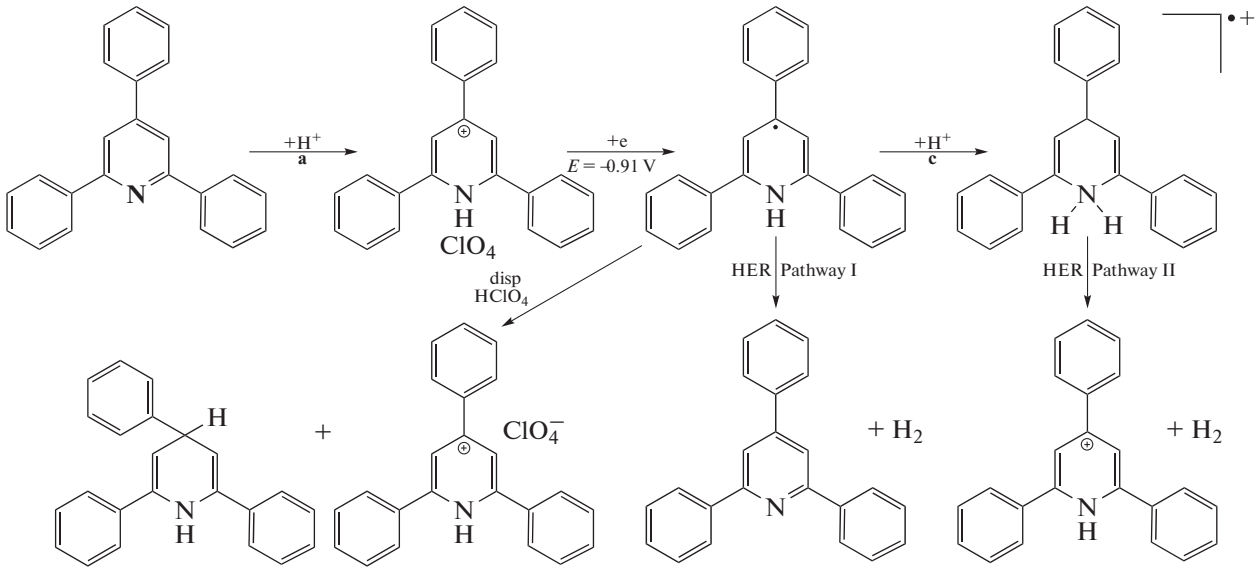


Схема 1. Пути реакции образования молекулярного водорода в присутствии 2,4,6-трифенилпиридина.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как было показано ранее, образование молекулярного водорода в присутствии 2,4,6-трифенилпиридина включает стадию восстановительного элиминирования молекулярного водорода во время бимолекулярной реакции двух пиридинильных радикалов ($PyH^{\bullet}$), полученных при электрохимическом восстановлении гидропиридина (PyH^{+}) (путь 1, схема 1) [29].

Однако реализация данного механизма в присутствии соединений N-замещенных катализаторов невозможна вследствие невозможности образования гидропроизводного на стадии восстановления катиона до радикала.

С целью нахождения оптимального пути реакции и для нахождения энергетических характеристик электрокаталитического процесса были проведены квантово-химические расчеты (рис. 1).

Как следует из данных, представленных на рис. 1, первый шаг – восстановление исходного катиона до радикала с последующим его протонированием. Что интересно отметить, оно может протекать по трем центрам: по 2- и 4-му атому углерода пиридинового кольца и по атому азота, с образованием катион-радикального продукта (рис. 2).

Как видно из рис. 1, данный шаг протекает с затратой энергии равной для образования аддукта по четвертому атому углерода – 82.74 ккал/моль, по атому азота – 83.49 ккал/моль, а вот по второму атому углерода – 71.77 ккал/моль. Совершено неожиданно было обнаружить, что в случае обоих соединений протонирование по атому азота – центру, с максимальной основностью, энергетически менее выгодно, чем по атомам углерода (второму и четвертому). Наблюдаемый феномен, вероятно, связан с наблюдаемым термодинамическим контролем изучаемой реакции. Далее, полученный интермедиат подвергается одноэлектронному восстановлению до образования N-метил, 2-дигидро, 2,4,6-трифенилпиридина. Следующий шаг в изучаемом механизме – протонирование атома азота с образованием соответствующего катиона. Поскольку, возможно присоединение с двух сторон, то были рассчитаны энергии обоих конформеров, и оказалось, что катион *транс*-конформер более устойчив (на 6.14 ккал/моль), чем *цис*-конформер.

Если рассмотреть получаемые ротаметры в проекциях Ньюмена, то становится понятна большая устойчивость транс-формы. Ниже приведены проекции Ньюмена для 4_H_cis и 4_H_trans. Видно, что конформация транс- более выигрышна, чем конформация цис-, так как между метильным и фенильным заместителем меньше отталкивание (рис. 3).

Следующей стадией является стадия образования молекулярного водорода и генерирования исходного катиона. Как следует из представленных рисунков, элиминирование водорода возможно из обеих структур, однако из *транс*-конформера предпочтительнее.

Таким образом, показано, что природа заместителя у атома азота в N-метил-2,4,6-трифенилпиридинильного катиона оказывает драматическое влияние на механизм электрокаталитического процесса образования H_2. Полученные результаты в дальнейшем будут полезны при кон-

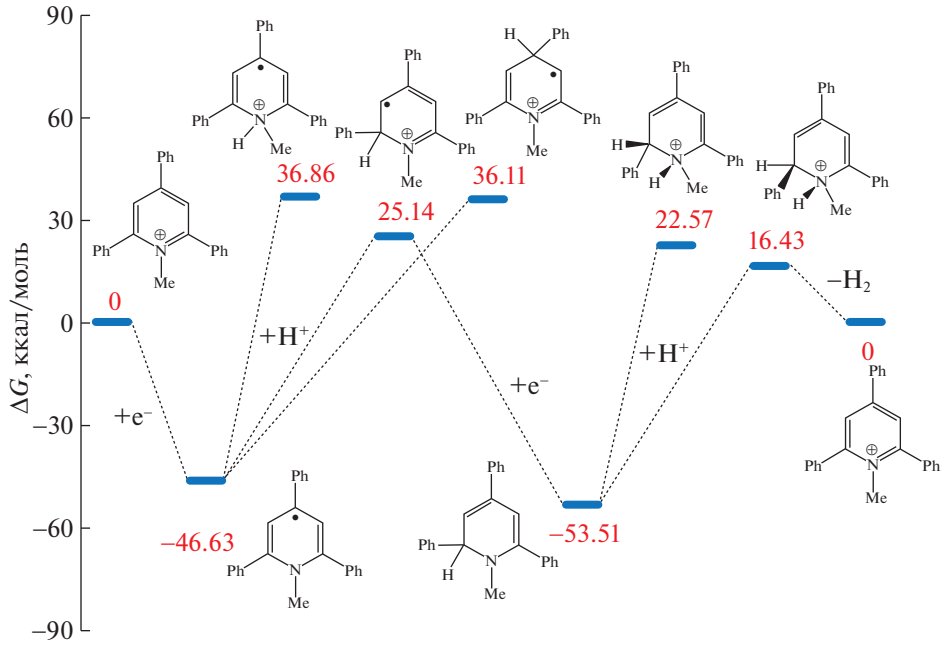


Рис. 1. Энергетический профиль реакции выделения водорода в присутствии катализатора CH_3-3PhPy$^+$. Изменения свободной энергии указаны в ккал/моль.

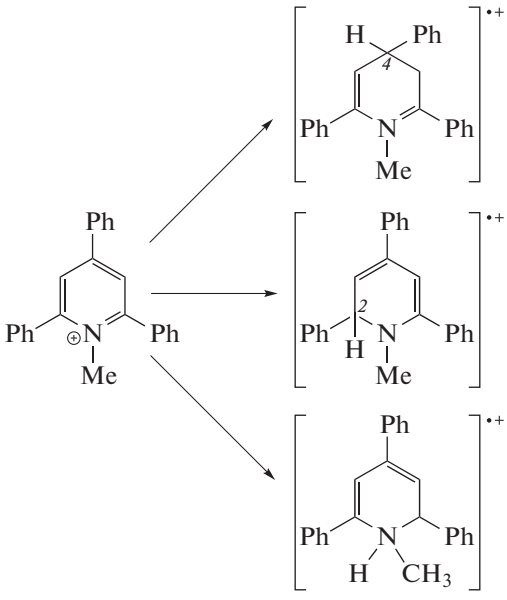


Рис. 2. Вероятные пути протонирования исходного катиона.

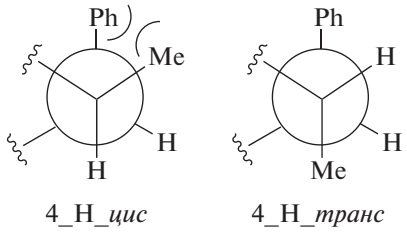


Рис. 3. Проекции Ньюмена для продукта второго протонирования.

струировании молекулярных катализаторов процесса получения молекулярного водорода на основе пиридина, т.к. варьируя природу заместителя у атома азота возможно “управлять” механизмом и эффективностью процесса.

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).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hua W., Sun H.-H., Xu F. et al.* // Rare Met. 2020. V. 39. № 4. P. 335. https://doi.org/10.1007/s12598-020-01384-7
2. *Weng C., Ren J., Yuan Z.* // ChemSusChem. 2020. V. 13. № 13. P. 3357. https://doi.org/10.1002/cssc.202000416
3. *Niu S., Cai J., Wang G.* // Nano Res. 2021. V. 14 № 6. P. 1985. https://doi.org/10.1007/s12274-020-3249-z
4. *Liu Y., Huo J., Guo J. et al.* // Front. Chem. 2020. V. 8. P. 426. https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00426
5. *Zhang X., Jia F., Song S.* // Chem. Engineering Journal. 2021. V. 405. P. 127013. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127013

6. *Xiong B., Chen L., Shi J.* // ACS Catal. 2018. V. 8. № 4. P. 3688. https://doi.org/10.1021/acscatal.7b04286
7. *McKone J.R., Marinescu S.C., Brunschwig B.S. et al.* // Chem. Sci. 2014. V. 5. № 3. P. 865. https://doi.org/10.1039/C3SC51711J
8. *Hosseini S.R., Ghasemi S., Ghasemi. S.A.* // Chemistry Select. 2019. V. 4. № 23. P. 6854. https://doi.org/10.1002/slct.201901419
9. *Belhadj H., Messaoudi Y., Khelladi M.R. et al.* // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2022. V. 47. № 46. P. 20129. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.04.151
10. *Gao X., Deng H., Dai Q. et al.* // Catalysts. 2021. V. 12. № 1. P. 2. https://doi.org/10.3390/catal12010002
11. *Das M., Khan Z.B., Biswas A. et al.* // Inorg. Chem. 2022. V. 61. № 45. P. 18253. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c03074
12. *Zhao Y., Zhang J., Zhang W. et al.* // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 72. P. 35550. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.085
13. *Sun H., Xu X., Song Y. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2021. V. 31. № 16. P. 2009779. https://doi.org/10.1002/adfm.202009779
14. *Turner J.A.* // Science. 2004. V. 305. № 5686. P. 972. https://doi.org/10.1126/science.1103197
15. *Lewis N.S., Nocera D.G.* // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2006. V. 103. № 43. P. 15729. https://doi.org/10.1073/pnas.0603395103
16. *Afgan N.H., Veziroglu A., Carvalho M.G.* // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2007. V. 32. № 15. P. 3183. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.04.045
17. *Simmons T.R., Berggren G., Bacchi M. et al.* // Coordination Chemistry Reviews. 2014. V. 270. P. 127. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.12.018
18. *Frey M.* // ChemBioChem. 2002. V. 3. P. 153. https://doi.org/10.1002/1439-7633(20020301)3:2/3<153::AID-CBIC153>3.0.CO;2-B
19. *Cracknell J.A., Vincent K.A., Armstrong F.A.* // Chem. Rev. 2008. V. 108. № 7. P. 2439. https://doi.org/10.1021/cr0680639
20. *Gloaguen F., Rauchfuss T.B.* // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. № 1. P. 100. https://doi.org/10.1039/B801796B
21. *Rakowski D., Dubois D.L.* // Acc. Chem. Res. 2009. V. 42. № 12. P. 1974. https://doi.org/10.1021/ar900110c
22. *Wang M., Chen L., Sun L.* // Energy Environ. Sci. 2012. V. 5. № 5. P. 6763. https://doi.org/10.1039/c2ee03309g
23. *Thoi V.S., Sun Y., Long J.R. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 6. P. 2388. https://doi.org/10.1039/C2CS35272A
24. *Dolganov A.V., Tarasova O.V., Moiseeva D.N. et al.* // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 22. P. 9312. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.131
25. *Artero V., Chavarot-Kerlidou M., Fontecave M.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. № 32. P. 7238. https://doi.org/10.1002/anie.201007987
26. *Ganz O.Yu., Klimaeva L.A., Chugunov D.B. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. 2022. V. 96. № 5. P. 954. https://doi.org/10.1134/S0036024422050120
27. *Klimaeva L.A., Ganz O.Yu., Chugunov D.B. et al.* // Ibid. 2022. V. 96. № 5. P. 958. https://doi.org/10.1134/S0036024422050156
28. *Dolganov A.V., Chernyaeva O.Y., Kostryukov S.G. et al.* // Intern. J. of Hydrogen Energy 2020. V. 45. № 1. P. 501. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.175
29. *Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Yurova V.Yu. et al.* // Intern. J. of Hydrogen Energy 2019. V. 44. № 39. P. 21495. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.067
30. *Zyubin A.S., Zyubina T.S., Sanginov E.A. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. 2020. V. 94. № 5. P. 901. https://doi.org/10.1134/S0036024420050325
31. *Kuz'mina I.A., Vkova M.A., Kuz'mina K.I. et al.* // Ibid. 2019. V. 93 № 6. P. 1206. https://doi.org/10.1134/S0036024419060165
32. *Khatuntseva E.A., Krest'yaninov M.A., Fedorova, I.V. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. 2015. V. 89. № 12. P. 248. https://doi.org/10.1134/S003602441512016X
33. *Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F. et al.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98 № 45. P. 11623. https://doi.org/10.1021/j100096a001
34. *Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J.A.* // The J. of Chem. Phys. 1971. V. 54. № 2. P. 724. https://doi.org/10.1063/1.1674902
35. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. № 11. P. 1347. https://doi.org/10.1002/jcc.540141112
36. *Baik M.-H., Friesner R.A.* // J. Phys. Chem. A 2002. V. 106. № 32. P. 7407. https://doi.org/10.1021/jp025853n