ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 9, с. 1362–1368

ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ГЕНЕРАЦИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

УДК 547.828.1

1,3-ДИМЕТИЛ-2-ФЕНИЛ-1Н-БЕНЗО[d]ИМИДАЗОЛИЙ ИОДИД – ПРЕДСТАВИТЕЛЬ НОВОГО КЛАССА В СЕМЕЙСТВЕ БЕЗМЕТАЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ: ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА

© 2023 г. А. В. Долганов[a,*], Л. А. Климаева[a], С. Г. Кострюков[a], Д. Б. Чугунов[a], А. Д. Юдина[a], А. Ш. Козлов[a], А. С. Загороднова[a], А. В. Танкова[a], В. О. Жирнова[a], О. В. Тарасова[a], А. В. Князев[b]

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

[b] *Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603022, Нижний Новгород, Россия*

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

Поступила в редакцию 02.01.2023 г.
После доработки 02.01.2023 г.
Принята к публикации 21.02.2023 г.

Изучены электрохимические свойства и электрокаталитическая активность представителя нового класса органических безметальных электрокатализаторов в реакции получения молекулярного водорода – 1,3-диметил-2-фенил-1Н-бензо[d]имидазолий-3 иодида (**I**) в присутствии различных по силе кислот (метансульфоновая кислота (CH_3SO_3H), хлорная кислота ($HClO_4$) и трифторуксусная кислота (CF_3COOH)). Показано, что эффективность электрокаталитического процесса сильно зависит от pK_a используемых кислот. С использованием метода газовой хроматографии и препаративного электролиза проведенных при потенциалах полуволн в случае всех кислот показало, что во всех случаях регистрируется образование молекулярного водорода с высокими фарадеевскими выходами. В присутствии всех кислот, поведение каталитической волны на ЦВА (циклическая вольтамперограмма), при различных соотношениях концентраций кислоты и катализатора типично для протекания процесса по гомогенному механизму. Методом функционала плотности (DFT) изучен механизм протекающего процесса, выявлены его основные интермедиаты, показано, что стадия протонирования электрохимически генерированных радикалов по С-2 атому углерода соединения I, с образованием С-протонированого катион-радикала – является ключевой в протекании электрокаталитического процесса выделения водорода HER-процесса (Hydrogen Evolution Reaction).

Ключевые слова: молекулярный водород, безметальные катализаторы, бензимидазол

DOI: 10.31857/S0044453723090042, **EDN:** XJKECC

Помимо широкого применения в различных отраслях промышленности – химическом производстве, нефтепереработке, металлургии – молекулярный водород по праву рассматривается в качестве экологически чистого топлива будущего [1]. Вопрос стремительно растущих потребностей населения в электроэнергии и обеспечения экологической устойчивости может быть решен с помощью производства водорода путем электролиза воды вкупе с использованием возобновляемых источников энергии, таких как энергия ветра и солнца [2, 3].

В этой связи, задача поиска альтернативных высокоэффективных электрокаталитических систем, способных заменить платину, до настоящего времени остается актуальной. В состав абсолютного большинства среди разработанных как гомогенных, так и гетерогенных электрокатализаторов для HER, входят переходные металлы, например, Cu [4, 5], Mo [6], Ni [7], Co [8], Fe [9]. Безметальные каталитические системы на основе органических соединений в настоящее время встречаются редко [10], однако их потенциал недооценен. Катализаторы на "органических платформах" могут обеспечить превосходную синтетическую гибкость, широкую вариабельность потенциалов электрокаталитического процесса и большую химическую стабильность. Ранее было исследовано новое семейство безметальных "органических платформ" для процесса получения молекулярного водорода на основе производных акридина и пиридина [11–15]. Выявлены основ-

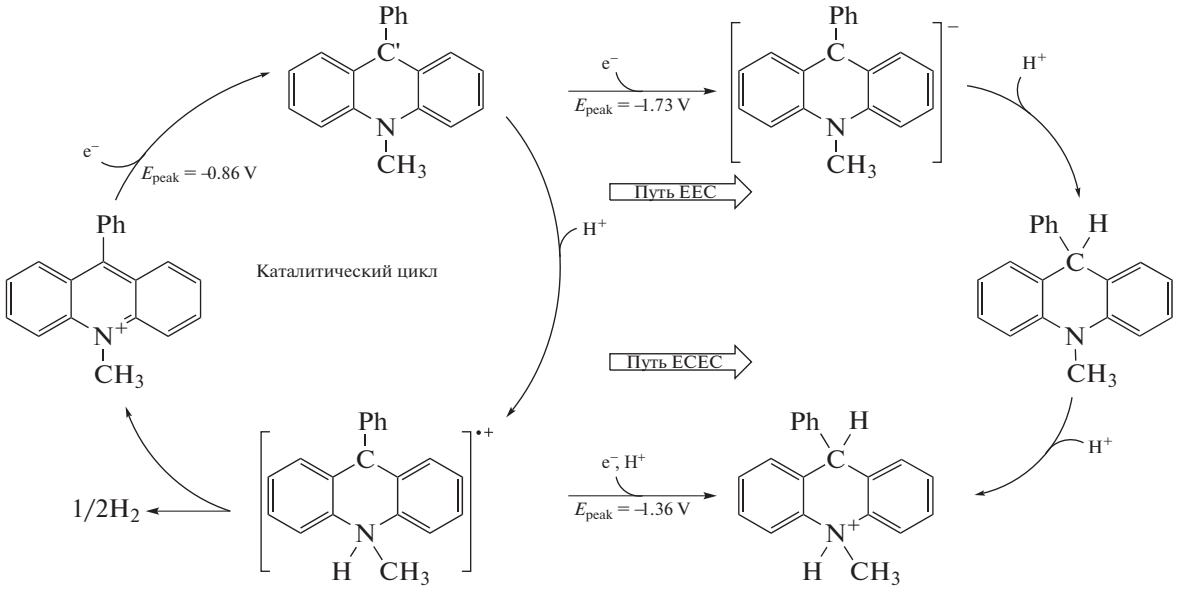

Рис. 1. Механизм электрокаталитического процесса получения молекулярного водорода в присутствии PhAcrI.

ные интермедиаты электрокаталитического процесса образования молекулярного водорода в присутствии безметальных органических каталитических систем на основе гетероциклических соединений, позволили определить основные пути рационального дизайна структуры катализаторов нового поколения (новых классов соединений) и "тюнинг" катализаторов уже проявивших свои каталитические свойства [16–22]. Например, варьирование значения редокс-потенциала, путем варьирования природы заместителя у четырех атомов углерода в 2,4,6-трифенилпиридинах позволяет "настраивать" заданное значение редокс-потенциала, а варьирование заместителей у атома азота позволит настраивать основность каталитического центра [16–18]. Для металлокомплексов раздельное варьирование ключевых параметров катализатора – невозможно, это часто приводит к получению эффективных каталитических систем с низким потенциалом их дальнейшего использования.

Еще одним эффективным инструментом поиска потенциальных катализаторов для процесса образования молекулярного водорода, способного "наводить мосты" между различными классами органических соединений, является поиск молекул способных катализировать процесс по уже известным механизмам и образовывать схожие по энергии и структуре основные, ключевые интермедиаты. Например, механизм электрокаталитического процесса образования молекулярного водорода, в присутствии 9-фенил-N-метилакридиний йодида, по своей сути аналогичен классическому гомолитическому механизму восстановления протона в присутствии электрокатализаторов на основе переходных металлов [17]. Он включает одноэлектронное восстановление катализатора с последующим его протонированием и бимолекулярной реакцией между двумя протонированными частицами, сопровождающейся элиминированием водорода (рис. 1) [17, 18].

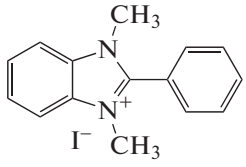

Схема 1. Структурная формула иодида 1,3-диметил-2-фенил-1Н-бензо[d]имидазолия-3.

Основываясь на вышеописанной стратегии поиска катализаторов, мы предложили, что под все требования подходит – широко известное производное бензимидазола – 1,3-диметил-2-фенил-1Н-бензо[d]имидазолий-3 иодид (схема 1).

В представленной статье впервые приводятся данные по электрохимическим свойствам и электрокаталитической активности в реакции образования молекулярного водорода, представителя нового класса в семействе безметальных органических катализаторов на основе замещенной соли бензимидазола – иодида 1,3-диметил-2-фенил-1Н-бензо[d]имидазолия-3 (соединение I) (схема 1).

Представленные результаты открывают большое поле для поиска и исследования электрокаталитической активности и у других классов гете-

роциклических соединений, что позволит разработать эффективные каталитические системы нового поколения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение **I** получено по известным методикам, температура плавления и спектральные характеристики совпадают с литературными данными. [23]

Электрохимические измерения. Электрохимические свойства были изучены методом циклической вольтамперометрии в специальной трехэлектродной ячейке (ЦВА) 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 M [*n*-Bu_4N][BF_4] как фоновый электролит. В качестве рабочего электрода использовали стеклоуглеродный электрод (СУ) ($S = 0.07065$ см^2), который тщательно очищали и полировали после каждого измерения. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый электрод, электрода сравнения – стандартный Ag/AgCl-электрод. Внутренним стандартом использовался ферроцен: $E^0(Fc^+/Fc) = 0.31$ В (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 M [*n*-Bu_4N][BF_4]. Электролиз проводили в течение часа при потенциале $E = -1.4$ В (Fc^+/Fc). Рабочим электродом был графитовый стержень с площадью поверхности $S = 0.125$ см^2. Присутствие молекулярного водорода в газовой смеси подтверждено газохроматографическим анализом.

Газохроматографический анализ. Качественный и количественный анализ газовой смеси проводили при помощи газового хроматографа Кристалл 2000М. Была использована колонка из нержавеющей стали длиной 30 м с внутренним диаметром 250 мкм при 120°C для детектора и при 80°C для печи. В качестве газа-носителя использовался аргон со скоростью потока 40 мл/мин. Время удерживания газообразного водорода 2.48 мин.

Полная оптимизация геометрии и вычисление полной энергии исследуемых модельных систем проводились методом функционала плотности (DFT) при использовании гибридного функционала B3LYP [24] и стандартного базисного набора 6-31G [25] из пакета прикладных программ Firefly [26]. Полная оптимизация молекулярной геометрии проводилась без каких-либо ограничений по симметрии с учетом влияния растворителя (ацетонитрила) в рамках модели поляризованного континуума PCM, 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 [Groanvsky A.A., Firefly version 8.0, http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html]. 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.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно на вольтамперограмме, в катодной области отмечается образование необратимой одноэлектронной волны при потенциале $E = -1.4$ В, советующей редокс-переходу катион-радикал (рис. 2). В анодной области электрохимическая активность не наблюдается.

Для изучения каталитической активности 1,3-диметил-2-фенил-1H-бензо[d]имидазолий-3 иодида, в качестве источника H^+ были использованы кислоты с различными значениями pK: хлорная (pK_a (CH_3CN) $HClO_4$) = 2.1, метансульфоновая (pK_a (CH_3CN) CH_3SO_3H) = 8.7, трифторуксусная (pK_a (CH_3CN) CF_3COOH = 10.6 [27].

Добавление кислот в раствор, содержащий соединение **I**, приводит к существенному изменению цва-картины, причем электрокаталитичекое поведение соединения **I** в присутствии всех кислот имеет схожий вид: во всех случаях наблюдается цва-картина типичная для протекания электрокаталитического процесса по гомогенному механизму (рис. 2) [28, 29]. Во всех случаях ток прямого процесса возрастает, причем, при низких значениях концентраций кислот до пяти эквивалентов, происходит анодный сдвиг потенциала каталитического процесса, тогда как при добавлении более 5 эквивалентов кислот, приводит к сдвигу значений потенциала в катодную область [30]. Кроме того, на всех цва-кривых отсутствует характеристичное для протекания каталитического процесса (в котором лимитированной стадией выступает диффузия субстрата к поверхности электрода) плато даже при высоких скоростях развертки потенциала равной, что указывает на протекания быстрого электрокаталитического процесса.

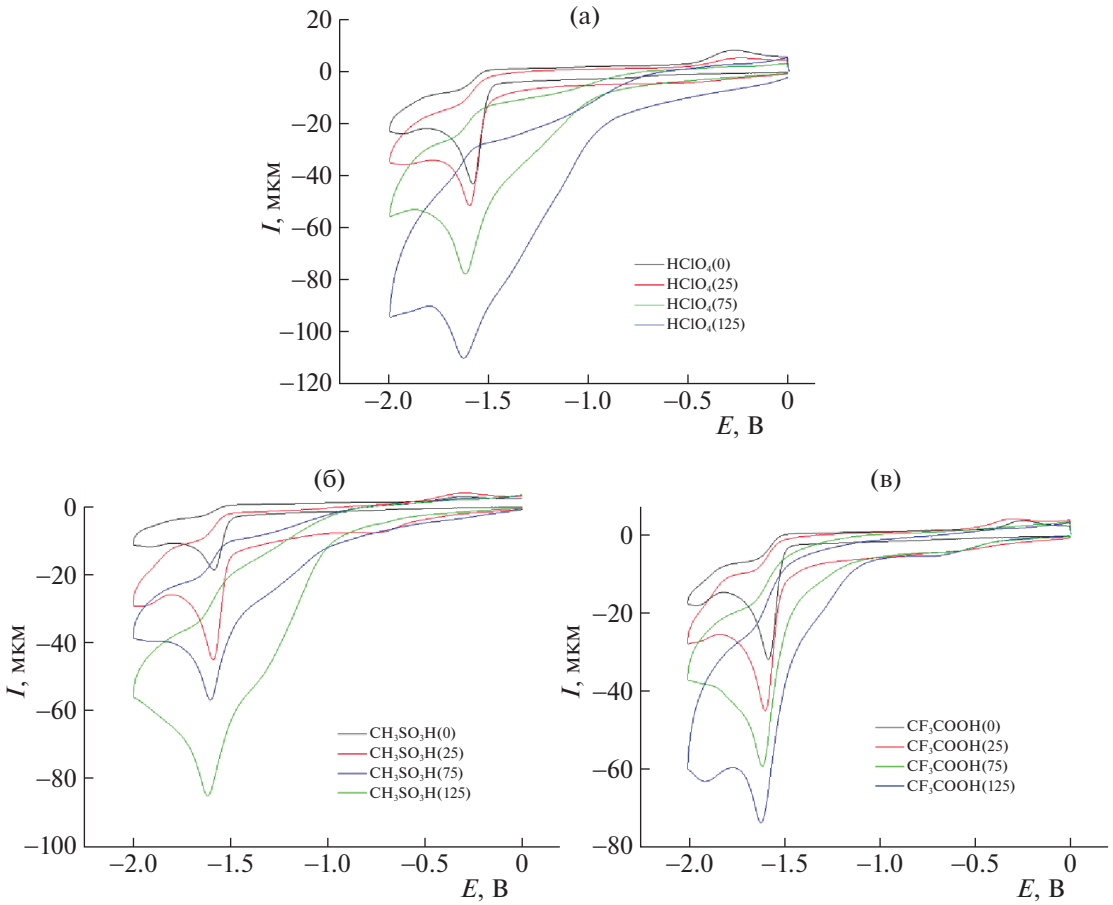

Рис. 2. Вольтамперограммы исследуемого соединения в присутствии хлорной (а), метансульфоновой (б) и трифторуксусной (в) кислот (СУ, 100 мВ/с, CH_3CN, 0.1 М Bu_4NBF_4, $Ag/AgCl/KCl_{aq}$).

Как видно из рис. 2, значения токов при добавлении одинаковых количеств кислот отличаются, наиболее эффективно (максимальный рост тока) каталитический процесс протекает при использовании хлорной, затем метансульфоновой и затем трифторуксусной кислот. Для доказательства образования молекулярного водорода был проведен одночасовой препаративный электролиз ацетонитрильного раствора катализатора ($C = 10^{-6}$ моль) при потенциалах полуволн ($E_{electrol}$ ($HClO_4$) = – 0.89 В, $E_{electrol}$ (MsOH) = = –0.89 В, $E_{electrol}$ (CF_3COOH) = –0.89 В) в зависимости от используемой кислоты, при концентрациях кислот (100 мМ) с последующим газохроматографическим детектированием. Показано, что во всех случаях обнаруживается молекулярный водород, только в случае $HClO_4$ фарадеевский выход составил 83%, в случае MsOH – 81%, а в случае CF_3COOH 78%. Количество электричества в час составило 19.1 С, 16.8 С и 15.3 С, что составляет 8.05×10^{-5} моль H_2; 6.40×10^{-5} моль H_2 и 4.55×10^{-5} моль H_2 соответственно для $HClO_4$, MsOH, CH_3COOH соответственно. Однако, проведение “холостых” электролизов при тех же значениях потенциалов в присутствии тех же концентраций кислот, но в отсутствии катализатора с газохроматографическим анализом газовой смеси показало, что количество электричества в час составило 7.1 С, 5.32 С и 3.88 С, для $HClO_4$, MsOH, CF_3COOH соответственно. На основе полученных данных можно предположить, что детектированные значения по выходам молекулярного водорода являются суммой от электрокаталитического процесса и прямого процесса восстановления кислот при потенциалах электролиза. В этой связи, мы не можем достоверно определить значения TOF и TON для данных процессов, ввиду большого вклада от прямого процесса восстановления кислот, вследствие их высокого значения перенапряжения [19].

Одним из критериев эффективности электрокаталитичского процесса, позволяющим в некоторых случаях оценить его эффективность внутри ряда, является подход, связанный с нахождением отношения i_{cat}/i_p [11]. Используя полученные

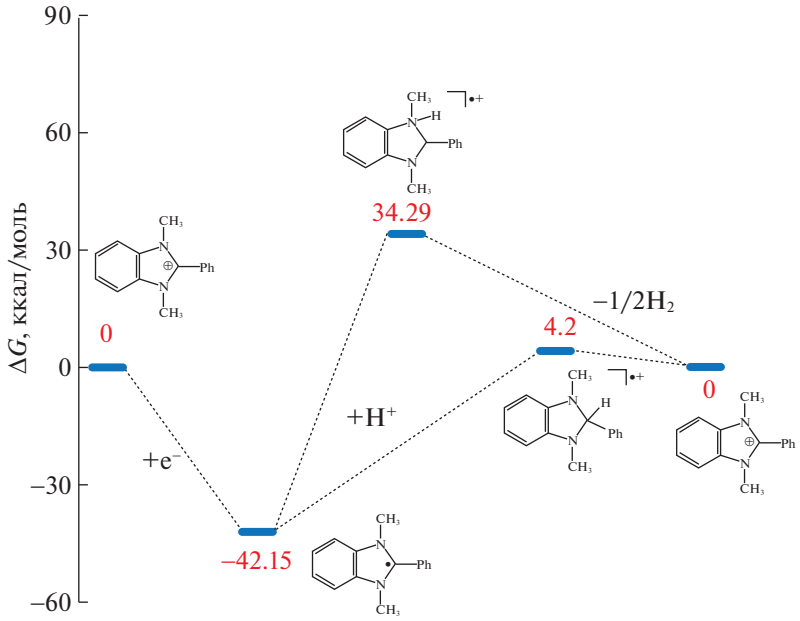

Рис. 3. Энергетический профиль реакции выделения водорода, в присутствии катализатора соединения **I**. Изменения свободной энергии указаны в ккал/моль.

данные, возможно рассчитать константу скорости реакции (k_{obs}) по следующей формуле:

$$\frac{i_{cat}}{i_p} = \frac{2}{0.4463}\sqrt{\frac{RTk_{obs}}{Fv}}, \quad (1)$$

где v – скорость развертки потенциала, n – число электронов, участвующих в реакции (в случае реакции образования водорода $n = 2$), R – универсальная газовая постоянная, T – температура, F – постоянная Фарадея.

Однако, как видно из рис. 2, мы не можем точно рассчитать данное отношение, в связи с завышенными значениями i_p, по причине описанной выше. Для этого при концентрациях кислоты в системе менее, чем 10 эквивалентов (относительно катализатора), каталитический ток растет пропорционально концентрации кислоты.

В последующих работах нами будут подобраны источники протонов обладающих низкими значениями перенапряжения и изучены их эффективность в реакции образования молекулярного водорода.

Несмотря на невозможность точно определить термодинамические параметры процесса, механизм протекающего процесса хорошо укладывается в рамки классического гомогенного пути образования молекулярного водорода. С целью подтверждения механизма реакции и нахождению энергетических характеристик электрокаталитического процесса были проведены квантовохимические расчеты с метода DFT в базисе B3LYP/6-31+G; колебательные частоты подтвердили, что все структуры являются энергетическими минимумами. На рис. 3 показана энергетическая диаграмма электрокаталитического механизма образования молекулярного водорода в присутствии соединения **I**.

Как следует из данных, представленных на рис. 3, первый шаг электрокаталитического процесса – восстановление катиона до соответствующего радикала. Далее, интересно отметить, что процесс протонирования может протекать и по атому углерода, месту с наибольшей электронной плотностью с образованием катион-радикала, либо по атому азота (обладающему максимальной основностью) с образованием N-замещённого катион-радикала. Как видно из рис. 3, протонирование образовавшегося радикала из соединения **I**, по атому азота с образованием катион-радикального продукта имеет близкое значение к энергии, которая затрачивается при протонировании по атому азота акридинильного радикала, данный шаг протекает с затратой энергии равной 85.42 ккал/моль. Важно отметить образование изомерного катион-радикала соединения **I**, в котором протонирование радикала протекает по атому углерода, почти в два раза энергетически более выгодный путь по сравнению с протонированием радикала по атому азота, который, как было отмечено выше, обладает значительно более высокими основными свойствами. Столь неожиданный результат, вероятно, можно объяснить тем, что реакция протонирования радикала протекает с термодинамическим контролем и, как следствие этого, данная стадия не должна сильно

зависеть от pK источника H^+. Данный факт подтверждается полученными экспериментальными данными, где изменение pK на 8.5 единицы, при переходе от хлорной к трифторуксусной кислоте, приводит к уменьшению эффективности каталитического процесса, по данным препаративного электролиза, лишь на 5%. Далее, как следует из рис. 3, образовавшийся катион-радикал, вступает в реакцию бимолекулярного восстановительного элиминирования водорода и генерированием исходного катиона – соединения I. Таким образом, на основе полученных экспериментальных и расчетных данных можно однозначно заключить, что каталитический процесс протекает по гомолитическому механизму, а протонирование радикала протекает по атому углерода и данная реакция является скорость-лимитирующий стадией. Полученные расчетные данные хорошо согласуются с данными, полученными для $PhAcrCH_3^+$, где показано, что скорость каталитического процесса лимитируется стадией протонирования радикала.

Таким образом, в статье описан новый представитель семейства безметальных катализаторов на основе бензимидазола, который можно считать многообещающим вариантом электрокатализатора для получения водорода. Показано, что протонирование радикала генерированного из соединения I протекает по атому углерода с энергией, которая почти в два раза ниже, чем энергия скорость-лимитирующей стадии, по сравнению с катализаторами на основе акридина. Можно предположить, что путем рационального дизайна молекулярного остова исходного соединения **I**, можно варьировать его редокс-свойства, что должно привести к уменьшению значений перенапряжения каталитического процесса и, как следствие этого, к увеличению скорости процесса образования молекулярного водорода.

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. *Turner J.A.* // Science. 2004. V. 305. P. 972. https://doi.org/10.1126/science.1103197
2. *Chisholm G., Zhao T., Cronin L.* // Elsevier. 2022. P. 559. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824510-1.00015-5
3. *Armaroli N., Balzani V.* // ChemSusChem. 2011. V. 4. P. 21.
4. *Hosseini S.R., Ghasemi S., Ghasemi S.A.* // ChemistrySelect. 2019. V. 4. № 23. P. 6854–6861. https://doi.org/10.1002/slct.201901419
5. *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
6. *Gao X., Deng H., Dai Q. et al.* // Catalysts. 2021. V. 12. № 1. P. 2. https://doi.org/10.3390/catal12010002
7. *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
8. *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
9. *Sun H., Xu X., Song Y. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2021. V. 31. № 16. P. 2009779. https://doi.org/10.1002/adfm.202009779
10. *Mairanovskii S.G.* // Russian Chemical Reviews 1991. V. 60. P. 1085. https://doi.org/10.1070/RC1991v060n10ABEH001131
11. *Dolganov A.V., Tarasova O.V., Ivleva A.Y. et al.* // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 44. P. 27084. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.09.080
12. *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
13. *Dolganov A.V., Balandina A.V., Chugunov D.B. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. № 7. P. 1229. https://doi.org/10.1134/S1070363220070099
14. *Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Pryanichnikova M.K. et al.* // J. Phys. Org. Chem. 2019. V. 32. № 5. e3930. https://doi.org/10.1002/poc.3930
15. *Dolganov A.V., Muryumin E.E., Chernyaeva O.Y. et al.* // Materials Chemistry and Physics. 2019. V. 224. P. 148. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.12.006
16. *Dolganov A.V., Tanaseichuk, B.S., Tsebulaeva Y.V. et al.* // Int. J. Electrochem. Sci. 2016. P. 9559. https://doi.org/10.20964/2016.11.24
17. *Dolganov A.V., Tarasova O.V., Balandina A.V. et al.* // Russ. J. Org. Chem. 2019. V. 55. № 7. P. 938. https://doi.org/10.1134/S1070428019070030
18. *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
19. *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
20. *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
21. *Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Tarasova O.V. et al.* // Russ. J. Electrochem.2019. V. 55. № 8. P. 807. https://doi.org/10.1134/S1023193519080056
22. *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

23. *Zhu X.-Q., Zhang M.-T., Yu A. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 13. № 8. P. 2501. https://doi.org/10.1021/ja075523m
24. *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
25. *Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J.A.* // The J. of Chem. Physics 1971. V. 54. № 2. P. 724. https://doi.org/10.1063/1.1674902
26. *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
27. *Felton G.A.N., Glass R.S., Lichtenberger D.L. et al.* // Inorg. Chem. 2006. V. 45. № 23. P. 9181. https://doi.org/10.1021/ic060984e
28. *Savéant J.-M.* // ACS Catal. 2018. V. 8. № 8. P. 7608. https://doi.org/10.1021/acscatal.8b02007
29. *Savéant J.-M.* // Chem. Rev. 2008. V. 108. № 7. P. 2348. https://doi.org/10.1021/cr068079z
30. *Saveant J.-M.* // ChemElectroChem. 2016. V. 3. № 12. P. 1967. https://doi.org/10.1002/celc.201600430