

УДК 546.05;546.11

СОЗДАНИЕ НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ АКРИДИНА, ИММОБИЛИЗОВАННЫХ НА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ

© 2019 г. Е. В. Окина*, О. В. Тарасова, А. В. Баландина, К. А. Григорьян, Ю. М. Селиванова, А. В. Горбунова

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н. П. Огарева, ул. Большевикская 68, Саранск, 430005 Россия
*e-mail: iman081@gmail.com

Поступило в Редакцию 22 ноября 2018 г.

После доработки 22 ноября 2018 г.

Принято к печати 29 ноября 2018 г.

Изучена иммобилизация акридина и его производных (9-фенилакридина и *N*-метил-9-фенилакридинийиодида). Для всех соединений получены количественные данные о физической адсорбции. На основании изотерм адсорбции Ленгмюра вычислены константы адсорбционного равновесия K , параметр A_{∞} и $\Delta G_{\text{адс}}$. С использованием метода циклической вольтамперометрии изучены электрохимические свойства органических соединений, иммобилизованных на поверхности углеродного материала.

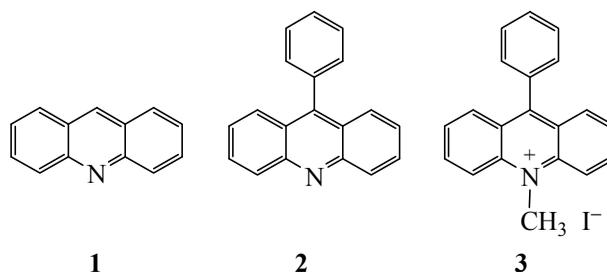
Ключевые слова: акридин, адсорбция, иммобилизация, гетерогенный катализатор, водород

DOI: 10.1134/S0044460X1905010X

Несмотря на значительный прогресс, достигнутый в последние годы в области водородной энергетики, практическое использование разработанных технологий, по-прежнему, очень ограничено из-за низкой эффективности синтетических катализаторов [1, 2]. Различные материалы на основе углерода имеют уникальные свойства, которые позволяют их рассматривать как материалы будущего в области водородной энергетики [3–9]. Недавно было показано, что катализаторы на основе углеродных структур, не содержащих металлов, проявляют высокую каталитическую активность в реакции получения молекулярного водорода [10–19]. В работе [19] показано, что электрокатализаторы на основе комплексов металлов, имеющие в своем составе полиароматические группы, могут быть эффективно иммобилизованы на поверхности рабочего электрода из стеклоуглерода. Полученные таким образом гетерогенные катализаторы представляют собой новый перспективный класс гетерогенных катализаторов для процесса получения молекулярного водорода.

Ранее было показано, что электрокаталитическая система на основе акридина, 9-фенил-*N*-фенилакридиния иодид (PhAcrl), способна эффективно катализировать процесс образования молекулярного водорода как из апротонных растворителей в присутствии хлорной кислоты, так и из воды при разных значениях pH [20, 21]. Поэтому можно предположить, что иммобилизация акридина и его производных (схема 1) на поверхности углеродных материалов позволит получать высокоэффективные гетерогенные каталитические системы для электрохимического получения молекулярного водорода.

Схема 1.



В настоящей работе представлены данные по изучению адсорбции акридина и его производных на углеродных материалах, а также электрохимических свойств полученных систем. Основной задачей исследования было нахождение оптимальных условий для процесса адсорбции органических соединений на углеродных носителях с целью получения принципиально новых типов каталитических материалов на основе органических молекул, иммобилизованных на поверхности за счет сильной физической сорбции (путем π - π -стекинга ароматических колец с sp^2 -гибридизованными участками углеродного материала). В качестве углеродных материалов исследовали графитовую бумагу Sigraset GD39, VulcanXC-72 (VU) и стеклоуглерод. Для выявления основных закономерностей при изучении адсорбции органических соединений на выбранных углеродных материалах нами были выбраны акридин **1**, 9-фенилакридин **2** и *N*-метил-9-фенилакридин **3** (схема 1). Выявление основных причин при адсорбции модельных соединений позволило бы управлять процессом адсорбции более сложных соединений в одном и том же ряду и направленно модифицировать поверхность с целью придания ей нужных свойств.

Наличие у соединений **1–3** протяженных сопряженных участков делает возможным их иммобилизацию за счет сильной физической сорбции на поверхности углеродных носителей по механизму π - π -стекинга. Однако оказалось, что графитовая бумага и стеклоуглерод не подходят для изучения процессов адсорбции. Адсорбция на них органических соединений не протекает даже при высоких концентрациях адсорбата в растворе. Поэтому все дальнейшие исследования проводили в присутствии углеродного материала VulcanXC-72, показавшего прекрасные адсорбционные свойства. Изучение скорости адсорбции соединений **1–3** в присутствии VulcanXC-72 проводили по известным методикам.

Время установления равновесных условий сорбции изменяется в следующем порядке: **1** > **2** > **3**. Соединение **1** имеет плоскую структуру, которая должна идеально подходить для адсорбции на поверхности углеродных носителей за счет π - π -стекинга. Вероятно, с этим и связана его большая скорость сорбции, поскольку у соединения **2** заместитель в положении 9, по данным квантово-химических расчетов, располагается ортогонально

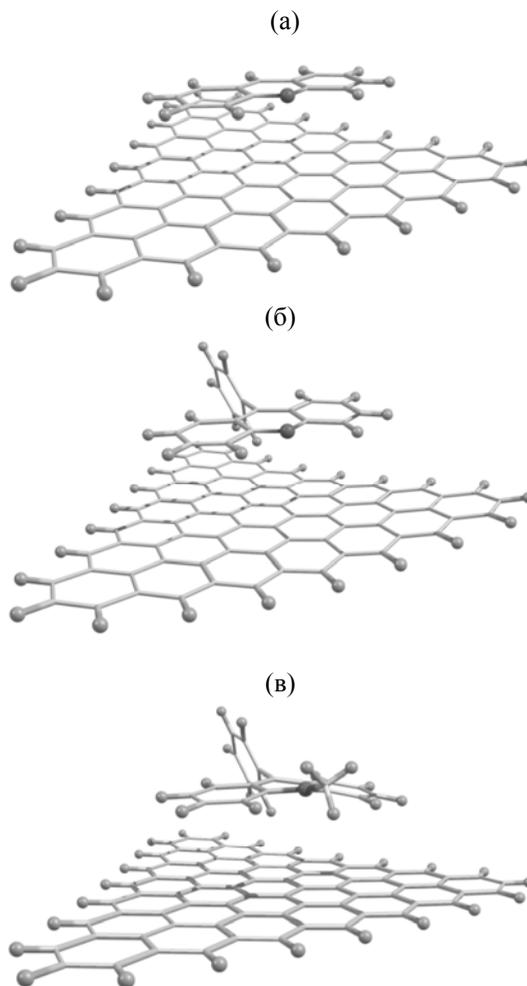


Рис. 1. Равновесные состояния, полученные при расчете методом B3LYP/6-311+G(2d,p), для адсорбции соединений (а) **1**, (б) **2** и (в) **3** на графеновых поверхностях.

к π -системе акридинового остова. Такая геометрия молекулы в меньшей мере будет способствовать иммобилизации на поверхности носителя. В случае молекулы **3** ее структура еще больше искажена по сравнению с соединениями **1** и **2**. Для подтверждения полученных результатов мы провели квантово-химические расчеты процесса адсорбции соединений **1–3** на графеновой подложке, моделирующей участки углеродного носителя с графитоподобными участками с использованием метода DFT в базе B3LYP/6-31+G; колебательные частоты подтвердили, что все структуры являются энергетическими минимумами (рис. 1). В расчетах использовали модель графеновой поверхности, состоящей из 28 сопряженных циклов. Свободные валентности концевых атомов углерода графеновой поверхности насыщали атомами водорода.

Рассчитанные параметры адсорбции акридина и его производных на углеродсодержащем сорбенте VulcanXC-72

Параметр	Акридин	9-Фенилакридин	9-Фенил-10-метилакридиния иодид
A_{∞}	0.143	0.125	0.08
$\text{tg}\alpha$	0.0014	0.0018	0.0006
K	4995	4444	20833
$\Delta G_{\text{адс}}^{\circ}$, кДж/моль	-21.1	-20.8	-24.6

Оказалось, что во всех трех случаях наблюдается слабое взаимодействие между молекулами и поверхностью с параллельной *face-to-face* ориентацией и расстоянием между плоскостями взаимодействующих фрагментов во всех случаях, близким к 3 Å. Полученные значения находятся в полном соответствии с данными рентгеноструктурного анализа для систем, в которых присутствует π - π -стекинг (от 3 до 3.5 Å). Рассчитанные энергии адсорбции имеют близкие и невысокие значения [$\Delta E_{\text{адс}} = -2.1603$ (1), -0.28 (2), -1.30 кДж/моль (3)]. Поскольку энергия стекин-г-взаимодействия сильно зависит от степени перекрытия, то можно предположить, что орбитали взаимодействующих фрагментов перекрываются в слабой степени. Причиной такого слабого взаимодействия является большая разница в энергиях между граничными орбиталями графеновой поверхности и соединений 1–3, т. е. большая разница в энергиях не приводит к стабилизации системы при адсорбции. Как видно из результатов расчета, максимальным значением $\Delta E_{\text{адс}}$ при близких значениях ВЗМО–НСМО и расстоянием между взаимодействующими фрагментами у соединений 1 и 2, обладает молекула плоского акридина. Это может свидетельствовать о том, что орбитали полиароматических плоских систем перекрываются лучше, чем неплюских.

Для более детального изучения процесса адсорбции были построены изотермы Ленгмюра и рассчитаны константа адсорбции (K), предельные значения адсорбции (A_{∞}) и свободная энергия процесса адсорбции ($\Delta G_{\text{адс}}^{\circ}$). Изотермы сорбции исследуемых органических веществ углеродсодержащим сорбентом соответствуют изотермам мономолекулярной адсорбции Ленгмюра и имеют выпуклую форму. Это равновесие может быть описано уравнением Ленгмюра (1).

$$A = A_{\infty} \frac{K_c}{1 + K_c} \quad (1)$$

Здесь A – величина адсорбции, моль/кг; A_{∞} – предельная мономолекулярная адсорбция (емкость монослоя); K – константа адсорбционного равновесия (находится отношением констант адсорбции и десорбции и характеризует энергию взаимодействия адсорбата с адсорбентом); c – концентрация адсорбата в растворе, кмоль/м³.

Экспериментальные результаты адсорбции обрабатывали с помощью уравнения Ленгмюра (2), записанного в линейной форме.

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty}K} \cdot \frac{1}{c} \quad (2)$$

Графическая зависимость $1/A = f(1/c_p)$ выражается прямой, пересекающей ось ординат. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, определяет величину, обратную емкости монослоя ($1/A_{\infty}$). Тангенс угла наклона прямой равен $1/A_{\infty}K$, что позволяет найти константу адсорбционного равновесия K .

Изотермы были приведены к линейной форме, для которой были рассчитаны следующие параметры: $\text{tg}\alpha$, K (константа адсорбционного равновесия), $\Delta G_{\text{адс}}^{\circ}$ (изменение энергии Гиббса адсорбции) по формулам (3)–(5).

$$\text{tg}\alpha = \frac{1}{A_{\infty}K_{\text{равн}}} \quad (3)$$

$$K_{\text{равн}} = \frac{1}{A_{\infty}\text{tg}\alpha} \quad (4)$$

$$\Delta G_{\text{адс}}^{\circ} = -RT \ln K \quad (5)$$

Рассчитанные параметры сорбции представлены в таблице. Как видно из полученных данных, параметр A_{∞} , характеризующий эффективность процесса, является наибольшим для соединения 1, затем для 2 и заметно уменьшается для 3. Увеличение как размера, так и объема молекулы для соединения 3 приводит к тому, что практически в два раза понижается максимальная адсорбция (параметр A_{∞}) по сравнению с

соединением **1**. Полученные результаты хорошо согласуются с выводом о том, что адсорбция соединений **1–3** является структурно-зависимым процессом, который сильно зависит от наличия и размеров заместителей в ядре акридина. Интересно отметить, что введение в положение 9 исходного акридина **1** фенильного заместителя **2** приводит к незначительному уменьшению параметра A_{∞} , тогда как введение метильной группы к атому азота вызывает снижение параметра A_{∞} практически в 1.5 раза по сравнению с соединением **2**. Столь необычное поведение невозможно объяснить только размерными и объемными факторами. Также важно отметить, что при наименьшем значении A_{∞} для соединения **3** значение K практически в 5 раз больше, чем значения K для соединений **1** и **2**, значение $\Delta G_{\text{адс}}^{\circ}$ также существенно выше. На наш взгляд, вероятнее всего высокие значения констант связаны с тем, что соединение **3** имеет положительный заряд и вследствие этого может взаимодействовать и стабилизироваться на поверхности углеродного носителя различными функциональными группами (COOH, CON, OH). Наличие на поверхности функциональных групп подтверждается данными ИК спектроскопии, полученными для данного углеродного носителя. В ИК спектрах имеются характерные полосы колебаний для карбоксильной, карбонильной и гидроксильной групп. Полученные данные хорошо согласуются с результатами, представленными в работе [22], где показано с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) наличие на поверхности углеродного материала VulcanXC-72 органических функциональных групп. Таким образом, соединение **3** за счет кулоновского взаимодействия сорбируется на поверхности носителя, стабилизируясь поверхностными группами, образуя поверхностный слой, который приводит к частичной блокировке каналов и пор в углеродном носителе, и, как следствие этого, к низкой эффективности процесса сорбции. Данное предположение хорошо согласуется с тем, что при переходе от соединения **2** к соединению **3** резко уменьшается параметр A_{∞} , хотя объемно они не сильно отличаются. Кроме того, как видно из таблицы, значения $\Delta G_{\text{адс}}^{\circ}$ заметно превосходят теоретически полученные значения $\Delta E_{\text{адс}}$. Схожие значения $\Delta G_{\text{адс}}^{\circ}$ были получены при изучении адсорбции на мезопористых углеродных материалах клатрохелатных комплексов кобальта, содержащих в апикальном положении полиаро-

матические группы. На основании полученных данных авторами работы [21] был сделан вывод, что процесс сорбции протекает в порах сорбента. На основе этого можно предположить, что и в случае соединений **1–3** протекает физическая адсорбция, представляющая собой структурно-зависимый процесс, на который сильно влияет структура адсорбируемого вещества (количество и характер заместителей в акридине). Она протекает за счет взаимодействия веществ **1–3** с порами материала, а не за счет π - π -стекинга.

Поскольку основным параметром, влияющим на адсорбцию полиароматических соединений по механизму π - π -стекинга является совместимость по энергии ВЗМО и НСМО адсорбата и поверхности, следовательно, для протекания эффективной адсорбции за счет π - π -стекинга, необходимо контролировать энергии граничных орбиталей взаимодействующих фрагментов, и при необходимости химически модифицировать либо поверхность, либо структуру адсорбата. Так, в нашем случае уменьшение энергии НСМО адсорбата, достигнутое введением в молекулу соединения **1** электронно-акцепторных заместителей, позволило заметно улучшить значение $\Delta E_{\text{адс}}$.

Таким образом, можно сделать вывод, что неполярные молекулы соединений **1** и **2** адсорбируются в порах на носителе углерода за счет физической адсорбции, а не по механизму π - π -стекинга. Механизм сорбции соединения **3** является сложным и может включать как физическую, так и химическую адсорбцию.

Электрохимические свойства адсорбированных соединений были изучены с помощью метода циклической вольтамперометрии. ЦВА иммобилизованных соединений **1–3** на углеродном материале VulcanXC-72 содержат одну одноэлектронную волну в катодной области при потенциалах, близких к потенциалам исходных соединений в растворе (рис. 2). Важно отметить, что при циклировании потенциала от 0 до -1.8 В для соединений **1** и **2** и от 0 до -0.8 В для соединения **3** (50 циклов) ток в пике для соединений **1** и **2** не уменьшался, а для соединения **3** с увеличением числа циклов сканирования значение тока уменьшалось. Вероятно, это связано с тем, что та часть молекул, которая адсорбировалась на поверхности за счет кулоновской стабилизации поверхностными функциональными группами, вымывается с поверхности в раствор. Постоянное значение тока в пике для соединений **1**

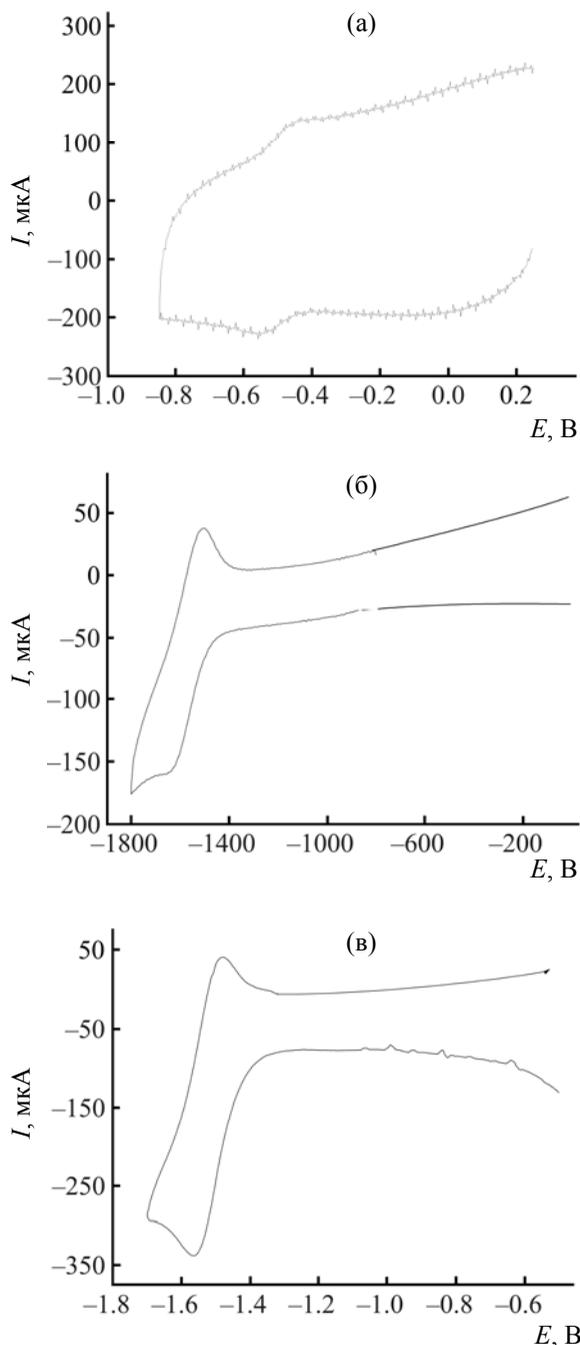


Рис. 2. ЦВА для соединений (а) 1, (б) 2 и (в) 3, иммобилизованных на углеродном носителе Vulcan 72. Условия съемки: хлористый метилен, $V = 20$ мВ/с, Ag/AgCl/KCl.

и 2 указывает на стабильность электродов в процессе электрохимических реакций и отсутствие процесса вымывания с поверхности электрода. Следует отметить, что для создания эффективных электрокаталитических систем передача электрона от электрода на каталитические центры, располо-

женные на поверхности электрода, должна быть достаточно быстрой, а не ограничиваться скоростью переноса электронов между окислительно-восстановительными центрами. В противном случае мы получим неэффективную каталитическую систему. Для всех иммобилизованных соединений была найдена линейная зависимость $\log I_{\text{pvs}}/\log v$ с наклоном, близким к 1, что характерно для систем, в которых лимитирующей стадией является перенос электрона от поверхности электрода к катализатору, а не перенос заряда между окислительно-восстановительными центрами. Таким образом, электрохимические данные показывают, что соединения 1–3, иммобилизованные на углеродном носителе, могут использоваться в качестве гетерогенных каталитических систем процесса получения молекулярного водорода.

Итак, подробно изучен процесс адсорбции на углеродном материале Vulcan XC-72 (VU) органических гетероциклических соединений: акридина, 9-фенилакридина и иодида *N*-метил-9-фенилакридиния. Показано, что адсорбция акридина и 9-фенилакридина является структурно-зависимым процессом, который зависит от наличия функциональных заместителей у молекулы, а адсорбция иодида *N*-метил-9-фенилакридиния имеет сложный механизм и частично протекает через стадию стабилизации соединения на поверхности носителя за счет присутствия функциональных групп. С использованием квантово-химических расчетов показано, что адсорбция исследуемых соединений на графитоподобных участках по механизму π - π -стекинга не реализуется вследствие несоответствия по энергиям граничных орбиталей адсорбата и адсорбента. Методом циклической вольтамперометрии определены электрохимические характеристики органических соединений, иммобилизованных на углеродном материале. В дальнейшем планируется изучить электрокаталитические свойства полученных гетерогенных систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве углеродных материалов использовали графитизированную углеродную сажу Vulcan XC-72 (Cabot Corporation) и графитовую бумага SigrasetGD39 (FuelCellStore).

9-Фенил-10-метилакридиния иодид (PhAcrl) получали кватернизацией 9-фенилакридина метилиодидом в герметичной пробирке в течение 10 ч по методике [19]. Чистота соединения, по

данным ЯМР, составляла 99.6%. Спектр ЯМР ^1H (CD_3CN), δ , м. д.: 8.69 д (2H , H^4 , $J = 9.2$ Гц), 8.42 д (2H , H^3 , $J = 9.2$, 6.8 Гц), 8.04 д (2H , H^1 , $J = 8.5$ Гц), 7.88 д (2H , H^2 , $J = 8.5$ Гц), 7.83–7.73 м (3H , m,p -Ph), 7.56 д (2H , o -Ph, $J = 7.2$ Гц), 4.90 с (3H , Me). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3CN), δ_{C} , м. д.: 161.65 (C^9), 141.70 (C^{12}), 138.74 (C^3), 133.32 ($ipso$ -Ph), 130.25 (p -Ph), 130.18 (C^1), 129.92 (o -Ph), 128.89 (m -Ph), 127.82 (C^2), 126.21 (C^{11}), 118.68 (C^4), 39.15 (Me).

Электрохимические данные получены методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в растворе ацетонитрила [0.1 М. фоновый электролит ($n\text{-C}_4\text{H}_9$) $_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$] с использованием потенциостата GamryInstrumentsReference 3000 в электрохимической ячейке объемом 10 мл. В качестве рабочего электрода использовали модифицированный угольный электрод с активной поверхностью 0.125 cm^2 . Скорость развертки потенциала составляла 20 мВ/с. Вспомогательным электродом выступал платиновый, а электродом сравнения – стандартный хлорсеребряный электрод ($E^0 = 0.41$ В в CH_3CN , vs Fc/Fc^+). Все растворы были полностью деаэрированы путем продувания через них аргона.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lewis N.S., Nocera D.G. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 2006. Vol. 103. P. 15729. doi 10.1073/pnas.0603395103
- De-Mello G.B., Smith, L., Rowley-Neale, S.J., Gruber, J., Hutton, S.J., Banks, C.E. // RSC Adv. 2017. Vol. 7. P. 36208. doi 10.1039/c7ra05085b
- Li S., Wu D., Liang H., Wang J., Zhuang X., Mai Y., Su Y., Feng X. // ChemSusChem. 2014. Vol. 7. P. 3002. doi 10.1002/cssc.201402680
- Eady S.C., Peczonczyk S.L., Maldonado S., Lehnert N. // Chem. Commun. 2014. Vol. 50. P. 8065. doi 10.1039/c4cc02920h
- Clough A.J., Yoo J. W., Mecklenburg M.N., Marinescu S.C. // J. Am. Chem. Soc. 2015. Vol. 137. P. 118. doi 10.1021/ja5116937
- Das A., Stahl S.S. // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. Vol. 56. P. 8892. doi 10.1002/anie.201704921
- Gong K., Du F., Xia Z., Durstock M., Dai L. // Science. 2009. Vol. 323. P. 760. doi 10.1126/science.1168049
- Duan J., Chen S., Jaroniec M., Qiao S. // ACS Nano. 2015. Vol. 9. P. 931. doi 10.1021/nn506701x
- Tian G., Zhang Q., Zhang B., Jin Y., Huang J., Su D., Wei F. // Adv. Funct. Mater. 2014. Vol. 24. P. 5956. doi 10.1002/adfm.201401264
- Zhang G., Zhang J., Zhang M., Wang X. // J. Mater. Chem. 2012. Vol. 22. P. 8083. doi 10.1039/C2JM00097K
- Yan H., Chen Y., Xu S. // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. Vol. 37. P. 125. doi 10.1016/j.ijhydene.2011.09.072
- Wang X., Blechert S., Antonietti M. // ACS Catal. 2012. Vol. 2. P. 1596. doi 10.1021/cs300240x
- Yan S., Li Z., Zou Z. // Langmuir. 2009. Vol. 25. P. 10397. doi 10.1021/la900923z
- Sun Y., Li C., Xu Y., Bai H., Yao Z., Shi G. // Chem. Commun. 2010. Vol. 46. P. 4740. doi 10.1039/c001635g
- Zheng Y., Liu J., Liang J., Jaroniec M., Qiao S.Z. // Energy Environ. Sci. 2012. Vol. 5. P. 6717. doi 10.1039/C2EE03479D
- Yu D., Wei L., Jiang W., Wang H., Sun B., Zhang Q., Goh K., Si R., Chen Y. // Nanoscale. 2013. Vol. 5. P. 3457. doi 10.1039/c3nr34267k
- Liao L., Zhu J., Bian X., Zhu L., Scanlon M.D., Girault H., Liu B. // Adv. Funct. Mater. 2013. Vol. 23. P. 5326. doi 10.1002/adfm.201300318
- Dai L., Chang D.W., Baek J.B., Lu W. // Small. 2012. Vol. 8. P. 1130. doi 10.1002/sml.201101594
- Zhao Y., Nakamura R., Kamiya K., Nakanishi S., Hashimoto K. // Nat. Commun. 2013. Vol. 4. P. 2390. doi 10.1038/ncomms3390
- Dolganov A., Tanaseichuk B., Moiseeva D., Yurova V., Sakanyan J., Shmelkova N., Lobanov V. // Electrochem. Commun. 2016. Vol. 68. P. 59. doi 10.20964/2016.11.24
- Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Ivantsova P.M., Tsebulaeva Y.V., Kostrukov S.G., Moiseeva D.N., Shmelkova N.M., Yurova V.Y., Balakireva O.I., Trushkova N.N., Nagaeva I.G. // Int. J. Electrochem. Sci. 2016. Vol. 11. P. 9559. doi 10.20964/2016.11.24
- Serp P., Figueiredo J.L. Carbon Materials for Catalysis. Hoboken: Wiley, 2009. P. 579.

Design of New Catalysts Based on Acridine Derivatives Immobilized on Carbon Materials for Molecular Hydrogen Production

E. V. Okina*, O. V. Tarasova, A. V. Balandina, K. A. Grigoryan,
Yu. M. Selivanova, and A. V. Gorbunova

N. P. Ogarev National Research Mordovia State University, ul. Bol'shevistskaya 68, Saransk, 430005 Russia
**e-mail: iman081@gmail.com*

Received November 22, 2018; revised November 22, 2018; accepted November 29, 2018

Immobilization of acridine and its derivatives (9-phenylacridine and *N*-methyl-9-phenylacridinium iodide) was studied. For all the compounds quantitative data on physical adsorption were taken. Based on the Langmuir adsorption isotherms, the adsorption equilibrium constants K , the parameters A_{∞} , and ΔG_{ads} were calculated. Using the method of cyclic voltammetry, the electrochemical properties of organic compounds immobilized on a carbon material surface were studied.

Keywords: acridine, adsorption, immobilization, heterogeneous catalyst, hydrogen