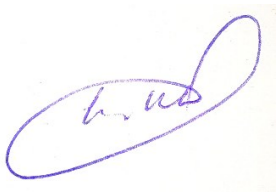
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ НИЖЕГОРОДСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н. И. ЛОБАЧЕВСКОГО»

На правах рукописи



Климаева Людмила Александровна

ОРГАНИЧЕСКИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ — ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИДИНА И ФЕНАНТРОЛИНА — КАК БЕЗМЕТАЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА

Научная специальность
1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор,
Князев Александр Владимирович

Нижний Новгород – 2026

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 3

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 11

1.1 Механизмы реакции образования молекулярного водорода 11

1.2 Электрокаталитические реакции в присутствии металлсодержащих систем 16

1.3 Безметальные электрокатализаторы 25

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ 37

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ 41

3.1 Электрокаталитические платформы на основе 2,2’-бипиридина 41

3.2 Гидропроизводные орто-бипиридины 61

3.3 Электрокаталитические платформы на основе 1,10-фенантролина 72

3.4 Гидропроизводные 1,10-фенантролина 89

ВЫВОДЫ 95

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ 99

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИССЛЕДОВАНИЯ 100

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 103

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. На фоне роста численности населения и его энергопотребления, а также сокращения запасов ископаемого топлива, в последние десятилетия мировое сообщество ведет поиски альтернативных источники энергии, и сегодня молекулярный водород рассматривается как наиболее многообещающий кандидат на роль «топлива будущего» [1].

Электрохимическое разложение воды представляет собой наиболее экологичный и технологичный путь получения этого газа. При работе топливных элементов на водороде происходит регенерация воды и генерация электричества, что обеспечивает замкнутый экологически безопасный цикл с использованием практически неисчерпаемого сырья [2–5].

Интеграция возобновляемых источников энергии в энергосистемы сопряжена с необходимостью трансформации производимой электроэнергии в энергию химических связей. Водород выступает идеальным промежуточным носителем, поскольку его сжигание в топливных элементах позволяет возвращать электричество в сеть в периоды пикового спроса.

Несмотря на прогресс в водородной энергетике в последние годы, внедрение технологий тормозится недостаточной производительностью существующих искусственных катализаторов. Активное направление современных исследований – биомиметика, где воспроизводятся активные центры гидрогеназ – ферментов, содержащих ионы железа или никеля. Эти природные катализаторы демонстрируют выдающуюся активность при крайне малом перенапряжении, однако их промышленное использование ограничено сложностью выделения, чувствительностью к температуре реакции, значению pH и присутствию кислорода воздуха. К настоящему времени синтезировано множество металлокомплексов, демонстрирующих высокую активность в электрокаталитическом выделении водорода, в том числе превосходящих гидрогеназы по активности и величине перенапряжения. Тем не менее ни один из всего многообразия молекулярных

катализаторов до сих пор не сочетал низкое перенапряжение с доступностью, высокой активностью и стабильностью, что является обязательными условиями экономически оправданного электрокатализатора. Таким образом, основываясь на всем вышеописанном, разработка уникальных катализаторов нового поколения для электрохимической генерации молекулярного водорода остаётся крайне важной задачей.

В качестве альтернативы металлосодержащим системам сегодня всё чаще предлагаются гомогенные углеродные материалы. Они привлекают внимание исследователей благодаря сочетанию таких качеств, как приемлемая активность, хорошая селективность и устойчивость к деградации, что позволяет говорить о них как о полностью безметальных катализаторах. Однако, несмотря на статус нового перспективного направления, детали процессов, протекающих на этих материалах при восстановлении протонов до H_2, до сих пор не получили исчерпывающего объяснения и требуют дальнейшего изучения.

Представленное диссертационное исследование направлено на получение и использование новых типов каталитических систем – органических гетероциклических солей, на основе производных 2,2’-бипиридина и 1,10-фенантролина с заместителями различной природы и функциональности. Схожие органические соединения, являющиеся инновационными каталитическими системами, впервые были описаны начиная с 2016 года на примере гетероциклической соли – 9-фенил-N-фенилакридиний иодида (PhAcrI) и 2,4,6-трифенилпиридина [6–9]. Предложенные каталитические системы одинаково эффективно катализировали процесс электрохимического получения водорода как из апротонных растворителей в присутствии кислот.

Благодаря уникальному набору функциональных качеств предложенные катализаторы могут быть описаны как класс «умных молекул». Эти качества включают низкую стоимость, технологичность получения, отсутствие вредных побочных эффектов от используемых веществ, а также их способность сохранять химическую и термодинамическую стабильность в нескольких окислительных

состояниях. Кроме того, подобные структуры эффективно функционируют при различных значениях pH, температуры и окислительно-восстановительного напряжения. Они обеспечивают быструю передачу электронов и дают возможность точно управлять своим редокс-потенциалом, что в совокупности создаёт оптимальные условия для генерации водорода.

Цель и задачи работы. Целью диссертационного исследования является разработка высокоэффективных синтетических каталитических систем для электрохимического процесса получения молекулярного водорода при минимальных значениях перенапряжения процесса.

Для достижения цели в процессе исследования решались следующие задачи:

1. Синтез функционализированных производных 2,2’-бипиридина и 1,10-фенантролина с использованием методов органической химии;
2. Определение электрохимических параметров синтезированных соединений методом циклической вольтамперометрии с целью выявления зависимости типа «структура-свойство. Это позволит получить важную информацию о влиянии природы заместителей на окислительно-восстановительные свойства электрокатализаторов, а также на устойчивость генерированных в ходе восстановления промежуточных частиц;
3. Исследование каталитической активности полученных электрокатализаторов методом циклической вольтамперометрии и газовой хроматографии, а также препаративного потенциостатического электролиза с использованием кислот различной природы (органических и неорганических);
4. Анализ результатов проведенных экспериментов с использованием ряда математических процедур;
5. Изучение механизма реакции электрокаталитического восстановления $2H^+/H_2$ методом циклической вольтамперометрии, спектроэлектрохимии, спектроскопии ЯМР, а также методами квантовой химии.

Научная новизна. В диссертационной работе предложены подходы к получению ранее не описанной группы высокоактивных электрокатализаторов выделения молекулярного водорода, сконструированных на основе функционализированных производных орто-бипиридина и 1,10-фенантролина. Высокая химическая устойчивость этих соединений открывает возможность вводить в их остов заместители самой разной природы. Варьирование заместителей при атомах азота позволяет точно настраивать сразу две ключевые характеристики: основность радикала – центрального интермедиата каталитического цикла, и потенциал электрохимического восстановления. Меняя число заместителей и их электронные эффекты. Изменяя число и электронные эффекты заместителей можно регулировать потенциал электрокаталитической реакции выделения водорода ($2H^+/H_2$) в зависимости от природы используемого источника протонов, обеспечивая восстановление водорода с меньшими энергетическими затратами. Это, в свою очередь, способствует получению электрокаталитических материалов, которые объединяют в себе основные параметры экономически выгодного катализаторы – это синтетическую доступность, высокую эффективность и экологическую приемлемость с химической и термодинамической устойчивостью. Рационально спроектированные гомогенные каталитические системы позволят проводить целевые процессы с высокой производительностью, малым перенапряжением и значительными скоростями.

Практическая ценность. В работе впервые введены в рассмотрение «молекулярные платформы» на базе органических производных 2,2′-бипиридина и 1,10-фенантролина, разработанные непосредственно для высокоэффективного получения молекулярного водорода. С помощью набора электрохимических методов и подходов были определены ключевые характеристики и механизмы электрокаталитического выделения водорода в присутствии органических катализаторов, а также различных кислот органической, так и неорганической природы.

Для органических катализаторов ключевым фактором, определяющим продуктивность восстановления протонов, выступает строение заместителя при гетероатоме. Экспериментально подтверждено и показано, что варьирование замещающих групп у атома азота служит эффективным инструментом регулирования каталитической активности, что согласуется с теоретическими ранее приведенными данными. Главное отличие рассматриваемых систем от классических металлокомплексов связано с пространственным разделением функциональных центров – в последних, каталитическая и редокс-функции сосредоточены на металлоцентре. В гетероциклических органических структурах эти роли распределены: редокс-свойства определяются четвёртым углеродным атомом, тогда как основность обеспечивается атомом азота. Такая архитектура предоставляет возможности для направленного дизайна катализаторов с заранее заданными эксплуатационными параметрами – в частности, низким перенапряжением и высокими скоростями на лимитирующих стадиях. При этом варьирование азотных заместителей позволяет целенаправленно изменять основность активного центра. В металлосодержащих аналогах подобное раздельное управление характеристиками недостижимо, что часто приводит к созданию систем, которые, несмотря на свою эффективность, имеют ограниченный потенциал для дальнейшего развития. Совокупность полученных данных открывает широкие перспективы для целенаправленного конструирования и синтеза высокоэффективных катализаторов нового типа на основе органических гетероциклических соединений.

Положения, выносимые на защиту.

1. Разработаны методы получения и охарактеризованы с помощью циклической вольтамперометрии, препаративного электролиза и квантово-химических расчётов новые гомогенные безметальные электрокатализаторы для получения молекулярного водорода на основе функциональных производных орто-бипиридина и 1,10-фенантролина. Определены их

ключевые кинетические и термодинамические параметры в присутствии ряда органических и неорганических кислот.

2. Показано, что природа заместителя при атоме азота в производных орто-бипиридина определяет механизм и эффективность электрокаталитического выделения водорода. Для N,N’-диметил-2,2’-бипиридиния впервые обнаружена возможность одновременной реализации трёх различных механизмов (внутримолекулярного, гомогенного и гетерогенного) при разных потенциалах с суммарным вовлечением до шести каталитических центров, в то время как для N-метил-2,2’-бипиридиния достигается селективное переключение между одним и двумя центрами. Потенциал и концентрация кислоты являются эффективными инструментами управления механизмом реакции.
3. На примере 1,10-фенантролина и его производных выявлена определяющая роль конформационной жёсткости молекулы – исходная молекула обеспечивает энергетически низкозатратный внутримолекулярный механизм за счёт фиксации каталитических центров в благоприятной конформации, тогда как введение метильного заместителя при азоте нарушает её, изменяя механизм и понижая эффективность. Рост числа метильных групп в молекулярном остове закономерно повышает основность центров и вызывает появление дополнительного пути образования водорода. Показано, что сила кислоты существенно влияет на реализацию процесса для протонированных форм.
4. Установлено, что независимо от исходного состояния катализатора — моно- или дипротонированная форма 1,10-фенантролина (1-гидро- и 1,10-дигидрофенантролиний иодиды) – электрокаталитический процесс протекает по единому механизму, что свидетельствует об образовании общего ключевого интермедиата.

Методы исследования. Изученные в представленной работе соединения были синтезированы, охарактеризованы и исследованы в лабораториях кафедры

фундаментальной химии и химической технологии и кафедры физической химии МГУ им. Н.П. Огарёва.

Все электрохимические измерения проводились с помощью цифрового потенциостата-гальваностата CorrTest CS300 (Китай), подключенного к персональному компьютеру. Идентификация, характеризация и спектральные исследования проводились с помощью многофункциональной хромато-масс-спектрометрической системы ВЭЖХ-ГХВР-МС-Konik K2 (Испания) на базе ВЭЖХ-системы серии 560, ГХВР-системы серии 5000B и масс-селективного детектора Q12, фурье-ИК-спектрометра Спектролюм и электронного спектрофотометра UV-1800 (Shimadzu), универсального элементного анализатора CHNSCl Vario MICROCube (Elementar) и мультиядерного ЯМР-спектрометра JEOL JNM-ECX400 (Япония). Газорохроматографические исследования проводили при помощи газового хроматографа Кристалл 2000М.

Личный вклад. Диссертантом выполнен глубокий обзор литературных источников, послуживший основой для обоснования актуальности и научной новизны диссертационной работы. Экспериментальная часть работы выполнена автором лично. Обработка и анализ полученных данных также проведены автором самостоятельно, что позволило сформулировать ключевые выводы и определить направления будущих исследований. Совместно с научным руководителем осуществлялись постановка задач, интерпретация результатов и подготовка научных публикаций.

Апробация работы. По теме работы опубликовано 6 публикаций в журналах, включенных в перечень ВАК при Минобрнауки России и индексируемых в международных базах данных Web of Science (WoS) и Scopus. Результаты неоднократно обсуждались на конференциях всероссийского и международного уровня, опубликовано 4 тезиса докладов. Получено 2 патента на изобретение.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертационная работа по поставленной цели, решенным задачам и полученным результатам

соответствует п. 8 «Динамика элементарного акта химических реакций. Механизмы реакции с участием активных частиц» и п. 9 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции» паспорта специальности 1.4.4 – физическая химия.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 112 страницах машинописного текста; состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, выводов и списка использованных литературных источников (101 наименование); содержит 29 рисунков, 44 схемы, 6 таблиц.

Благодарности. Автор выражает глубокую признательность научному руководителю – доктору химических наук, профессору Князеву Александру Владимировичу. Особая благодарность кандидату химических наук, доценту Кострюкову Сергею Геннадьевичу за помощь в снятии и интерпретации ЯМР-спектров; кандидату химических наук, доценту Мурюмину Евгению Евгеньевичу за помощь в проведении квантово-химических расчетов; сотрудникам научно-исследовательской лаборатории «Молекулярные безметальные электрокатализаторы для водородной энергетики» за помощь и неоценимый вклад в написании работы. Отдельно автор благодарит кандидата химических наук, доцента Долганова Александра Викторовича за ценные советы, поддержку и всестороннюю помощь на всех этапах подготовки диссертации.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Механизмы реакции образования молекулярного водорода

Повсеместное использование ископаемых видов топлива, как известно, способствует антропогенному изменению климата и энергетическому кризису – это сигнализирует о скорой необходимости поиска углеродно-нейтральных, экологически чистых и возобновляемых источников энергии [10,11]. Возможной альтернативой перехода от традиционных технологий получения тепло- и электроэнергии, которой в настоящее время уделяется значительное время, является использование молекулярного водорода за счет высокой плотности энергии и того факта, что единственным продуктом его сгорания является вода [2,12,13]. Несмотря на то, что существует большое разнообразие способов производства водорода, ключевой технологией, которая в перспективе способна обеспечить его полномасштабное производство, является электрохимическая реакция. На первый взгляд, эта реакция обманчиво проста, однако высокая энергия активации процесса требует присутствие производительного катализатора для снижения энергетического барьера [14,15].

Высокоэффективными каталитическими системами, несомненно, являются природные гидрогеназы, способные селективно катализировать выделение молекулярного водорода. Именно их структуры служат источником вдохновения для разработки синтетических катализаторов. После раскрытия структуры гидрогеназ бактерий, таких как *Desulfovibrio gigas* и *Clostridium pasteurianum* [16–22], было сообщено о нескольких гидрогеназах, имитирующих комплексы металлов на основе распространенных на Земле металлов. Однако существенным и ключевым недостатком металлоферментов является их крайне высокая чувствительность к окружающим условиям, что подвергает сомнению их производство в промышленном количестве [23]. Тем не менее, несмотря на имеющиеся недостатки и тот факт, что детальный путь реакции и промежуточные

структуры все еще являются предметом обсуждения, подробные исследования механистических аспектов этих природных систем выявили повторяющиеся паттерны совместной каталитической активности металл-лиганд, которые определяют дизайн многих катализаторов выделения водорода.

Современные синтетические электрокаталитические системы подразделяются на гетерогенные (на твердых носителях) и гомогенные (молекулярные). Гетерогенные системы сложны в изучении, поскольку свойства катализатора в значительной степени зависят от локальных морфологических свойств их поверхности. Широко исследуемым направлением стали гомогенные каталитические системы за счет возможности настройки и варьирования необходимых свойств на молекулярном уровне.

В течение последнего десятилетия усилия исследователей направлены на разработку низкомолекулярных электрокатализаторов на основе переходных металлов. Было опубликовано несколько обзорных статей, акцентирующих внимание на взаимосвязь структура-свойство [24–30], что может дать рекомендации по разработке более совершенных катализаторов в будущем.

Большое распространение получило мнение, что в большинстве случаев образование водорода, катализируемое металлокомплексами, происходит за счет общего промежуточного металлогидрида в реакционном центре, образованном за счет либо последовательного, либо одновременного переноса протона и электрона (PCET), за которым следуют два возможных механизма образования последующей связи H-H. Первый механизм включает в себя гомолитический (биметаллический) путь, в котором гидрид металла ([H-Me^{n+}]) способен реагировать с гидридом другого металла с последующим восстановительным элиминированием водорода. Имеет место быть альтернативный, гетеролитический путь, в ходе которого гидрид металла дополнительно восстанавливается и протонируется с образованием H_2. Общий путь реакции представлен на схеме 1.

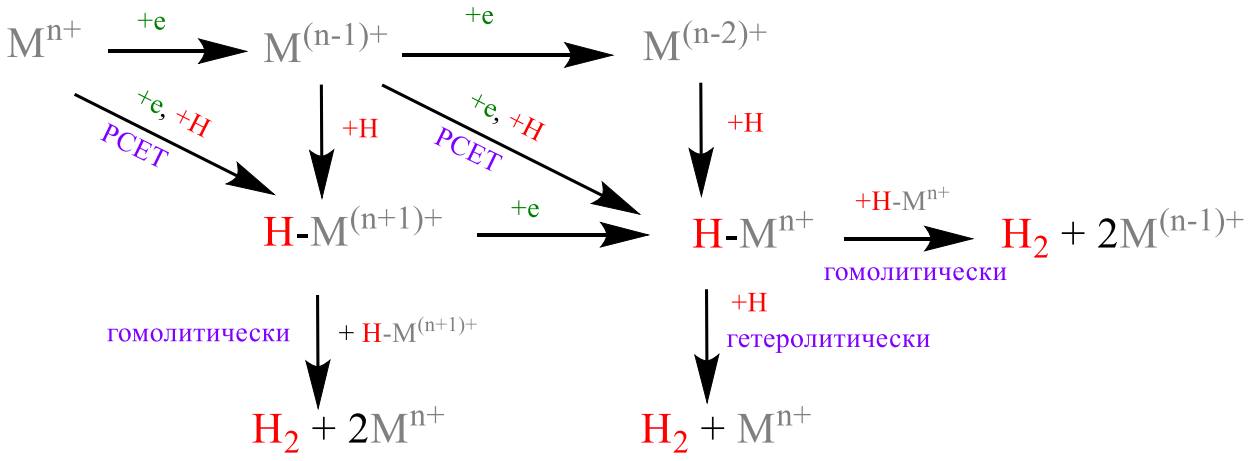


Схема 1 – Гомолитический и гетеролитический механизмы выделения H_2 через стадию образования металлгидридного интермедиата. M – активный металлический центр [31]

Каталитический цикл начинается с одноэлектронного восстановления катализатора, за которым возможно либо последующее протонирование с образованием частицы $H–M^{(n–1)+}$, либо второе восстановление до $M^{(n–2)+}$ (где M – металлический центр). В первом случае, возможен биметаллический путь реакции, в котором в ходе взаимодействия двух металлогидридов и реализуется элиминирование H_2. Иной путь заключается в том, что образующийся интермедиат способен образовывать H_2 как по гомолитическому, так по гетеролитическому пути – это во многом зависит от ряда факторов, таких как степень гидрированности металлоцентра, сила источника протонов и энергия активации реакции [32,33]. Гидрированность металлогидрида $(H–M)^+$ формально определяется как свободная энергия диссоциации гетеролитической связи исходного металла и гидрид-иона. Примечательно то, что гомолитический и гетеролитический путь могут реализовываться одновременно, но доминирующий путь определяется экспериментальными условиями.

Глубокое понимание каталитического механизма на основе гидридов металлов привело к значительным успехам в разработке эффективных молекулярных катализаторов. Было выявлено, что необходимыми условиями реализации реакции в присутствии электрокатализатора являются необходимость

наличия у иона металла свободного координационного центра, а так же термодинамическая устойчивость в нескольких степенях окисления.

Исходя из этого, помимо реакционной способности металлов, большое внимание уделяется природе лигандов. Первоначально, интерес к таким системам был вызван биологическими процессами восстановления. Недавние научные исследования были направлены на изучение окислительно-восстановительных лиганд-гидридных систем и их применения в каталитическом окислении воды, спиртов, а так же в качестве посредников в многоэлектронных реакциях [34–40].

В частности, разработки направлены на создание молекулярных конструкций, участвующих в металл-вспомогательном лиганд-центрированной или лиганд-вспомогательном металл-центрированном образовании водорода. Возможные механизмы процесса представлены на схеме 2.

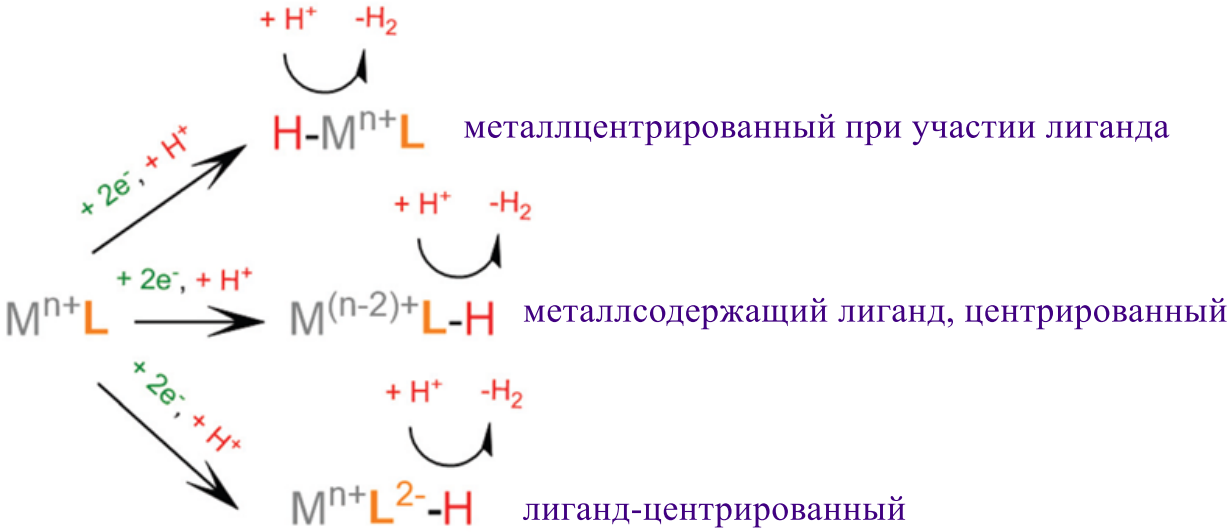


Схема 2 – Возможные пути протекания реакции выделения водорода в присутствии лиганд-гидридных систем [31]

В первом случае, при лиганд-вспомогательном восстановлении, образованию металлогидрида происходит за счет повышения электронной плотности на атоме металла. Во втором случае, если в реакции участвует металл с низкой валентностью, реализуется металл-вспомогательный лиганд-центрированный путь, в ходе которого возможно протонирование лиганда. Полностью лиганд-

центрированный механизм возможен только в случае лигандов, обладающих достаточной окислительно-восстановительной активностью – некоторые из них способны катализировать восстановление протона в системах, не содержащих металлов [41,42].

Во всех случаях, для образования H_2 необходимо два переноса электрона (электрохимическая стадия, E) и два переноса протона (химическая стадия, C). Классическим вариантом является чередование этих стадий – ECEC или CECE, приводящих к двум последовательным переносам атома водорода без накопления заряда. В качестве альтернативы может рассматриваться механизм двойного протонирования и последующего восстановления, CCEE, поскольку восстановление двух протонированных частиц, как правило, протекает в более анодной области. Электрофильные фрагменты лигандов могут приводить к последовательному восстановлению интермедиатов – следовательно, имеет место быть обратный механизм EECC. Перенос электрона и протона может быть одновременным (PCET), в ходе которого не образуются продукты с высокой внутренней энергией. Логично предположить, что из всех возможных путей система стремится реализовать тот, который включает в себя низкоэнергетические интермедиаты и низкие энергетические барьеры. Следовательно, идеальный катализатор не должен приводить к образованию промежуточных продуктов с высокой внутренней энергией, поскольку это приводит к снижению скорости протекания реакции. Описанные выше механизмы напрямую зависят от природы металлоцентра и строения лигандного окружения, а так же от условий проведения эксперимента, значения pKa кислоты, используемой в качестве источника протонов, растворителя и приложенных потенциалов.

1.2 Электрокаталитические реакции в присутствии металлсодержащих систем

В исследованиях электрокаталитических металлсодержащих систем для производства H_2 используются переходные металлы с частично заполненными d-электронными конфигурациями – это связано с тем, что ионы металлов могут существовать в более высокой степени окисления [3]. В последние годы исследователи используют комплексы переходных металлов первого ряда – кобальта, никеля, меди, цинка [43–49]. Кроме этого, значительное внимание уделяется редокс-активным органическим лигандам, которые функционируют как источник электронов в комплексах, а так же придают комплексам новые реакционные возможности путем потери или присоединения электронов [50,51].

Изучение металлгидридных систем с различными каталитическими механизмами, несомненно, привело к существенному прогрессу в области водородной энергетики. Было определено, что для успешной реализации вышеописанных механизмов необходимо использование ионов металлов с доступными координационными центрами и способностью к аккомодации нескольких окислительно-восстановительных состояний для переноса гидрида и генерации водорода.

Касательно исключительно лиганд-центрированного катализа, то на сегодняшний день данных представлено не так уж и много [34,50,52–54]. Как было представлено ранее, классическое поведение металлсодержащих комплексов заключается в окислении или восстановлении металла, при этом лиганд в процессе не участвует. В ином случае, если лиганд принимает участие в реакции, то их называют неиноцентными лигандами или окислительно-восстановительно активными [55,56]. Применение именно редокс-активных лигандов, в целом, наиболее привлекательный метод создания необходимых редокс-состояний, а так же потому, что систем позволяет проводить, в том числе, и многоэлектронные процессы. В области катализа, большой интерес представляют неиноцентные

лиганды за счет их способности действовать как электронное хранилище, что позволяет варьировать реакционную способность соединений и влиять на каталитические характеристики комплексов переходных металлов.

Можно рассмотреть четыре стратегии течения реакции в данном случае: первый – модификация кислотности металла по Льюису за счет восстановления/окисления лиганда. Это влияет на сродство к субстрату и снижает энергетический барьер реакции на последующих стадиях. Второй подход предполагает использование лиганда в качестве “электронного резервуара”, что позволит металлу накапливать дополнительные окислительно-восстановительные эквиваленты, избегая перехода в «необычную» степень окисления. Третья стратегия способствует генерации реакционно-активного лиганд-радикала, который в свою очередь может принимать участие в образовании или разрыве химических связей во время катализа. Последняя, четвертая, стратегия аналогична третьей, но использует активацию субстратов радикального типа или модификацию реакционной способности субстрата только в тех случаях, если сам субстрат действует как неиноцентный лиганд, как, например, отражено в работе Грапперхауса [57,58]. Подытожим, в общих чертах, неиноцентные лиганды участвуют в каталитическом цикли либо путем принятия/отдачи электронов (стратегии 1 и 2), либо путем образования/разрыва химических связей в субстрате (стратегии 3 и 4).

Рассмотрим отдельные примеры подробнее, и в качестве первого примера можно привести молекулярный гомогенный моноядерный медный электрокатализатор с диамин-трипиридиновым лигандом, разработанного группой профессора Ванга [59] (рис. 1).

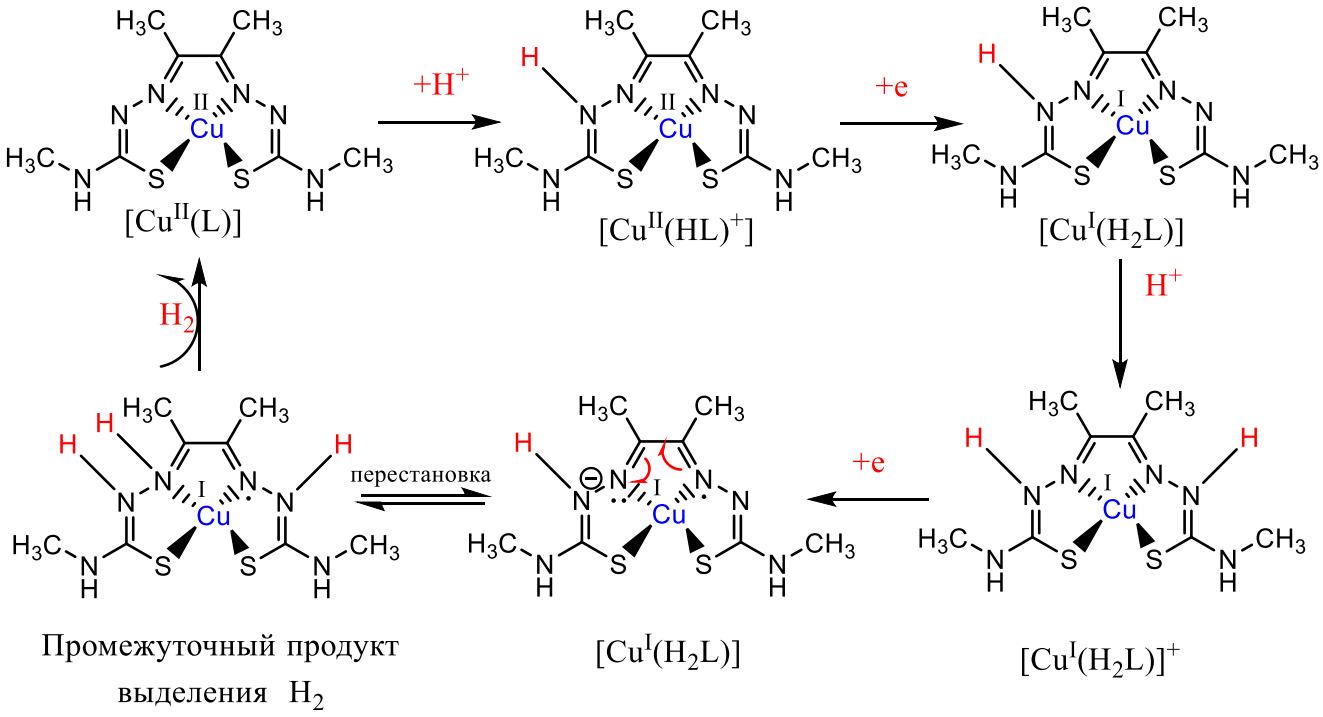


Рисунок 1 – Предполагаемый механизм восстановления протона в присутствии комплекса [Cu(L)]

Электрохимические и спектроскопические исследования подтвердили, что генерация H_2 происходит в результате двух последовательных PCET-процессов. На основании данных, полученных в результате ЦВА, УФ- и ЯМР-спектроскопии, было предложено два пути: А – протонирование происходит на металлоцентре (Cu^I), или путь В – реализуется протонирование на одном из атомов азота лиганда. Описываемые процессы можно представить следующими уравнениями:

Path A:

$$[(\text{bztpen})\text{Cu(II)}]^{2+} + e^- + H^+ \xrightarrow{-0.03\,V} [(\text{bztpen})\text{Cu(III)H}]^{2+}$$

$$[(\text{bztpen})\text{Cu(III)H}]^{2+} + e^- + H^+ \xrightarrow{0.85\,V} [(\text{bztpen})\text{Cu(II}]^{2+} + H_2$$

Path B:

$$[(\text{bztpen})\text{Cu(II)}]^{2+} + e^- + H^+ \xrightarrow{-0.03\,V} [(\text{bztpenH})\text{Cu(I)}]^{2+}$$

$$[(\text{bztpenH})\text{Cu(I)}]^{2+} + e^- + H^+ \xrightarrow{-0.85\,V} [(\text{bztpenH})\text{Cu(II)H}]^{2+}$$

$$[(\text{bztpenH})\text{Cu(II)H}]^{2+} \longrightarrow [(\text{bztpen})\text{Cu(II)}]^{2+} + H_2$$

Согласно данным авторов исследования, при проведении потенциостатического электролиза изучаемого комплекса проводился при pH 2.5 в фосфатном буфере при напряжении E = 0.90 В в течение двух часов на стеклоуглеродном электроде. Значение TON процесса составило 1.4×10^4, а фарадеевский выход составил 96 %.

Другим вариантом молекулярного катализатора, но на основе непереходного металла, можно представить исследование Бербена и др. Они сообщили о молекулярном Al (III) бис(имино)пиридиновом комплексе [(PhI_2P_2)Al(THF)H] (соединение 2 на схеме 3, где PhI_2P_2- - фенилзамещенный бис(имино)пиридин), который, как оказалось, способствует выделению H_2 [42]. Данный комплекс оказался эффективным электрокатализатором для получения H_2 с TOF 19.4 c^{-1} и перенапряжением 0.78 В при использовании 2,6-лутидиновой кислоты ($LutH^+$) в качестве источника протонов в растворе ТГФ. Авторы отметили, что при использовании диметиламинопиридиния ($DMAPH^+$) в качестве источника протонов в аналогичных условиях перенапряжение процесса для данного катализатора снижается до 0.54 В, а значение TOF ~ в 3 раза ниже, чем в присутствии $LutH^+$. Электролиз на стеклоуглеродном электроде (СУ) при потенциале -1.16 В в ТГФ с использованием 2 (0.3 мМ) в качестве

электрокатализатора и $LutH^+$ (6 мМ) или $DMAPH^+$ (6 мМ) в качестве источника протонов, дает 70 % и 85 % фарадеевского выхода, а так же значения TON ~5 и 0.6 за 1.5 ч, соответственно. Предложен механизм [CCEE] для восстановления протонов до H_2 (схема 3).

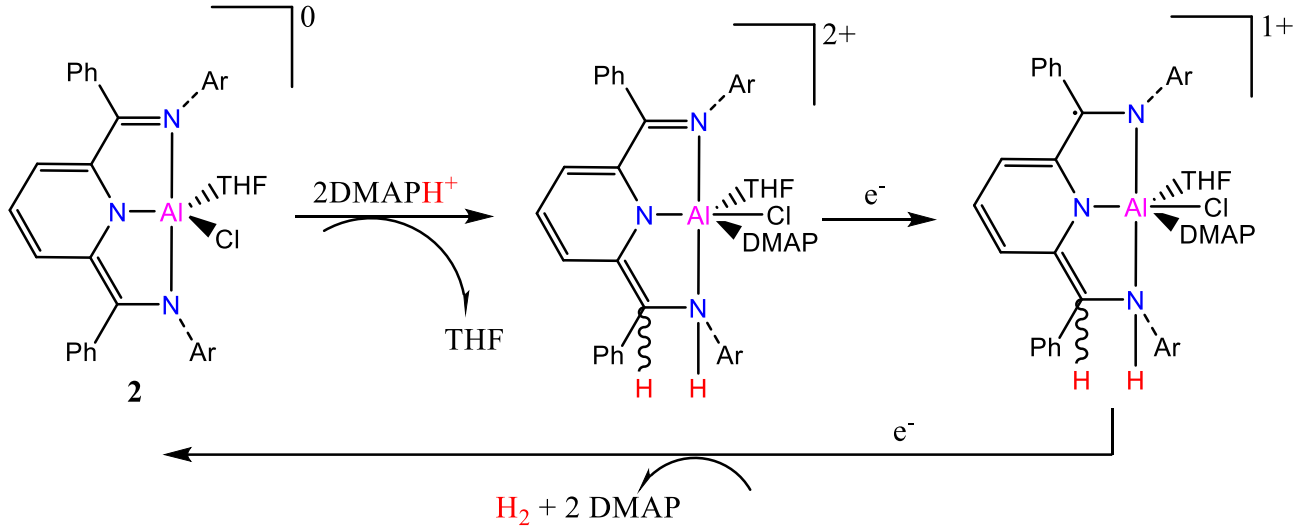


Схема 3 – Схема реализации механизма образования H_2 в присутствии Al (III) бис(имино)пиридинового комплекса

Механизм [CCEE], вероятно, включает два протонирования на лигандной части с последующим двухэлектронным восстановлением протонированного лиганда с элиминированием H_2 и регенерацией исходного соединения. Примечательно, что представленный комплекс является первым примером непереходного металлсодержащего молекулярного электрокатализатора, в котором H_2 восстанавливается за счет лиганд-центрированного восстановления и протонирования.

С целью дальнейшего конструирования новых комплексов Al с редокс-активными лигандами для реакции образования молекулярного водорода, в другой работе, группа Бербена использовала иной комплекс Al (III) – $[(^{iPr}Pz_2P)AlCl_2(THF)][AlCl_4]$ (где $^{iPr}Pz_2P$ = бис(пиразолил)пиридин) с редокс-неиноцентным лигандом $^{iPr}Pz_2P$ в качестве молекулярного катализатора для электрохимического получения H_2 [60]. Соединение 3 демонстрирует

каталитический пик при -1.26 В (СУ) в ТГФ с салициловой кислотой или $[HNEt_3]^+$ в качестве источника протона. Было предположено, что изучаемое соединение катализирует образование H_2 по механизму реакции [EECC] через лиганд-центрированный процесс образования молекулярного водорода (схема 4).

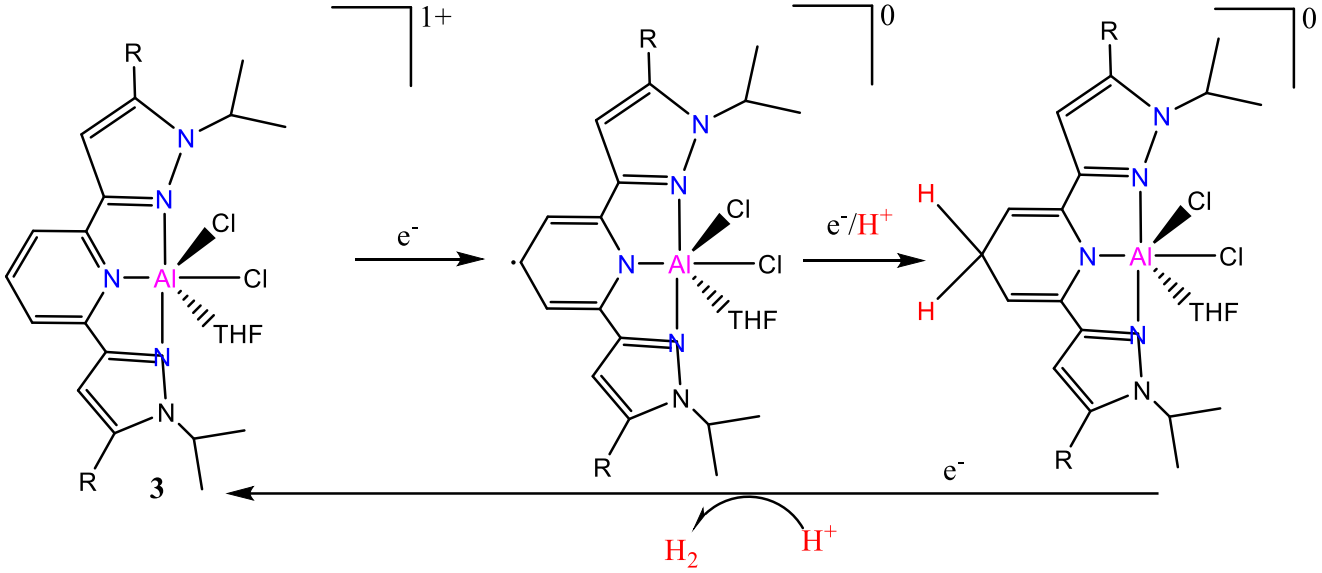


Схема 4 – Механизм восстановления водорода в присутствии бис(пиразолил)пиридинового комплекса алюминия (III)

Путь, включающий двухэлектронное восстановление и однолигандное протонирование, приводит к образованию ключевого промежуточного соединения $[(^{iPr}HPz_2P^-)AlCl_2]$, где каждый перенос электрона и протона является лиганд-центрированным. Дальнейшее протонирование лиганд-гидрида $[(^{iPr}HPz_2P^-)AlCl_2]$ формально замыкает каталитический цикл образования H_2. Хотя предложенные механизмы реакции образования молекулярного водорода с участием вышеописанных комплексов Al (III) основаны на лиганд-центрированном переносе протонов и электронов, в случае первого комплекса восстановление происходит до протонирования лиганда, в то время как в случае другого, дипротонирование происходит прежде, чем произойдет восстановление H_2. Полученные результаты свидетельствуют о том, что регулирование значений pKa донорных атомов лигандов позволяет настраивать механизм образования и переноса лиганд-гидридов.

В качестве другого примера можно охарактеризовать редкоземельный комплекс рения (III) с органическим лигандом – 2-дифенилфосфинотиофенолят (dppbt), содержащий в качестве донорных атомов фосфор и серу. О подобной структуре лиганда впервые сообщили Дилворт и др. [61]. Она представляет собой архетипический класс редокс-активных неиноцентных лигандов, подобных дитиоленам. Впоследствии, Грапперхаусом и его коллегами был синтезирован нейтральный комплекс Re(III)-трис-тиолат (соединение 1^{n+} на рис. 2), содержащий три P,S-координированных dppbt-лиганда [57]. Координационно-насыщенный редкоземельный комплекс Re (III) существует в различных окислительно-восстановительных состояниях с двумя обратимыми процессами окисления неиноцентных лигандов и обратимым восстановлением металлоцентра. Легко управляя процессом окисления химическими или электрохимическими методами, катализатор окисляется с образованием тиильных радикалов $[1]^{+}$ и $[1]^{2+}$, стабилизированных металлом. Катион-радикалы $[1]^{+}$ и $[1]^{2+}$ делают серные центры более нуклеофильными, чем неокисленная форма катализатора. Таким образом, этилен может находиться в «запертом» или «заблокированном» состоянии, а также в динамическом равновесии с самим катализатором или его окисленными производными $[1]^{+}$ и $[1]^{2+}$ через образование/расщепление связи C-S (рис. 2) [57].

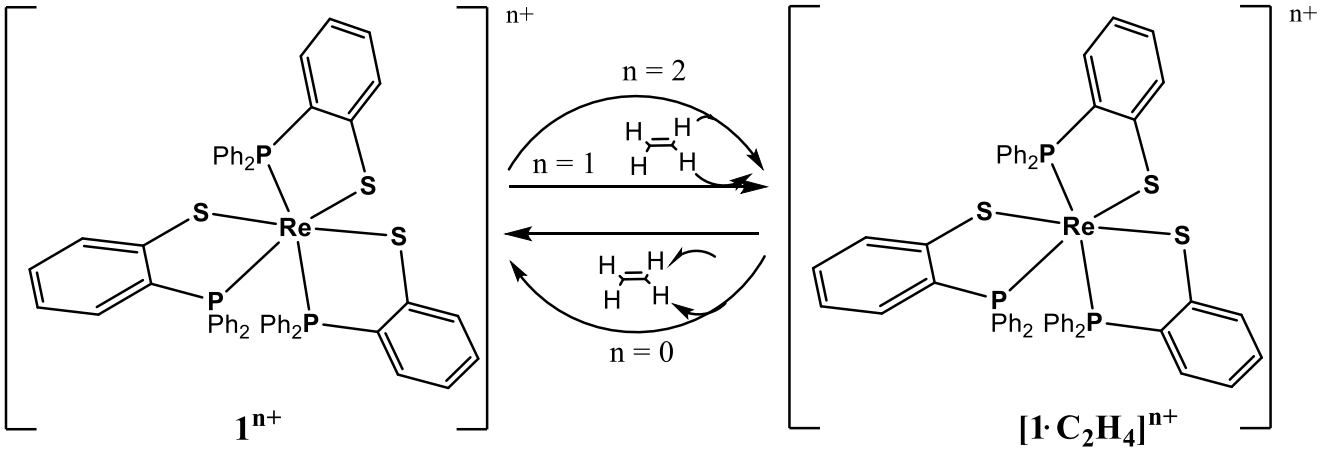


Рисунок 2 – Отображение различных окислительно-восстановительных состояний соединения 1^{n+} и связывание этилена

Ввиду сходства граничных молекулярных орбиталей этилена и молекулярного водорода, описанный катализатор был позднее исследован Грапперхаусом и др. на предмет электрокаталитической активности и образования H_2 [58]. В присутствии основания (триэтиламина) каталитическая система окисляет H_2 в среде CH_2Cl_2 с частотой оборота (TOF) 4 ± 1 c^{-1} и перенапряжением 0.67 В. При использовании слабой (CH_3COOH) или сильной (H_2SO_4) кислоты в качестве источника протонов, каталитическая система восстанавливает протоны до H_2 в среде CH_2Cl_2 с кислотно-независимой константой скорости 32 ± 3 c^{-1} и перенапряжением 0.38 В. Константа скорости (32 ± 3 c^{-1}) и перенапряжение относительно невелики, и напоминают о том, что катализ с низким перенапряжением, как правило, приводит к низким значениям TOF. Проведение электролиза раствора CH_3COOH (0.05 М) в CH_2Cl_2 при приложенном потенциале E = -1.8 В (отн. Fc/Fc^+) в присутствии изучаемого катализатора позволило получить число оборотов (TON) равное 54 за 6 ч эксперимента при 73 %-ном фарадеевском выходе. Достаточная устойчивость описываемого катализатора была подтверждена в ходе шестичасового электролиза.

Для оценки кинетики каталитической реакции в присутствии соединения комплекса рения (III) были проведены расчеты скорости реакций и H/D кинетического изотопного эффекта (KIE). Скорость реакции характеризуется зависимостью первого порядка от концентрации катализатора и второго порядка от концентрации кислоты, в результате чего общая константа скорости третьего порядка составила 184 M^{-2} c^{-1}. Реакции с дейтерированными кислотами характеризуются большим значением KIE, равным 9 ± 1, независимо от содержания дейтерированной кислоты (CD_3CO_2D и CF_3SO_3D). Сходство значений TON и KIE для сильных и слабых кислот еще раз подтверждает наличие общей лимитирующей реакции. Выявленное большое значение KIE позволяет предположить, что определяющая стадия может быть связана с выделением H_2, причем значительный разрыв связи катализатор-водород происходит в переходном состоянии. Зачастую, гидриды металлов образуются при ферментативном катализе и в присутствии

синтетических электрокатализаторов. Ранее, Грей и др. [62] сообщили об обратном KIE со значениями от 0.54 до 0.57, что было связано с образованием гидридов металлов через протонно-связанный перенос электрона на одной из лимитирующих стадий. По сравнению с обратными значениями KIE, наблюдаемыми для гидридов металлов, относительно высокое значение KIE для представленной каталитической системы указывает на явно иной механизм реакции образования молекулярного водорода. Грапперхаус и др. предложили два гипотетических каталитических цикла для электрокаталитического получения H_2, а именно [ECCE] и [CECE] (где E означает процесс переноса электрона, а C - химическую стадию, в данном случае протонирование) (схема 5).

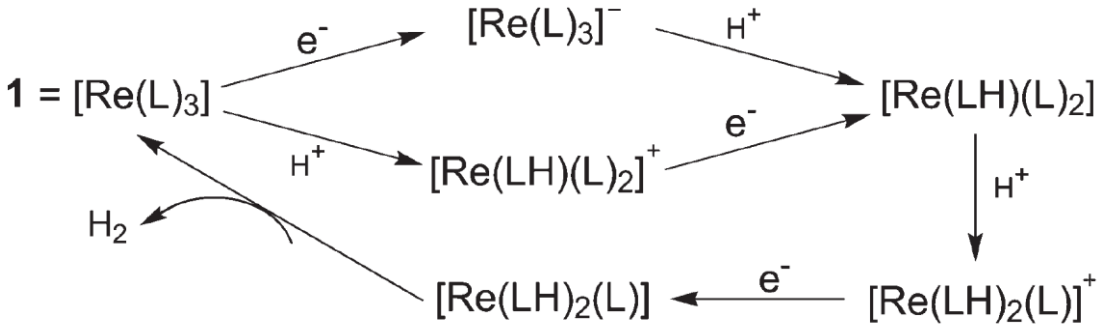


Схема 5 – Предполагаемые механизмы [ECCE] и [CECE] восстановления протонов, катализируемые катализатором $[ReL_3]$ (где L = dppbt (2-дифенилфосфинотиофенолят)) с общим лиганд-гидридом в качестве интермедиата

Оба механизма включают ключевой лиганд-гидридный комплекс в качестве водородообразующего, что не требует образования металлогидрида, и предположительно, они основываются на сходстве с окислительно-восстановительным лиганд-центрированным связыванием этилена, как было описано выше [58,63].

1.3 Безметальные электрокатализаторы

На протяжении многих лет небольшие гетероатомные органические молекулы использовались в качестве лигандов в металлических комплексах или в качестве функциональных строительных блоков в органических полимерах для реакций выделения водорода [64,65]. Редокс-активные органические гетероароматические соединения совсем недавно стали применяться в качестве электрокализатора в реакциях образования топлива, например, при восстановлении CO_2 [66–68], окисление воды [69,70] и т. д. В контексте гомогенного процесса образования молекулярного водорода имеется очень небольшое количество данных об окислительно-восстановительных процессах в присутствии полностью органические молекул, не содержащих металлоцентра в своем составе [71–74].

Например, недавно были опубликованы данные о производном бензотиадиазола – 2,1,3-бензотиадиазол-4,7-дикарбонитрил (BTDN) в качестве электрокатализатора для получения водорода (фарадеевская выход составил 82 %; значение TON = 13) в присутствии салициловой кислоты (pKa = 16.7 в ацетонитриле) в качестве источника кислоты (схема 6) [71].

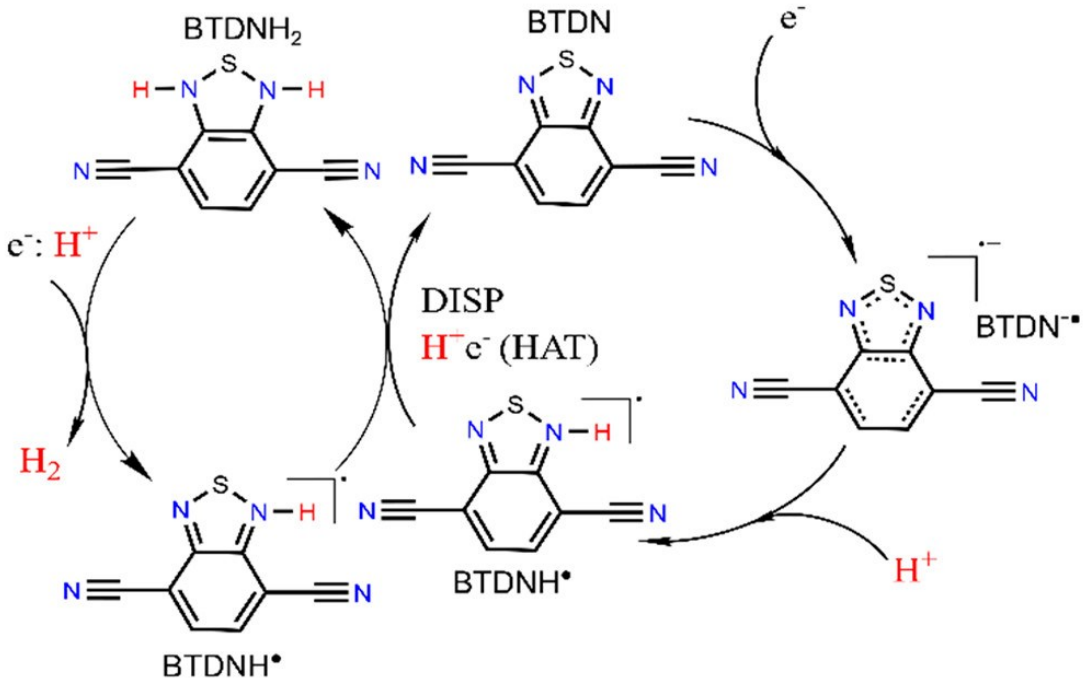


Схема 6 – Механизм реализации процесса образования водорода в присутствии производного бензотиазола

Как видно из схемы 5, вначале исходная молекула восстанавливается до анион-радикала с последующим ее протонированием на N-участке посредством механизма EC до образования радикала. Далее, между двумя частицами происходит суммарный перенос атома водорода с образованием двух видов частиц - $BTDNH_2$ и исходного BTDN. Было выявлено, что успешная реализация процесса, в данном случае, требует более высокого напряжения, необходимого для вторичного восстановления $BTDNH_2$, поскольку, исходя из экспериментальных данных, образования водорода на первой волне восстановления не наблюдается.

Недавно, группа исследователей во главе с Караком продемонстрировала работу по изучению электровосстановления CO_2 до муравьиной кислоты с использованием воды в качестве источника протонов в присутствии регенерируемого аналога кофактора $NADP^+$ – гетерогелицена со встроенным в структуру бис(имидазолием) [75]. Проведенное исследование показало, что окислительно-восстановительный цикл реализуется за счет образования органического гидрида в качестве ключевого интермедиата. Исходя из этого, было выдвинуто предположение об использовании этой же системы, но только в присутствии мягкой (уксусной) кислоты в качестве источника H^+, для возможной генерации молекулярного водорода с высокой эффективностью [74]. Они подтвердили свою гипотезу о том, что ключ к селективному и эффективному электровосстановлению лежит в верном подборе источника протонов, при условии использования одного и того же катализатора. В представленной работе показана система, имеющая фарадеевский выход до 85 ± 5 % и значение TON до 50 ± 3 в случае образования H_2 при более низком перенапряжении по сравнению с другими ранее описанными органическими электрокатализаторами.

Исходя из предложенного механизма, электрохимическое восстановление органического гидрида (PAC3-H) из исходной молекулы происходит по механизму Proton-Coupled Electron Transfer (PCET) (схема 7). Причем, согласно результатам

квантово-механических расчетов, именно органический гидрид является ключевым интермедиатом реакции.

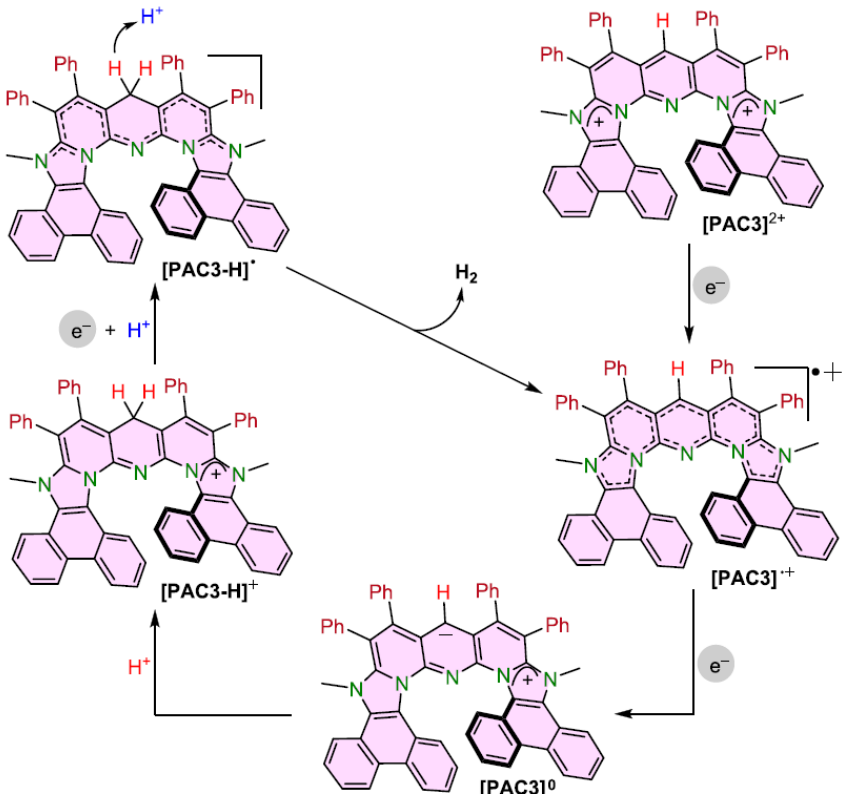


Схема 7 – Предложенный механизм реакции образования молекулярного водорода в присутствии PAC3 [74]

В качестве примера, также, можно привести гомолептичные комплексы с дитиолятными лигандами, проявляющие исключительно высокие скорости протекания реакции восстановления протонов и значения TON. Среди первых описанные дитиолятных катализаторов были представлены арилдитиолятные комплексы вольфрама (VI) [76]. Холланд и Айзенберг представили данные о моноанионном 1,2-бензодитиолятном лиганде ([$M(bdt)_2$], M = Co, Ni, Fe) (рис. 3, **1**), который фотокатализирует образование водорода со значением TON >2700 и TOF 880 $ч^{-1}$ в смеси вода:ацетонитрил (1:1 об/об) с $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ в качестве фотосенсибилизатора и аскорбиновой кислоты в качестве донора электронов [77].

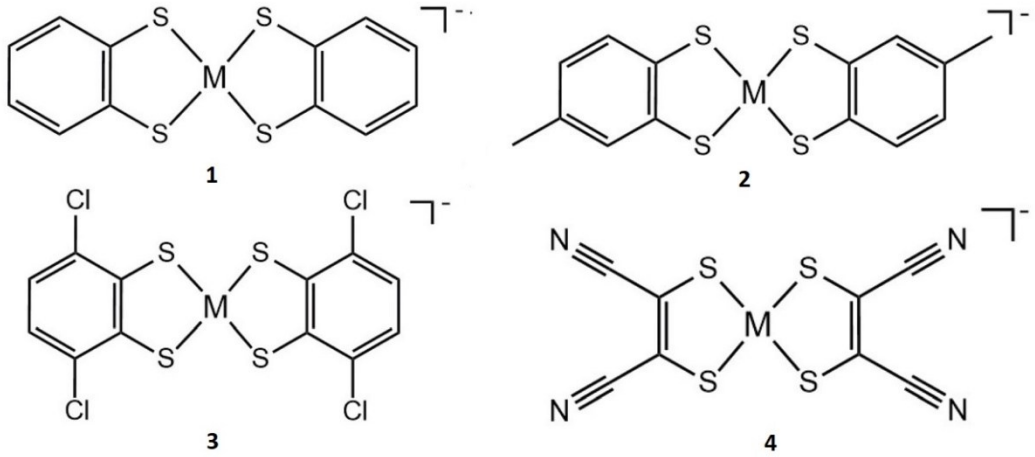


Рисунок 3 – Структурные изображения металлокомплексов типа $[M(bdt)_2]$, катализирующих реакцию образования молекулярного водорода. M – активный металлический центр

Комплекс также является активным электрокатализатором в присутствии трифторуксусной и п-толуолсульфоновой кислоты при E = -1.01 В (отн. Fc^+/Fc) на стеклоуглеродном электроде. Введение различных заместителей способствовало получению различных металлокомплексных систем (рис. 3 – **2, 3, 4**), которые тоже способны к проявлению высокой каталитической активности: комплекс **2** в этом ряду является наиболее эффективным катализатором, достигая значение TON 9000 и TOF 3400 $ч^{-1}$, в то время как для комплекса **3** TON 6000 и для комплекса **4** – 2300. Интересным моментом является то, что катализатор **4** обладает самым высоким перенапряжением, несмотря на тот факт, что он имеет в своем составе электроноакцепторные лиганды, которые, теоретически, должны смещать значение потенциала в анодную область. Предполагалось, что реакция в присутствии этой системы протекает по иному механизму. После проведения квантово-механических расчетов (DFT) значений pKa для всех четырех катализаторов в дианионной форме [78]. Коллективом авторов было выдвинуто предположение, что катализаторы **1**, **2**, и **3** реализуют механизм ECCE, в ходе которого, за восстановлением металла, следует два последовательных

протонирования лигирующих атомов серы, что приводит к легкому восстанавлению дипротонированных частиц (Схема 8).

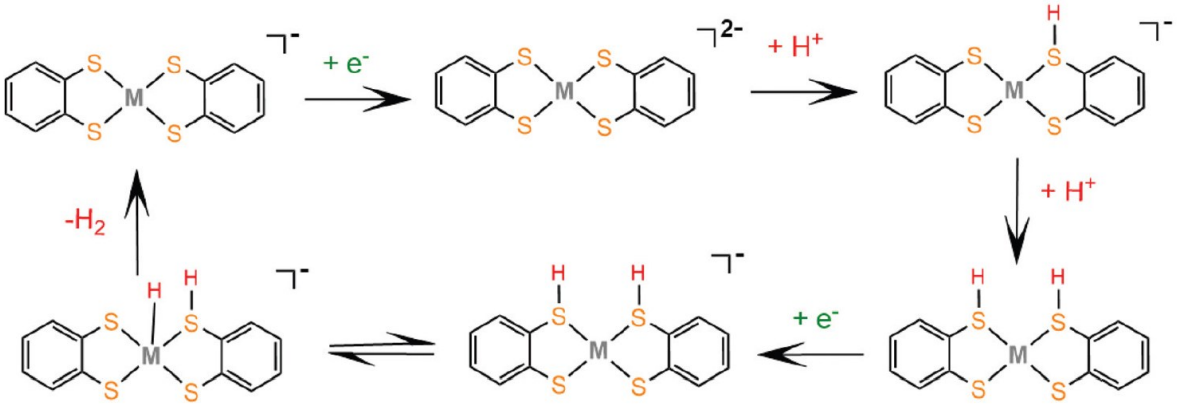


Схема 8 – Вероятный ECCE-механизм для катализаторов **1**, **2** и **3**

Напротив, каталитический цикл в присутствии соединения **4** протекает по механизму ECEC, потому что атомы серы, входящие в состав электроноакцепторного малеонитрил-2,3-дитиолятного лиганда менее нуклеофильны, и, вероятно, только один из них будет протонирован после одноэлектронного восстановления (схема 9).

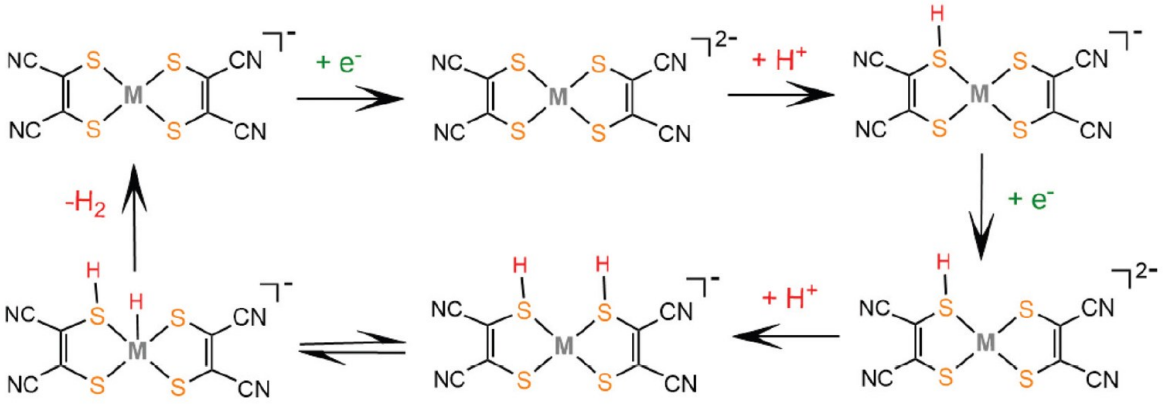


Схема 9 – Вероятный ECEC-механизм для катализатора **4**

Монопротонированный комплекс демонстрирует более высокий потенциал катодного восстановления, чем дипротонированные аналоги. Стоит отметить, что во всех случаях последним этапом реакции является внутримолекулярный перенос

протона от атома серы к атому металла, в результате чего образуется металлогидрид, способствующий элиминированию водорода.

Известно, что ацетонитрильные растворы (реже, водные) молекулярных комплексов на основе кобальта [44,79,80], никеля [28,81,82], железа [83,84] и молибдена [85–87] способны достаточно эффективно катализировать процесс образования водорода в кислых средах. Макроциклические, в частности, кобалоксимные комплексы (рис. 4) активно изучались в качестве электрокатализаторов за счет относительно простого синтеза и невысокому перенапряжению реакции восстановления протонов. Несмотря на весь объем исследований [62,88], некоторые детали процесса до сих пор остаются предметом дискуссий, в основном из-за затруднений в обнаружении ключевых интермедиатов.

макроциклический молекулярный катализатор

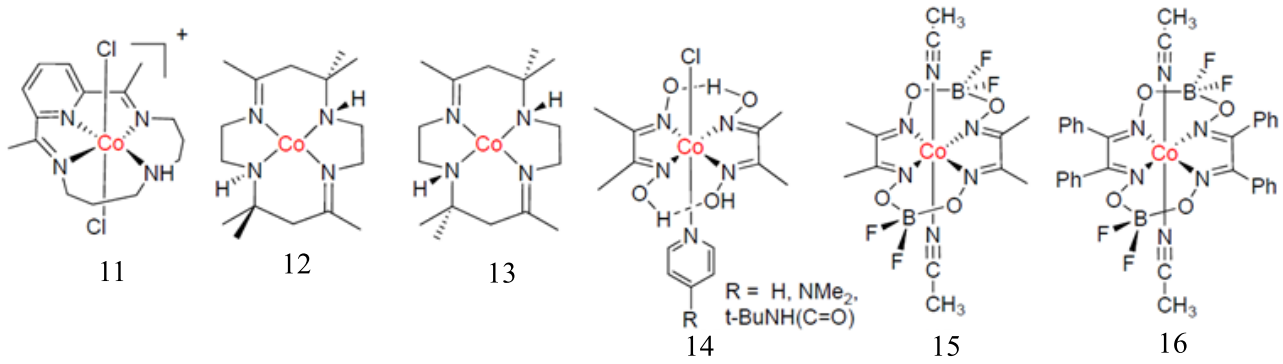


Рисунок 4 – Примеры макроциклических молекулярных катализаторов [89]

Помимо прочего, в большинстве литературных источников описываются металлокомплексные системы, работающие в сухих органических растворителях с органическими кислотами, использующихся в качестве источника протонов. Использование органических растворителей оправдывается плохой растворимостью и нестабильностью комплексов в воде, однако катализатор, способный продуктивно работать в водной среде, представляет наибольший интерес в виду объединения полуреакции восстановления протона и окисления воды. Известны несколько молекулярных комплексов кобальта, способных

катализировать процесс образования водорода в полностью водных растворах. Среди них наиболее активно рассматриваются системы с несколькими пиридиновыми фрагментами в качестве лиганда (рис. 5).

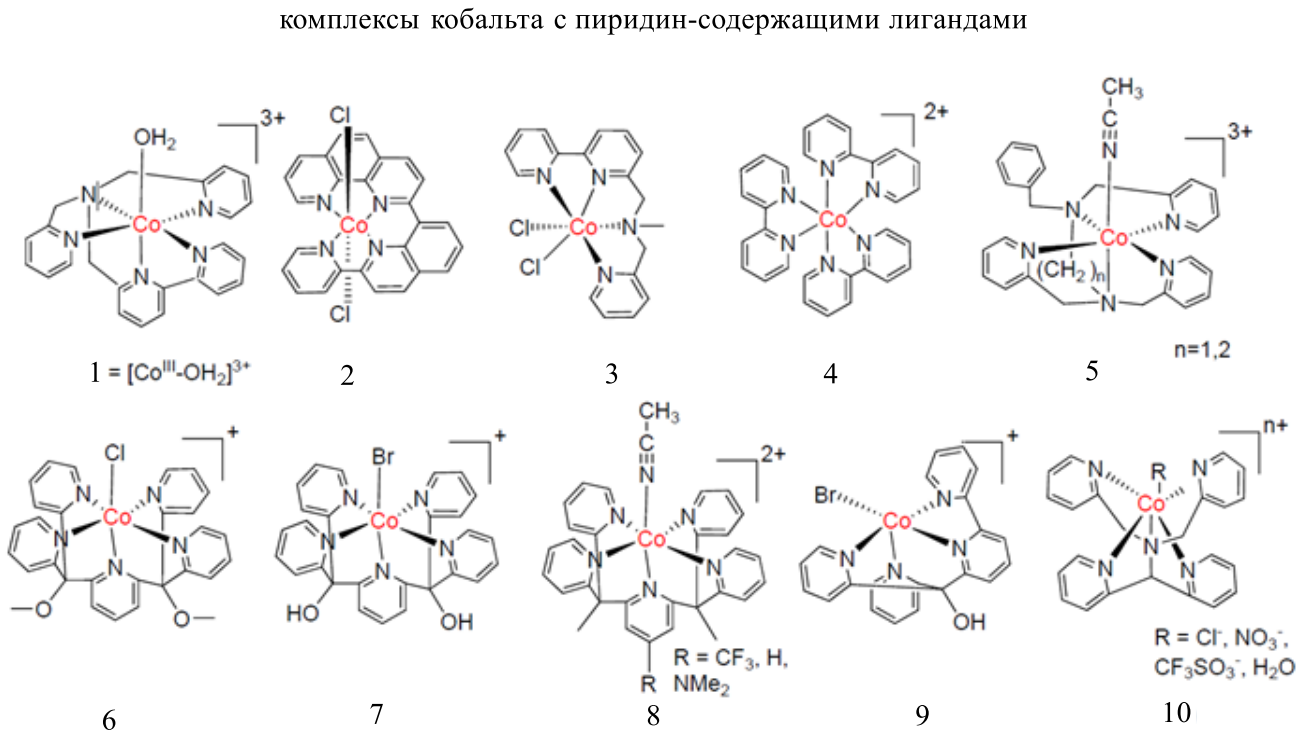


Рисунок 5 – Примеры комплексов кобальта с пиридин-содержащими лигандами [89]

Среди всех ранее описанных гомогенных катализаторов реакции выделения водорода на основе переходных металлов первого ряда, катализатором на основе никеля уделяется особое внимание. Недавно, Дюбуа и др. разработали серию моноядерных комплексов никеля (II) с аминодифосфиновыми лигандами [81,90,91]. Коллектив ученых отметил, что Ni-дифосфины достигают значения TON до 105 $с^{-1}$ при умеренных значениях перенапряжения. Помимо прочего, было отмечено, что снижение основности боковых аминов в комплексном соединении типа $Ni(PPh_2NR'_2)_2]^{2+}$ может привести к резкому увеличению каталитической активности [92]. Это исследование демонстрирует, что снижение

электронодонорного характера заместителей в связи N-R’ способно привести к минимизации перенапряжения за счет смещения потенциала пар Ni(II/I) и Ni(I/0) в более положительную область. Подобные структурные изменения позволяют помочь переносу протонов к центру атома металла от менее основного атома азота, что, предположительно, способствует более высокой скорости восстановления протонов. В другом исследовании, Цао и др. представили биметаллический гомолитический механизм выделения H_2 [93]. Джонс и др. сообщили об электрокаталитическом восстановлении протонов в присутствии S_2P_2-координированного комплекса Ni[Ni(bdt)(dppf)] (где bdt = 1,2-бензолдитиолат, dppf = 1,10-бис(дифенилфосфино)ферроцен) со значением TOF 1240 $с^{-1}$ и перенапряжением 265 мВ [49]. Масуда и др. разработали новый комплекс Ni(II) $[Ni(L)_2Cl]Cl$, где L = 6-((дифенилфосфино)-метил)пиридин-2-амин для электрохимического восстановления протонов с использованием уксусной кислоты в качестве источника протонов: значение TOF катализатора составило 8400 $с^{-1}$ при перенапряжении 590 мВ [94].

Исходя из данных исследований, описанных выше, можно заключить, что природа лиганда, в состав которого входят смешанные гетероатомы, оказывает влияние как на химические свойства катализатора, а так же на его каталитическую эффективность. Например, введение атомов серы и фосфора способствуют увеличению основности металлоцентра, упрощая образование металлогидрида, как в гетеролептическом комплексе никеля с 2-(дифенилфосфанил)бензолтиолятным лигандом [95] и 1,10-бис(дифенилфосфино)ферроцен-1,2-бензолдитиолятом никеля [49]. Каркас, в состав которого входят атомы серы и азота, благоприятствуют процессу переноса электрона.

Невзирая на то, что в последние годы значительное внимание сосредоточено на разработке катализаторов на основе неблагородных металлов, вопрос создания уникальных систем, не содержащих в своем составе металла, остается открытым. На сегодняшний день подобные каталитические системы относительно редки. Однако, в перспективе, именно безметальные катализаторы могут обеспечить

невысокие производственные затраты, подходящую синтетическую гибкость и химическую устойчивость. Было показано, что некоторые простые органические молекулы способны каталитически восстанавливать CO_2, и ожидается, что подобные органические соединения могут использоваться в качестве молекулярных катализаторов для электрохимического получения H_2.

Грапперхаус и др. провели исследования диацетил-бис(N-4-метил-3-тиосемикарбазон) (рис. 6, **а**) в отношении его применимости для электрокаталитического восстановления водорода [53]. В присутствии этого соединения в среде безводного CH_3CN и CH_3COOH в качестве источника протонов, обнаруживается каталитический пик при потенциале E = -2.1 В (отн. Fc/Fc^+). Наибольшее значение TOF (1320 c^{-1}) было достигнуто в сильнокислом растворе, однако вместе с этим, процесс протекает с высоким перенапряжением – больше 1.4 В. Тем не менее, значение TOF (1320 c^{-1}) представленного соединения существенно ниже, чем у соответствующих Cu(II)-комплекса (10 000 c^{-1}) и Zn(II)-комплекса (11 700 c^{-1}) [52,53].

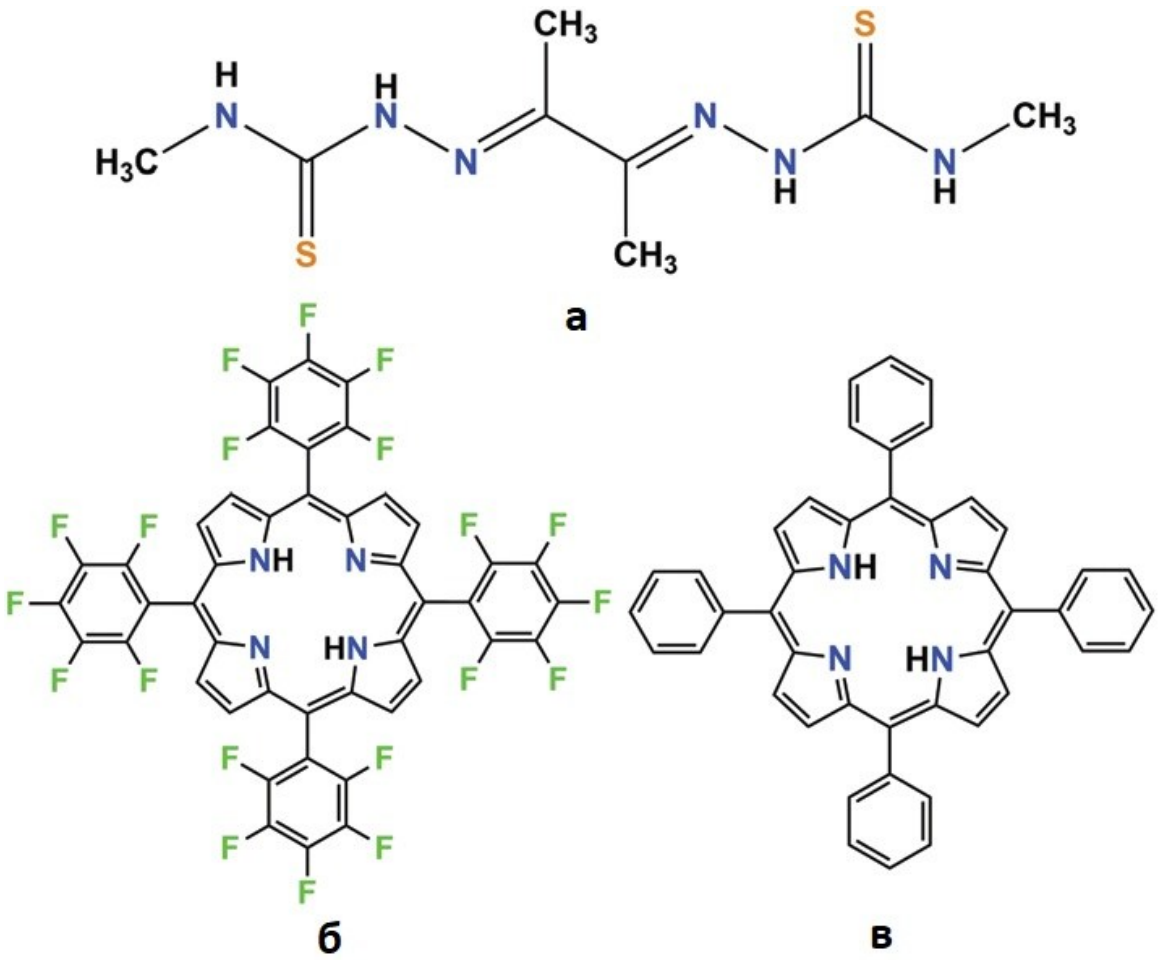


Рисунок 6 – Структурные формулы безметальных органических электрокатализаторов для получения водорода [96]

Соединения на основе порфирина, в частности, металлопорфирины, достаточно хорошо изучены на предмет их способности катализировать процесс генерации водорода. Электрохимическая активность обусловлена наличием двух основных иминных атомов азота, способных к образованию дипротонированной формы молекулы. Кроме того, порфириновое ядро с четырьмя атомами азота идеально подходит для пространственного сближения протонов. Тем не менее, вопрос о том, обладает ли молекулярный порфирин, не содержащий атома металла, способностью проявлять сравнимую каталитическую активность с существующими и хорошо изученными макроциклами, подробно не рассматривался.

Виллагран и др. представили данные о безметальном катализаторе, в состав которого входит порфириновое кольцо [73] – мезо-тетра(пентафторфенил)порфирин (рис. 6, **б**) с добавлением п-толуосульфоновой кислоты (TsOH) в качестве источника протонов в среде ТГФ. На вольтамперограмме на стеклоуглеродном электроде видно образование двух обратимых волн восстановления при потенциалах полуволн $E_{1/2}$ = -1.14 В и $E_{1/2}$ = -1.54 В (отн. Fc/Fc^{+}), относящихся к первому и второму восстановлению с образованием анион-радикала и дианиона. Путь реакции соответствует классическому ECEC-механизму (схема 10). При последовательном добавлении кислоты первая волна восстановления остается неизменной, в то время как наблюдается образование новой волны при потенциале E = -1.31 В. Было определено значение перенапряжения равное 1.02 В.

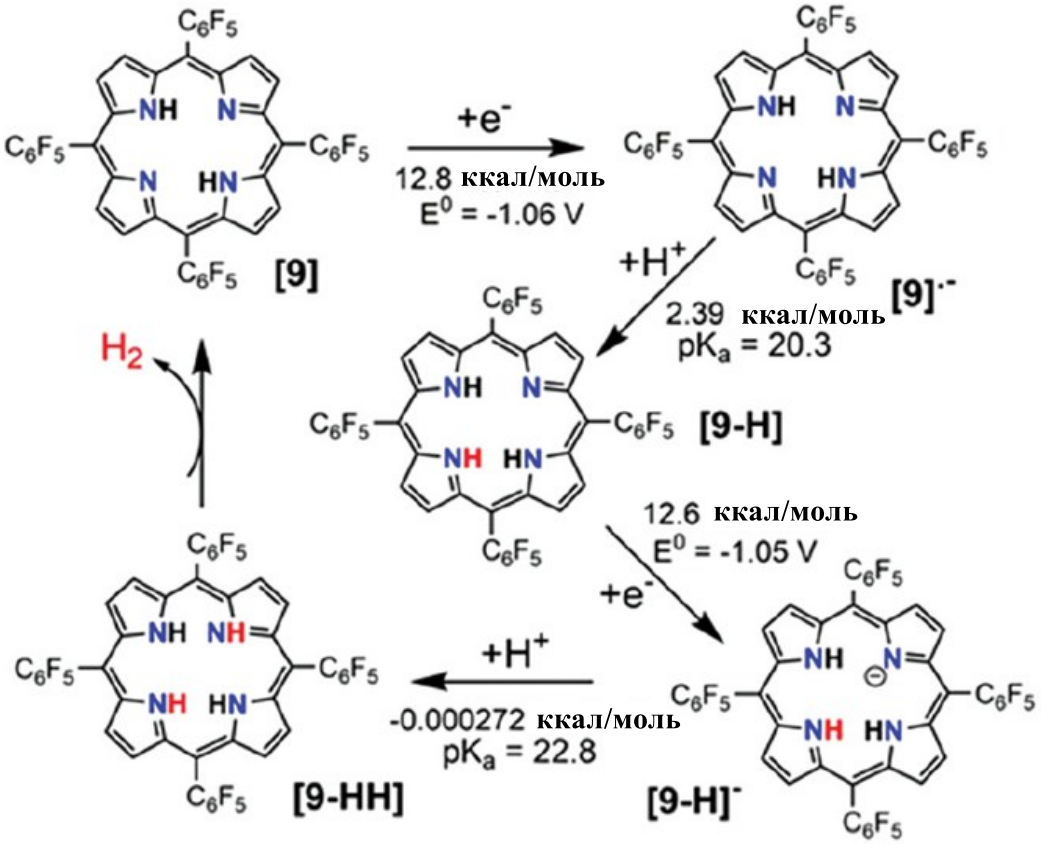


Схема 10 – Предполагаемый механизм реализации выделения молекулярного водорода в присутствии соединения **б** [96]

Интересно отметить, что при исследовании свойств структурного аналога – мезо-тетрафенилпорфирина (рис. 6, **в**) в тех же экспериментальных условиях, была выявлена чрезвычайно низкая каталитическая активность. Несмотря на то, что соединения **б** и **в** являются первыми представителями безметальных порфиринсодержащих электрокатализаторов, они обладают значительными недостатками, а именно высоким значением перенапряжения (свыше 1.0 В) и требуют использования сильной кислоты в качестве источника протонов [97].

Исходя из всего вышенаписанного можно заключить, что несмотря на существенный прогресс, достигнутый в области электрокатализа, ряд основных вопросов все еще требуют решения – это недостаточно высокие значения TOF процесса, а так же большое перенапряжение (свыше 1.0 В) для большинства разработанных молекулярных катализаторов. Другой важной проблемой является то, что большая часть процессов протекает только в среде органических растворителей в присутствии сильных кислот. Этот факт сдерживает использование подобных каталитических систем в будущем. В то время как текущие исследования сосредоточены на создание металлсодержащих катализаторов, изучение синтетических безметальных систем по-прежнему актуально. Несомненно, благодаря многолетним разработкам, в будущем будут найдены высокоэффективные структурные аналоги природных гидрогеназ, которые в последующем найдут применение на практике в водородной энергетике и в реальных топливных элементах.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Электрохимические измерения

Все электрохимические измерения проводились с помощью цифрового потенциостата-гальваностата CorrTest CS300 (Китай), подключенного к персональному компьютеру. Вольтамперограммы снимали в растворе ацетонитрила (0.1 М раствор (н-$C_4H_9)_4N)BF_4$ использовался как фоновый электролит) при 25 °С в специальной трехэлектродной ячейке (10 мл). В качестве рабочего электрода использовался стеклоуглеродный электрод (S = 0.0314 $см^2$); вспомогательный электрод – платиновый электрод; электрод сравнения – стандартный хлоридсеребрянный электрод (E_0 = 0.33 В (ACN) vs Fc/Fc^+). Рабочий электрод очищали ацетоном после каждого измерения, трехэлектродная ячейка так же промывалась дистиллированной водой и ацетоном. Все растворы были предварительно деаэрированы аргоном.

Препаративный потенциостатический электролиз

При проведении потенциостатического электролиза использовали раствор, содержащий 1 мМ катализатора, 150 мМ источника H^+ и 0.1 М [n-Bu_4N][BF_4]. Электролиз проводили в течение часа при потенциале заданном потенциале (vs. Ag/AgCl). 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°С для детектора и при 80°С для печи. В качестве газа-носителя использовался аргон со скоростью потока 40 мл/мин. Время удерживания газообразного H_2 составляло 1.12 мин.

Расчет эффективности каталитического процесса

Оценка эффективности каталитического процесса и расчет TOF проводили по следующей формуле:

$$TON = \frac{n_{H_2}}{n_{cat} \times t};$$

где n_{H_2}- количество водорода, образующегося в результате реакции, моль; n_{cat} – количество катализатора, моль; t – время облучения, ч.

Квантово-химические расчеты

Полная оптимизация геометрии и вычисление полной энергии исследуемых модельных систем проводилось методом функционала плотности (DFT) при использовании гибридного функционала B3LYP и стандартного базисного набора 6-31G из пакета прикладных программ Firefly. 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. 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.

ЯМР-спектроскопия

Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C получены на спектрометре JEOL JNM-ECX400 (Япония) при 400 и 100 МГц соответственно в ацетонитриле-d_3. Химические сдвиги измерены относительно сигналов остаточных протонов (1.94 м.д.) или углеродных атомов растворителя (1.39 м.д., 118.69 м.д.).

Спектрофотометрические измерения

Спектры поглощения записаны на спектрофотометре Shimadzu UV-1800 (Япония) в УФ-диапазоне 290-800 нм. Спектры поглощения измерялись при комнатной температуре.

Синтез

N-метил-2,2'-бипиридиний иодид. К раствору 2 г 2,2'-бипиридина (0.013 моль) в 25 мл сухого ацетонитрила прибавляли 2.4 мл (0.039 моль) йодистого метила и выдерживали три дня при температуре 45 °С в атмосфере аргона. Выпавшие желто-оранжевые кристаллы диалкилированного продукта отфильтровали, промывали 5 мл ацетонитрила. После прибавления к фильтрату 10 мл диэтилового эфира фильтровали выпавшие кристаллы 1-метил-2,2'-бипиридиния иодида светло-желтого цвета. Выход 2.77 г (73 %), т.пл. 142–144 °С (этанол).

N,N'-диметил-2,2'-бипиридиний иодид. К раствору 2 г 2,2'-бипиридина (0.013 моль) в 25 мл сухого ацетонитрила прибавляли 7.2 мл (0.117 моль) йодистого метила и выдерживали 15 ч при температуре кипения растворителя в атмосфере аргона. Выпавшие желто-оранжевые кристаллы отфильтровали, промывали 5 мл ацетонитрила. Выход 2.69 г (85 %), т.пл. 166–168 °С (этанол).

1-метил-1,10-фенантролиний йодид. К раствору 1 г (0,0055 моль) 1,10-фенантролина в 25 мл сухого ацетонитрила прибавляли 1 мл (0,016 моль) йодистого метила и выдерживали три дня при температуре 45 °С в атмосфере аргона. После прибавления к раствору 30 мл диэтилового эфира фильтровали выпавшие оранжевые кристаллы 1-метил-1,10-фенантролиния йодида, промывали небольшим количеством холодного ацетонитрила, сушили на воздухе. Выход 1,38 г (78 %), т.пл. 210-211°С (CH_3CN), вещество желто-оранжевого цвета. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 4.49 с (3H, CH_3), 7.52-7.58 м (H-8), 7.98-8.08 м (H-3), 8.12 дд (H-5,6, *J* 7.0 Гц, *J* 0.9 Гц), 8.21 т (H-7, *J* 7.6 Гц), 8.70 тд (H-4, *J* 7.2 Гц, *J* 1.0 Гц,), 8.74 дд (H-9, *J* 6.0 Гц, *J* 1.0 Гц,), 9.56 д (H-2). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 48.39 (CH_3), 126.64 (C-8), 125.88 (C-3), 127,93 (C-6), 130.03 (C-5), 138.23 (C-10b), 146.14 (C-4),

147.69 (C-7), 149.43 (C-2), 149.85 (C-9), 152.70 (C-10a). Найдено, %: C 48.51; H 3.40; N 8.75. $C_{13}H_{11}N_2I$. Вычислено, %: C 48.47; H 3.45; N 8.70.

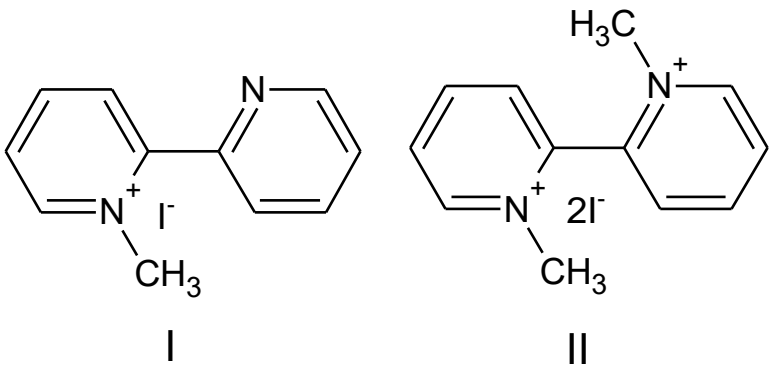
2,2'-бипиридин-1-ий перхлорат. К раствору 1 г 2,2'-бипиридина (0,0064 моль) в 25 мл этанола прибавляли 0,54 мл 70% хлорной кислоты и выдерживали 30 минут при комнатной температуре в атмосфере аргона. Выпавшие белые кристаллы соли отфильтровали и промывали этанолом, сушили на воздухе. Выход 1,61 г (98 %), т. пл. 204-205°C. ^{1}H NMR (400 MHz, ацетонитрил-d_3), δ (ppm): 7.35 m (1H), 7.98 m (1H), 8.04 t (1H, J = 7 Hz), 8.26 m (1H, J = 7 Hz), 8.50 t (2H, J = 7 Hz), 8.79 dd (1H, J = 6 Hz, J = 1 Hz), 8,93 td (1H, J = 6 Hz, J = 1 Hz), 10,05 d (1NH, J = 6 Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, ацетонитрил-d_3), δ (ppm): 122.91, 123.62, 124.18, 125.31, 137.18, 142.71, 144.89, 149.22, 150.10, 157.39.

2,2'-бипиридин-1,1'-диий перхлорат. К раствору 1 г 2,2'-бипиридина (0,0064 моль) в 25 мл этанола прибавляли 1,62 мл 70% хлорной кислоты и выдерживали 30 минут при комнатной температуре в атмосфере аргона. Выпавшие белые кристаллы соли отфильтровали и промывали этанолом, сушили на воздухе. Выход 2,17 г (96 %), т. пл. 258-260°C. ^{1}H NMR (400 MHz, ацетонитрил-d_3), δ (ppm): 7.81 t (2H, J = 6 Hz), 8.34 t (2H, J = 6 Hz), 8.48 d (2H, J = 7 Hz), 8.68 s (2H), 8.77 s (2NH). ^{13}C NMR (100 MHz, ацетонитрил-d_3), δ (ppm): 124.22, 127.81, 143.57, 145.94, 147.58.

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Электрокаталитические платформы на основе 2,2’-бипиридина

Как показано ранее, при конструировании молекулярных катализаторов процесса получения молекулярного водорода на основе соединений пиридина путем варьирования природы заместителя у атома азота, возможно «управлять» механизмом и эффективностью процесса [8,9]. Объединение в одну молекулу двух пиридин-содержащих фрагментов значительно увеличивает скорость и эффективность каталитической реакции образования молекулярного водорода [98,99]. Таким образом, «молекулярные платформы» на основе *орто*-замещеного бипиридина являются крайне интересными и перспективными для создания катализаторов нового поколения. В данном разделе будут приведены данные по электрокаталитической активности в реакции образования молекулярного водорода новых представителей семейства *орто*-бипиридиновой «платформы» – N-метил-2,2’-бипиридиний иодида и N,N’-диметил-2,2’-бипиридиний иодида (схема 11). Важным и интересным вопросом, который также будет подробно изучен – как введение заместителей к атому азота скажется на эффективности и механизме электрокаталитического процесса получения молекулярного водорода. Выявление данных особенностей в дальнейшем позволит конструировать каталитические системы на основе сопряженных гетероциклических систем с контролируемой и «настраиваемой» эффективностью электрокаталитического процесса.



I II

Схема 11 – Структурные формулы N-метил-2,2’-бипиридиния иодида (I) и N,N’-диметил-2,2’-бипиридиния иодида (II)

Альтернативным эффективным механизмом, позволяющим также увеличить эффективность электрокаталитического процесса, является объединение в одну молекулу двух пиридин-содержащих фрагментов соединённых между собой по *орто*-положению. В таком случае вращение вокруг связи С-С между пиридинильными фрагментами не затруднено, поэтому возможность процесса, указанного на схеме 12, очень высока, что должно привести к увеличению эффективности реакции образования молекулярного водорода, за счет реализации стадии внутримолекулярного элиминированием водорода между двумя протонированными частицами.

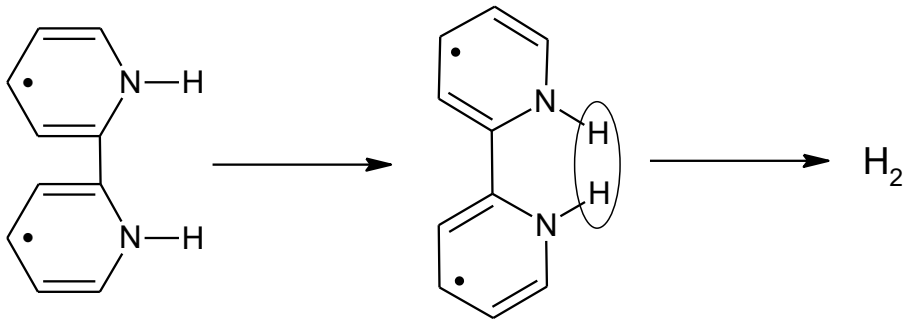


Схема 12 – Стадия образования молекулярного водорода в присутствии 2,2’-бипиридина

Это предположение подтверждается данными, полученными в результате квантово-химических расчетов. На схеме 13 представлена энергетическая диаграмма постадийного процесса генерации молекулярного водорода в

присутствии 2,2’-бипиридина.

.

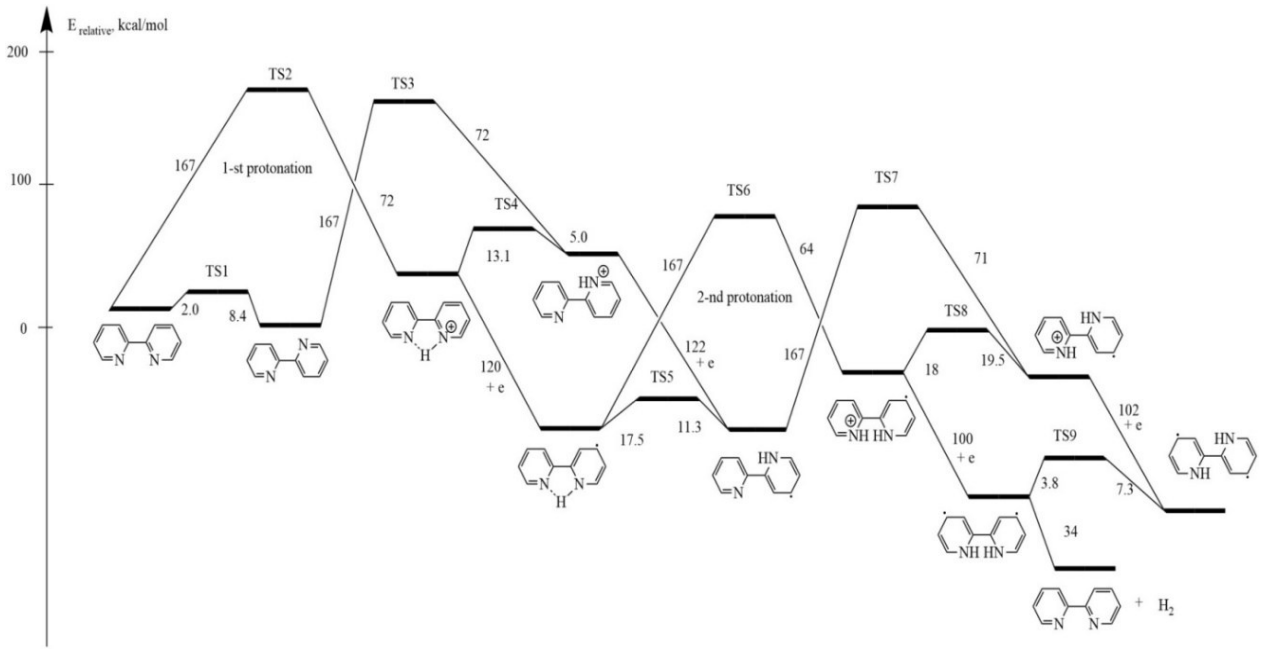


Схема 13 – Энергетическая диаграмма реализации процесса электрокаталитического процесса образования молекулярного водорода в присутствии *орто*-бипиридина

Стоит отметить, что 2,2’-бипиридин может существовать в форме двух ротамеров, причем энергетически более выгодной является анти-конфигурация – это объясняется стерическим фактором за счет наличия на атоме азота неподеленной электронной пары. При протонировании в обоих случаях образуется катион, причем для син-конформера характерно образование водородной связи (длина связи l = 1.93369 Å). Последующее восстановление катиона до радикала закономерно приводит к существенному энергетическому спаду. Далее, при протонировании незамещенного пиридинового фрагмента по атому азота происходит образование катион-радикала, который в последующем восстанавливается до бирадикала. На заключительной стадии реакции, в случае син-конформера, наглядно продемонстрирован синергетический эффект, поскольку в результате происходит замещение бимолекулярного элиминирования на мономолекулярное постадийное восстановление молекулярного водорода.

Таким образом, как видно из представленных данных синергетический эффект в случае незамещенного *орто*-бипиридина достигается за счет реализации процесса по внутримолекулярному механизму за счет выгодных геометрических факторов для реализации процесса образования молекулярного водорода. Введение заместителей к атому азота, логично предположить, должно привести к «заморозке» вращения вокруг связи C-C пиридинильных фрагментов и, как следствие этого, к протеканию каталитического процесса отдельно на каждом из активных центров.

Электрохимические свойства синтезированных соединений были изучены методом циклической вольтамперометрии. Все наблюдаемые на вольтамперограммах волны соответствуют процессам с диффузионным ограничением тока. В анодной области ЦВА всех изученных соединений наблюдаются необратимые волны окисления, типичные для окисления иодид-иона.

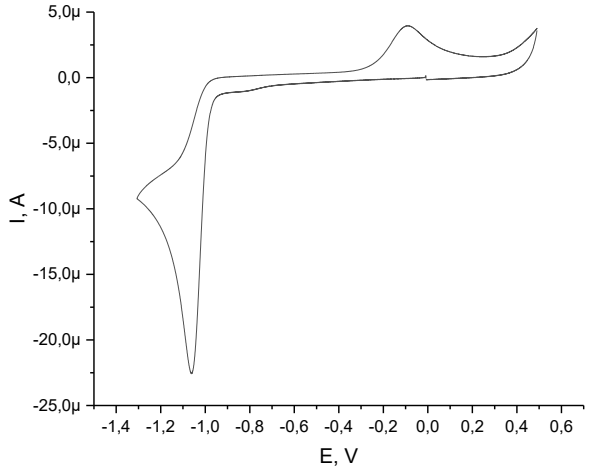


Рисунок 7 – ЦВА соединения I (C = 1 мМ, СУ, 100 мВ/с, CH_3CN, 0.1 М Bu_4NBF_4, $Ag/AgCl/KCl_{aq}$)

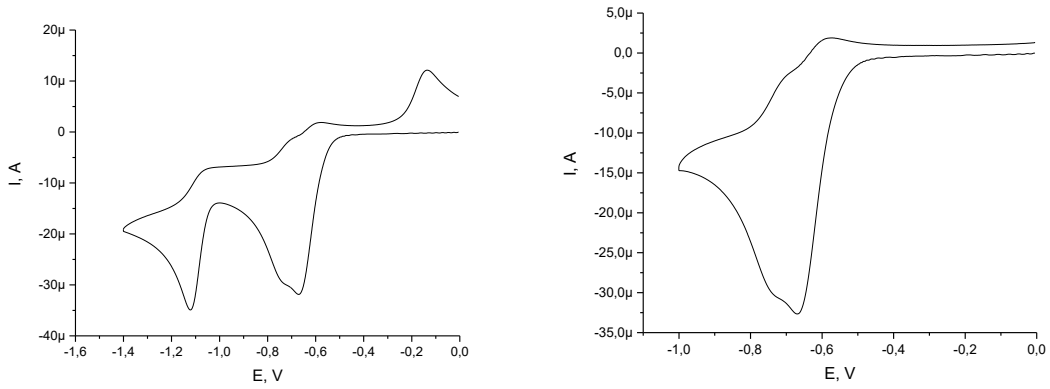
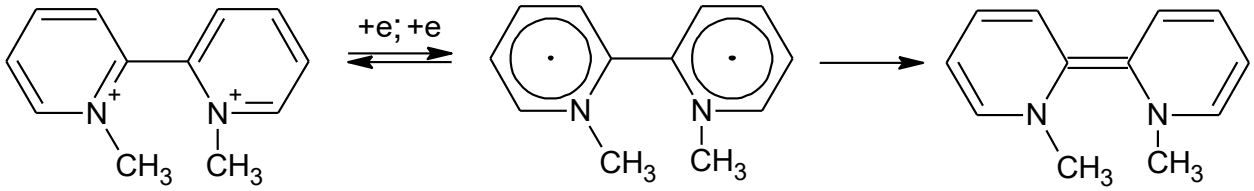


Рисунок 8 – ЦВА соединения II (C = 1 мМ, СУ, 100 мВ/с, CH_3CN, 0.1 М Bu_4NBF_4, $Ag/AgCl/KCl_{aq}$)

Введение одного метильного заместителя к атому азота (соединение I) значительно меняет электрохимическую картину относительно незамещенного *орто*-бипиридина. Значение волны восстановления очень сильно смещается в анодную область, и при потенциале E = -1.04 В. наблюдается образование одноэлектронной необратимой волны. Вероятнее всего, при наблюдаемом потенциале, происходит восстановление катиона метилзамещенного фрагмента до радикала, который затем вступает в химическую реакцию.

Совершенно иная ситуация складывается для дизамещенной соли – в этом случае видно образование трех волн, две из которых являются обратимыми при потенциалах E_1 = -(0.67/0.59), E_2 = -(0.75 /0.69). Величина $\Delta E = E_p^a - E_p^c$, являющаяся мерой обратимости переноса заряда, для обеих волн составляют 80 и 60 мВ. Третья волна, при потенциале E_3 = -1.1 В является необратимой. Такую картину можно объяснить следующим образом: при потенциалах -0.67 и -0.74 В происходит постадийное восстановление каждого катиона до радикала, в результате чего образуется хиноидная структура (соединение III) (схема 14). Затем, при потенциале -1.1 В наблюдается восстановление соединение III, до анион-радикала, который вступает в последующие химически реакции.



III

Схема 14 – Схема образования соединения III

Образование хиноидной структуры нами было доказано при проведении препаративного электролиза при потенциале Е = -1.0 В с одновременным детектированием фотометрическим методом. Так было показано, что после электролиза появляется новая волна поглощения при длине волны равной 356 нм.

В виду того, что за счет наличия близко расположенных редокс-центров возможно возникновение волн последовательного, или ступенчатого, восстановления, необходимо произвести расчет, позволяющий количественно определить степень электронного взаимодействия между редокс-центрами (уравнение 1).

$$\lg K_{con} = \frac{nF(\Delta E)}{RT} \quad (1)$$

где n - число электронов участвующих в редокс-реакции; F – постоянная Фарадея, ΔE – разность потенциалов пиков близко расположенных центров, R – универсальная газовая постоянная, Т – температура.

Согласно классификации Робина-Дэя, если значение К стремится к нулю, то система принадлежит к I классу, то есть электрон локализуется преимущественно на одном центре. Наоборот, большие значения К свидетельствуют о полной делокализации электрона между редокс-центрами.

Таким образом, были рассчитаны значения константы конпропорционирования для N,N’-диметил-2,2’-бипиридиния иодида и получены следующие результаты:

$$\log_{10} K = \frac{1 * 96500(-0{,}68 + 0{,}74)}{8{,}314 * 293} = 2{,}38;\ K = \ 239{,}88$$

Полученные результаты позволяют сделать вывод о сильной степени взаимодействия между редокс-центрами в исходной молекуле. Данный вывод подтверждается результатами квантово-химических расчетов. Так, распределение электронной плотности на НСМО орбитали в N,N'-диметил-2,2'-бипиридиния показывает, что данная орбиталь полностью локализована по обоим кольцам.

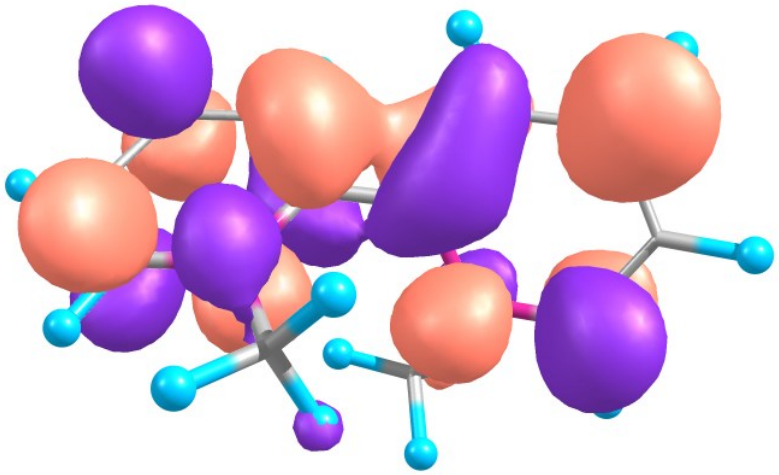


Рисунок 9 – Распределение электронной плотности электронов для НСМО орбитали для N,N'-диметил-2,2'-бипиридиния йодида

Кроме этого, были рассчитаны, окислительно-восстановительные потенциалы для соединений I и II и продуктов их последовательного электрохимического восстановления. Расчет был произведен с использованием уравнения 2:

$$E^0{}_{abs} = -(\Delta G^0{}_{abs} / nF) \quad (2):$$

где $\Delta G^0{}_{abs}$ - разность свободной энергии реакции $Ox + e^- = Red$, где Ox и Red означают соответствующие окислительно-восстановительные состояния соединений I и II (катион и радикал; радикал и анион), F – постоянная Фарадея и n - число электронов участвующих в редокс-реакции. Полученные значения $E^0{}_{abs}$ для соединений I и II были отнесены в редокс-паре Fc/Fc^+, которая была оптимизирована аналогичным способом.

На основе полученных свободных энергий нами были рассчитаны

теоретические значения потенциалов для наблюдаемых редокс-процессов (таблица 1)

Таблица 1 – Сравнение экспериментальных и теоретических катодных редокс-потенциалов для соединений I и II

Соединение	Эксперимент, $*E°$ (В)vs				Расчет					
	Fc| Fc^+		Ag/AgCl/KCl		ΔG^0_{abs} (кДж/моль)		E^0_{abs}(В) Fc^+/Fc = 4.4 В		$E° \; vs. \; Fc^+\|Fc$ Fc^+/Fc = 0 В	
	E_1	E_2	E_1	E_2	E_1	E_2	E_1	E_2	E_1	E_2
I	-1.39	-	-1.06	-	-288.54	-	2.99	-	-1.41	-
II	-0.96	-1.05	-0.63	-0.72	-332.93	-607.95	3.45	3.3	-0.95	-1.1

$*E° = E^{a}_{p} + E^{c}_{p} / 2$

Как видно из таблицы, рассчитанные данные находятся в хорошем соответствии с экспериментальными значениями. Кроме того, как следует из табличных данных, в случае соединения II, термодинамическая устойчивость продукта получаемого на второй волне восстановления выше, практически, в 2 раза, значения продукта образующегося при первом редокс-переходе, что также указывает на образование термодинамически устойчивой хиноидной структуры, за счет внутримолекулярной димеризации радикалов [100].

Электрокаталитическая активность соединений I и II изучалась в присутствии хлорной кислоты (pKa (CH_3CN) $HClO_4$) = 2.1.

Добавление $HClO_4$ к соединениям I и II приводит к сильным изменениям на ЦВА обоих соединений. В случае соединения I происходит образование новой каталитической волны при потенциале E = -0.6 В (рис. 10), тогда как вторая волна претерпевает анодный сдвиг до потенциала E = -0.95 В. Увеличение количества кислоты приводит к увеличению значения токов обоих волн.

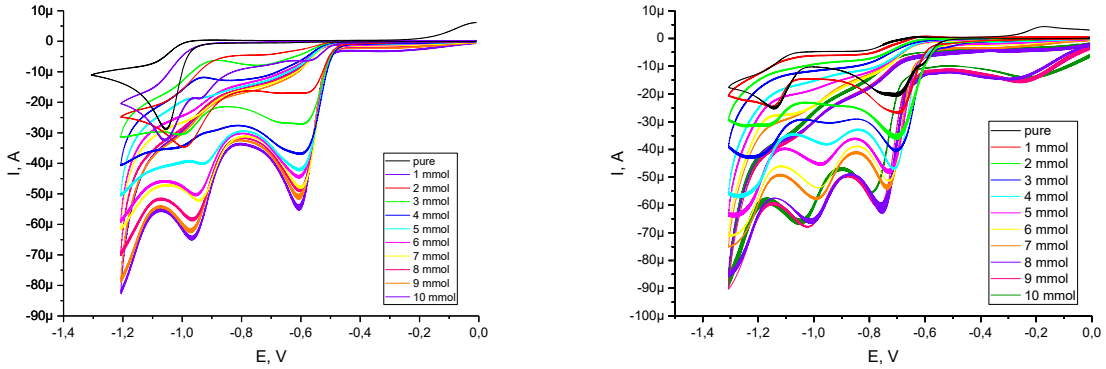


Рисунок 10 – Вольтамперограммы соединений I (а) и II (б) в присутствии хлорной кислоты (C = 1 мМ, СУ, 100 мВ/с, CH_3CN, 0.1 М Bu_4NBF_4, $Ag/AgCl/KCl_{aq}$)

Образование новой волны при E = -0.6 В, вероятно, связано с образованием дикатиона и вовлечением его в электрокаталитический процесс (схема 15). Поскольку в образующемся дикатионе у атомов азота различные по природе заместители, следовательно, и катионные центры будут редокс-неэквивалентны.

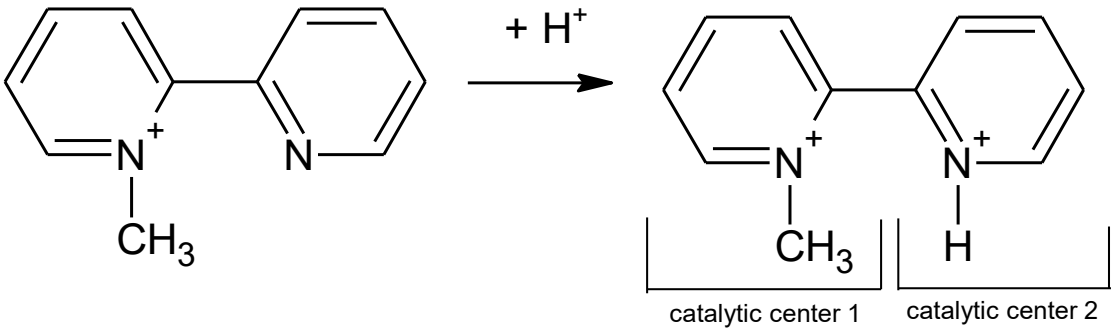


Схема 15 – Вероятный путь образование дикатиона соединения I

В этой связи встает вопрос, какой из пиридин-содержащих каталитических центров будет катализировать процесс при новом потенциале восстановления (E = -0.6 В). Можно предположить, что вследствие наличия у метильного заместителя положительного индуктивного эффекта, восстановление данного пиридинового фрагмента будет протекать сложнее, по сравнению с каталитическим центром 2. Это предположение подтверждается ранее полученными данными, где электрокаталитическое получение молекулярного водорода в присутствии *орто*-

бипиридина протекает при близком потенциале, по механизму CEC_{disp}, что может указывать на схожесть механизмов происходящих процессов в реакции образования молекулярного водорода. Следовательно, при потенциале E = -0.95 В электрокаталитическое образование молекулярного водорода протекает на каталитическом центре, содержащего метилированый атом азота, по механизму, ранее описанному для N-метил-2,4,6-трифенилпиридильного катиона и катализирующего процесс при близком потенциале. Важно отметить, что варьируя потенциал электрокаталитического процесса, можно управлять его эффективностью, селективно задействуя один каталитический центр, либо вовлекая в процесс оба центра «работающих» параллельно по разным механизмам (схема 16). Это должно быть отмечено, что обнаруженный феномен ранее в литературе описан не был. Таким образом, механизм протекающих процессов можно изобразить следующим образом:

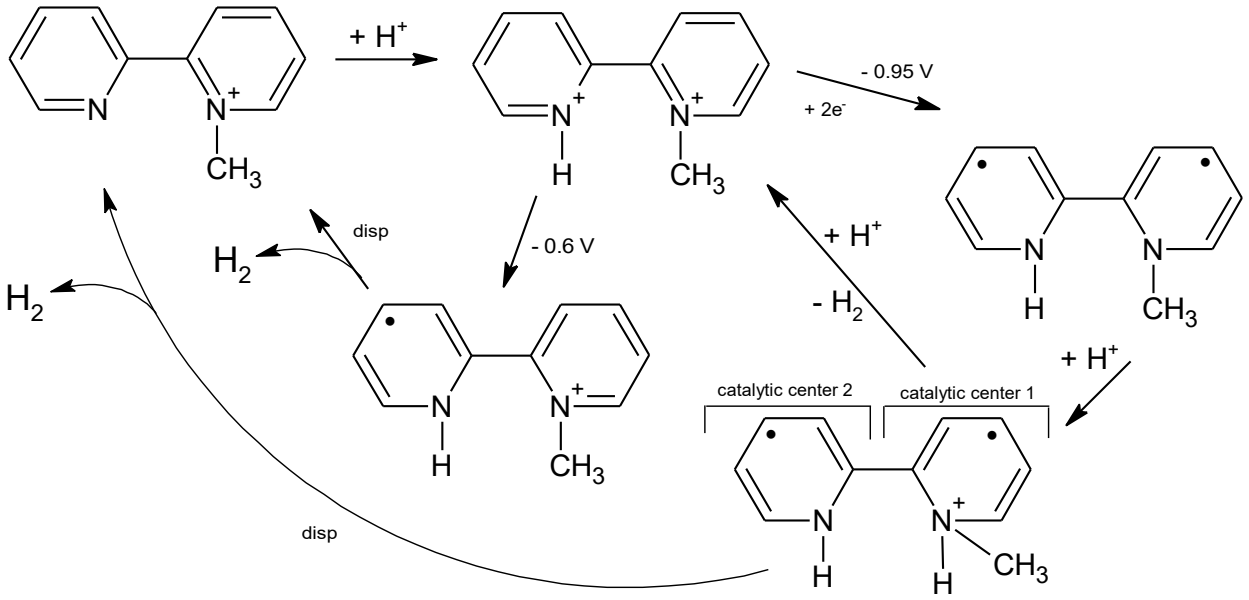


Схема 16 – Вероятный механизм реакции выделения молекулярного водорода в присутствии соединения I при потенциалах E = - 0.6 В и E = - 0.95 В

Одним из прямых способов проверить выдвинутое предположение, является проведение потенциостатического препаративного электролиза при потенциалах наблюдаемых полуволн (E_1= -0.55 В и E_2= -0.88 В). Образование молекулярного

водорода и его количество, определялось с использованием газохроматографического анализа газовой смеси. При проведении одночасового потенциостатического препаративного электролиза, газохроматографический анализ газовой смеси подтвердил образование молекулярного водорода с выходом по току: 92 ± 5 % при E= -0.55 В и 79 ± 5 % при E= -0.88 В (табл. 2).

Таблица 2 – Фарадеевский выход и значения TOF ($ч^{-1}$) реакции при проведении потенциостатического препаративного электролиза в присутствии соединения I

$E_{electrol}$, В	Фарадеевский выход (%)	TOF
-0.60	87.7	81
-0.95	86	138

Как видно из представленных в таблице 2 данных, с увеличением потенциала электролиза значение TOF увеличивается практически в два раза, что подтверждает наше предположение о раздельной работе каталитических центров. Следует отметить, что значение как фарадеевского выхода, так и TOF во всех случаях заметно превосходят аналогичные параметры для N-метил-9-фенилакридиний иодида и производных 2,4,6-трифенипиридина.

ЦВА соединения II, в присутствии хлорной кислоты, приводит к более значительному изменению ЦВА-картины, чем в случае соединения I. Как видно из рисунка 10, последовательное добавление кислот, приводит к появлению двух новых электрокаталитических волн при потенциалах E_1 = -1.25 В и E_2 = -0.95 В, тогда как волны электрохимического восстановления от катионов (E_1 = -(0.67/0.59) В, E_2 = -(0.75 /0.69) В) «сливаются» в одну при E = -0.68 В. Причем, как следует из рисунка 3, дальнейшее увеличение концентрации H^+ в случае всех волн, приводит к увеличению их токов и сдвигу потенциалов ($E_{cat/2}$) электрокаталитических процессов в катодную область. Интересно отметить, что при этом, третья волна выходит на плато, тогда как две остальные свою форму не изменяют, т.е. форма редокс-отклика у третей каталитической волны соответствует электрокаталитическому феномену «depletion substrate», тогда как в случае волн 1

и 2 наблюдается классический S-тип. Кроме того, с увеличением концентрации кислоты каталитический ток при потенциале третей волны, увеличивается в большей степени, по отношению к первой и второй волнам и при концентрациях кислоты равной 12 мМ, значение каталитических токов, для всех волн достигает предельного значения и больше не меняется.

Таким образом, на основе полученных данных ЦВА, можно предположить, что в зависимости от концентрации H^+, меняется механизм электрокаталитического процесса образования молекулярного водорода. При низких концентрациях H^+, как было отмечено, первые волны последовательного восстановления катионов до радикалов «сливаются» в одну волну. Вероятно, это связано с тем, что образующийся на первой волне восстановления радикал протонируется с образованием катион-радикала обладающего более мощными акцепторными свойствами, чем исходный катион. При этом, электрохимическое восстановление должно облегчиться, что и должно привести к анодному сдвигу до значений потенциала ($\Delta E = 70$ мВ), при которых протекает электрокаталитический процесс образования молекулярного водорода, что мы и наблюдаем на ЦВА. При повышении количества кислоты, происходит уже катодный сдвиг потенциала каталитической волны при $E = -0.68$ В, соответствующий протеканию классического электрокаталитического процесса по гомогенному механизму, как и в случае перхлората N-CH_3-2,4,6-трифенипиридиния [8].

Интересно отметить, что появление второй электрокаталитической волны при потенциале $E = -0.95$ В, происходит лишь при добавлении более трех эквивалентов хлорной кислоты, что указывает на невысокую скорость образования катализатора ответственного за протекание процесса при данном потенциале. Если предположить, что появление каталитической волны связано с образованием и вовлечением в каталитический процесс новой формы катализатора, то проведение препаративного электролиза с дальнейшим изучением послереакционной смеси станет возможно её детектирование.

С использованием спектроскопии ЯМР 1H и 13C, было изучен состав

реакционной смеси образовавшийся после проведения потенциостатического препаративного электролиза (при E = -0.9 В) ацетонитрильного раствора содержащего соединение II (10^{-4} моль) и 0.1 М хлорной кислоты. Полученные данные ЯМР 1H и 13C спектроскопии (рис. 11) неожиданно показали наличие в смеси продуктов соединения III, а также исходного соединения II.

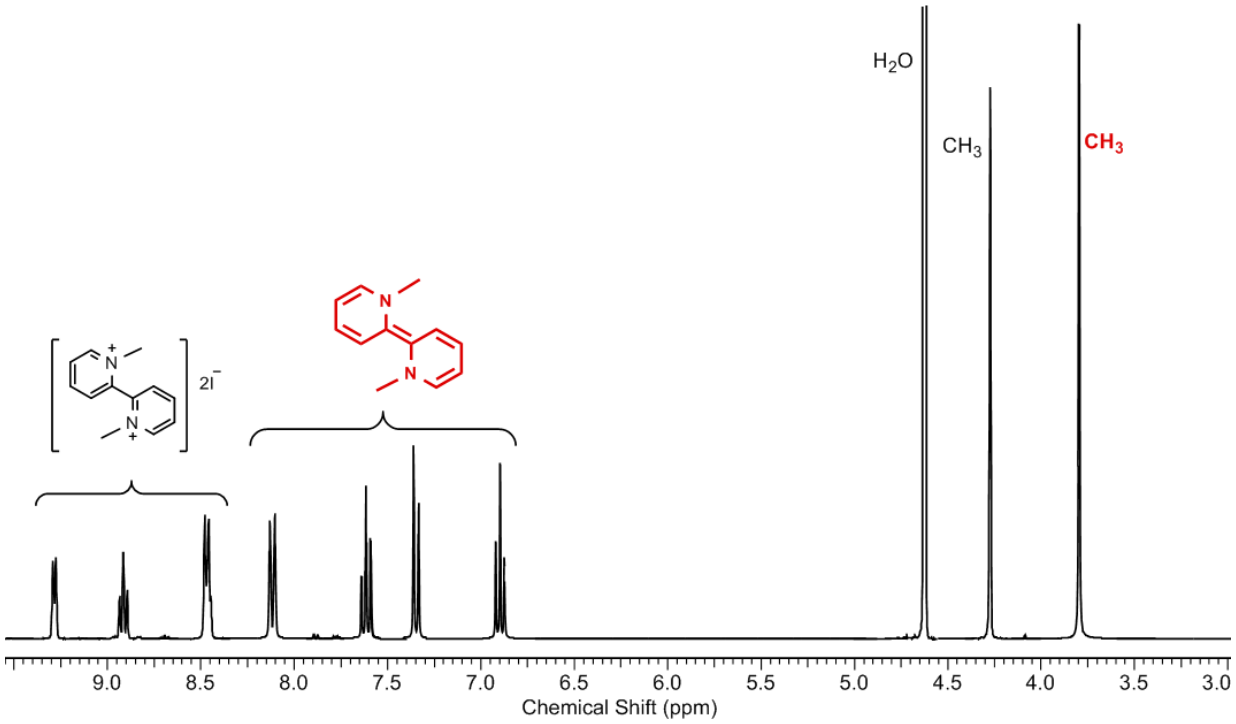


Рисунок 11 – 1H ЯМР-спектр (400 МГц) смеси после электролиза при потенциале E = –0.9 В

Детектировать образование соединение III также удалось при изучении реакционной смеси с использованием фотометрического метода. Так было показано, что после электролиза появляется новая волна поглощения при длине волны равной 356 нм (рис. 12).

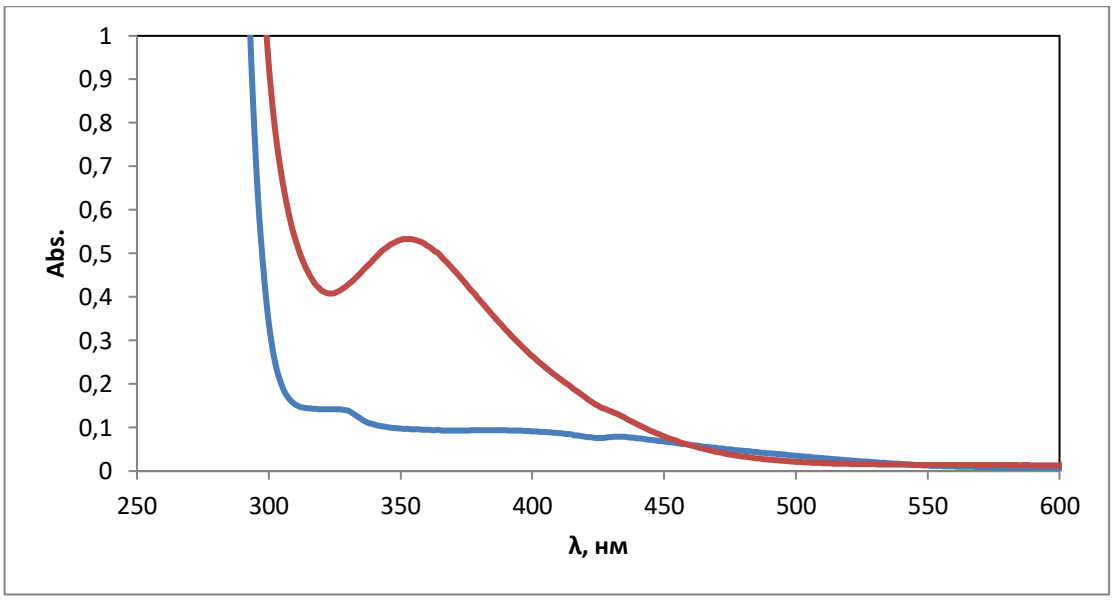


Рисунок 12 – Спектр поглощения соединения II до (–) и после (–) электролиза

Образование соединения III, вероятно, протекает по схеме 14 (описанной выше) за счет внутримолекулярной димеризации бирадикала III. Схему протекающего электрокаталитического процесса с участием соединения III можно выразить следующим образом:

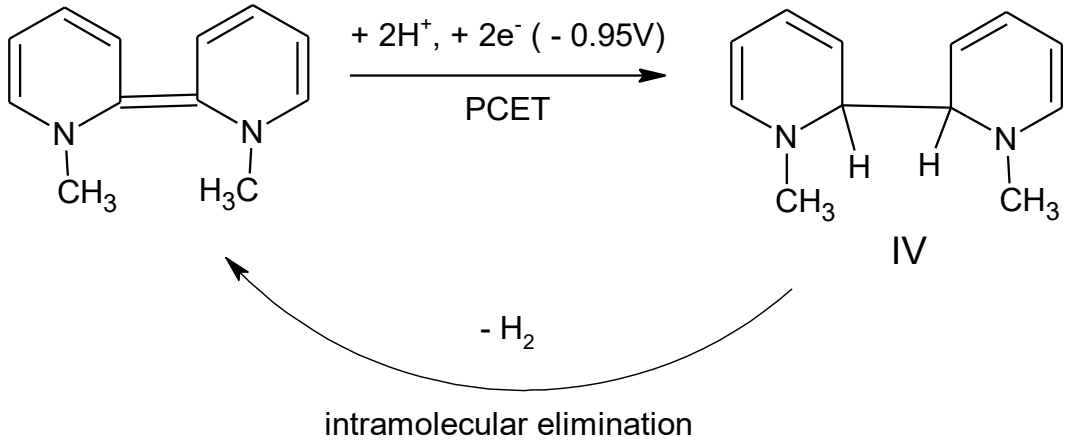


Схема 17 – Вероятный механизм образования молекулярного водорода в присутствии соединения III при потенциале E = -0.95 В

Вероятнее всего, соединения III катализирует реакцию образования молекулярного водорода по следующему механизму, на первой стадии происходит электрохимическое восстановление соединения III с образованием соединения IV

по механизму PCET (Proton-Coupled Electron Transfer) через последовательные стадии протонирования с образования катионов с последующим быстрым переносом электронов. Далее происходит быстрая реакция внутримолекулярного элиминирования молекулярного водорода с образованием исходного соединения III.

Для корректного подтверждения данного предположения, необходимо было соединение III синтезировать и ввести его в электрокаталитический процесс при потенциале E= -0.9 В, что и было сделано. Потенциостатический препаративный электролиз был проведен в течение 1 ч в ацетонитрильном растворе соединения III и 0.1 М хлорной кислоты. Газохроматографический анализ показал в газовой смеси наличие молекулярного водорода с выходом по току 79 %. Исходя из этого можно сделать вывод, что соединение III, как и предполагалось ранее, также проявляет электрокаталитическую активность в реакции образования молекулярного водорода при потенциале E = -0.95 В.

Электрокаталитическое поведение волны при потенциале E = –1.25 В, в случае соединения II, имеет сильное сходство с ранее описанным электрокатализатором, близким аналогом соединения II – перхлоратом N-CH_3-2,4,6-трифенипиридиния (N-CH_3-2,4,6-PhPy). Интересно отметить, что и в случае N-CH_3-2,4,6-PhPy электрокаталитический процесс протекает при потенциале E= -1.25 В, причем форма волн, а также динамика их изменения, при последовательном добавлении кислоты, полностью совпадают: форма каталитической волны в обоих случаях имеет классический S-тип. Можно предположить, что в случае обоих соединения электрокаталитические процессы протекают по близким механизмам. Так, в случае N-CH_3-2,4,6-PhPy появление электрокаталитической волны было связано, с образованием 4-гидро-1-метил-2,4,6-трифенилпиридина (схема 18).

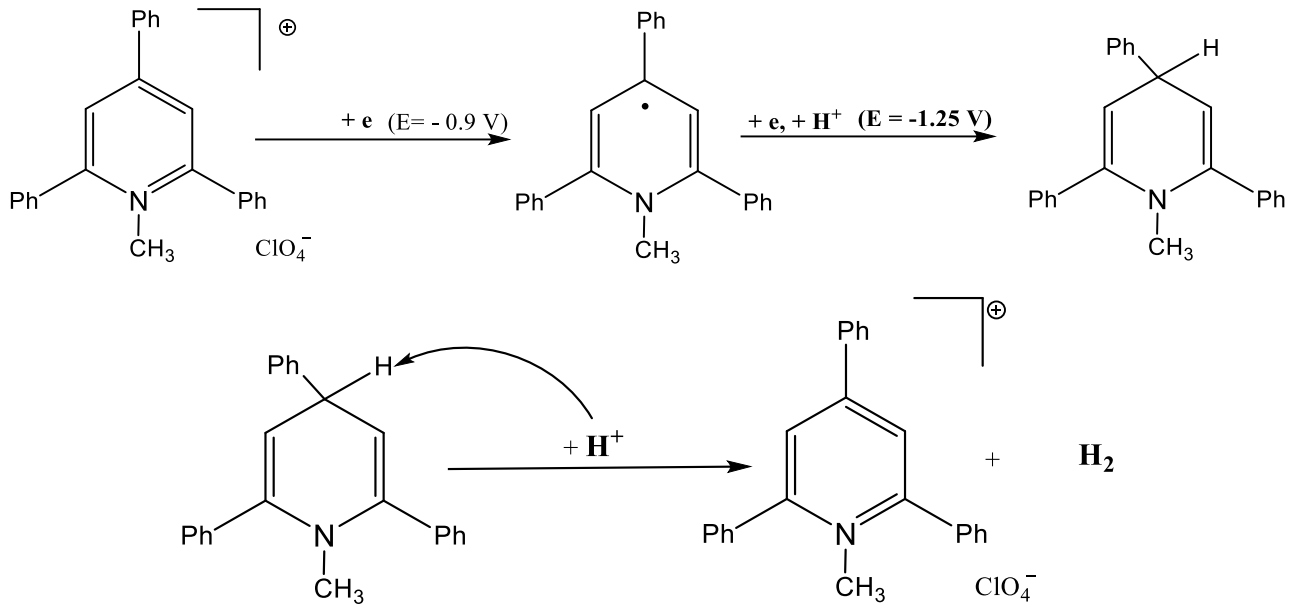


Схема 18 – Образование 4-гидро-1-метил-2,4,6-трифенилпиридина при потенциале процесса E = –1.25 В и механизм образование водорода в его присутствии [9]

Если предположить, что и в данном появление каталитической волны связано с образованием «нового» катализатора, то проведение препаративного электролиза, с дальнейшим изучением послереакционной смеси станет возможным его детектирование. Исследование послереакционной смеси с помощью спектроскопии ЯМР 1Н и 13С, полученной после препаративного электролиза (соединение II (10^{-4} моль), 0.1 М хлорной кислоты при потенциале E = –1.1 В) показало, что смесь состоит из соединения IV и, совершенно неожиданно, соединения III.

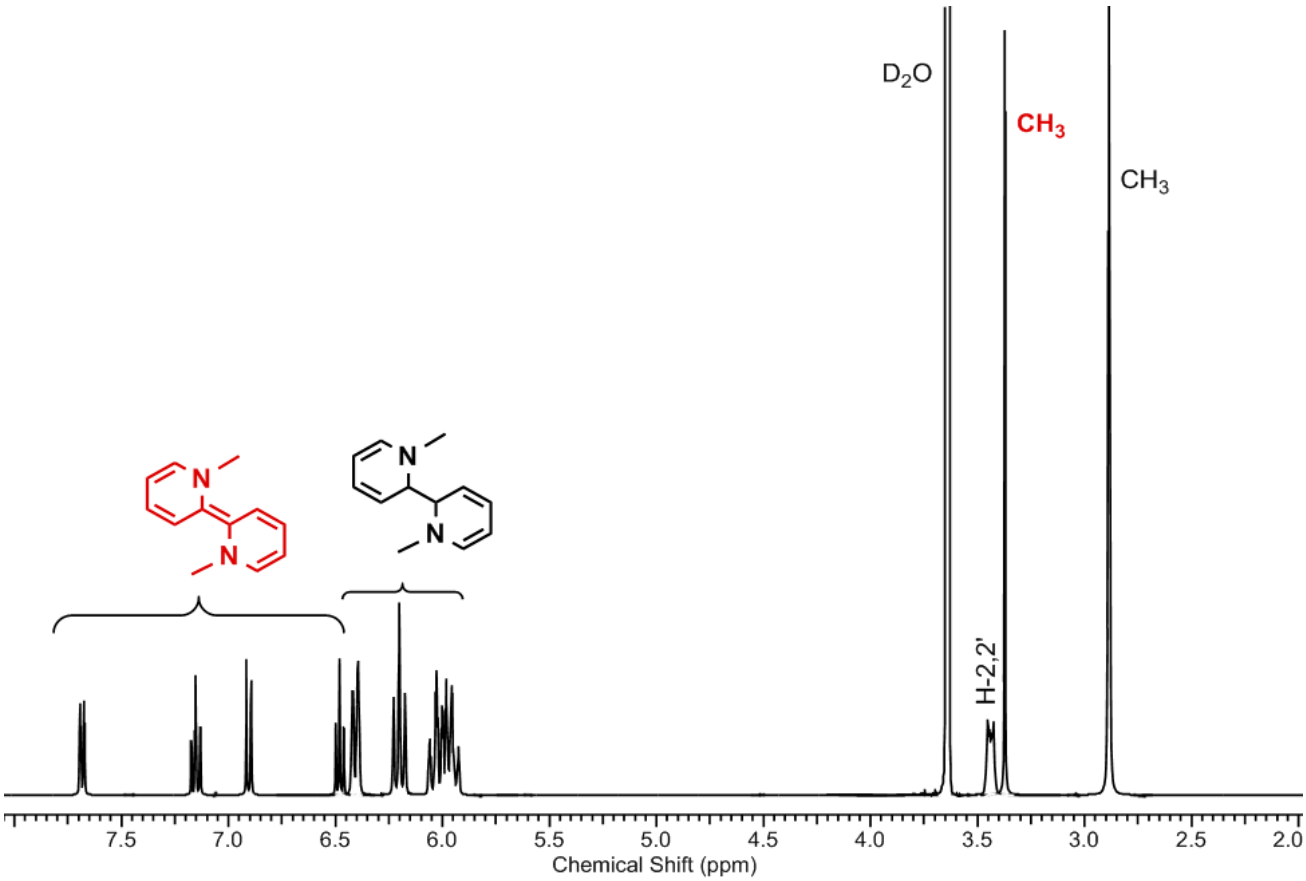


Рисунок 13 – 1H ЯМР-спектр (400 МГц) смеси после электролиза при потенциале E = -1.1 В

Образование соединения IV можно объяснить протеканием реакции по механизму ETPC (Electron Transfer Proton-Coupled) через последовательные стадии образования анионов с последующим их быстрым протонированием. На основе полученных данных можно предположить, что в случае соединения IV, при третьей каталитической волне протекает образование водорода по следующему механизму (схема 19):

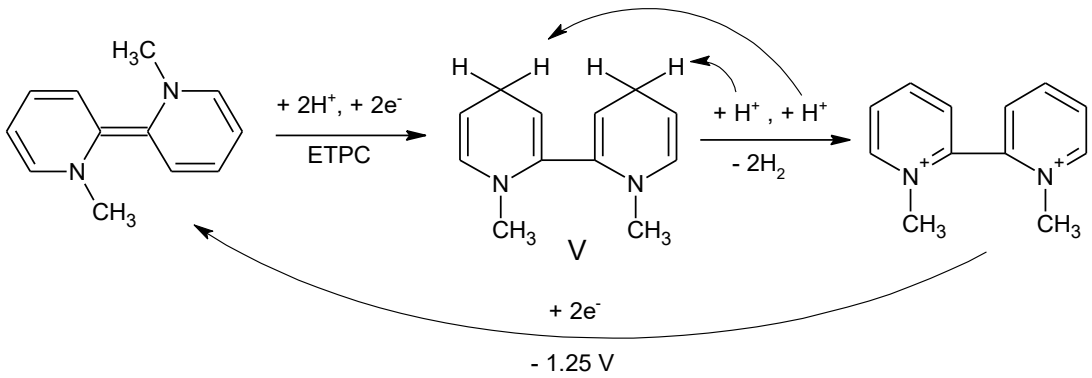


Схема 19 – вероятный механизм реакции образования водорода в присутствии соединения IV

Вначале, как и в случае электрокаталитического процесса, протекающего при потенциале E= -0.95 В образуется соединение IV, которое вступает в реакцию с протонами среды, с участием обоих каталитических центров по гетерогенному механизму с образованием молекулярного водорода, т.е. вовлекая в процесс оба каталитических центра. Важно отметить, что форма волны также соответствует процессу, протекающего по гетерогенному механизму. Таким образом, можно заключить, что в зависимости от условий, соединение IV, может катализировать процесс по двум разным механизмам: внутримолекулярному гомогенному при E = -0.95 В и гетерогенному E = -1.25 В.

Интересно отметить, что предложенные механизмы хорошо описывают экспериментальный феномен, когда на ЦВА вторая волна при потенциале E = -0.95 В образуется только при увеличении концентрации кислоты. Вероятно, это связано с тем, что при повышении концентрации кислоты, увеличивается скорость PCET процесса, что и приводит в формированию новой каталитической волны при E = - 0.95 В. Тогда как, для протекания процесса по механизму ETPC (E = -1.25 В) достаточно и низких концентраций кислоты, поскольку протонировать промежуточно образующийся анион значительно энергетически менее затратно, чем протонировать нейтральную молекулу с образованием катионов. Кроме того, важно отметить, восстановление соединения III, в зависимости от условий процесса (потенциал и концентрация кислоты) протекают по различным

механизмам PCET или ETCT, что приводит к образованию различных каталитически активных C-H-форм (Схема 18 и 19). Это хорошо объясняется тем, что при реализации механизма ETCT промежуточно образующийся анион локализован в 4-м положении, по которому и идет последующая реакция – протонирование, с образованием 4-C-H продукта. Основной мотив такого поведения, то, что образование аниона во втором положении энергетически невыгодно из-за дестабилизации его неподеленной парой от атома азота. Тогда, как в случае реализации процесса по механизму PCET, изначально генерированный катион, наоборот, стабилизируется во втором положении за счет стабилизации его неподеленной парой электрона от атома азота, что подтверждается данными DFT расчетов.

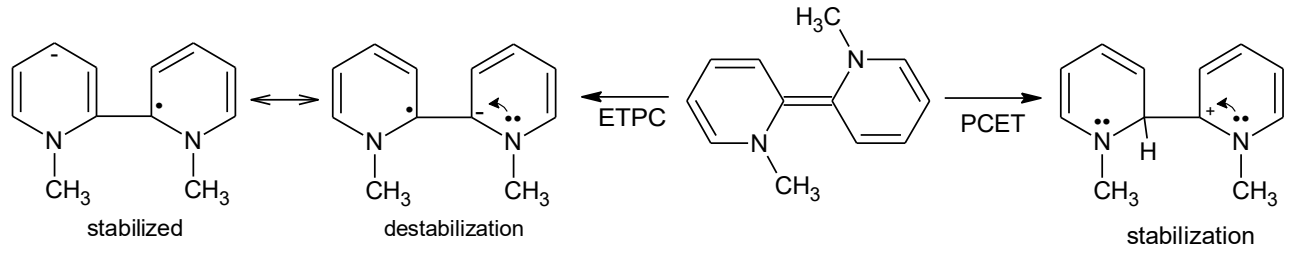


Схема 20

Таким образом показано, что варьируя условия электрокаталитического процесса можно проводить реакцию параллельно по трем механизмам, одновременно вовлекая в работу до шести каталитических центров.

Для определения общей эффективности электрокаталитического процесса в присутствии соединения II, был проведен препаративный электролиз с одновременным количественным детектированием образовавшегося молекулярного водорода при потенциалах полуволн, для первый волны при потенциале E= -0.56 В, для второй при потенциале E= -0.90 В, для третей волны при потенциале E= -1.19 В. Газохроматографический анализ газовой смеси, полученной при проведении одночасового электролиза во всех случаях, подтвердил образование молекулярного водорода с выходом по току при потенциале E= -0.55 В равным 82 ± 5 %, при потенциале E=-0.88 В равным 79 ± 5

% и при потенциале E= -1.19 В составило 78 ± 5% (табл. 3).

Таблица 3 – Выход по току (%) и значения TOF ($ч^{-1}$) реакции при проведении потенциостатического препаративного электролиза в присутствии соединения II

$E_{electrol}$, В	Фарадеевский выход (%)	TOF
-0.56	82	81
-0.90	79	115
-1.19	78	185

Как следует из таблиц 2 и 3, соединения I и II проявляют высокую электрокаталитическую активность в реакции образования молекулярного водорода. Наибольшая активность проявляется в случае соединения II, вследствие возможности катализировать реакцию образования молекулярного водорода одновременно по трем механизмам с задействованием большего количества каталитических центров. Кроме того, полученные данные для соединений I и II хорошо согласуется с ранее полученными данными, где N-замещённые пиридины проявляли значительную активность в реакции образования молекулярного водорода.

Таким образом, изучены электрохимические свойства и электрокаталитическая активность в реакции образования молекулярного водорода новых представителей семейства органических безметальных катализаторов на основе *орто*-бипиридина. Показано, что природа заместителя при атоме азота в замещенных орто-бипиридинах оказывает существенное влияние как на электрохимические свойства, так и на эффективность и механизм электрокаталитического процесса образования H_2. В случае соединения II, меняя параметры электрокаталитического процесса – потенциал и концентрацию кислоты, можно селективно настраивать «формат» работы катализатора, катализируя при этом процесс с максимальной эффективностью. При этом, реакция образования молекулярного водорода может протекать, как по внутримолекулярному механизму при потенциале E = -0.9 В (схема 19), так и по гомогенному при потенциале E= -0.60 В и гетерогенному механизму при

потенциале E = -1.1 В (схема 19). Важно отметить, что при этом, одновременно задействуются до 6 каталитических центров (по два от каждой структуры) и, таким образом, электрокаталитический процесс образования молекулярного водорода процесс реализуется одновременно по трем механизмам. В случае соединения I, управлять эффективностью процесса, можно только варьируя потенциал электрокаталитического процесса, при этом селективно задействуются по одному каталитическому центру. Эффективность процесса зависит от концентрации кислоты и потенциала каталитического процесса, и в зависимости от условий процесса, могут реализовываться различные сценарии. Полученные результаты в дальнейшем будут полезны при конструировании молекулярных катализаторов получения молекулярного водорода на основе пиридина, т.к. изменяя природу заместителя у атома азота, можно «управлять» механизмом процесса.

3.2 Гидропроизводные орто-бипиридины

Как было отражено в предыдущем разделе, эффективность реакции образования молекулярного водорода, вероятно, также можно увеличить, объединив в одну молекулу два пиридин-содержащих фрагментов, соединённых между собой по орто-положению. Такой подход приводит к увеличению эффективности электрокаталитического процесса образования молекулярного водорода, вследствие изменения заключительной стадии в механизме, по которой образуется молекулярный водород: бимолекулярная стадия в случае использования пиридина может быть заменена на мономолекулярную стадию в случае использования орто-бипиридина (схема 21).

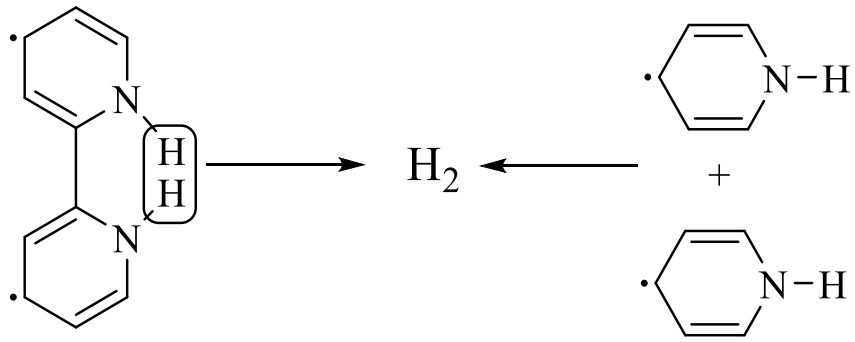


Схема 21 – Финальные стадии электрокаталитического процесса образования молекулярного водорода в присутствии орто-бипиридина

Для проверки вышеизложенного предположения нами были синтезированы следующие соединения: 2,2'-бипиридин-1,1'-диий перхлорат (Соединение I), а также 2,2'-бипиридин-1-ий перхлорат (Соединение II) и исследованы их электрохимические и электрокаталитичесие свойства в реакции образования молекулярного водорода в присутствии трифторуксусной кислоты (Схема 22).



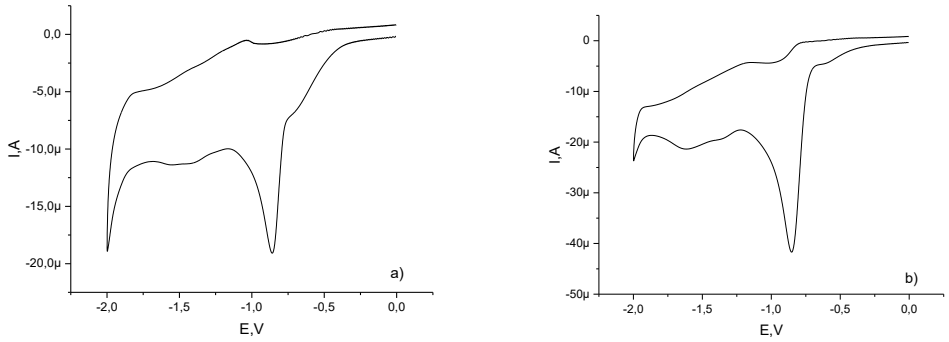
I II

Схема 22 – Структурные формулы 2,2'-бипиридин-1-ий перхлората (I), 2,2'-бипиридин-1,1'-диий перхлората (II)

Электрохимическое восстановление соединения II позволит сгенерировать интермедиат представленный на схеме 21, тогда как при восстановлении соединения I, должен образовываться радикал III, который должен вовлекаться в реакцию реакции образования молекулярного водорода по аналогичному с пиридином механизму – генерирования водорода через стадию бимолекулярного элиминирования (Схема 21).

Электрохимические свойства соединений I и II были изучены методом

циклической вольтамперометрии (рис. 14). Как видно из представленных рисунков, ЦВА соединений I и II имеет практически одинаковый вид, в обоих случаях наблюдается одноэлектронная волна при одинаковых значениях потенциала E =-0.85 В, что выглядит неожиданно, поскольку соединения I и II отличаются по своей природе.



а б

Рисунок 14 – Вольтамперограммы соединения I (а) и соединения II (б) (C = 1 мМ, СУ, 100 мВ/с, CH_3CN, 0.1 М Bu_4NBF_4, $Ag/AgCl/KCl_{aq}$)

Можно предположить, что в обоих случаях происходит редокс-переход катион-радикал (схема 23), далее, в случае соединения II, образующийся катион радикал восстанавливается при том же потенциале до соединения III. В пользу этого предположения говорит то, что значение тока в случае соединения II в два раза выше, чем в случае соединения I, что соответствует двухэлектронному редокс-процессу.

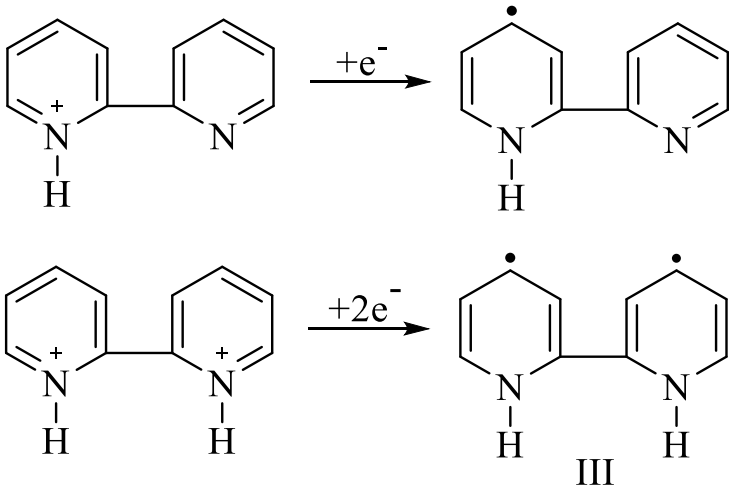


Схема 23 – Редокс-процессы, протекающие при потенциале E= -0.85 В.

Увеличение скорости сканирования потенциала до 1000 мВ/с, приводит к появлению обратимой волны, также при близких потенциалах (рис. 15). Появление обратимой волны свидетельствует о том, что образующиеся радикалы устойчивы в шкале времени ЦВА и их можно вовлекать в электрокаталитический процесс.

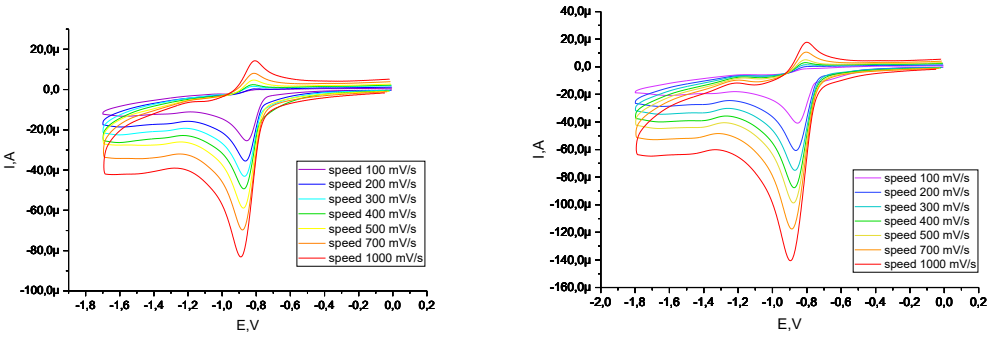


Рисунок 15 – Вольтамперограммы соединений I и II при различных скоростях развертки потенциала (C = 1 мМ, СУ, CH_3CN, 0.1 M Bu_4NBF_4, $Ag/AgCl/KCl_{aq}$)

Интересные данные получаются, если провести препаративный электролиз в присутствии соединений I и II с газохроматографическим детектированием образующихся газовых смесей. В случае обоих соединений, исходя из схемы 21, можно ожидать образование молекулярного водорода. Однако, оказалось, что в случае соединения I после проведения одночасового электролиза, по данным

газохроматографического анализа, наблюдается образование молекулярного водорода (выход по току 54 ± 5 %), тогда как в случае соединения II – молекулярного водорода в газовой смеси обнаружено не было! Таким образом, можно предположить, что в случае соединение I, молекулярный водород образуется по пути, представленному на схеме 21. Тогда как, в случае соединения II – процесс по предложенному на схеме механизму, не реализуется. Вероятно, в этом случае, вместо стадии внутримолекулярного элиминирования водорода, реализуется другая стадия – образование соединения IV, через стадию внутримолекулярной димеризации электрохимически генерированных радикалов (Схема 24).

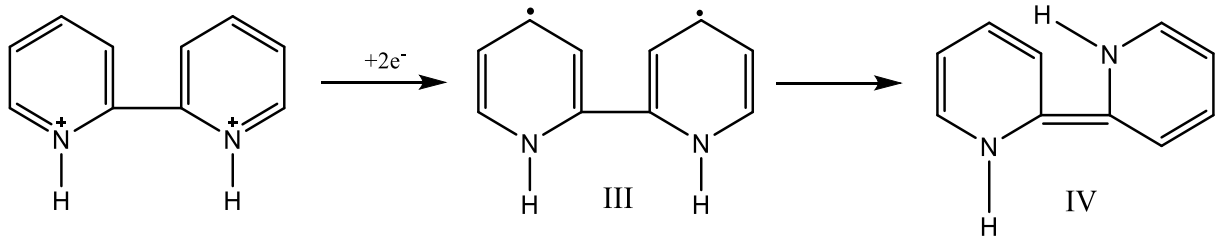


Схема 24 – Образование соединения IV

Действительно, изучение методом ЯМР-спектроскопии раствора, полученного после проведения потенциостатического препаративного электролиза соединения II в ацетонитриле-d_3 (при E = –0.85 В), показало присутствие в смеси соединения IV (рис. 16).

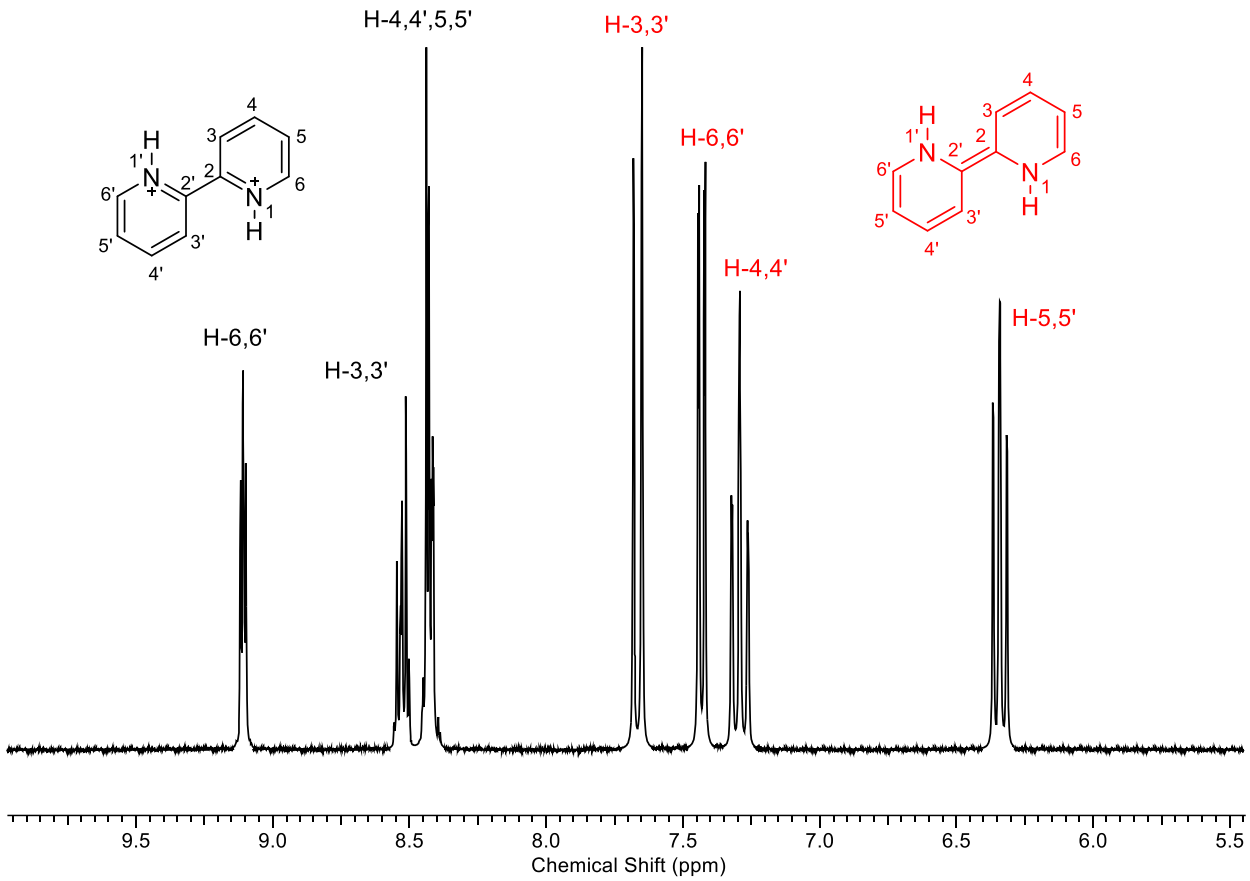
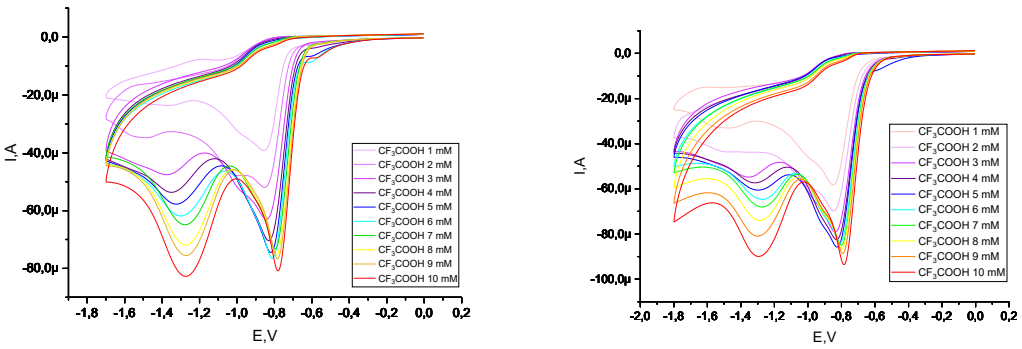


Рисунок 16 – 1H ЯМР-спектр (400 MHz) смеси после электролиза при потенциале E = –0.85 V.

Каталитическая активность в реакции образования молекулярного водорода в присутствии соединений I и II была изучена в присутствии трифторуксусной CF_3COOH (pKa = 10.6) кислоты. При добавлении трифторуксусной кислоты к соединениям I и II, циклические вольтамперограммы для соединений I и II выглядят, неожиданно, одинаково: в обоих случаях увеличивается значение тока при потенциале E = -0.85 В, а также наблюдается формирование новой волны при потенциале E = -1.25 В. В обоих случаях все наблюдаемые волны имеют S-образную форму и с увеличением концентрации кислоты наблюдается рост тока обоих волн.



а б

Рисунок 17 – Вольтамперограммы соединений I (а) и II (б) в присутствии трифторуксусной кислоты (С = 1 мМ, СУ, 100 мВ/с, CH_3CN, 0.1 М Bu_4NBF_4, $Ag/AgCl/KCl_{aq}$)

Каталитическая природа волн генерирования молекулярного водорода, в присутствии соединений I–III и CF_3COOH, наблюдающаяся на ЦВА (рис. 4) была изучена и подтверждена в ходе препаративного электролиза с одновременным количественным детектированием образовавшегося молекулярного водорода. Газохроматографический анализ газовых смесей, полученных при проведении одночасового электролиза при потенциалах, соответствующих потенциалу на половине каталитического тока, показал образование молекулярного водорода с следующими выходами по току табл. 1. Контрольный опыт в отсутствие соединений I и II, имел значения всего 0.4 Кл при E = -0.81 В и 0.7 Кл при E = -1.25 В, через один час после проведения электролиза. Эти результаты показывают, что соединения I и II проявляет каталитическую активность в отношении реакции образования молекулярного водорода.

Таблица 4 – Фарадеевские выходы (%) и частота оборотов (TOF, моль кат. $ч^{-1}$) молекулярного водорода, полученного часовым электролизом в присутствии соединений I, II и CF_3COOH

Соединение	$E_{electrol}$, В	Фарадеевский выход (%)	TOF
I	-0.81	88	226

II	-0.81	89	220
I	-1.21	91	255
II	-1.21	92	259

*Условия: концентрация соединения I во всех случаях равна $1 \cdot 10^{-6}$ М, концентрация всех кислот – 0.1 М, рабочий электрод – стеклоуглерод (S = 5 $см^2$).

Как видно из представленных в табл. 4 результатов, эффективность реакции образования молекулярного водорода в случае обоих соединений очень близка. Что также удивительно, если учесть сильное отличие в электрохимических свойствах. Можно предположить, что данный феномен объясняется протеканием реакции образования молекулярного водорода в присутствии соединений I и II по одинаковым механизмам. Но как это реализуемо? Как показано выше, в случае соединения II продуктом электрохимического восстановления является соединение IV, которое и вовлекается в электрокаталитический процесс по следующему механизму.

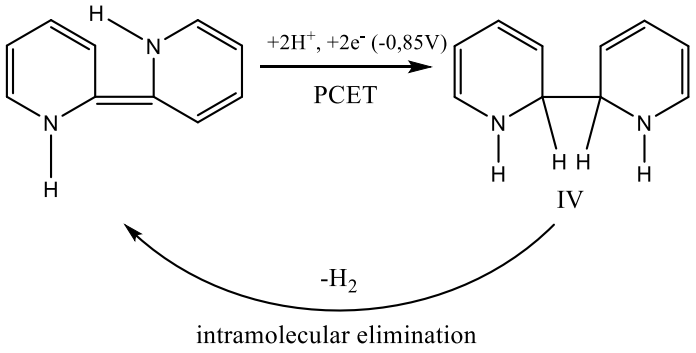


Схема 25 – Вероятный механизм образования молекулярного водорода в присутствии соединения III при потенциале E = -0.85 В.

Как показано ранее, по схожему механизму образуется молекулярный водород в присутствии N,N’-диметил-2,2’-бипиридиния при близком потенциале – E = -0.95 В.

Соединение IV, восстанавливается до соединения V по механизму PCET через последовательные стадии протонирования с образования катионов с

последующим быстрым переносом электронов. Далее происходит реакция внутримолекулярного элиминирования молекулярного водорода с образованием исходного соединения IV. Если исходить из предположения, что и в случае соединения I, реакцию образования молекулярного водорода реализуется по предложенному механизму, то образование каталитически активной формы – соединения IV, может протекать по следующей схеме:

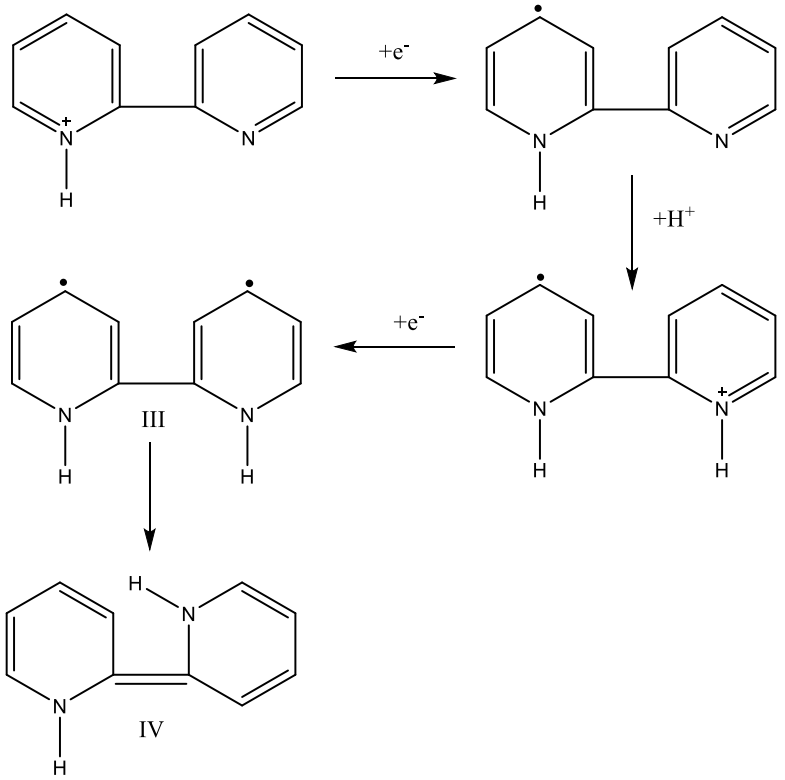


Схема 26 – Путь образования соединения IV из соединения I

Однако, только на основе электрохимических данных, в случае соединения I, точно определить природу механизма невозможно. Можно предположить, что каталитический процесс может протекать по двум параллельным механизмам (Схема 21 и Схема 25), что также подтверждается данными полученными методом ЯМР-спектроскопии, из которых видно, что при добавлении 10 эквивалентов кислоты к соединению I в смеси присутствует как соединение I, так и соединение II.

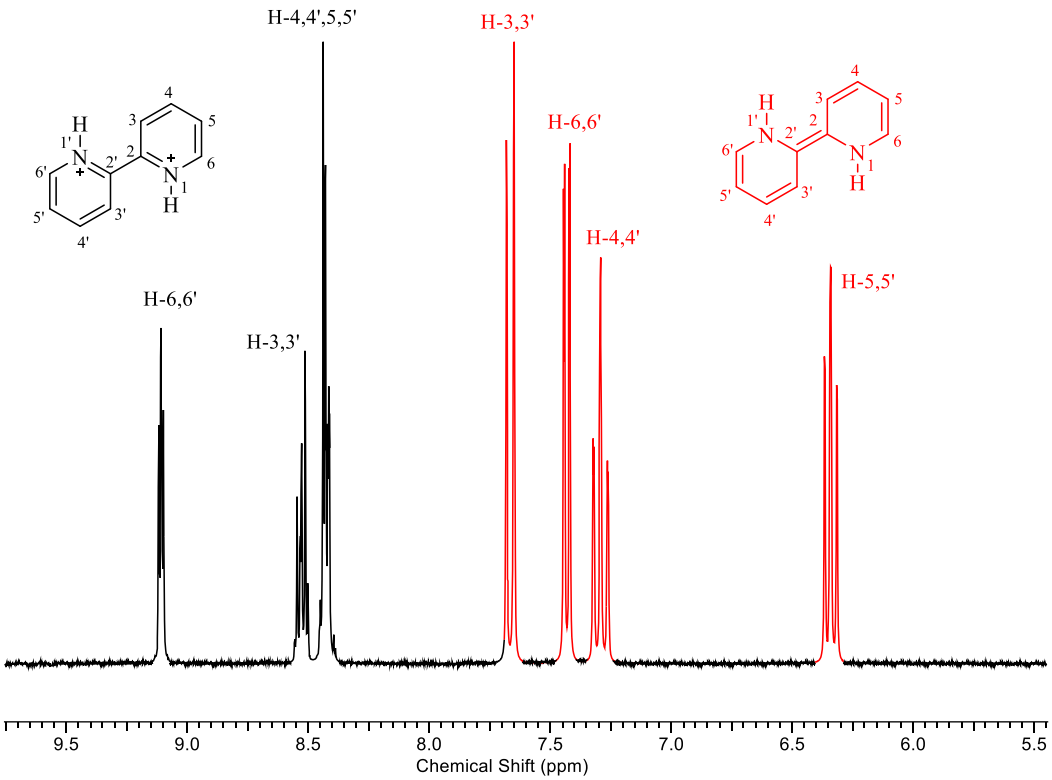


Рисунок 18 – 1H ЯМР-спектр (400 MHz) после добавления к соединению I 10 эквивалентов CF_3COOH

Как было показано выше, в случае соединений I и II наблюдается формирование новой электрокаталитической волны при потенциале E = -1.25 В. Интересно отметить, что форма данных электрокаталитических волны, а также динамика их изменения, при последовательном добавлении кислоты, в случае обоих соединений, близка к электрокаталитическому поведению в присутствии N-CH_3-2,4,6-трифенипиридина. Механизм данного процесса связан с образованием новой каталитически активной формы 4-гидро-1-метил-2,4,6-трифенилпиридина.

Если предположить, что появление каталитической волны в случае соединения I и II при потенциале E = – 1.25 В, связано с вовлечением в каталитический процесс соединения IV, то для корректного подтверждения данного предположения, необходимо было синтезировать соединение IV и ввести его в электрокаталитический процесс при потенциале E= -1.25 В. Соединение IV было получено согласно методике, представленной в литературе. Потенциостатический препаративный электролиз в присутствии соединения IV и

0.1 М трифторуксусной кислоты был проведен в течение 1 ч. Газохроматографический анализ показал наличие в газовой смеси молекулярного водорода с фарадеевским выходом 88 %. Исходя из этого, можно сделать однозначный вывод, что соединение IV, как и предполагалось ранее, является интермедиантом в реакции образования молекулярного водорода при потенциале E = -1.25 В. На основе вышеизложенных предположений и полученных данных, можно предположить, что реакция образования молекулярного водорода в случае соединений I и II, при потенциале E = -1.25 В протекают по близким путям, через стадию образования соединения V, по следующему механизму:

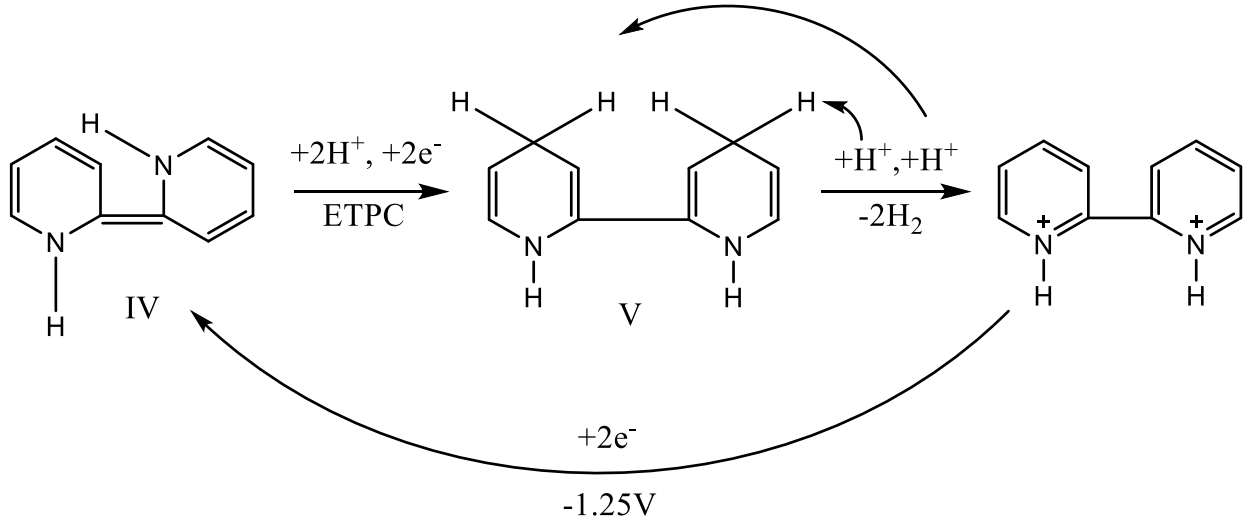
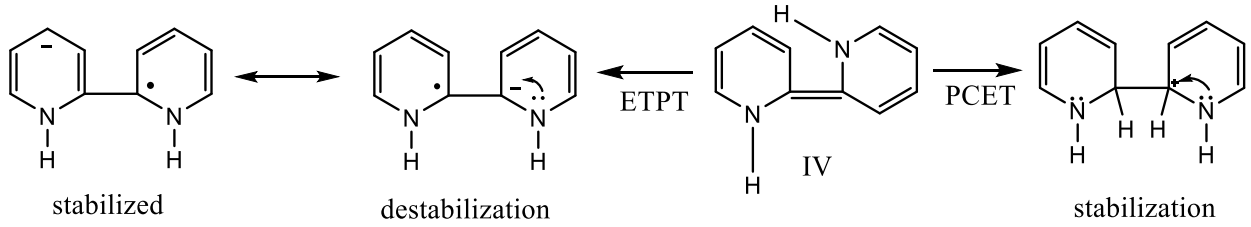


Схема 27 – Механизм реакции образования молекулярного водорода в присутствии соединений I и II, протекающего через стадию образование 4-гидро-1-метил-2,4,6-трифенилпиридина при потенциале процесса – 1.25 В

В случае соединения I, вначале, как и в случае электрокаталитического процесса, протекающего при потенциале E= -0.85 В образуется соединение IV, которое при потенциале процесса восстанавливается по механизму ETCP до соединения V, которое по гетерогенному механизму образует молекулярный водород. Важно отметить, что форма волны также соответствует процессу, протекающему по гетерогенному механизму. Таким образом, можно заключить, что соединение IV, является интермедиатом реакции образования молекулярного

водорода для обоих соединений и, в зависимости от условий, вовлекается в электрокаталитический процесс по двум разным механизмам: внутримолекулярному гомогенному при E = -0.85 В и гетерогенному E = -1.25 В.

Интересно отметить, что предложенные на Схеме 25 и Схеме 27 для соединений I и II пути трансформации соединения IV, в зависимости от потенциала процессов, протекают по различным механизмам PCET или ETPT, как и в случае вышеописанных соединений.



Это хорошо объясняется тем, что при реализации механизма ETCT при потенциале E = -1.25 В, образующийся анион будет локализован в 4 положении, по которому и идет последующая реакция – протонирование, с образованием 4 C-H продукта. Определяющим фактором такого поведения является то, что локализация аниона во втором положении энергетически менее выгодна из-за дестабилизации его неподеленной парой от атома азота. В случае протекания процесса по механизму PCET при потенциале E = -0.85 В, образующийся катион, наоборот, будет стабилизироваться неподеленной парой электрона от атома азота, что подтверждается данными DFT расчетов [101].

3.3 Электрокаталитические платформы на основе 1,10-фенантролина

Как показано ранее, эффективность электрокаталитического процесса образования молекулярного водорода в присутствии 2,2'-бипиридина зависит от того в какой конфигурации находится катализатор: син- или анти- (Схема 28).

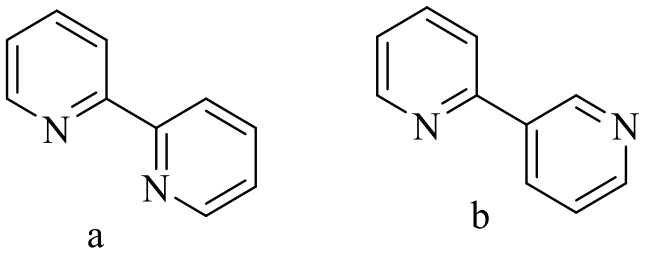


Схема 28 – Син-конформация (a), анти-конформация (b) 2,2'-бипиридина

Причем анти-конфигурация энергетически более выгодна, однако, при реализации син-конфигурациии возможно проявление синергетического эффекта за счет реализации процесса по внутримолекулярному механизму за счет геометрических факторов, благоприятствующих процессу образования молекулярного водорода (Схема 29).

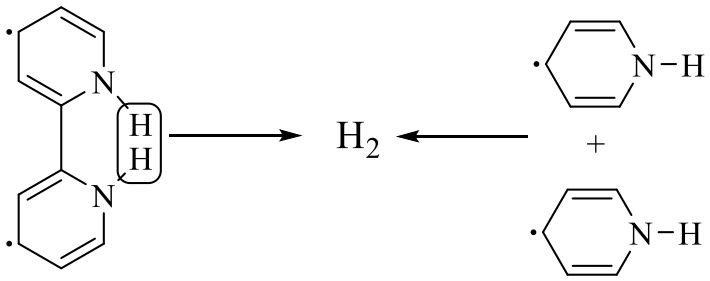


Схема 29 – Бимолекулярная реакция в присутствии пиридина и мономолекулярная реакция в присутствии 2,2’-бипиридина в процессе образования молекулярного водорода

Таким образом, можно предположить, если «заморозить» вращение вокруг C-C связи и создать условия, при которых син-конфигурация будет устойчива, то это может привести к увеличению активности каталитического процесса реакции образования молекулярного водорода. Такая «заморозка» возможна при использовании гетероциклического конденсированного соединения, например, 1,10-фенантролина, в котором наличие жёсткого остова сдерживает вращение вокруг C^a-C^b связи (Схема 30).

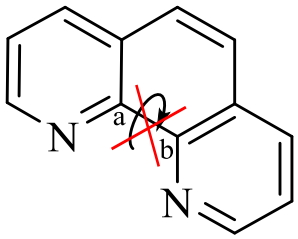
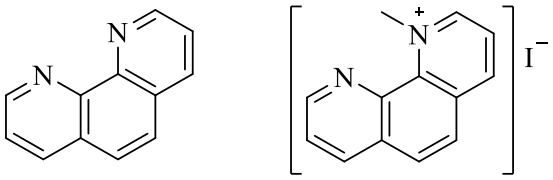


Схема 30 – Невозможность образования син-конформации

Ключевым вопросом, который будет рассмотрен далее – возможно ли «заморозкой» конфигурации в катализаторе направить процесс по нужному механизму реакции образования молекулярного водорода, т.е. геометрически «настроить» каталитические центры на протекание реакции по внутримолекулярному гомогенному механизму. Для решения поставленных вопросов были выбраны два соединения 1,10-фенантролин и его производное 1-метил-1,10-фенатронилий перхлорат (Схема 31). В качестве источников H^+, были выбраны кислоты, сильно отличающиеся по значениям pKa: хлорная кислота (pKa (CH_3CN) $HClO_4$) = 2.1 и трифторуксусная кислота (pKa (CH_3CN) CF_3COOH = 10.6).

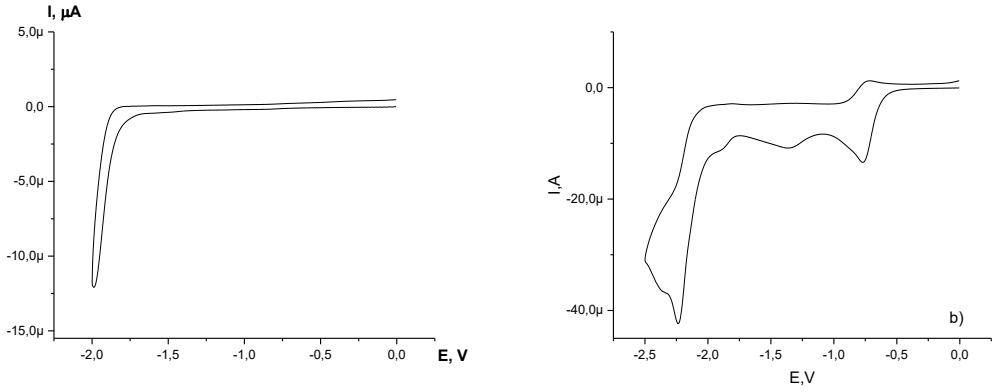


I II

Схема 31 – Структурные формулы 1,10-фенантролина (I) и 1-метил-1,10-фенантролиний йодида (II)

Электрохимические свойства синтезированных соединений были изучены методом циклической вольтамперометрии. Все волны, наблюдаемые на вольтамперограммах, соответствуют процессам с диффузионным ограничением тока. В катодной области электрохимическое поведение соединения I и II сильно отличаются (рис. 19). Так, в случае соединения I, на ЦВА кривой наблюдается один необратимый одноэлектронный катодный пик при потенциале E = -2.0 В. Введение к атому азота соединения I метильного заместителя существенно сказывается на

электрохимических свойствах – на ЦВА соединения II наблюдается одноэлектронная волна при потенциале E = -0.8 В. Наличие метильного заместителя у атома азота (соединения II) приводит к значительному смещению потенциала восстановления в анодную область (~1.2 В) по сравнению с незамещенным соединением I.



a b

Рисунок 19 – Вольтамперограммы соединений I и II (C = 1 мМ, СУ, 100 мВ/с, CH_3CN, 0.1 M Bu_4NBF_4, $Ag/AgCl/KCl_{aq}$)

Электрокаталитическая активность в реакции образования молекулярного водорода соединений I и II была изучена в присутствии хлорной кислоты (pKa (CH_3CN) $HClO_4$) = 2.1 и трифторуксусной кислоты (pKa (CH_3CN) CF_3COOH = 10.6) (рис. 23 и 24).

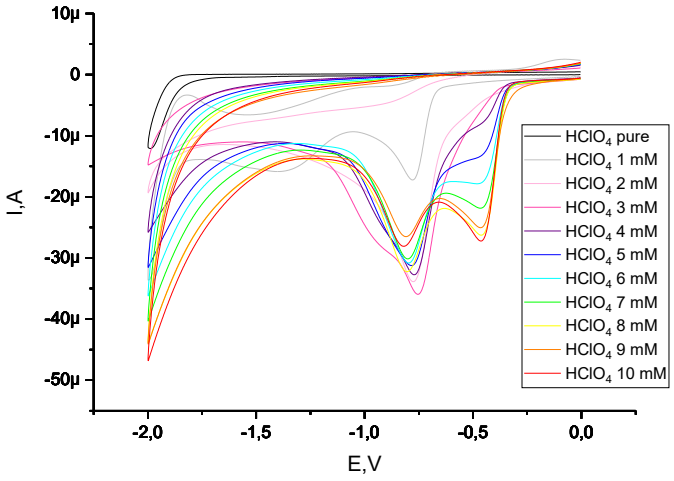


Рисунок 20 – Вольтамперограмма соединения I в присутствии хлорной кислоты (C = 1 мМ, СУ, 100 мВ/с, CH_3CN, 0.1 M Bu_4NBF_4, $Ag/AgCl/KCl_{aq}$)

Как видно из рис. 20, добавление хлорной кислоты $HClO_4$ к соединению I приводит к существенным изменениям ЦВА. Наблюдается большой анодный сдвиг (~ 1.2 В) и каталитическая волна формируется при потенциале E = -0.8 В, а при увеличении концентрации кислоты наблюдается образование новой каталитической волны при потенциале E = -0.45 В. Интересно отметить, что ток первой и второй волн растет непропорционально: в случае волны при потенциале E = -0.8 В рост тока практически останавливается при добавлении трех эквивалентов кислоты, тогда как значения тока волны при потенциале E = -0.45 В последовательно увеличивается при добавлении кислоты. Интересно отметить, что в случае прибавления к соединению I трифторуксусной кислоты, которая значительно слабее, чем хлорная кислота, на ЦВА наблюдается формирование только одной каталитической волны, при том же значении потенциала E = -0.8 В (рис. 21).

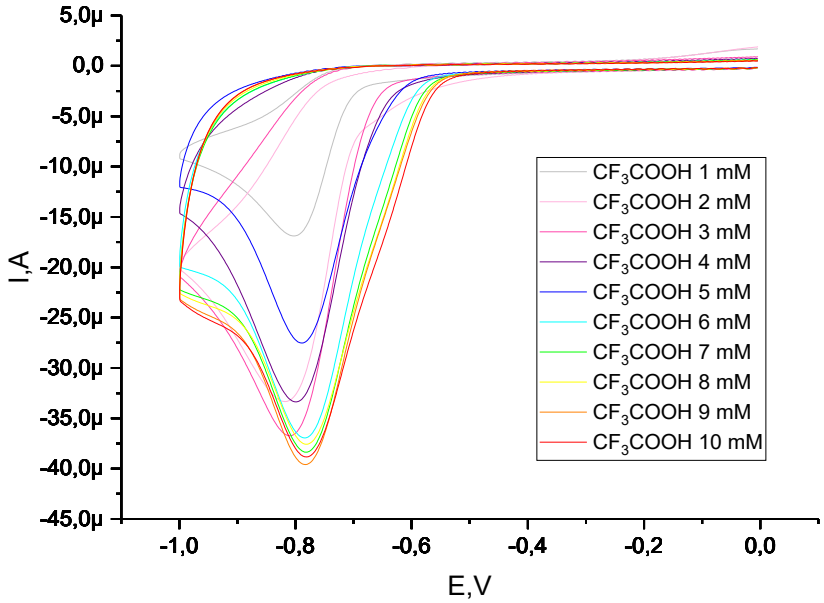


Рисунок 21 – Вольтамперограмма соединения I в присутствии CF_3COOH (C = 1 мМ, СУ, 100 мВ/с, CH_3CN, 0.1 M Bu_4NBF_4, $Ag/AgCl/KCl_{aq}$)

Дальнейшее увеличение количества трифторуксусной кислоты не приводит к образованию новой волны, как в случае $HClO_4$. Можно предположить, что формирование волн при потенциале E = -0.8 В в присутствии обеих кислот может быть связанно с образованием катиона (III) и вовлечением его в каталитический процесс по следующему механизму (Схема 32).

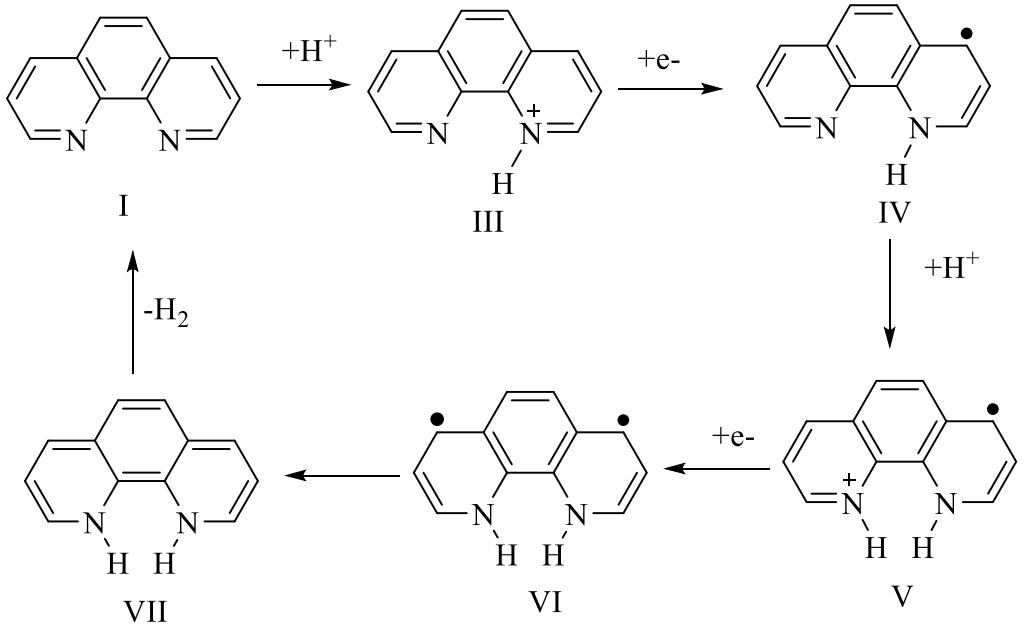


Схема 32 – Механизм образования молекулярного водорода в присутствии соединения I и кислот: $HClO_4$ и CF_3COOH при потенциале E = -0.8 В

На первой стадии происходит восстановление соединения III с образованием соответствующего радикала (IV), далее происходит протонирование второго атома азота с образованием катион-радикала V с последующим его восстановлением и образованием соединения VI, в котором через стадию внутримолекулярного восстановительного элиминирования отщепляется водород и генерируется стартовое соединение I. С целью подтверждения механизма реакции и нахождения энергетических характеристик электрокаталитического процесса были проведены квантово-химические расчеты с помощью метода DFT в базисе B3LYP/6-31+G. На схеме 33 показана энергетическая диаграмма электрокаталитического механизма образования молекулярного водорода в присутствии соединения I.

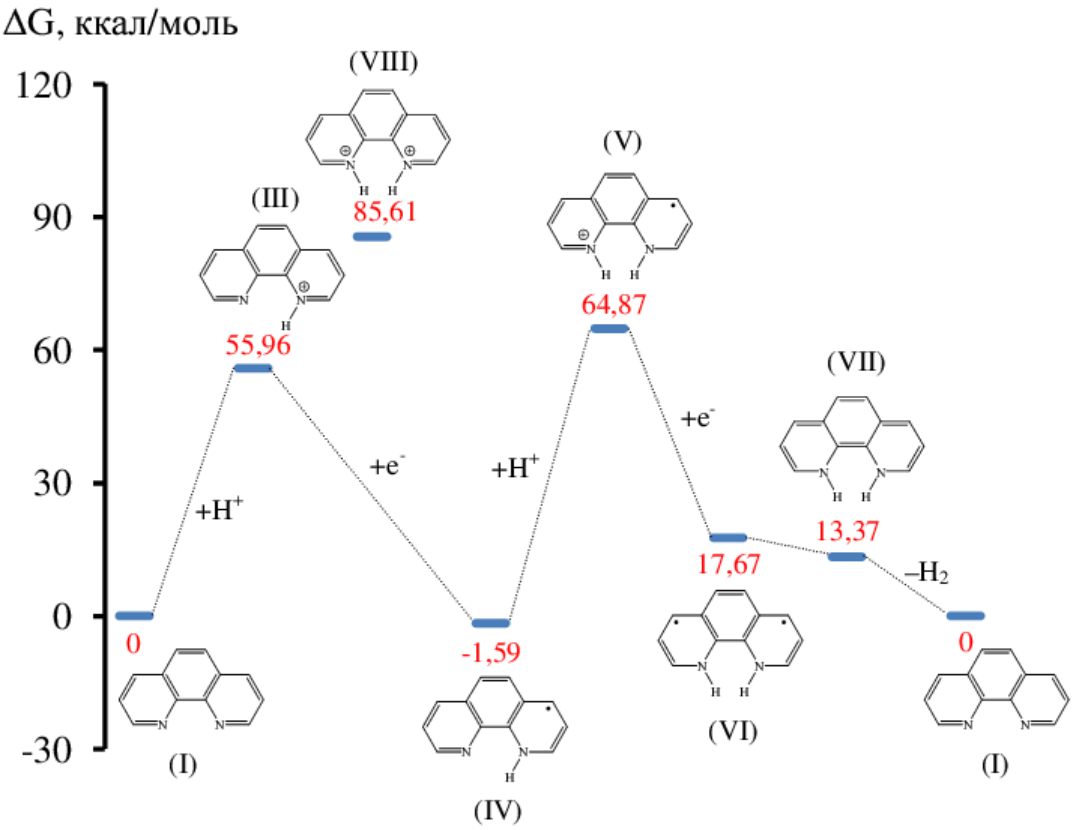


Схема 33 – Энергетическая диаграмма реализации реакции образования молекулярного водорода в присутствии соединения I и H^+

Как следует из схемы 33, единственно возможным вторым шагом каталитического процесса, в этих условиях, является протонирование радикала (IV) по незамещенному атому азота (с образованием дигидро-N,N-замещённого катион-радикала (V)), обладающему максимальной основностью. Образовавшийся катион-радикал (V) электрохимически восстанавливается до бирадикала (VI), далее, через стадию внутримолекулярной димеризации образуется соединение VII. Соединение VII по внутримолекулярному гомогенному механизму отщепляет молекулу водорода, с генерированием стартового соединения I. Таким образом, можно предположить, что в случае хлорной и трифторускусной кислоты, при потенциале E = - 0.8 В реализуется данный механизм.

Как следует из рис. 20 и 21, появление каталитической волны при потенциале E = -0.45 В связано с природой используемой кислоты. В присутствии сильной, хлорной кислоты – волна появляется, тогда как при использовании более слабой

трифторуксусной кислоты образование волны не наблюдается. Исходя из этого, можно предположить, что в присутствии хлорной кислоты, при ее избытке происходит протонирование соединения I по обоим атомам азота с образованием дикатиона (соединение VIII), тогда как «силы» трифторуксусной кислоты недостаточно для реализации данной реакции (Схема 34)

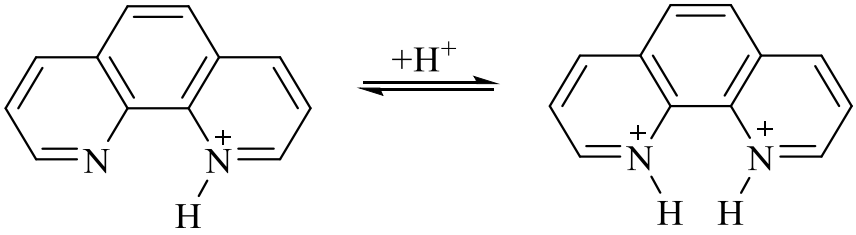
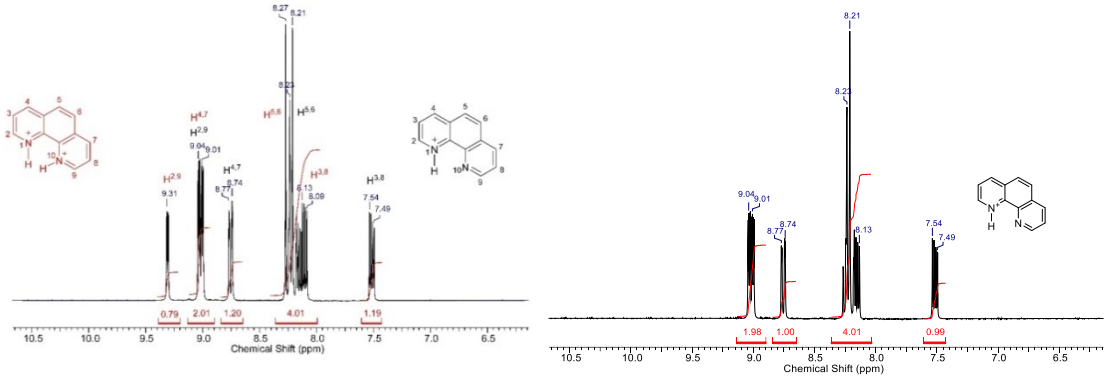


Схема 34 – Образование соединения VIII

Данное предположение нами было подтверждено с использованием ЯМР-спектроскопии. Так, при добавлении к соединению I хлорной кислоты, на ЯМР спектрах наблюдается образование соединения VIII (рис. 25-а). Тогда как добавление трифторуксусной кислоты, даже большого избытка, не приводит к образованию дикатиона (рис. 22-b).



a b

Рисунок 22 – 1H ЯМР спектры (400 MHz) продуктов полученных после протонирования соединения I хлорной кислотой (a) и трифторуксусной кислотой (b)

Таким образом, исходя из схемы 34 можно предположить, что образующийся при двойном протонировании соединения I – соединение VIII электрохимически

восстанавливается с образованием катион радикала (V), который, далее, по уже описанному механизму, через стадию образования соединения VI и VII, генерирует молекулярный водород (Схема 33).

Следует отметить, что, как следует из представленных данных, механизм реакции образования молекулярного водорода, в присутствии соединения I и хлорной кислоты при различных потенциалах E = -0.8 В и E = -0.45 В, протекает через одинаковые ключевые интермедиаты. Основное отличие в механизмах – это пути образования катион-радикала (V): при потенциале E= -0.8 В – через монокатион (III), тогда как при E= -0.45 В – через дикатион (VIII). Таким образом, можно заключить, что «создание» благоприятных геометрических условий для реализации реакции образования молекулярного водорода по внутримолекулярному гомогенному механизму в соединении I, через закрепление необходимой конформации – является ключевой особенностью данного процесса, что в итоге и предопределило схожесть каталитических механизмов, протекающих при различных потенциалах. Важно отметить, что обнаруженное явление ранее не было описано в литературе.

Далее было интересно рассмотреть, как наличие заместителя у одного из атомов азота в соединении I, скажется на механизме и эффективности реакции образования молекулярного водорода, поскольку уже в этом случае, будет невозможно реализовывать процесс по внутримолекулярному гомогенному механизму, как в случае соединения I .

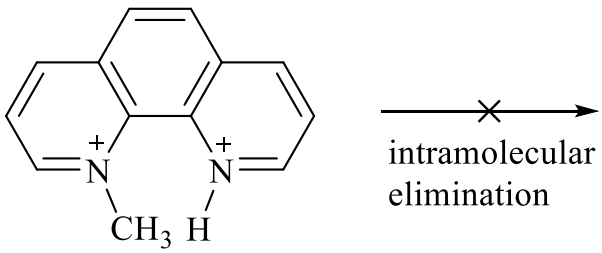


Схема 35

Так, при добавлении к ацетонитрильному раствору соединения II хлорной кислоты наблюдается небольшое смещение потенциала исходного пика в катодную

область до потенциала E= -0.82 В (рис. 23). При добавлении 8 моль кислоты наблюдается слабовыраженное образование новой волны при потенциале E = -0.60 В. Дальнейшее увеличение концентрации кислоты приводит к росту значения тока при потенциале E= -0.82 В, тогда как при потенциале E = -0.60 В ток увеличивается незначительно. Как следует из полученных данных ЦВА, электрокаталитическое поведение соединения II в присутствии хлорной кислоты, отличается от соединения I.

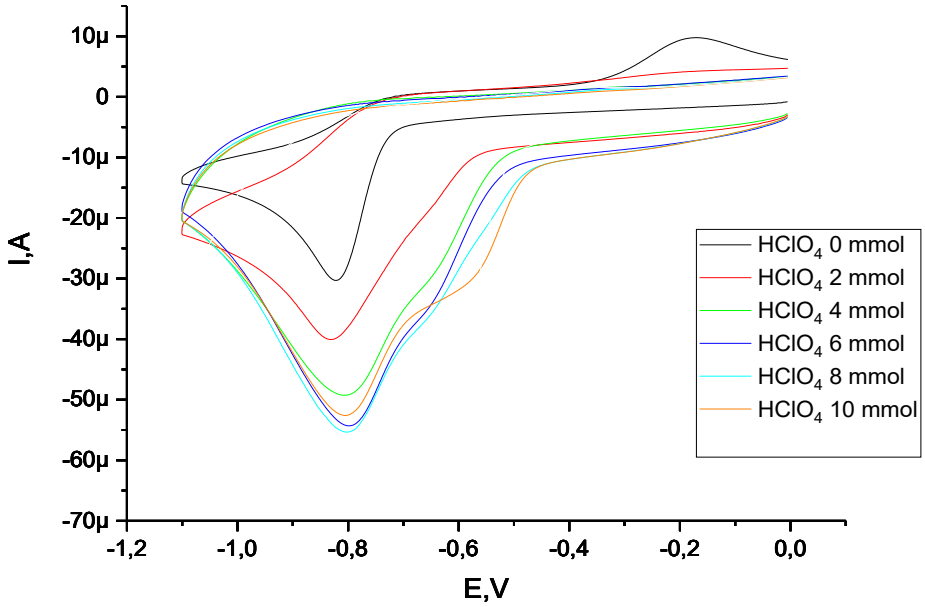


Рисунок 23 – Вольтамперограмма соединения II в присутствии хлорной кислоты (C = 1 мМ, СУ, 100 мВ/с, CH_3CN, 0.1 М Bu_4NBF_4, $Ag/AgCl/KCl_{aq}$)

Каталитическая природа волн генерирования молекулярного водорода, в присутствии соединений I, II и $HClO_4$, CF_3COOH, наблюдающаяся на ЦВА (рис. 20,21,23) была изучена и подтверждена в ходе препаративного электролиза с одновременным количественным детектированием образовавшегося молекулярного водорода. Газохроматографический анализ газовой смеси, полученной при проведении одночасового электролиза при потенциалах, соответствующих потенциалу на половине каталитического тока во всех случаях

подтверждено образование молекулярного водорода с выходом по току: Соединение I - $E_{электрол}$ ($HClO_4$) = –0.75 В, равным 85 ± 5 %; $E_{электрол}$ ($HClO_4$) = –0.36 В равным 93 ± 5 %; $E_{электрол}$ (CF_3COOH) = –0.77 В, равный 84 ± 5 % ; Соединение II $E_{электрол}$ ($HClO_4$) = –0.77 В, равным 84 ± 5 %; $E_{электрол}$ ($HClO_4$) = –0.58 В равным 0 %; (табл. 5).

Таблица 5 – Фарадеевские выходы и частота оборотов (TOF, моль кат. $ч^{-1}$) молекулярного водорода, полученного часовым электролизом в присутствии соединения I и II и различных источников H^+*

Соединение	Источник H^+	$E_{electrol}$, В	Фарадеевский выход (%)	TOF
I	$HClO_4$	0.75	85	101
I	$HClO_4$	0.36	93	155
I	CF_3COOH	0.77	84	67
II	$HClO_4$	0.77	88	88
II	$HClO_4$	0.58	-	-

*Условия: концентрация соединения I во всех случаях равна 1 • 10–6 М, концентрация всех кислот 0.1 М, рабочий электрод из стеклоуглерода (S = 5 $см^2$).

Анализируя таблицу I, можно отметить неожиданные результаты, так в случае соединения I во всех случаях наблюдается образование молекулярного водорода, тогда как в случае соединения II при потенциале E = -0.58 В образование водорода не обнаружено. В случае соединения I значения TOF существенно выше, чем в случае соединения II. Также интересно отметить, что после проведении препаративного электролиза при E ($HClO_4$) = –0.77 В и при E ($HClO_4$) = –0.58 В в присутствии соединения II, цвет раствора изменил цвет с бесцветного на желтый. В остальных случаях такого замечено не было. По данным спектрофотометрического анализа растворов (рис. 24), после проведения препаративного электролиза, в обоих случаях наблюдается образование новой волны поглощения при длине волны 356 нм.

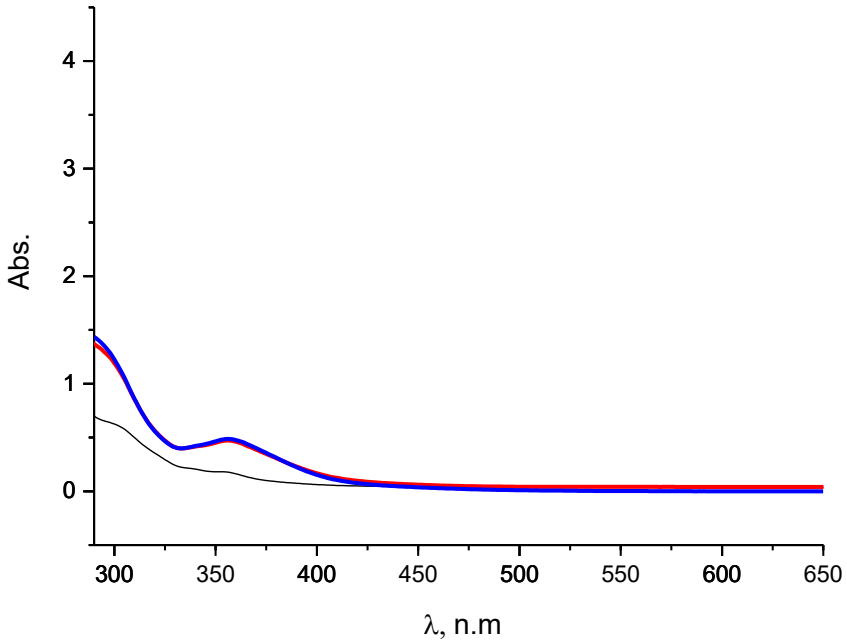


Рисунок 24 – Спектр поглощения соединения II до (–) и после электролиза в присутствии хлорной кислоты при потенциалах E = -0.58 В (–) и E = -0.77 В (–)

Для идентификации данного соединения была использована ЯМР-спектрометрия, по результатам которой было установлено, что данное соединение это – 1-метил-1,10-дигидро-1,10-фенантролин (Соединение IX).

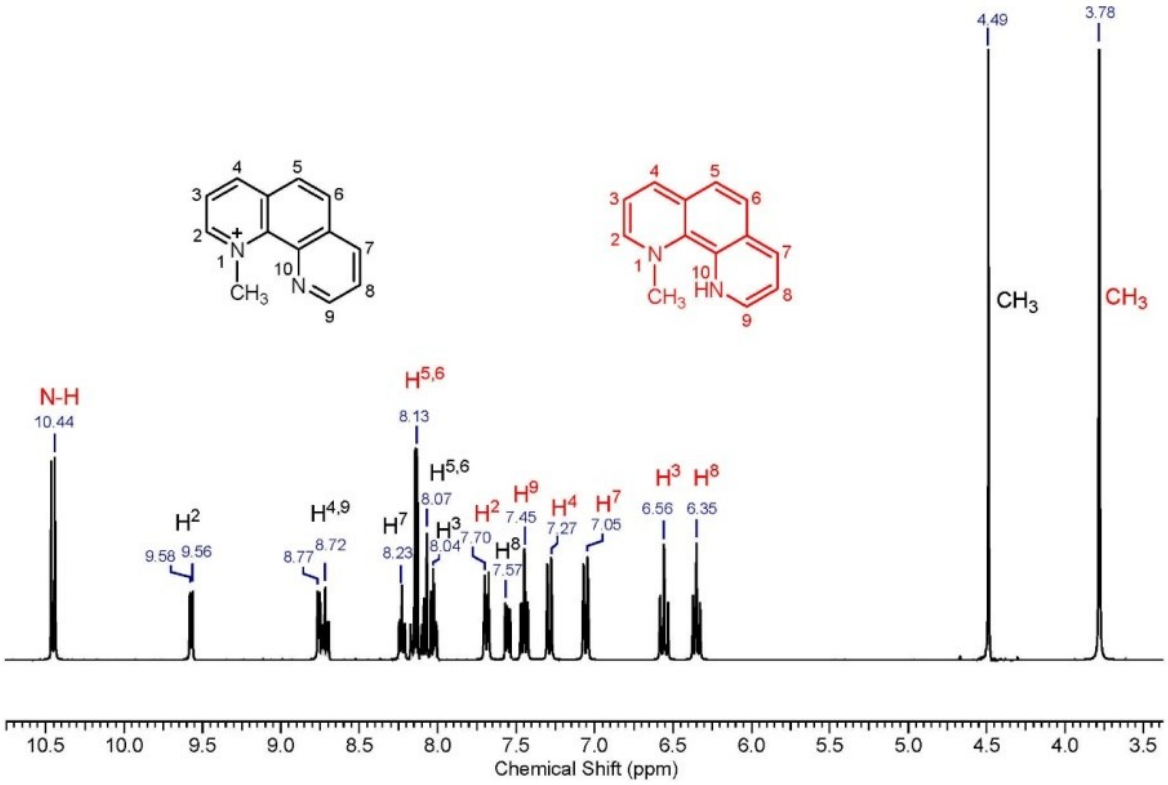


Рисунок 25 – 1H ЯМР-спектр (400 MHz) смеси после электролиза при потенциале E = –0.58 В

Данное соединение может образовываться по следующим путям: при потенциале E= -0.80 В по пути – I, при потенциале E= -0.6 В по пути – II (схема 36):

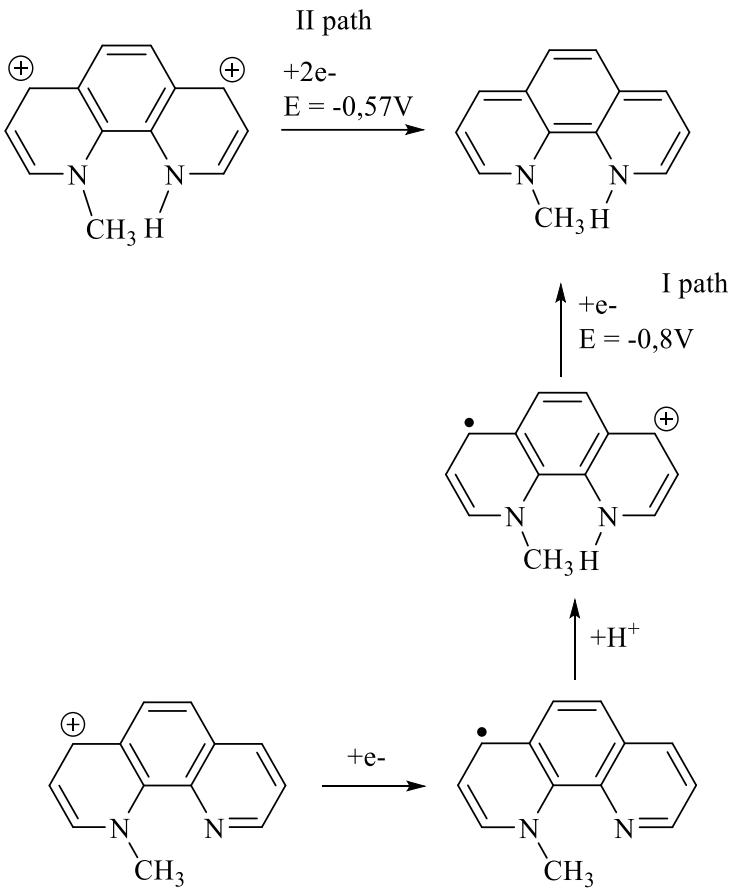


Схема 36 – Пути образования соединения IX

Таким образом, можно предположить, соединение IX является каталитически активной формой, ответственной за каталитический процесс при потенциале E = -0.8 В, тогда как при потенциале E= -0.60 В протекает только электрохимическая реакция его образования. В разделе 3.1 был описан электрокалитический механизм образования молекулярного водорода в присутствии N,N'-диметил-2,2'-бипиридиний иодида в присутствии хлорной кислоты при потенциале E = –0.95 В. Было показано, что электрокаталитический процесс образования молекулярного водорода происходит по аналогичному механизму PCET, представленного на схеме 37, где катализатором выступает соединение X, структурно близкого аналога соединения IX.

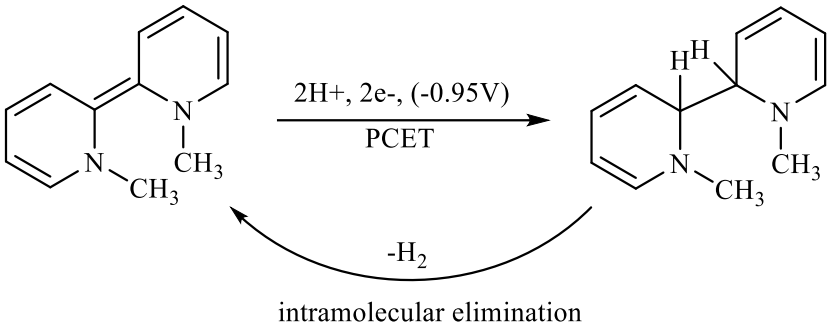


Схема 37 – Механизм образования молекулярного водорода в присутствии соединения X при потенциале E = -0.95 В

Можно предположить, что в случае соединения II реакция образования молекулярного водорода также протекает по схожему механизму: электрохимическое восстановление соединения IX происходит с образованием соединения XI по механизму PCET через стадию образования аниона с последующим его быстрым протонированием. Далее происходит быстрая реакция внутримолекулярного отщепления молекулярного водорода с образованием исходного соединения IX (Схема 38).

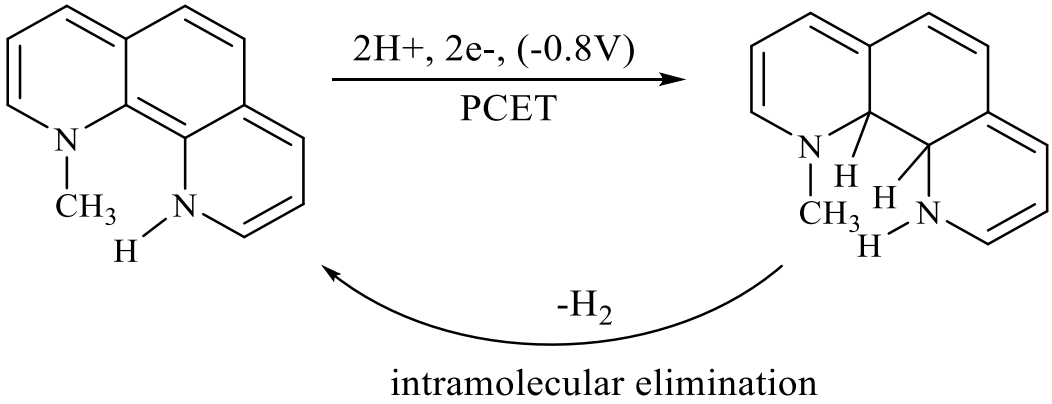


Схема 38 – Вероятный механизм образования молекулярного водорода в присутствии соединения IX и хлорной кислоты при потенциале E = -0.80 В

Далее была изучена электрокаталитическая активность соединения II в присутствии трифторуксусной кислоты. Отличная от соединения I ЦВА-картина наблюдается при добавлении к соединению II трифторуксусной кислоты (рис. 26).

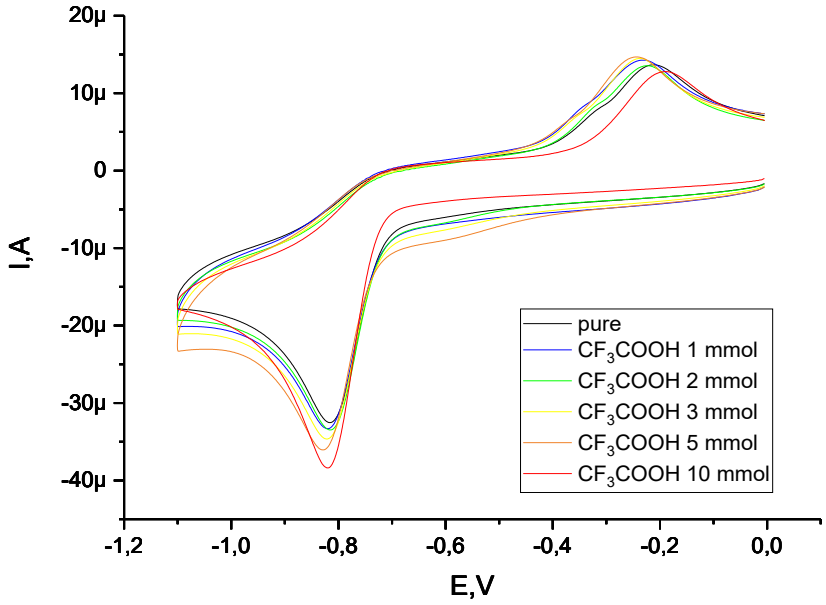


Рисунок 26 – Вольтамперограмма соединения II в присутствии CF_3COOH (C = 1 мМ, СУ, 100 мВ/с, CH_3CN, 0.1 М Bu_4NBF_4, $Ag/AgCl/KCl_{aq}$)

Как видно на ЦВА, при добавлении трифторуксусной кислоты наблюдается незначительный рост тока при потенциале восстановления, т.е. электрокаталитическая реакция образования молекулярного водорода не протекает. Для подтверждения данного факта был проведен препаративный электролиз с одновременным количественным детектированием образовавшегося молекулярного водорода. Газохроматографический анализ газовой смеси, полученной при проведении одночасового электролиза при потенциале E = -0.8 В, показал отсутствие молекулярного водорода. Однако цвет раствора, как и в случае использования хлорной кислоты, заметно изменился и приобрел желтый цвет. При изучении полученного раствора фотометрическим методом, регистрируется волна поглощения при тех же значениях, что и в случае использования хлорной кислоты – длина волны 356 нм. (рис. 27).

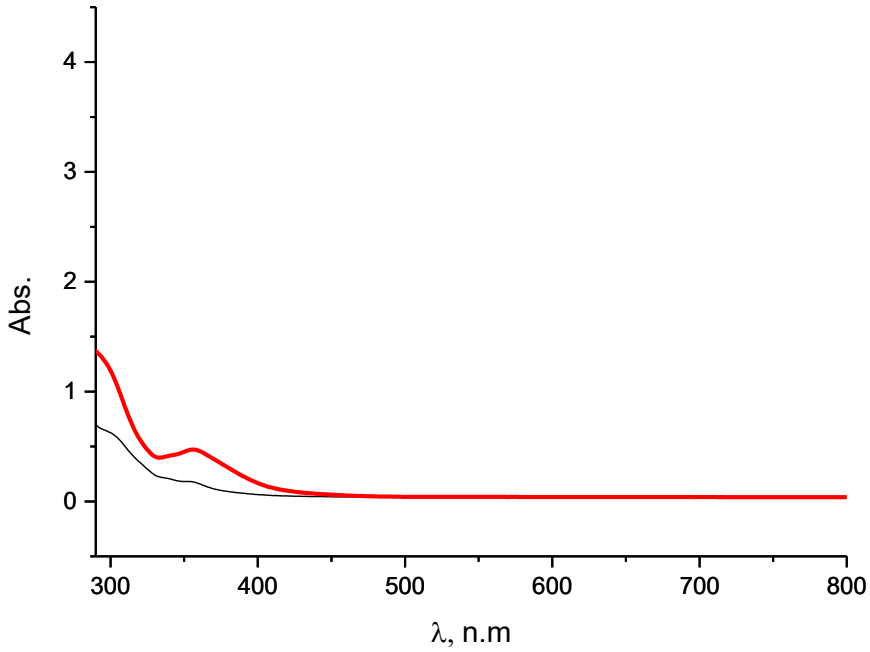


Рисунок 27 – Спектры до и после электролиза соединения II при потенциале E = -0.8 В в присутствии трифторуксусной кислоты (-)

Изучение послеэлектролизной смеси с использованием ЯМР-спектрометрии показало наличие в смеси уже описанного соединения IX. Соединение IX в присутствии трифторуксусной кислоты образуется по следующей схеме:

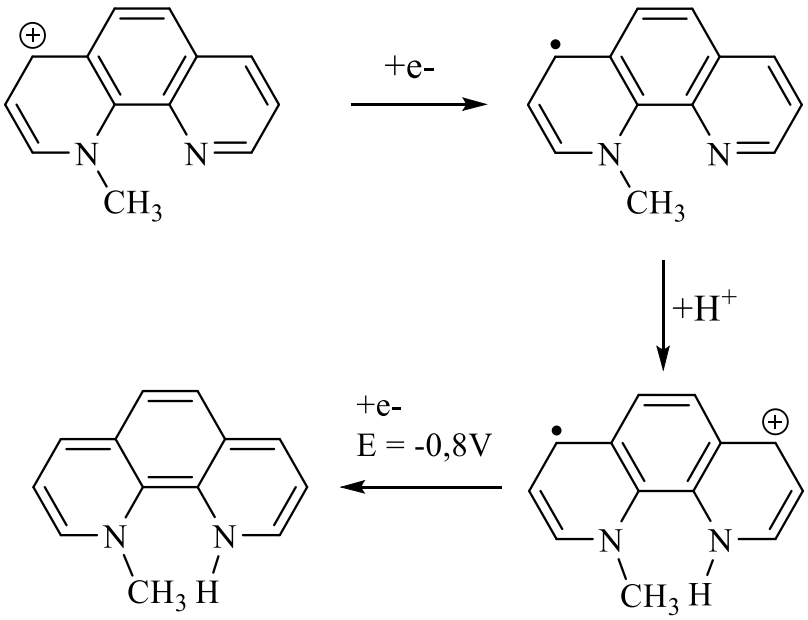


Схема 39 – Путь образования соединения IX при потенциале E = -0.8 В в

присутствии трифторуксусной кислоты.

Отсутствие электрокаталитической активности соединения II в присутствии трифторуксусной кислоты, вероятно, связано с невозможностью вовлекать в электрокаталитический процесс соединение IX, вследствие недостаточности силы трифторуксусной кислоты реализовать стадию его протонирования (схема 40).

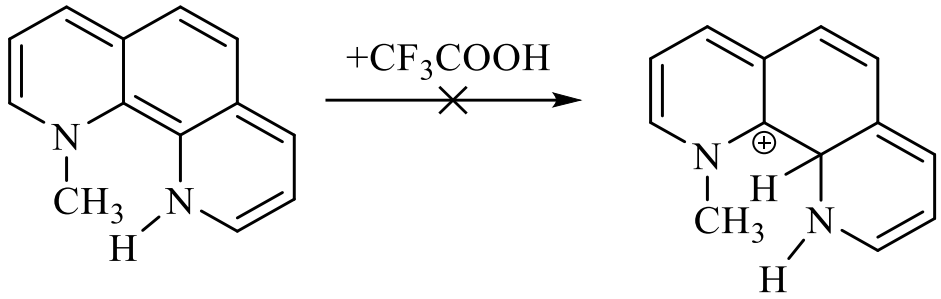


Схема 40

Таким образом, можно заключить, что значения pK источника H^+ сильно влияет как на механизм процесса, так и на его эффективность.

3.4 Гидропроизводные 1,10-фенантролина

Как уже было неоднократно отмечено, альтернативным эффективным механизмом, позволяющим также увеличить эффективность электрокаталитического процесса, является объединение в одну молекулу двух пиридин-содержащих фрагментов, соединённых между собой по орто-положению. Идентичный подход должен привести к возникновению синергетического эффекта и в случае гидрозамещенных соединений 1,10-фенантролина в каталитической реакции образование молекулярного водорода, вследствие возможности изменения механизма процесса: бимолекулярной стадии в механизме реакцией между двумя протонированными частицами, сопровождающейся элиминированием водорода в одной молекуле, «замещается» на мономолекулярную (Схема 41).

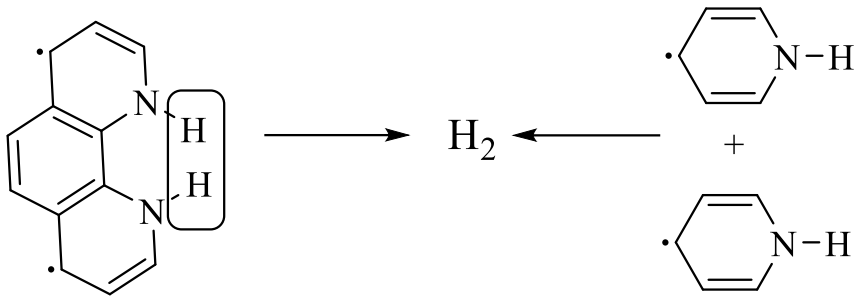


Схема 41 – Проявление синергетического эффекта в случае 1,10-фенантролина

Проявление синергетического эффекта в случае замещенных солей 1,10-фенантролина, таких как 1-гидро-1,10-фенантролиний перхлорат (I) и 1,10-дигидро-1,10-фенантролиний перхлорат (II) (схема 42) – соединений, при электрохимическом восстановлении которых будут получены интермедиаты, представленные на схеме 41.

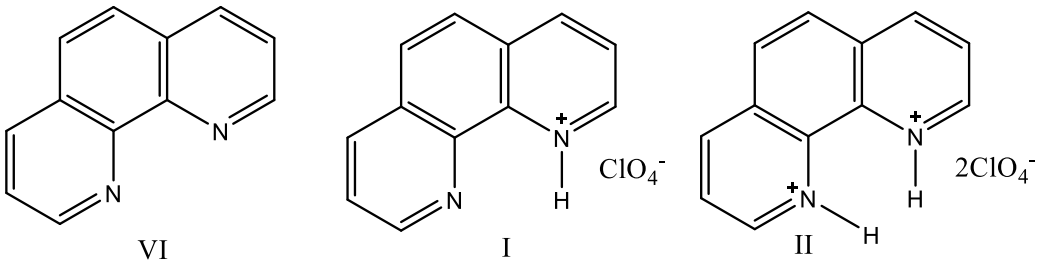


Схема 42 – Структурные формулы 1,10-фенантролина (VI), гидро-1,10-фенантролиний перхлората (I) и 1,10-дигидро-1,10-фенантролиний перхлората (II)

Электрохимические свойства синтезированных соединений были изучены методом циклической вольтамперометрии. На циклической вольтамперограмме соединений I и II наблюдается необратимая одноэлектронная волна при одинаковых потенциалах -0.8 В (рис. 28). Можно предположить, что в обоих случаях происходит редокс-переход катион-радикал (схема 43).

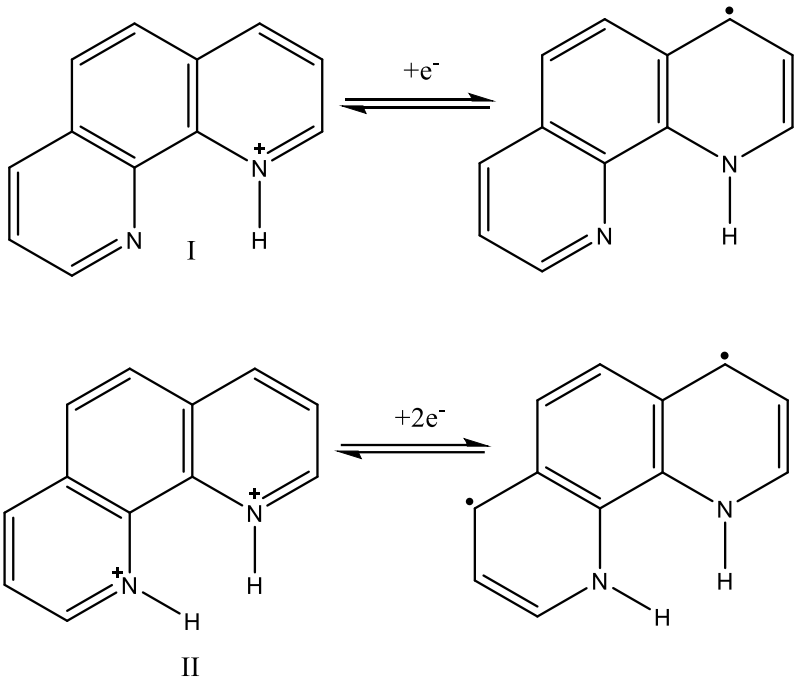
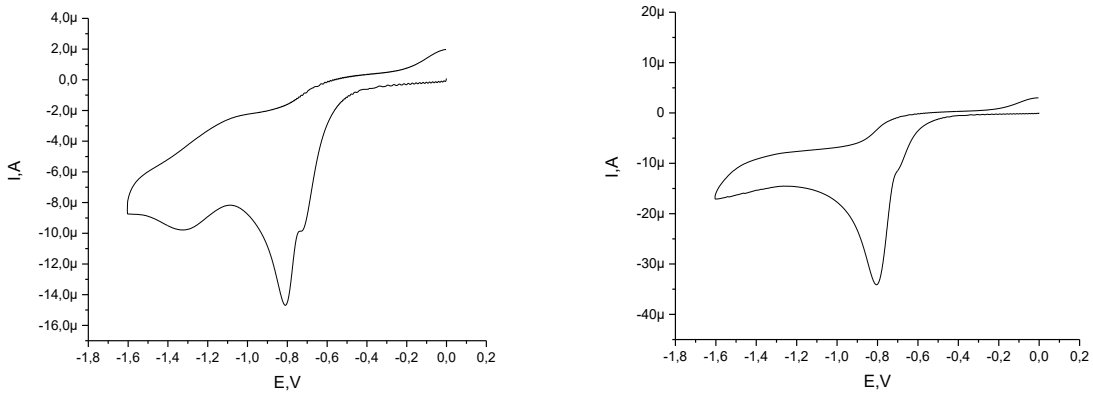


Схема 43 – Редокс-переход катион-радикал в соединениях I и II

В пользу этого предположения говорит то, что значение тока в случае соединения II в два раза выше, чем в случае соединения I, что соответствует двухэлектронному редокс-процессу.

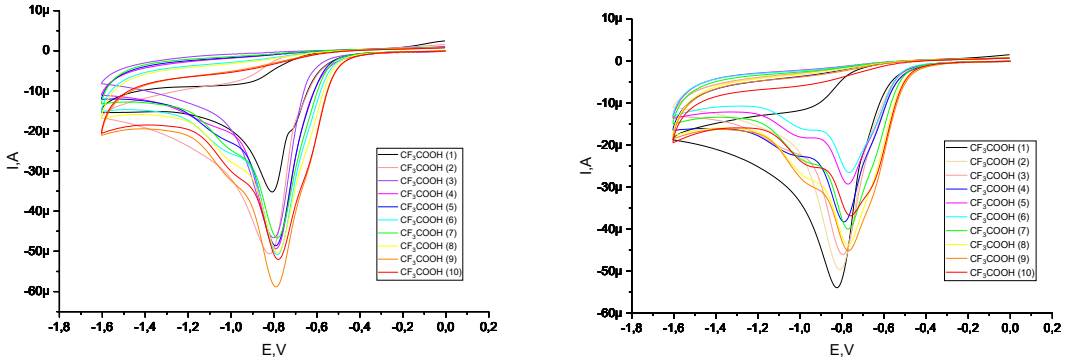


а б

Рисунок 28 – Вольтамперограмма соединения I (а) и II (б) (С = 1 мМ, СУ, 100 мВ/с, CH_3CN, 0.1 М Bu_4NBF_4, $Ag/AgCl/KCl_{aq}$)

Каталитическая активность представленных соединений была изучена в присутствии трифторуксусной CF_3COOH (pKa = 10.6) кислоты.

При добавлении трифторуксусной кислоты к соединениям I и II, циклические вольтамперограммы для соединений I и II выглядят очень похоже: близкие значения потенциалов и значения тока при потенциале E = -0.8 В.



а б

Рисунок 29 – Вольтамперограмма 1 мМ соединения I (а) и соединения II (б) в присутствии CF_3COOH (С = 1 мМ, СУ, 100 мВ/с, CH_3CN, 0.1 М Bu_4NBF_4, $Ag/AgCl/KCl_{aq}$)

Можно предположить, что на первой стадии электрокаталитического процесса в случае соединения I происходит восстановление исходного катиона с образованием радикала Ia, последующее протонирование которого приводит к образованию катион-радикала III – интермедиата, который также получается при электрохимическом восстановлении соединения II. Далее, происходит его восстановление с образованием соединения IV, в котором через стадию внутримолекулярного восстановительного элиминирования отщепляется водород и генерируется 1,10-фенантролин, который быстро протонируется и тем самым вновь вовлекается в электрокатитический процесс (схема 44).

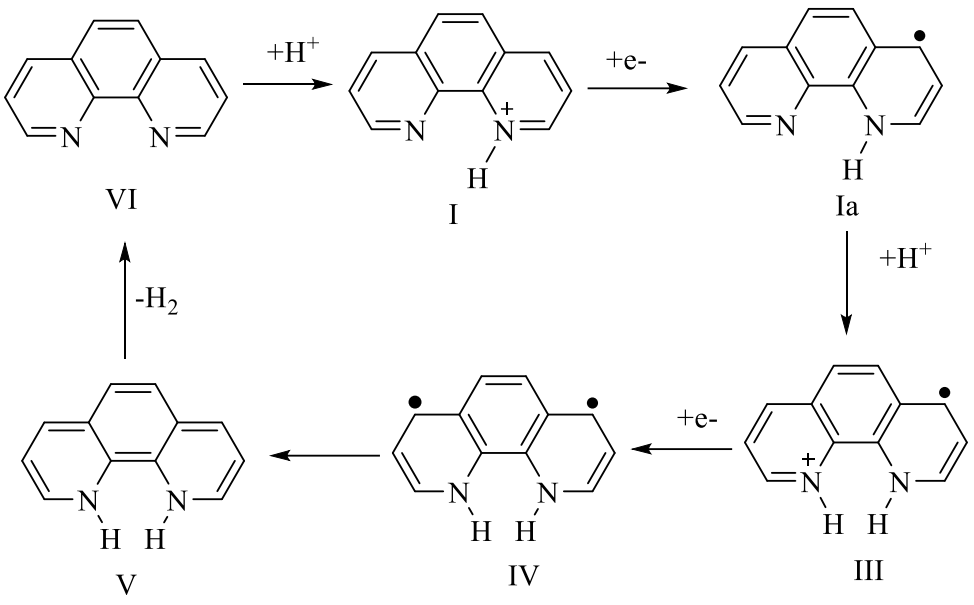


Схема 44 – Механизм образования молекулярного водорода в присутствии соединений I – II и CF_3COOH при потенциалах E = -0.80 В (соединение I) и E = -0.80 В (соединение II)

Каталитическая природа волн генерирования молекулярного водорода, в присутствии соединений I – II и CF_3COOH , наблюдающаяся на ЦВА (рис. 29) была изучена и подтверждена в ходе препаративного электролиза с одновременным количественным детектированием образовавшегося молекулярного водорода. Газовохроматографический анализ газовых смесей, полученных при проведении одночасового электролиза при потенциалах, соответствующих потенциалу на половине каталитического тока: во всех случаях подтверждено образование молекулярного водорода со следующими выходами по току (табл. 6).

Таблица 6 – Фарадеевские выходы и частота оборотов (TOF, моль кат. $ч^{-1}$) молекулярного водорода, полученного часовым электролизом в присутствии соединений I, II и CF_3COOH

Соединение	$E_{electrol}$, В	Фарадеевский выход (%)	TOF
I	0.75	86	110
II	0.75	88	115

*Условия: концентрация соединения I во всех случаях равна $1 \cdot 10^{-6}$ М, концентрация всех кислот – 0,1 М, рабочий электрод – стеклоуглерод (S = 5 см^2).

Как видно из таблицы во всех случаях наблюдается образование молекулярного водорода с довольно высокими выходами по току. Значения TOF максимальны в случае использования соединения II.

ВЫВОДЫ

1. С использованием метода циклической вольтамперометрии (ЦВА) изучены электрохимические свойства и электрокаталитическая активность в реакции образования молекулярного водорода новых представителей семейства гомогенных органических безметальных катализаторов.
2. С использованием различных электрохимических подходов, в частности препаративного электролиза с использованием различных органических и неорганических кислот были основные параметры электрокаталитического процесса получения молекулярного водорода в присутствии органических и неорганических кислот.
3. Для протекающих электрокаталитических процессов с использованием квантово-химических расчетов был изучен механизм реакции.
4. С использованием метода циклической вольтамперометрии изучена электрокаталитическая активность в реакции образования молекулярного водорода в присутствии иодидов N-метил-2,2’-бипиридиния и N,N’-диметил-2,2’-бипиридиния, соединения имеющих в своем составе по два каталитически активных центра. Оба соединения проявили электрокаталитическую активность в реакции образования молекулярного водорода в присутствии хлорной кислоты. Проведение препаративного электролиза с одновременным хроматографическим анализом показало, что в обоих случаях реализуемся каталитический процесс, однако в случае N,N’-диметил-2,2’-бипиридиния йодида эффективность электрокаталитического процесса значительно выше, чем в случае N-метил-2,2’-бипиридиния йодида.
5. Впервые показано, что, варьируя потенциал электрокаталитического процесса в случае обоих соединений, можно управлять механизмом реакции, избирательно задействую различные каталитические центры. Так в случае, N-метил-2,2’-бипиридиния йодида, варьирую потенциал

электрокаталитического процесса, можно селективно задействовать как один каталитический центр, либо, оба центра, тогда они будут “работать” параллельно по разным механизмам. Так в случае, N,N’-диметил-2,2’-бипиридиния йодида, каталитический процесс при низких концентрациях кислот, протекает при потенциале восстановления солей E = - 0. 68 В одновременно на обоих центрах по одинаковому механизму, тогда, как при высоких концентрациях кислоты, на вольтамперограммах наблюдается появление двух новых волн, связанных с образованием дополнительных путей образования молекулярного водорода по различным механизмам. Важно отметить, что обнаруженный феномен, ранее в литературе описан не был.

6. Показано, что природа заместителя при атоме азота в замещенных орто-бипиридинах оказывает существенное влияние как на электрохимические свойства, так и на эффективность и механизм электрокаталитического процесса образования H_2. В случае N,N’-диметил-2,2’-бипиридиния, меняя параметры электрокаталитического процесса - потенциал и концентрацию кислоты, можно селективно настраивать «формат» работы катализатора, катализируя при этом процесс с максимальной эффективностью. При этом, каталитический процесс может протекать, как по внутримолекулярному механизму при потенциале E = -0.9 В, так и по гомогенному при потенциале E= -0.60 В и гетерогенному механизму при потенциале E= -1.1 В. Важно отметить, что при этом, одновременно задействуются до 6 каталитических центров (по два от каждой структуры), и, таким образом, электрокаталитический процесс реализуется одновременно по трем механизмам. В случае N-метил-2,2’-бипиридиния, управлять эффективностью процесса, можно только варьируя потенциал электрокаталитического процесса, при этом селективно задействуются по одному каталитическому центру. эффективность процесса зависит от концентрации кислоты и потенциала каталитического процесса, и в

зависимости от условий процесса, могут реализовываться различные сценарии. Полученные результаты в дальнейшем будут полезны при конструировании молекулярных катализаторов получения молекулярного водорода на основе пиридина, т.к. изменяя природу заместителя у атома азота, можно «управлять» механизмом процесса.

7. Изучены электрохимические и электрокаталитические свойства представителей нового семейства безметальных электрокатизаторов на основе конденсированных гетероциклицеских соединений - 1,10-фенатролина и 1-метил-1,10–фенатролиний перхлората в присутствии хлорной ($HClO_4$) и трифторуксусной кислот (CF_3COOH)). Впервые показано, что возможно «настраивать» механизм реакции образования молекулярного водорода для реализации реакции образования молекулярного водорода по энергетически низкозатратному внутримолекулярному механизму за счет жесткого закрепления каталитических центров в нужной конформации. Нарушение такой конформации, путем введения метильного заместителя к атому азота (1-метил-1,10–фенатролиний перхлората), сильно влияет как на механизм получения молекулярного водорода, меняя его, так и на эффективность процесса, понижая ее. Значения pK используемых кислот, имеют важное значение при реализации реакции образования молекулярного водорода. Так, в присутствии сильной хлорной кислоты процесс получения молекулярного водорода одинаково эффективно протекает в присутствии обоих соединений, тогда как в случае более слабой трифтрукусной кислоты реакция образования молекулярного водорода в случае 1,10-фенатролина протекает значительно хуже, в присутствии 1-метил-1,10–фенатролиний перхлората и вовсе не реализуется.
8. Изучены электрохимические и электрокаталитические свойства - 1-гидро-1,10-фенантролиний йодида (I) и 1,10-дигидро-1,10-фенантролиний йодида (II) в присутствии CF_3COOH. Показано, что, несмотря на различное

стартовое состояние катализаторов (соединения I и II), электрокаталитический процесс протекает по одинаковому механизму. Представленные результаты открывают большое поле для поиска и исследования электрокаталитической активности и у других классов гетероциклических соединений, что позволит разработать эффективные каталитические системы нового поколения.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ЦВА – циклическая вольтамперометрия

СУ – стеклоуглеродный электрод

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

УФ – ультрафиолетовое излучение

DFT (density functional theory) – теория функционала плотности

TOF (turnover frequency) – частота оборотов катализатора

TON (turnover number) – количество моль субстрата, образующихся на одном моле катализаторы

KIE (kinetic isotope effect) – кинетический изотопный эффект

PCET (proton-coupled electron transfer) – протон-связанный перенос электрона

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИССЛЕДОВАНИЯ

Статьи

1. Dolganov A.V., **Klimaeva L.A.**, Muryumin E.E., Kostryukov S.G., Kozlov A.Sh., Tarasova O.V., Knyazev A.V. «Electrochemical Properties of N-Methyl-2,2'-bipyridinium Iodide and N, N'-Dimethyl-2,2'-bipyridinium Iodide» // Russian Journal of Physical Chemistry A. — 2023. — Vol. 97, No. 10. — P. 2307−2313.
2. Dolganov A.V., **Klimaeva L.A.**, Muryumin E.E., Yudina A.D., Zagorodnova A.S., Tankova A.V., Boykova T.V., Kovaleva Yu. N., Knyazev A.V. «Studying the Mechanism of the Electrocatalyic Reaction for Producing Molecular Hydrogen Using the N-Methyl-2,4,6-triphenylpyridinyl Cation According to DFT» // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2023. – Vol. 97, No. 8. – P. 1665-1669.
3. Yudina A.D., Boykova T.V., Ganz O.Yu., **Klimaeva L.A.**, Burmistrova A.A., Karpunina T.O., Okina E.V. «1-Hydro- and 1,10-Dihydro-1,10-phenanthrolinium Perchlorates in Electrocatalytic Production of Molecular Hydrogen» // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2024. – Vol. 60, No. 7. – P. 1233-1238.
4. Dolganov A.V., **Klimaeva L.A.**, Kostryukov S.G., Yudina A.D., Zagorodnova A.S., Tankova A.V. «N-methyl ortho-bipyridines as a new member of metal-free electrocatalysts for hydrogen evolution reaction (HER): The influence of the substituent on a heteroatom on the pathway (mechanism) HER» // International Journal of Hydrogen Energy. – 2024. – Vol. 51. – P. 85-97.
5. Dolganov A.V., Yudina A.D., Boykova T.V., **Klimaeva L.A.**, Okina E.V., Kostryukov S.G. «The first example of a metal-free organic catalyst based on a heterocyclic condensed compound – 1,10-phenanthroline in the hydrogen evolution reaction» // Catalysis Science & Technology. – 2024. Т. 14. – С. 2951 – 2958.

6. Dolganov A.V., Yudina A.D., Boikova T.V., Gants O.Yu., **Klimaeva L.A.**, Ulyakina Yu.V., Burmistrova A.A., Kemaeva E.A., Okina E.V., Muryumin E.E., Knyazev A.V. «Condensed Heterocyclic Compounds Based on 1,10-Phenatroline in the Electrocatalytic Production of Molecular Hydrogen: Effect of Substituents on the Efficiency of the Process» // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2024. – Vol. 98, No. 11. – P. 2642-2649.
7. Dolganov A.V., Yudina A.D., **Klimaeva L.A.**, Ganz O.Yu., Ulyakina Yu.V., Burmistrova A.A., Karpunina T.O., Kuzmicheva A.A., Kostryukov S.G. «Unexpected the Mechanistic Pathway of the Hydrogen Evolution Reaction in the Presence of N-Substituted Hydro-Derivatives of Ortho-Bipyridines» / Journal of Physical Organic Chemistry. – 2025. – Vol. 38, No. 4. – P. e70010.

Тезисы докладов научных конференций

1. Исследование электрохимических и электрокаталитических свойств N-замещенных орто-бипиридинов в реакции образования молекулярного водорода / **Л.А. Климаева**, А.В. Долганов // Энергоэффективные инженерные системы, технологии СПГ, водородная энергетика : Сборник тезисов XII Конгресса молодых ученых, Санкт-Петербург, 03–06 апреля 2023 года. – Санкт-Петербург: федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО», 2023. – С. 65-66.
2. Неожиданное электрокаталитическое поведение гидропроизводных 2,2'-бипиридина в реакции образования молекулярного водорода / **Л.А. Климаева**, А.В. Долганов // Энергоэффективные инженерные системы, технологии СПГ : Сборник тезисов XIII Конгресса молодых ученых Университета ИТМО, Санкт-Петербург, 09–11 апреля 2024 года. – Санкт-Петербург: Национальный исследовательский университет ИТМО, 2024. – С. 37-38.
3. Электрокаталитическая реакция образования молекулярного водорода в присутствии гидропроизводных солей орто-бипиридина / **Л.А. Климаева**,

А.В. Гущин // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 7-12 октября, 2024, Федеральная территория «Сириус», Россия. Сборник тезисов докладов в 7 томах. Том 3. – С. 92.

4. Hydrogen evolution reaction in the presence of organic electrocatalysts / **L.A. Klimaeva**, A.V. Dolganov // 8th International Conference on Nanoscience and Nanotechnology (ICONN), 24-26 March 2025, SRMIST, Kattankulathur, Tamil Nadu, India.

Патенты

1. Патент № 2781376 C1 Российская Федерация, МПК C25B 11/065, C25B 1/04, C25B 11/085. Применение гибридного материала на основе безметального электрокатализатора для генерирования водорода из воды : № 2021138325 : заявл. 22.12.2021 : опубл. 11.10.2022 / А.В. Долганов, **Л.А. Климаева** ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва".
2. Патент № 2805744 C1 Российская Федерация, МПК B01J 31/18, C01B 3/16, C01B 3/54. Каталитическая система для электрохимического процесса получения молекулярного водорода : № 2023110668 : заявл. 25.04.2023 : опубл. 23.10.2023 / **Л. А. Климаева.**

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xiang H. и др. Integration and economic viability of fueling the future with green hydrogen: An integration of its determinants from renewable economics // International Journal of Hydrogen Energy. 2021. Т. 46, № 77. С. 38145–38162.
2. Chisholm G., Zhao T., Cronin L. Hydrogen from water electrolysis // Storing Energy. Elsevier, 2022. С. 559–591.
3. Chen Z. и др. Hybrid Water Electrolysis: A New Sustainable Avenue for Energy-Saving Hydrogen Production // Sustainable Horizons. 2022. Т. 1. С. 100002.
4. Amini Horri B., Ozcan H. Green hydrogen production by water electrolysis: Current status and challenges // Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. 2024. Т. 47. С. 100932.
5. Arsad S. R. и др. Recent advancement in water electrolysis for hydrogen production: A comprehensive bibliometric analysis and technology updates // International Journal of Hydrogen Energy. 2024. Т. 60. С. 780–801.
6. Department of Chemistry, Mordovian Ogarev State University, Saransk 430005,, V. Dolganov A. Metal-free Electrocatalyst for Hydrogen Production from Water // Int. J. Electrochem. Sci. 2016. С. 9559–9565.
7. Dolganov A. V. и др. Acridinium salts as metal-free electrocatalyst for hydrogen evolution reaction // Electrochemistry Communications. 2016. Т. 68. С. 59–61.
8. Dolganov A. V. и др. Moving from acridinium to pyridinium: From complex to simple. 2,4,6-Triphenylpyridine and 2,4,6-triphenylpyrilium perchlorate as “metal-free” electrocatalysts of hydrogen evolution reaction (HER): The influence of the nature of the heteroatom and acid on the pathway HER // International Journal of Hydrogen Energy. 2019. Т. 44, № 39. С. 21495–21505.
9. Dolganov A. V. и др. Control of the substituent at the nitrogen atom in a 2,4,6-triphenylpyridinium perchlorates tunes the electrocatalytic hydrogen evolution mechanism and efficiency // International Journal of Hydrogen Energy. 2020. Т. 45, № 1. С. 501–507.

10. Owusu P. A., Asumadu-Sarkodie S. A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation // Cogent Engineering / под ред. Dubey S. 2016. Т. 3, № 1. С. 1167990.
11. Sherif S. A., Barbir F., Veziroglu T. N. Wind energy and the hydrogen economy—review of the technology // Solar Energy. 2005. Т. 78, № 5. С. 647–660.
12. Lubitz W., Tumas W. Hydrogen: An Overview // Chem. Rev. 2007. Т. 107, № 10. С. 3900–3903.
13. Dumbre D. Hydrogen Production For Sustainable Environment: Perspective // MCMS. 2020. Т. 3, № 4.
14. Phuruangrat A. и др. Electrochemical hydrogen evolution over MoO3 nanowires produced by microwave-assisted hydrothermal reaction // Electrochemistry Communications. 2009. Т. 11, № 9. С. 1740–1743.
15. Dubouis N., Grimaud A. The hydrogen evolution reaction: from material to interfacial descriptors // Chem. Sci. 2019. Т. 10, № 40. С. 9165–9181.
16. Wodrich M. D., Hu X. Natural inspirations for metal–ligand cooperative catalysis // Nat Rev Chem. 2017. Т. 2, № 1. С. 0099.
17. Rauchfuss T. B. Diiron Azadithiolates as Models for the [FeFe]-Hydrogenase Active Site and Paradigm for the Role of the Second Coordination Sphere // Acc. Chem. Res. 2015. Т. 48, № 7. С. 2107–2116.
18. Weber K. и др. A Functional [NiFe]-Hydrogenase Model Compound That Undergoes Biologically Relevant Reversible Thiolate Protonation // J. Am. Chem. Soc. 2012. Т. 134, № 51. С. 20745–20755.
19. Simmons T. R. и др. Mimicking hydrogenases: From biomimetics to artificial enzymes // Coordination Chemistry Reviews. 2014. Т. 270–271. С. 127–150.
20. Wombwell C., Caputo C. A., Reisner E. [NiFeSe]-Hydrogenase Chemistry // Acc. Chem. Res. 2015. Т. 48, № 11. С. 2858–2865.
21. Rauchfuss T. B. Research on Soluble Metal Sulfides: From Polysulfido Complexes to Functional Models for the Hydrogenases // Inorg. Chem. 2004. Т. 43, № 1. С. 14–26.

22. Fontecilla-Camps J. C. и др. Structure/Function Relationships of [NiFe]- and [FeFe]-Hydrogenases. (*Chem. Rev.* **2007** , *107* , 4273−4303. Published on the Web September 13, 2007.) // Chem. Rev. 2007. Т. 107, № 11. С. 5411–5411.
23. Lu Y., Koo J. O_2 sensitivity and H_2 production activity of hydrogenases—A review // Biotechnology and Bioengineering. 2019. Т. 116, № 11. С. 3124–3135.
24. Adams R. E. и др. Transition metal hydride complexes as mechanistic models for proton reduction catalysis // Coordination Chemistry Reviews. 2018. Т. 362. С. 44–53.
25. Robinson S. J. C., Heinekey D. M. Hydride & dihydrogen complexes of earth abundant metals: structure, reactivity, and applications to catalysis // Chem. Commun. 2017. Т. 53, № 4. С. 669–676.
26. Schilter D. и др. Hydrogenase Enzymes and Their Synthetic Models: The Role of Metal Hydrides // Chem. Rev. 2016. Т. 116, № 15. С. 8693–8749.
27. McKone J. R. и др. Earth-abundant hydrogen evolution electrocatalysts // Chem. Sci. 2014. Т. 5, № 3. С. 865–878.
28. Xie A., Zhu J., Luo G.-G. Efficient electrocatalytic and photocatalytic hydrogen evolution using a linear trimeric thiolato complex of nickel // International Journal of Hydrogen Energy. 2018. Т. 43, № 5. С. 2772–2780.
29. Luo G.-G. и др. A square-planar nickel dithiolate complex as an efficient molecular catalyst for the electro- and photoreduction of protons // Chem. Commun. 2017. Т. 53, № 52. С. 7007–7010.
30. Eberhardt N. A., Guan H. Nickel Hydride Complexes // Chem. Rev. 2016. Т. 116, № 15. С. 8373–8426.
31. Drosou M., Kamatsos F., Mitsopoulou C. A. Recent advances in the mechanisms of the hydrogen evolution reaction by non-innocent sulfur-coordinating metal complexes // Inorg. Chem. Front. 2020. Т. 7, № 1. С. 37–71.
32. Belkova N. V., Filippov O. A., Shubina E. S. Z−H Bond Activation in (Di)hydrogen Bonding as a Way to Proton/Hydride Transfer and H_2 Evolution // Chem. Eur. J. 2018. Т. 24, № 7. С. 1464–1470.

33. Wiedner E. S. и др. Thermodynamic Hydricity of Transition Metal Hydrides // Chem. Rev. 2016. Т. 116, № 15. С. 8655–8692.
34. Broere D. L. J., Plessius R., van der Vlugt J. I. New avenues for ligand-mediated processes – expanding metal reactivity by the use of redox-active catechol, o-aminophenol and o-phenylenediamine ligands // Chem. Soc. Rev. 2015. Т. 44, № 19. С. 6886–6915.
35. Dzik W. I. и др. Ligands that Store and Release Electrons during Catalysis // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. Т. 50, № 15. С. 3356–3358.
36. Smith A. L., Hardcastle K. I., Soper J. D. Redox-Active Ligand-Mediated Oxidative Addition and Reductive Elimination at Square Planar Cobalt(III): Multielectron Reactions for Cross-Coupling // J. Am. Chem. Soc. 2010. Т. 132, № 41. С. 14358–14360.
37. Lyaskovskyy V., de Bruin B. Redox Non-Innocent Ligands: Versatile New Tools to Control Catalytic Reactions // ACS Catal. 2012. Т. 2, № 2. С. 270–279.
38. Garrido-Barros P. и др. Redox Non-innocent Ligand Controls Water Oxidation Overpotential in a New Family of Mononuclear Cu-Based Efficient Catalysts // J. Am. Chem. Soc. 2015. Т. 137, № 21. С. 6758–6761.
39. McSkimming A., Colbran S. B. The coordination chemistry of organo-hydride donors: new prospects for efficient multi-electron reduction // Chem. Soc. Rev. 2013. Т. 42, № 12. С. 5439.
40. Ilic S. и др. Thermodynamic and kinetic hydricities of metal-free hydrides // Chem. Soc. Rev. 2018. Т. 47, № 8. С. 2809–2836.
41. Solis B. H. и др. Theoretical Analysis of Cobalt Hangman Porphyrins: Ligand Dearomatization and Mechanistic Implications for Hydrogen Evolution // ACS Catal. 2014. Т. 4, № 12. С. 4516–4526.
42. Thompson E. J., Berben L. A. Electrocatalytic Hydrogen Production by an Aluminum(III) Complex: Ligand-Based Proton and Electron Transfer // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. Т. 54, № 40. С. 11642–11646.

43. Arthur D. E., Nkole I. U., Osunkwo C. R. Electron Transfer Reaction of Tris(1,10-phenanthroline)cobalt(III) Complex and Iodide Ion in An Aqueous Acidic Medium // Chemistry Africa. 2021. Т. 4, № 1. С. 63–69.
44. Eckenhoff W. T. и др. Cobalt complexes as artificial hydrogenases for the reductive side of water splitting // Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics. 2013. Т. 1827, № 8–9. С. 958–973.
45. Alrashedi A. A. и др. Investigation of transition metal (Fe, Ni, Co) complexes based on 1,10- phenanthroline as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction // International Journal of Electrochemical Science. 2022. Т. 17, № 12. С. 221227.
46. Das M. и др. Inter-Electronic Interaction between Ni and Mo in Electrodeposited Ni–Mo–P on 3D Copper Foam Enables Hydrogen Evolution Reaction at Low Overpotential // Inorg. Chem. 2022. Т. 61, № 45. С. 18253–18259.
47. Zanello P. и др. Syntheses, structure and electrochemical characterization of homo- and heterodinuclear copper complexes with compartmental ligands // Coordination Chemistry Reviews. 1987. Т. 77. С. 165–273.
48. Belhadj H. и др. A facile synthesis of metal ferrites (MFe2O4, M = Co, Ni, Zn, Cu) as effective electrocatalysts toward electrochemical hydrogen evolution reaction // International Journal of Hydrogen Energy. 2022. Т. 47, № 46. С. 20129–20137.
49. Gan L. и др. A Nickel Phosphine Complex as a Fast and Efficient Hydrogen Production Catalyst // J. Am. Chem. Soc. 2015. Т. 137, № 3. С. 1109–1115.
50. Luca O. R., Crabtree R. H. Redox-active ligands in catalysis // Chem. Soc. Rev. 2013. Т. 42, № 4. С. 1440–1459.
51. Zaccaria F. и др. Molecular Catalysis in “Green” Hydrogen Production // Front. Catal. 2022. Т. 2. С. 892183.
52. Haddad A. Z. и др. Metal-Assisted Ligand-Centered Electrocatalytic Hydrogen Evolution upon Reduction of a Bis(thiosemicarbazonato)Cu(II) Complex // Inorg. Chem. 2017. Т. 56, № 18. С. 11254–11265.

53. Haddad A. Z. и др. Beyond Metal-Hydrides: Non-Transition-Metal and Metal-Free Ligand-Centered Electrocatalytic Hydrogen Evolution and Hydrogen Oxidation // J. Am. Chem. Soc. 2016. Т. 138, № 25. С. 7844–7847.
54. Sutradhar M., Pombeiro A. J. L., da Silva J. A. L. Water oxidation with transition metal catalysts with non-innocent ligands and its mechanisms // Coordination Chemistry Reviews. 2021. Т. 439. С. 213911.
55. Kaim W., Schwederski B. Non-innocent ligands in bioinorganic chemistry—An overview // Coordination Chemistry Reviews. 2010. Т. 254, № 13–14. С. 1580–1588.
56. Kaim W. The transition metal coordination chemistry of anion radicals // Coordination Chemistry Reviews. 1987. Т. 76. С. 187–235.
57. Grapperhaus C. A., Ouch K., Mashuta M. S. Redox-Regulated Ethylene Binding to a Rhenium-Thiolate Complex // J. Am. Chem. Soc. 2009. Т. 131, № 1. С. 64–65.
58. Haddad A. Z. и др. Proposed Ligand-Centered Electrocatalytic Hydrogen Evolution and Hydrogen Oxidation at a Noninnocent Mononuclear Metal–Thiolate // J. Am. Chem. Soc. 2015. Т. 137, № 29. С. 9238–9241.
59. Zhang P. и др. A Molecular Copper Catalyst for Electrochemical Water Reduction with a Large Hydrogen-Generation Rate Constant in Aqueous Solution // Angew Chem Int Ed. 2014. Т. 53, № 50. С. 13803–13807.
60. Sherbow T. J., Fettinger J. C., Berben L. A. Control of Ligand p K_a Values Tunes the Electrocatalytic Dihydrogen Evolution Mechanism in a Redox-Active Aluminum(III) Complex // Inorg. Chem. 2017. Т. 56, № 15. С. 8651–8660.
61. Dilworth J. R. и др. The preparation and electrochemistry of technetium and rhenium complexes of 2-(diphenylphosphino)benzenethiol. The crystal and molecular structures of [Re(2-Ph2PC6H4S)3] and [Tc(2-Ph2PC6H4S)3] // Polyhedron. 1992. Т. 11, № 17. С. 2151–2155.
62. Marinescu S. C., Winkler J. R., Gray H. B. Molecular mechanisms of cobalt-catalyzed hydrogen evolution // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2012. Т. 109, № 38. С. 15127–15131.

63. Zhang W. и др. Translation of Ligand-Centered Hydrogen Evolution Reaction Activity and Mechanism of a Rhenium-Thiolate from Solution to Modified Electrodes: A Combined Experimental and Density Functional Theory Study // Inorg. Chem. 2017. Т. 56, № 4. С. 2177–2187.
64. Artero V., Saveant J.-M. Toward the rational benchmarking of homogeneous H_2 -evolving catalysts // Energy Environ. Sci. 2014. Т. 7, № 11. С. 3808–3814.
65. Le Goff A. и др. From Hydrogenases to Noble Metal–Free Catalytic Nanomaterials for H_2 Production and Uptake // Science. 2009. Т. 326, № 5958. С. 1384–1387.
66. Ilic S. и др. Biomimetic Metal-Free Hydride Donor Catalysts for CO_2 Reduction // Acc. Chem. Res. 2022. Т. 55, № 6. С. 844–856.
67. Vasilyev D. V., Dyson P. J. The Role of Organic Promoters in the Electroreduction of Carbon Dioxide // ACS Catal. 2021. Т. 11, № 3. С. 1392–1405.
68. Barton Cole E. и др. Using a One-Electron Shuttle for the Multielectron Reduction of CO_2 to Methanol: Kinetic, Mechanistic, and Structural Insights // J. Am. Chem. Soc. 2010. Т. 132, № 33. С. 11539–11551.
69. Mirzakulova E. и др. Electrode-assisted catalytic water oxidation by a flavin derivative // Nature Chem. 2012. Т. 4, № 10. С. 794–801.
70. Li H., Xie F., Zhang M.-T. Metal-Free Electrocatalyst for Water Oxidation Initiated by Hydrogen Atom Transfer // ACS Catal. 2021. Т. 11, № 1. С. 68–73.
71. Axelsson M. и др. Small Organic Molecule Based on Benzothiadiazole for Electrocatalytic Hydrogen Production // J. Am. Chem. Soc. 2021. Т. 143, № 50. С. 21229–21233.
72. Manton J. C. и др. Electrocatalytic hydrogen evolution using metal-free porphyrins // International Journal of Hydrogen Energy. 2018. Т. 43, № 41. С. 18843–18849.
73. Wu Y., Rodríguez-López N., Villagrán D. Hydrogen gas generation using a metal-free fluorinated porphyrin // Chem. Sci. 2018. Т. 9, № 20. С. 4689–4695.
74. Karak P., Mandal S. K., Choudhury J. Exploiting the NADP+/NADPH-like Hydride-Transfer Redox Cycle with Bis-Imidazolium-Embedded Heterohelicene for

Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society, 2023. Т. 145, № 31. С. 17321–17328.

75. Karak P., Mandal S. K., Choudhury J. Bis-Imidazolium-Embedded Heterohelicene: A Regenerable $NADP^+$ Cofactor Analogue for Electrocatalytic CO_2 Reduction // J. Am. Chem. Soc. 2023. Т. 145, № 13. С. 7230–7241.
76. Mitsopoulou C. и др. Dithiolenes: A cheap alternative to platinum for catalytic dihydrogen formation. The case of tris-[1-(4-methoxyphenyl)-2-phenyl-1,2-ethylenodithiolenic-S,S′] tungsten // Journal of Molecular Catalysis. 1991. Т. 67, № 2. С. 137–146.
77. McNamara W. R. и др. A Cobalt–Dithiolene Complex for the Photocatalytic and Electrocatalytic Reduction of Protons // J. Am. Chem. Soc. 2011. Т. 133, № 39. С. 15368–15371.
78. Solis B. H., Hammes-Schiffer S. Computational Study of Anomalous Reduction Potentials for Hydrogen Evolution Catalyzed by Cobalt Dithiolene Complexes // J. Am. Chem. Soc. 2012. Т. 134, № 37. С. 15253–15256.
79. Baffert C., Artero V., Fontecave M. Cobaloximes as Functional Models for Hydrogenases. 2. Proton Electroreduction Catalyzed by Difluoroborylbis(dimethylglyoximato)cobalt(II) Complexes in Organic Media // Inorg. Chem. 2007. Т. 46, № 5. С. 1817–1824.
80. Queyriaux N. и др. Electrocatalytic Hydrogen Evolution with a Cobalt Complex Bearing Pendant Proton Relays: Acid Strength and Applied Potential Govern Mechanism and Stability // J. Am. Chem. Soc. 2020. Т. 142, № 1. С. 274–282.
81. Helm M. L. и др. A Synthetic Nickel Electrocatalyst with a Turnover Frequency Above 100,000 s^{-1} for H_2 Production // Science. 2011. Т. 333, № 6044. С. 863–866.
82. Xu Y., Xu R. Nickel-based cocatalysts for photocatalytic hydrogen production // Applied Surface Science. 2015. Т. 351. С. 779–793.
83. Du P., Eisenberg R. Catalysts made of earth-abundant elements (Co, Ni, Fe) for water splitting: Recent progress and future challenges // Energy Environ. Sci. 2012. Т. 5, № 3. С. 6012.

84. Chen Z. и др. $Fe_1N_4–O_1$ site with axial Fe–O coordination for highly selective CO_2 reduction over a wide potential range // Energy Environ. Sci. 2021. Т. 14, № 6. С. 3430–3437.
85. Hua W. и др. A review and perspective on molybdenum-based electrocatalysts for hydrogen evolution reaction // Rare Met. 2020. Т. 39, № 4. С. 335–351.
86. Ren J.-T. и др. Molybdenum-based nanoparticles (Mo2C, MoP and MoS2) coupled heteroatoms-doped carbon nanosheets for efficient hydrogen evolution reaction // Applied Catalysis B: Environmental. 2020. Т. 263. С. 118352.
87. Zhang X., Jia F., Song S. Recent advances in structural engineering of molybdenum disulfide for electrocatalytic hydrogen evolution reaction // Chemical Engineering Journal. 2021. Т. 405. С. 127013.
88. Dempsey J. L., Winkler J. R., Gray H. B. Mechanism of H_2 Evolution from a Photogenerated Hydridocobaloxime // J. Am. Chem. Soc. 2010. Т. 132, № 47. С. 16774–16776.
89. Lewandowska-Andralojc A. и др. Mechanistic Studies of Hydrogen Evolution in Aqueous Solution Catalyzed by a Tertpyridine–Amine Cobalt Complex // Inorg. Chem. 2015. Т. 54, № 9. С. 4310–4321.
90. Wiese S. и др. Hydrogen Production Using Nickel Electrocatalysts with Pendant Amines: Ligand Effects on Rates and Overpotentials // ACS Catal. 2013. Т. 3, № 11. С. 2527–2535.
91. Rakowski DuBois M., DuBois D. L. The roles of the first and second coordination spheres in the design of molecular catalysts for H_2 production and oxidation // Chem. Soc. Rev. 2009. Т. 38, № 1. С. 62–72.
92. Kilgore U. J. и др. $[Ni(P^{Ph}_2N^{C6H4X}_2)_2]^{2+}$ Complexes as Electrocatalysts for H_2 Production: Effect of Substituents, Acids, and Water on Catalytic Rates // J. Am. Chem. Soc. 2011. Т. 133, № 15. С. 5861–5872.
93. Han Y. и др. Singly versus Doubly Reduced Nickel Porphyrins for Proton Reduction: Experimental and Theoretical Evidence for a Homolytic Hydrogen-Evolution Reaction // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. Т. 55, № 18. С. 5457–5462.

94. Tatematsu R. и др. Electrocatalytic Hydrogen Production by a Nickel(II) Complex with a Phosphinopyridyl Ligand // Angew. Chem. 2016. Т. 128, № 17. С. 5333–5336.
95. Jain R. и др. Electrocatalytic Hydrogen Evolution and Hydrogen Oxidation with a Ni(PS) $_2$ Complex // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. Т. 2017, № 31. С. 3714–3719.
96. Luo G.-G. и др. Recent progress in ligand-centered homogeneous electrocatalysts for hydrogen evolution reaction // Inorg. Chem. Front. 2019. Т. 6, № 2. С. 343–354.
97. Wang M., Chen L., Sun L. Recent progress in electrochemical hydrogen production with earth-abundant metal complexes as catalysts // Energy Environ. Sci. 2012. Т. 5, № 5. С. 6763.
98. Ganz O. Yu. и др. Synergetic Effect during the Electrocatalytic Reaction of Hydrogen Production in the Presence of 2.2’-Bipyridine // Russ. J. Phys. Chem. 2022. Т. 96, № 5. С. 954–957.
99. Klimaeva L. A. и др. Electrocatalytic Activity of 4,4’-Bipyridine in the Production of Molecular Hydrogen in the Presence of Acids of Different Nature // Russ. J. Phys. Chem. 2022. Т. 96, № 5. С. 958–963.
100. Долганов А. В. и др. Электрохимические свойства N-метил-2,2’-бипиридиния иодида и N,N’-диметил-2,2’-бипиридиния иодида // Russian Journal of Physical Chemistry. 2023. Т. 97, № 10. С. 1502–1509.
101. Yudina A. D. и др. 1-Hydro- and 1,10-Dihydro-1,10-phenanthrolinium Perchlorates in Electrocatalytic Production of Molecular Hydrogen // Russ J Org Chem. 2024. Т. 60, № 7. С. 1233–1238.