

УДК 547:546.11:544.478

# ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ N-МЕТИЛ-9-ФЕНИЛАКРИДИНИЙ ИОДИДА: ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ, СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА

© 2019 г. А. В. Долганов\*, О. В. Тарасова, А. В. Баландина, О. Ю. Черняева,  
В. Ю. Юрова, Ю. М. Селиванова, А. Д. Юдина

*Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева,  
430005, г. Саранск, ул. Большевикская 68  
\*e-mail: dolganov\_sasha@mail.ru*

Поступила в редакцию 13 сентября 2018 г.  
После доработки 1 апреля 2019 г.  
Принята к публикации 12 апреля 2019 г.

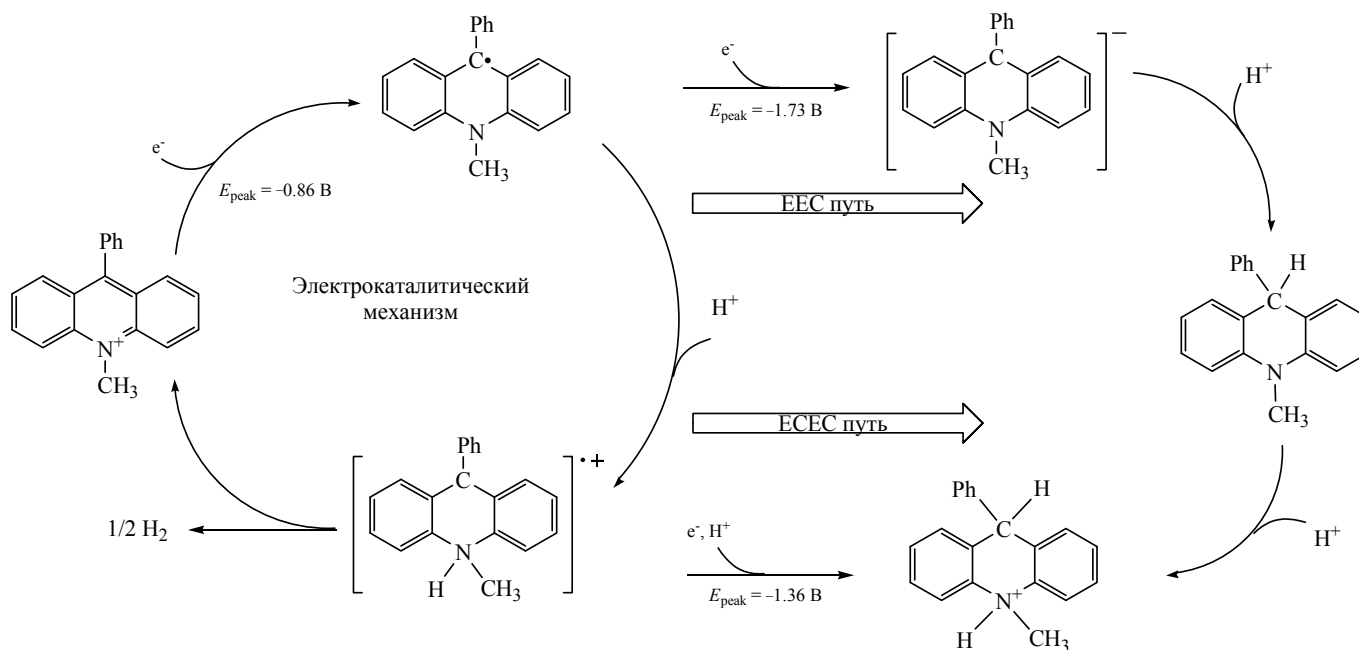
С использованием метода циклической вольтамерометрии (ЦВА), ЯМР- и ЭПР-спектроскопии выявлены и охарактеризованы основные интермедиаты электрокаталитического процесса получения молекулярного водорода в присутствии *N*-метил-9-фенилакридиний иодида. С использованием метода DFT изучен механизм протекающего процесса. Проведен структурный и энергетический анализ соответствующих промежуточных продуктов, показано, что электрокаталитический процесс протекает через стадию образования *N*-протонированного катион-радикала с последующим восстановительным элиминированием молекулярного водорода при бимолекулярной реакции двух катион-радикалов PhAcrl<sup>+</sup>.

**Ключевые слова:** электрокатализ, получение водорода, механизм реакции, электрохимические свойства, 9-фенил-10-метилакридиний иодид.

**DOI:** 10.1134/S0514749219070036

Экологически чистым вариантом генерации молекулярного водорода является электролиз воды: его использование в топливных элементах позволяет получать молекулярный водород из наиболее доступного и практически безграничного источника – воды – и превращать его обратно в воду и электричество, обеспечивая экологичность и возобновляемость процесса [1]. В кислотных средах платина является наиболее эффективным катализатором реакции выделения водорода (HER), но, из-за ее дефицита и высокой чувствительности к следовым количествам загрязняющих веществ, требуются катализаторы на основе доступных и дешевых металлов [2–13]. Большинство из этих проблем, связанных с высокой стоимостью и низкой стабильностью, могут быть решены путем разработки безметалльных (metal-free) молекулярных катализаторов, состоящих из элементов, содержащихся в избытке в атмосфере (С, Н, N, О).

*N*-метил-9-фенилакридиний иодид (PhAcrl) является перспективным кандидатом для создания на его основе «семейства» эффективных безметалльных электрокаталитических систем получения молекулярного водорода. Ранее было показано, что электрокаталитические системы процесса генерации молекулярного водорода на основе PhAcrl могут эффективно работать как в апротонных растворителях, так и в водных средах при низких значениях рН [14–15]. На основе электрохимических данных была предложена каталитическая схема процесса генерирования молекулярного водорода (рис. 1). Для лучшего понимания каталитического процесса и с целью рационализации каталитической системы, с использованием комплексного подхода проведенного с использованием электрохимии, ЯМР- и ЭПР-спектроскопии, а также квантово-химических расчетов, был подробно изучен механизм протекающего процесса, выяв-



**Рис. 1.** Возможный электродаталитический механизм получения молекулярного водорода в присутствии PhAcI, а также конкурирующие EEC и ECES механизмы. Приведенные потенциалы относятся к раствору в ацетонитриле и указаны относительно пары Fc/Fc<sup>+</sup>.

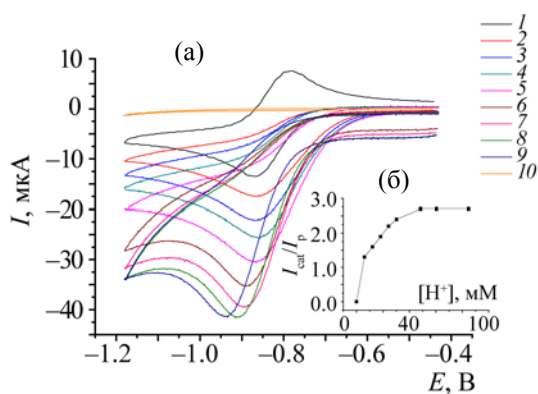
лены основные интермедиаты и определены пути рационального дизайна структуры катализатора для улучшения эффективности процесса.

Указанный механизм по своей сути аналогичен классическим гомолитическому и гетеролитическому механизмам восстановления протона в присутствии электродаталитизаторов на основе переходных металлов [16]. При этом, в случае гетеролитического механизма, ожидалось бы два последовательных электрохимических восстановления одной и той же молекулы акридина, с протонированием образующегося аниона (путь EEC) либо протонированием промежуточного продукта (путь ECES); в обоих случаях конечным продуктом являлся бы 9-фенил-10-метил-9,10-дигидроакридин (либо его протонированная форма).

Гомолитический механизм подразумевает одноэлектронное восстановление PhAcI<sup>+</sup> с последующим протонированием и бимолекулярной реакцией между двумя протонированными частицами, сопровождающейся элиминированием водорода.

Как следует из рис. 1, первый шаг в предложенном механизме включает электрохимическое восстановление акридинного катиона с образованием радикальных частиц PhAcI<sup>•</sup>, природа которых была однозначно определена с использованием характеристичного потенциала волны

восстановления (−0.86 В vs Fc/Fc<sup>+</sup>). При −0.850 В (потенциале, использованном для электродаталитического получения водорода), протекает одноэлектронное восстановление катиона до радикала. Дальнейшее восстановление образовавшихся радикалов PhAcI<sup>•</sup> до анионов PhAcI<sup>−•</sup> при данном потенциале невозможно, поскольку оно происходит при значительно более отрицательных потенциалах (−1.73 В vs Fc/Fc<sup>+</sup>). Следует отметить, что данный процесс протекает необратимо даже при высоких значениях скорости сканирования потенциала (до 10 В/с). Отсутствие обратимости, вероятно, связано с высокой реакционной способностью образующегося аниона: анион способен легко отрывать протон от молекул растворителя – ацетонитрила по механизму ETPC (перенос электрона с последующей быстрой химической реакцией отрыва протона). Поскольку в электрохимической реакции образуется радикал, то уместно было рассмотреть его устойчивость в реакции диспропорционирования с образованием исходного катиона и аниона. Если бы реакция диспропорционирования протекала, то на *цва*-кривой наблюдалось бы увеличение тока прямого процесса восстановления и уменьшение тока обратного, в соответствии с протеканием следующего процесса PhAcI<sup>•</sup> → →PhAcI<sup>+</sup> + PhAcI<sup>−•</sup>. С использованием метода вольтамперометрии нами



**Рис. 2.** (а) Циклическая вольтамперограмма для 1.0 mM раствора PhAcGI в ацетонитриле в присутствии хлорной кислоты (в mM): 0 (1), 6.05 (2), 12.1 (3), 18.15 (4), 24.2 (5), 30.25 (6), 48.4 (7), 60.5 (8), 84.7 (9) и в отсутствие PhAcGI (10). Вставка: (б) Зависимость  $I_{cat}/I_p$  от концентрации  $\text{HClO}_4$  mM при скорости сканирования 200 мВ/с в 1.0 mM растворе PhAcGI в ацетонитриле.

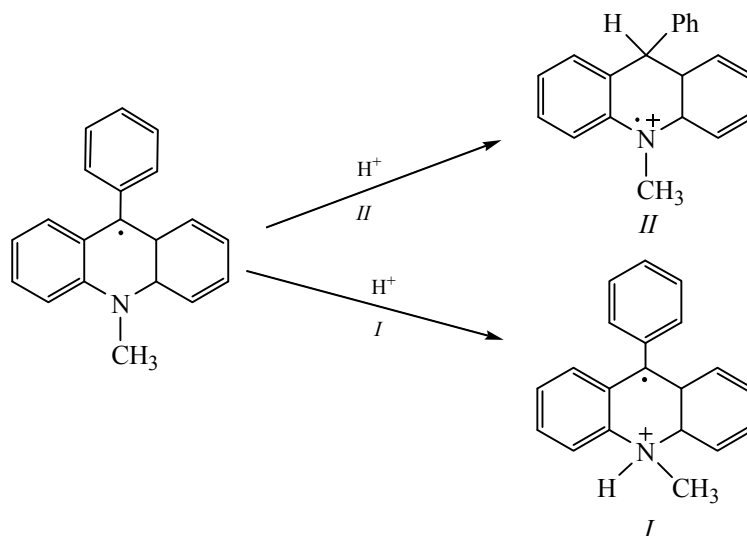
было определено, что многократное сканирование потенциала в области от 0 до  $-1$  В в диарированном растворителе не приводит к изменению картины *цва*: токи обоих процессов не меняются. Полученные данные однозначно указывают на устойчивость образующегося радикала в растворе и отсутствие процесса диспропорционирования радикала.

Добавление хлорной кислоты в раствор, содержащий PhAcGI, приводит к значительному увеличению тока прямого процесса и полному уменьшению тока обратного процесса (рис. 2), т.е. наблюдается *цва*-картина, типичная для протекания гомогенного электрокаталитического процесса: при низких концентрациях кислоты происходит

анодный сдвиг потенциала каталитического процесса, при увеличении концентрации кислоты значения потенциала сдвигаются в катодную область [14].

Такое электрокаталитическое поведение характерно для процессов, протекающих с диффузионным ограничением по субстрату (кислоте) [14, 15, 17]. При отсутствии PhAcGI в указанном диапазоне потенциалов не наблюдалось восстановительных процессов; помещение «использованного» электрода (после проведения электрокаталитических исследований) в свежий раствор электролита без PhAcGI также не привело, по данным ЦВА, к какой-либо каталитической активности. Это свидетельствует о том, что электрокаталитический процесс имеет строго гомогенную природу и влияние адсорбции катализатора или продуктов его разложения на поверхность электрода минимально либо и вовсе отсутствует. Стоит отметить, что чистый 9-фенил-10-метил-9,10-дигидроакридин также не проявил электрокаталитической активности при потенциале  $-0.850$  В в присутствии 0.1 М хлорной кислоты, однозначно исключая возможность каталитических механизмов ЕЕС и ЕСЕС типа. Кроме того, на всех *цва*-кривых отсутствует характеристичное плато даже при скоростях развертки потенциала равной 10 В/с и высоких концентрациях как хлорной кислоты (вплоть до 1 М), так и PhAcGI (12.5 mM), что указывает на протекание быстрого электрокаталитического процесса, лимитированного диффузией субстрата к поверхности электрода. Таким образом, исходя из предложенного механизма, единственно возможным вторым

**Схема 1.**



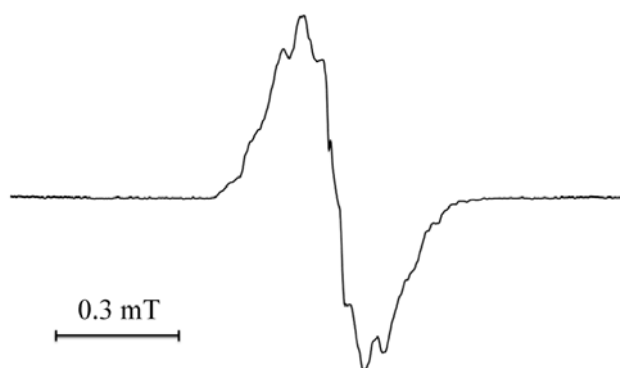


Рис. 3. Спектр ЭПР (X-диапазон) раствора радикала PhAcg<sup>•</sup> в бензоле при комнатной температуре.

шагом каталитического процесса, в этих условиях, является протонирование радикала PhAcg<sup>•</sup> по атому азота (с образованием *N*-замещенного катион-радикала), обладающему максимальной основностью в PhAcg<sup>•</sup> (схема 1, путь I). Здесь интересно отметить, что процесс протонирования может протекать и по атому углерода, месту с наибольшей электронной плотностью, с образованием катион-радикала изомерного катион-радикалу, описанному выше (схема 1, путь II).

Однако энергия активации для данного процесса значительно превышает энергию для процесса протонирования по атому азота (рис. 3).

Чтобы подтвердить каталитическую природу радикальных частиц PhAcg<sup>•</sup> и исключить все возможные этапы, требующие второго электрохимического восстановления, мы химически восстановили PhAcg<sup>+</sup> металлическим серебром [15, 18]. Добавление порошка серебра к раствору ацетонитрила PhAcgI приводило к образованию радикальных частиц PhAcg<sup>•</sup>, обнаруженных с помощью ЭПР-, ЯМР- и УФ-спектроскопии. В отсутствие кислорода сгенерированный радикал был удивительно стабильным. Однако спектр ЭПР для этого раствора (рис. 3) был значительно расширен, вследствие образования нековалентных радикал/радикал или радикал/катион – димеров, стабилизированных за счет π-стейкинга [15]. Наличие динамического обмена между парами радикал/катион также следует из спектров ЯМР (рис. 4), полученных для раствора, содержащего стабильные радикалы PhAcg<sup>•</sup>.

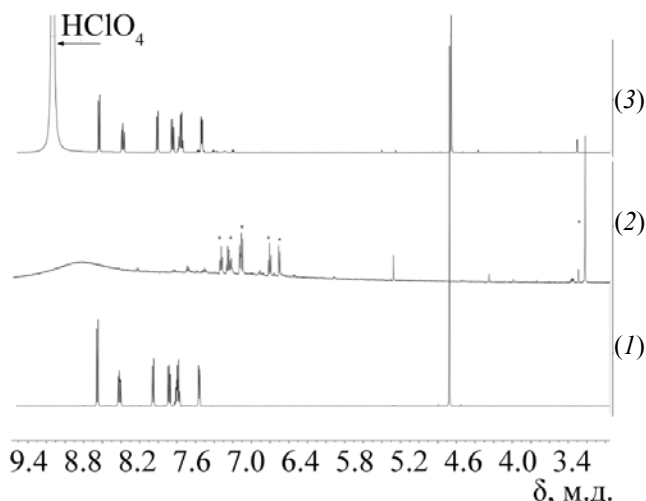


Рис. 4. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H (600 МГц) 3 мМ раствора PhAcgI в ацетонитриле-*d*<sub>3</sub> до (1) и после (2) добавления избытка мелкодисперсного порошка металлического серебра, а также после последующей регенерации начального катиона добавлением хлорной кислоты (3). Спектр (2) умножен на 8 для демонстрации широких сигналов, отнесенных к образовавшимся радикальным частицам. Узкие сигналы, отмеченные звездочками, были отнесены к продукту обратимой димеризации радикалов по данным DOSY спектроскопии ЯМР.

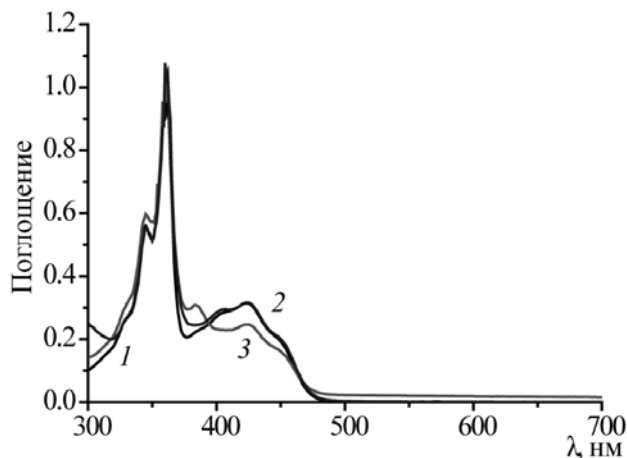
В спектрах ЯМР для данного раствора происходит значительное уширение сигналов исходного катиона, и они становятся более узкими, когда количество радикалов уменьшается. После того как добавить источник протонов (раствор кислоты), сигналы, принадлежащие радикалу в растворе, сразу исчезают, в то время как сигналы, соответствующие исходному катиону PhAcg<sup>+</sup>, появляются вновь (рис. 5 и 6).

Кроме того, в спектре ЯМР появляется новый сигнал – синглет при δ 4.57 м.д., который принадлежит молекулярному водороду и который исчезает после барботирования аргона через раствор (рис. 6).

Следует отметить, что никакой химической реакции, включая образование водорода, не наблюдалась при смешивании порошка серебра с кислотными растворами в отсутствие PhAcgI.

Хотя на основе этих данных могут быть предложены другие каталитические пути, они были исключены следующим образом:

(I) Возможность для ЕЕС-пути, также являющегося общим для электрокатализаторов переходных металлов, была исключена из-за очень отрица-



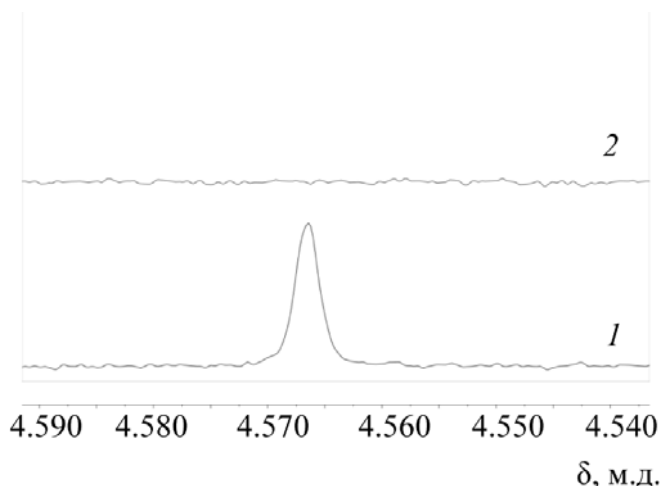
**Рис. 5.** UV-vis спектры для 0.1 мМ раствора PhAcrl в ацетонитриле до (1) и после того, как к нему добавили избыток серебряного порошка (3) и следующую регенерацию исходного катиона (2) добавлением хлорной кислоты.

тельного потенциала восстановления PhAcrl<sup>•+</sup>/PhAcrl<sup>-</sup> (-1.73 В vs Fc/Fc<sup>+</sup>); отсутствия сигналов, связанных с анионом PhAcrl<sup>-</sup> в спектрах ЯМР для раствора химически генерируемого радикала PhAcrl<sup>•+</sup>, также позволило исключить образование PhAcrl<sup>-</sup> в результате диспропорционирования двух радикалов PhAcrl<sup>•+</sup>;

(II) Механизм ECES, включая образование катион-радикала PhAcrlH<sup>•+</sup> с последующим восстановлением PhAcrlH<sup>•+</sup>/PhAcrlH, был исключен, поскольку чистый 9-фенил-10-метил-9,10-дигидроакридин (PhAcrlH), также не имел каталитической активности в реакции выделения водорода.

Образование катион-радикала I удалось зафиксировать с использованием метода ЦВА при сканировании потенциала в катодную область до -1.8 В (рис. 7). Как видно из рис. 8 добавление HClO<sub>4</sub> к раствору приводит к появлению новой волны при потенциале -1.36 В vs Fc/Fc<sup>•+</sup>.

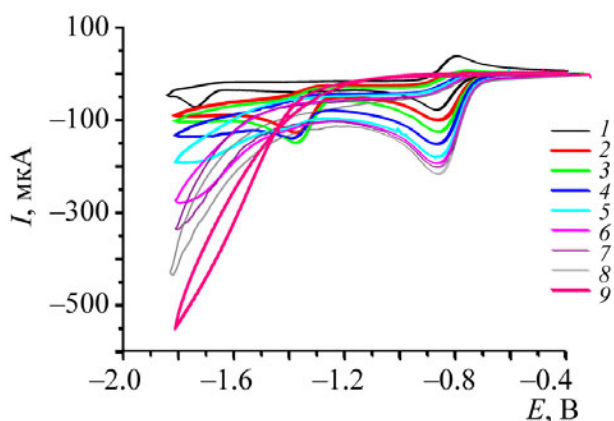
Вероятнее всего при данном потенциале происходит следующий редокс-процесс PhAcrlH<sup>•+</sup>/PhAcrlH т.е. происходит образование каталитически неактивной формы катализатора. Важно отметить, при высоких концентрациях кислоты волна восстановления процесса PhAcrlH<sup>•+</sup>/PhAcrlH исчезает, что хорошо согласуется с предложенным механизмом, так как высокая концентрация кислоты обеспечивает увеличение скорости протонирования PhAcrlH<sup>•+</sup>, что приводит к увеличению концентрации PhAcrlH<sup>•+</sup> и, как следствие этого, к увели-



**Рис. 6.** Спектры ЯМР <sup>1</sup>H (600 МГц) 3 мМ раствора PhAcrl в ацетонитриле-*d*<sub>3</sub> после последовательного добавления мелкодисперсного порошка металлического серебра и раствора хлорной кислоты (1) и последующего удаления полученного молекулярного водорода (сигнал 4.565 м.д.) при помощи продувания аргона через реакционную смесь (2).

чению скорости восстановительного элиминирования молекулярного водорода при бимолекулярной реакции двух катион-радикалов PhAcrlH<sup>•+</sup>. Для подтверждения образования каталитически неактивного 9-фенил-10-метил-9,10-дигидроакридина (PhAcrlH) был проведен препаративный электролиз ацетонитрильного раствора, содержащего PhAcrl (0.1 мМ) и HClO<sub>4</sub> (0.01 М) при потенциале редокс-процесса (-1.36 В vs Fc/Fc<sup>•+</sup>). После проведения процесса по данным ЯМР в спектре присутствовали сигналы, принадлежащие исключительно 9-фенил-10-метил-9,10-дигидроакридину (PhAcrlH). Интересно отметить, что при проведении препаративного электролиза при содержании кислоты 1 мМ было затрачено на 28% больше электричества, чем при проведении электролиза при содержании кислоты равным 0.01 М: 0.31 Кл. относительно 0.25 Кл. Таким образом, данные, полученные при препаративном электролизе, хорошо согласуются с данными, полученными при проведении *цва*-экспериментов.

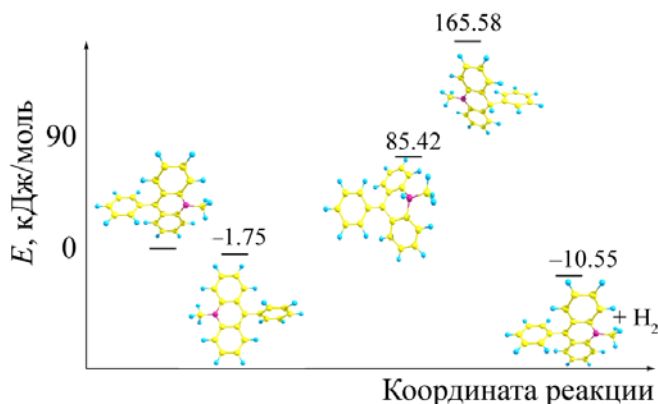
С целью подтверждения механизма реакции и нахождения энергетических характеристик электродокаталитического процесса были проведены квантово-химические расчеты методом DFT в базе V3LYP/6-31+G; колебательные частоты подтвердили, что все структуры являются энергетическими минимумами. На рис. 8 показана энергетическая диаграмма электродокаталитического



**Рис. 7.** Циклические вольтамперограммы 1.0 мМ раствора PhAcrl в ацетонитриле при следующих концентрациях хлорной кислоты (мМ): 0 (1), 1.21 (2), 2.42 (3), 3.63 (4), 4.84 (5), 6.05 (6), 7.26 (7), 8.47 (8), а также чистой хлорной кислоты (20 мМ) в отсутствии PhAcrl (9). Условия: скорость развертки 200 мВ с<sup>-1</sup>, 25°C, 0.1 М [n-Bu<sub>4</sub>N][BF<sub>4</sub>] в ацетонитриле, стеклоуглеродный рабочий электрод. Потенциалы приведены относительно пары Fc/Fc<sup>+</sup>.

механизма образования молекулярного водорода в присутствии PhAcrl.

Как следует из данных, представленных на рис. 8, первый шаг электрокаталитического процесса – восстановление PhAcrl<sup>+</sup> до радикала PhAcrl•. Следующий шаг в каталитическом процессе – протонирование образовавшегося радикала по атому азота с образованием катион-радикального продукта. Как видно, данный шаг протекает с затратой энергии равной 87.17 кДж/моль. Здесь интересно отметить, что полученное значение находится в хорошем соответствии со значениями энергий активации, для многих каталитических процессов образования молекулярного водорода в присутствии электрокаталитических систем на основе различных металлокомплексов а также ферментов, и которое составляет порядка 90 кДж/моль [2]. Полученные результаты очень интересны, поскольку при близких значениях энергетического барьера катализаторы, имеющие различную природу (безметалльные и металлоорганические комплексы), сильно отличаются по значениям рК: так экспериментальное значение рК в воде для PhAcrlH<sup>+</sup> составляет 4, а, например, для комплекса [(DPA-Bpy)Co(OH<sub>2</sub>)]<sup>n+</sup> (DPA-Bpy = N,N-бис(2-пиридинилметил)-2,20-бипиридин-6-метанамин) катализирующего процесс с энергией порядка 60 кДж/моль – 13.9 [19]. Вероятнее всего, это



**Рис. 8.** Энергетический профиль реакции выделения водорода, в присутствии катализатора PhAcrl.

можно объяснить тем, что образующийся катион-радикал PhAcrlH<sup>+</sup> нестабилен из-за невысокой степени стабилизации заряда, тогда как в металлокомплексах стабилизация намного выше. Таким образом, можно предположить, что образующиеся после протонирования гидридные металлокомплексы имеющие низкие значения рК в своем большинстве, в последующую стадию (стадию образования молекулярного водорода) вступают по гетероциклическому механизму, тогда как катион-радикал PhAcrlH<sup>+</sup>, обладающий достаточно высоким значением рК, энергетически выгоднее элиминировать водород через гомолитический путь т.к. связь N–H обладает очень низкой основностью. Данное предположение хорошо подтверждается представленными данными – бимолекулярное элиминирование водорода по гомолитическому пути почти в три раза энергетически более выгодно, чем по гетероциклическому пути. Интересно отметить, что образование изомерного катион-радикала PhAcrlH<sup>+</sup>, в котором протонирование радикала протекает по атому углерода (соединение II) почти в два раза энергетически более затратный путь. Исходя из полученных данных, можно однозначно утверждать, что протонирование радикала протекает по атому азота и данная реакция является скоростью-лимитирующей стадией. Полученные расчетные данные хорошо согласуются с экспериментальными данными [14], где показано, что скорость каталитического процесса лимитируется стадией протонирования радикала.

Таким образом, на основе полученных экспериментальных данных можно однозначно заключить, что каталитический процесс протекает по гомолитическому механизму. Показано, что

основным мотивом, влияющим на протекание процесса по гомолитическому пути, является низкая основность образующегося при протонировании катион-радикала. Можно предположить, что путем рационального дизайна молекулярного остова акридинильного катиона можно увеличить основность атома азота, что должно привести к уменьшению энергии образования катион-радикала и, как следствие этого, к увеличению скорости процесса образования молекулярного водорода.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  регистрировали с использованием спектрометра Bruker Avance-600 (рабочая частота 600.13 МГц). Измерения проводили с использованием остаточного сигнала дейтерированного растворителя в качестве внутреннего эталона. Сбор и обработку данных выполняли с помощью программного обеспечения Topspin 2.1 и Mestrenova 9.0.0 соответственно.

Спектры ЭПР в X-диапазоне получали с использованием ЭПР-спектрометра Bruker Elexsys E500 при использовании следующих параметров: СВЧ-частота 9.8 ГГц, мощность СВЧ 200 мВт, ширина развертки 40 Г, частота модуляции 100 кГц, амплитуда модуляции 0.3 Г, постоянная времени 200 мс, разрешение 2048 точек.

Электрохимические данные были получены методом циклической вольтаметрии (ЦВА) в растворе ацетонитрила (0.1 М фонового электролита  $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{BF}_4$ ) с использованием потенциостата Gamry, в электрохимической ячейке объемом 5 мл. В качестве рабочего электрода использовался стеклоуглеродный (GC) электрод  $S^2 = 0.125 \text{ см}^2$ . Электрод тщательно отполировали и промыли перед измерениями. Вспомогательным электродом выступал платиновый, а электродом сравнения – стандартный хлорсеребряный электрод ( $E^0 = 0.33 \text{ В}$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$  vs  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ). Все растворы были полностью деаэрированы путем продувания через них аргона.

9-Фенил-10-метилакридиний иодид ( $\text{PhAcrl}$ ) получали кватернизацией 9-фенилакридина метил-иодидом в герметичной пробирке в течение 10 ч [19]. Чистота соединения, по данным ЯМР, составляла 99.6%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ),  $\delta$ , м.д.: 8.69 д (2H,  $\text{H}^d$ ,  $J$  9.2 Гц), 8.42 д.д. (2H,  $\text{H}^3$ ,  $J$  9.2, 6.8 Гц), 8.04 д (2H,  $\text{H}^1$ ,  $J$  8.5 Гц), 7.94–7.83 д.д. (2H,  $\text{H}^2$ ,  $J$  8.5, 6.8 Гц), 7.83–7.73 м (3H,  $m\text{-Ph}$ ,  $n\text{-Ph}$ ), 7.56 д (2H,  $o\text{-}$

$\text{Ph}$ ,  $J$  7.2 Гц), 4.90 с (3H, Me). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ),  $\delta$ , м.д.: 161.65 ( $\text{C}^9$ ), 141.70 ( $\text{C}^{12}$ ), 138.74 ( $\text{C}^3$ ), 133.32 ( $unco\text{-Ph}$ ), 130.25 ( $n\text{-Ph}$ ), 130.18 ( $\text{C}^1$ ), 129.92 ( $o\text{-Ph}$ ), 128.89 ( $m\text{-Ph}$ ), 127.82 ( $\text{C}^2$ ), 126.21 ( $\text{C}^{11}$ ), 118.68 ( $\text{C}^4$ ), 39.15 (Me).

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят д.х.н. В.В. Новикова за регистрацию спектров ЭПР и ЯМР.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Panetier J.A., Letko C.S., Tilley T.D., Head-Gordon M. *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 223. doi 10.1021/acs.jctc.5b00968
2. Kaeffer. N., Chavarot-Kerlidou M., Artero V. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1286. doi 10.1021/acs.accounts.5b00058
3. Harshan A.K., B.H. Solis, Winkler J.R., Gray H.B., Hammes-Schiffer S. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 2934. doi 10.1021/acs.inorgchem.5b02857
4. Anjali B.A., Sayyed F.B., Suresh C.H. *J. Phys. Chem. A.* **2016**, *120*, 1112. doi 10.1021/acs.jpca.5b11543
5. Solis B.H., Hammes-Schiffer S. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11252. doi 10.1021/ic201842v
6. Solis B.H., Hammes-Schiffer S. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 6427. doi 10.1021/ic5002896
7. Zarkadoulas A., Field M.J., Papatriantafyllopoulou C., Fize J., Artero V. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 432. doi 10.1021/acs.inorgchem.5b02000
8. Fogeron T., Porcher J.P., Gomez-Mingot M., Todorova T., Chamoreau L.-M., Mellot-Draznieks C., Fontecave Y., Li, M. *Dalt. Trans.* **2016**, *2*, 14754. doi 10.1039/C6DT01824F
9. Liao R.Z., Wang M., Sun L.C., Siegbahn P.E.M. *Dalt. Trans.* **2015**, *44*, 9736. doi 10.1039/C5DT01008J
10. Dolganov A.V., Tarasova O.V., Moiseeva D.N., Muryumin E.E. *Int. J. Hydrogen. Energy.* **2016**, *41*, 9312. doi 10.1016/j.ijhydene.2016.03.131
11. Dolganov A.V., Belov A.S., Novikov V.V., Vologzhanina A.V., Romanenko G.V., Budnikova Y.G., Zelinskii G.E., Buzin M.I., Voloshin Y.Z. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 2476. doi 10.1039/C4DT03082F
12. Dolganov A.V., Belaya I.G., Voloshin Y.Z. *Electrochem. Acta.* **2014**, *125*, 302. doi 10.1016/j.electacta.2014.01.060
13. Dolganov A.V., Belov A.S., Novikov V.V., Vologzhanina A.V., Mokhir A., Bubnov Y.N.,

- Voloshin Y.Z. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 4373. doi 10.1039/C3DT33073G
14. Dolganov A., Tanaseichuk B., Moiseeva D., Yurova V., Sakanyan J., Shmelkova N., Lobanov V. *Electrochem. Commun.* **2016**, 68, 59. doi 10.1016/j.elecom.2016.04.015
15. Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Ivantsova P.M., Tsebulaeva Y.V., Kostrukov S.G., Moiseeva D.N., Shmelkova N.M., Yurova V.Y. *Intern. J. Electrochem. Sci.* **2016**, 11, 9559. doi 10.20964/2016.11.24
16. Artero V., Montecave M. *Coord Chem Rev.* **2005**, 1518. doi 10.1016/j.ccr.2005.01.014.
17. Artero V, Chavarot-Kerlidou M., Fontecave M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 7238. doi 10.1002/anie.201007987
18. Koper N.W., Jonker S.A., Verhoeven J.W. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* **1985**, 104, 296. doi 10.1002/recl.19851041106
19. Lewandowska-Andralojc A., Baine T., Zhao X., Muckerman J.T., Fujita E., Polyansky D. *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 4310. doi 10.1021/ic5031137

## Hydrogen Evolution Reaction in the Presence of *N*-Methyl-9-phenylacridine Iodide: Electrochemical, Spectroscopic and Quantum-chemical Study of the Process

A. V. Dolganov\*, O. V. Tarasova, A. V. Balandina, O. Y. Chernyaeva, V. Y. Yurova, Y. M. Selivanova, and A. D. Yudina

*Mordovian Ogarev State University, 430005, Russia, Saransk, Bolshevistskaya 68a*

\*e-mail: dolganov\_sasha@mail.ru

Received September 13, 2018; revised April 1, 2019; accepted April 12, 2019

Using the method of cyclic voltametry (CVA), NMR and EPR-spectroscopy, the main intermediates of the electrocatalytic process for the hydrogen evolution reaction in the presence of *N*-methyl-9-phenylacridinium iodide were identified and characterized. Using the DFT method, the mechanism of the ongoing process has been studied. A structural and energetic analysis of the corresponding intermediates was carried out, and it was shown that the electrocatalytic process proceeds through the formation of an *N*-protonated radical cation followed by reductive elimination of molecular hydrogen in the bimolecular reaction of two radical cations PhAcrH<sup>+</sup>.

**Keywords:** electrocatalysis, hydrogen production, reaction mechanism, electrochemical properties, 9-phenyl-10-methyl acridinium iodide