

М. И. Валитов, М. К. Кадиров

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНИКИ 3D ЭПР-СПЕКТРОЭЛЕКТРОХИМИИ В ИЗУЧЕНИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИЗАТИНОЗАМЕЩЕННОГО МЕТАНО[С₆₀]ФУЛЛЕРЕНА

Ключевые слова: ЭПР, электрохимия, спектроскопия, фуллерен.

Показана новая техника детектирования и идентификации методом ЭПР. Данная техника позволяет одновременно записывать как электрохимические кривые, так кривые зависимости производной интенсивности сигнала ЭПР от потенциала, а также регистрировать спектры ЭПР парамагнитных радикалов, образующиеся в ходе электрохимических реакций. Показана возможность использования данного метода для исследования электрохимического восстановления индолинозамещенного метано[С₆₀]фуллерена. Зафиксированы спектры парамагнитных радикалов, образующиеся в ходе восстановления.

Keywords: ESR, electrochemistry, spectroelectrochemistry, fullerene.

A novel ESR based technique permitting the detection and identification of paramagnetic species, appearing in electrochemical reactions, is presented. This new method is more convenient than SEESR because it allows one to record simultaneously both the electrochemical curves and the first-order derivative curves of the ESR intensity signal depending on the applied potential, as well as to record the ESR spectra of paramagnetic radicals formed during the CV. To demonstrate the power of this method the reduction of indolinone-substituted methanofullerene (HBM) has been studied. ESR spectra of paramagnetic radicals and intermediates formed during the reduction are recorded. Obtained results are used to get the complete reaction mechanism of the HBM at the electrodes.

Введение

Электрохимия является весьма мощным и полезным инструментом, которая находит много приложений для электроорганического синтеза, идентификации органического соединения в растворе, определения его концентрации, установления легкости его восстановления и окисления. Однако электрохимия имеет дело только с полным током, что иногда является недостаточным для интерпретации процессов происходящих на электроде. Для анализа этих процессов широко используются *in situ* спектроскопические методы, где электрохимия комбинируется с ЭПР, ЯМР [1], УФ/ИК-спектроскопией [2], спектроскопией поверхностного плазмонного резонанса (SPR)[3] и АСМ. Поскольку электрохимические реакции, происходящие на поверхности электрода, всегда связаны с переносом электрона между электродом и молекулой, то особенно интересным представляется изучение радикальных частиц, парамагнитных анион- и катион-радикалов, образующиеся в ходе редокс реакций. Среди *in situ* спектроскопических методов исследования, для исследования парамагнитных частиц и органических радикалов наиболее часто используется ЭПР спектроскопия, поскольку последняя чрезвычайно чувствительная к парамагнитным продуктам реакций [4].

Хорошо известны методы одновременного использования электрохимии и ЭПР, с использованием электрохимической ячейки, способной работать в резонаторе спектрометра ЭПР. В одном из методов [5] в потенциостатическом режиме происходит запись спектров ЭПР

интермедиатов только при определенных потенциалах.

В другом методе [6], в ходе проведения циклической вольтамперометрии (ЦВА), параллельно происходит запись интенсивности сигнала ЭПР, при этом магнитное поле спектрометра выставляется на максимум интересующей линии спектра ЭПР. Этот метод позволяет одновременно записывать как обычную вольтамперную кривую $i(E)$, так и кривую зависимости интенсивности сигнала ЭПР от прикладываемого потенциала, $S(E)$. Но у этих методов есть некоторые недостатки, в первом случае имеется вероятность упустить из виду полезную информацию, которая может содержаться в промежуточных потенциалах, при которых спектр не записывается. Во втором случае происходит запись только одной точки спектра и за один раз, в одном эксперименте, можно исследовать только один интермедиат. Здесь может возникнуть проблема плохой корреляции экспериментальных данных из разных экспериментов, поскольку такие эксперименты делаются независимо друг от друга и в разных экспериментальных условиях.

Мы предлагаем метод 3D ЭПР-спектроскопии, который позволяет исключить эти проблемы, который объединяет и дополняет известные вышеописанные методы. В нашем методе, в отличие от записи спектра при определенном потенциале или записи интенсивности при определенном магнитном поле происходит быстрая и последовательная (друг за другом) регистрация спектров ЭПР парамагнитных интермедиатов, образующихся в ходе ЦВА. При этом ширина развертки магнитного поля устанавливается в зависимости от ширины спектра и его интересующей части. Время записи одного

спектра, т.е. скорость сканирования, может устанавливаться от десятков миллисекунд до единиц секунд и более. Например, если скорость развертки потенциала в электрохимической ячейке составляет 100мВ/с и потенциала разворачивается от 0.0В до 1.0В и обратно, а время записи одного спектра составляет 0.25с, то за полное время развертки будет записано 80 спектров с шагом записи 25мВ.

По окончании эксперимента строится 3-х мерный график зависимости спектров ЭПР от времени или приложенного потенциала. При последующей обработке, из этого графика легко извлекаются кривые зависимости интенсивности сигнала ЭПР от напряжения $S(E)$ или времени $S(t)$, при любом требуемом значении магнитного поля или g-фактора. Далее из кривой $S(t; E)$ получается кривая вида $S'(t; E)$, которая затем сопоставляется и сравнивается с кривой ЦВА. Такое сравнение возможно, поскольку интенсивность сигнала ЭПР пропорциональна концентрации парамагнитных частиц, следовательно, пропорциональна перенесенному заряду. Тогда первая производная интенсивности сигнала ЭПР, S' будет пропорциональна току.

Чтобы продемонстрировать принцип работы и возможности этого комбинированного метода, мы изучили электрохимическое восстановление метано[С60]фуллерена 1-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзил)-3-(3-циклопропан [1,9] $(C_{60}-I_h)[5,6]$ фуллерен-3-ил)-индолин-2-он (НВМІ). Синтез и свойства фуллерена НВМІ были опубликованы ранее нами [7,8]. Есть работы, которые посвящены исследованию производных фуллеренов [9] *in situ* ЭПР спектроскопическим методом, однако в основном эти исследования потенциостатическим или ступенчато-потенциостатическим методом, также в этих работах нет сопоставления кривой $i(E)$ и $S'(E)$. Далее в тексте этой статьи будет показано использование всех ЭПР спектроскопических методов, описанных выше, также будет показано преимущество использования комбинированного метода.

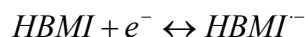
Экспериментальная часть

Электрохимия. Электрохимические измерения были выполнены методом циклической вольтамперометрии, которая проводилась в стеклянной трехэлектродной ячейке предназначенной для использования в резонаторе спектрометра ЭПР. В качестве растворителя использовалась смесь растворителей ортодихлорбензола и ацетонитрила (3:1 по объему), концентрация раствора $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, фоновый электролит Bu_4NBF_4 в концентрации 0.1 моль/л. В качестве рабочего электрода использовалась платиновая спираль, вспомогательным электродом выступала платиновая нить, а серебряная проволока использовалась как вспомогательный электрод. От кислорода избавлялись трехкратным повторением процесса замораживания-откачки-размораживания.

ЭПР-измерения. Все спектры ЭПР регистрировались на радиоспектрометре трехсантиметрового диапазона Bruker Elexsys E500. При измерениях использовался прямоугольный TE_{102} резонатор. Выбор режимов регистрации определялся требованиями неискаженной записи первой производной сигнала ЭПР. Погрешность измерения магнитных параметров зависит, в основном, от погрешностей частотомера и магнитометра, стабильности резонансных условий, ширины линий ЭПР и составляет $\pm 3 \cdot 10^{-2}$ Гс для констант СТС и $\pm 3 \cdot 10^{-2}$ Гс для g-факторов.

Результаты и обсуждение

На Рис.1 представлены кривые ЦВА и ЦВА-ДЭПР ($s'(E)$) полученные в ходе электрохимического восстановления НВМІ при развертке потенциала до первой волны включительно, при этом магнитное поле спектрометра было выставлено на максимум линии анион радикала НВМІ. Для этого, предварительно был выполнен тестовый эксперимент, с целью записи спектра анион-радикала (g-фактор 1.9998, ширина линии $\Delta H = 2.40$ Гс). Из кривой ЦВА отчетливо видно, что гетерогенный перенос первого электрона является полностью обратимым с потенциалом пика восстановления -0.38В, и может быть описано соотношением:



С дальнейшей разверткой потенциала до -1.35В, в районе -1.0В наблюдается незначительное увеличение $S'(E)$, что может быть связано с реакцией компрпорционирования дианиона $HBMI^{2-}$ с исходным соединением, не успевшим к этому моменту прореагировать. Данную реакцию можно описать следующей схемой:

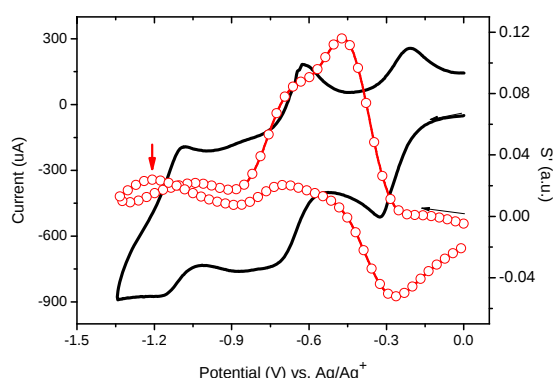


Рис. 1 - ЦВА и ЦВА-ДЭПР кривые полученные в ходе электрохимического восстановления НВМІ при развертке потенциала от 0 до -1.35В

Для более детального анализа происходящих процессов в ходе восстановления НВМІ мы применили новую технику 3D ЭПР-спектроскопии. На Рис.2 представлен трехмерный спектр ЭПР метанофуллерена НВМІ, полученный в ходе восстановления, потенциал

разворачивался от 0В до -1.5В и обратно до 0В, полное время развертки составило 60 с.

Здесь представлена только низкопольная компонента линии, поскольку она наиболее информативна и не накладывается на другие сигналы.

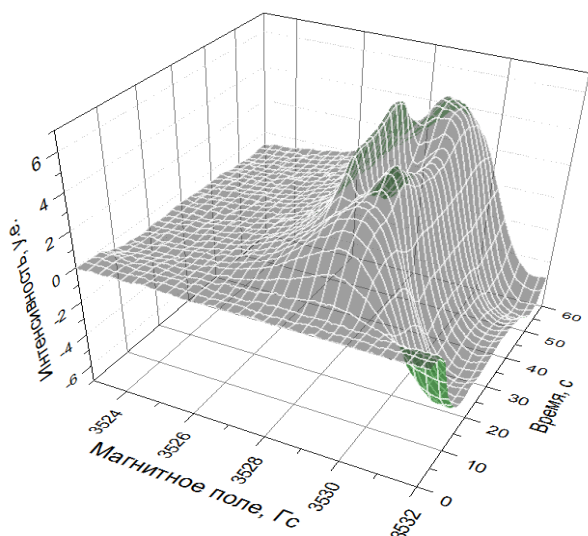


Рис. 2 - 3D спектр метанофуллерена NBMI, записанный в ходе ЦВА в диапазоне 0-1.5В при скорости развертки потенциала 50мВ/с

На рис.3 приведен топографический вид того же 3D спектра (проекция на плоскость Магнитное поле/Время) в более узком диапазоне магнитных полей. Интенсивность сигнала ЭПР отмечена шкалой слева от рисунка. Верхний график на рис.3 соответствует горизонтальному срезу 3D спектра на 30с., в данном случае это спектр ЭПР записанный при -1.5В. Боковой график соответствует вертикальным срезам 3D спектра при

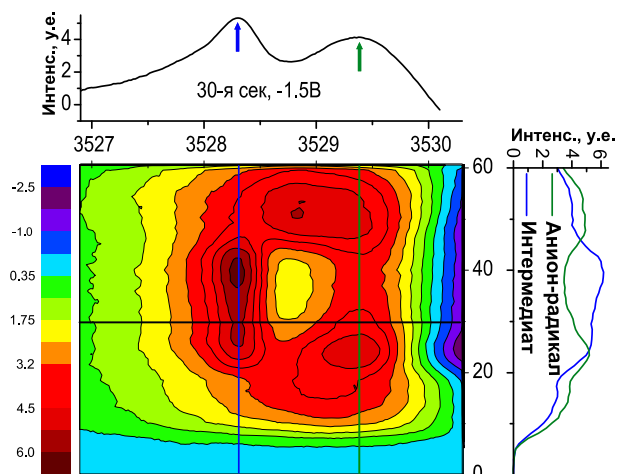


Рис. 3 - 2D топографический вид 3D спектра метанофуллерена NBMI, записанный в ходе ЦВА 0-1.5В. Скорости развертки потенциала 50мВ/с

определенных значениях магнитного поля, в данном случае это 3529.4Гс и 3528.3Гс. При этих значениях магнитного поля появляются максимумы линий

сигнала ЭПР анион-радикала и парамагнитного фуллеренового интермедиата, природу которого нужно выяснить. Профили при данных значениях магнитного поля будут соответствовать зависимостям интенсивности сигнала ЭПР от времени $S(t)$ или потенциала $S(E)$. Горизонтальный срез 3D спектра на 30сек., соответствует спектру ЭПР при -1.5В. Сбоку) Вертикальные срезы 3D спектра при 3529.4Гс и 3528.3Гс

Из бокового графика на рис.3 видно, что кривая $S(E)$ интермедиата начинает расти одновременно с линией анион-радикала NBMI. Нужно отметить, что обе линии идентичны по форме вплоть до 18 секунды и отличаются только интенсивностью. Это связано с перекрытием линий анион-радикала и линии интермедиата при 3528.3 Гс, т.е место появления интермедиата накладывается на низкопольный край линии анион-радикала.

Если нормировать кривую для интермедиата на значение для кривой анион-радикала на 18 секунде, то кривую $S(t)$ для чистого интермедиата можно получить вычитанием кривой анион-радикала из кривой для нормированного интермедиата.

Далее, если взять производную от полученной кривой для чистого интермедиата и построить в зависимости от потенциала, то мы получим кривую $S'(E)$ (ЦВА-ДЭПР) пропорциональную току через ячейку и, соответственно, которая может быть сопоставима с кривой ЦВА (Рис.4).

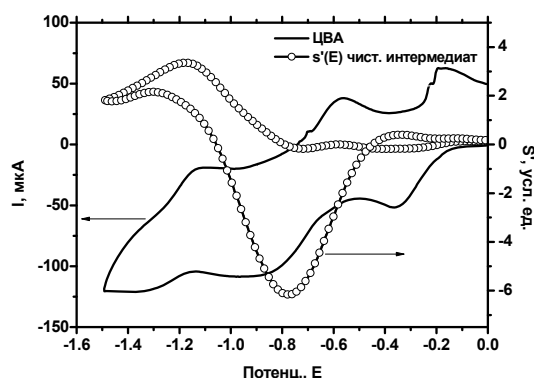


Рис. 4 - ЦВА при развертке потенциала до -1.5В и ЦВА-ДЭПР для чистого интермедиата

Из Рис.4 видно, что до -0.7В кривая $S'(E)$ принимает нулевое значение. С дальнейшей разверткой потенциала начинается рост $S'(E)$, что сигнализирует о начале процесса генерации интермедиата. Согласно кривой ЦВА при этом потенциале начинается образование дианиона, но при этом рост $S'(E)$ не может быть отнесен к дианиону, поскольку он является диамагнитным. Следовательно, рост сигнала ЭПР -0.7В может быть связано только с образованием промежуточных парамагнитных продуктов, которые являются следствием нестабильности молекулы NBMI при восстановлении на фуллереновой сферы двумя и

более электронами. Предположительно, этот сигнал может быть приписан парамагнитным димерам, бисфуллеренам, образующиеся в реакции ретроциклопропанирования. Эта реакция приводит к отщеплению циклопропанового кольца или разрыву одной из связей соединяющей фуллерен и адденд [10]. Раскрытие циклопропанового кольца происходит как только на фуллереновую сферу добавляется два и более электрона.

Таким образом показано, что *in situ* 3D ЭПР-спектроскопия является мощным инструментом для идентификации и анализа парамагнитных интермедиатов, образующихся в ходе ЦВА. Изучение этих процессов может дать дополнительную информацию о механизмах и кинетике происходящих реакций.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Нanomатериалы и нанотехнологии» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Исследование и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» по гос. Контракту 16.552.11.7060.

Литература

1. L. Dunsch, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **15**, 1631-1646 (2011).
2. S. Klod, L. Dunsch, *Magnetic Resonance in Chemistry*, **49(11)**, 725-729 (2011).
3. A. Goux, D. Pratt, L. Dunsch, *ChemPhysChem.* – 2007. - **8(14)** - С. 2101-2106.
4. И.Р. Низамеев, М.К. Кадилов, Е.С. Нефедьев, *Вестник Казанского технол. ун-та*, №6, 249-254 (2010).
5. A.S. Jeevarajan, M. Khaled, L.D. Kispert, *J. Phys. Chem.*, **98(32)**, 7777-7781 (1994).
6. R.D. Allendoerfer, G.A. Martinchek, S. Bruckenstein, *Anal. Chem.* **47(6)**, 890-894 (1975).
7. M.I. Valitov, I.P. Romanova, A.A. Gromchenko, G.R. Shaikhutdinova, D.G. Yakhvarova, V.V. Bruevich, V.A. Dyakov, O.G. Sinyashina, D.Yu. Paraschuk, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **103**, 48-52 (2012).
8. М.И. Валитов, Г.Р. Шайхутдинова, Е.С. Нефедьев, М.К. Кадилов, *Вестник Казанского технол. ун-та*, **15(4)**, 7-10 (2012).
9. A. Vargová, A. Popov, P. Raptá, B. Sun, L. Zhang, L. Dunsch, *ChemPhysChem*, **11(8)**, 1650-1653 (2010).
- [10] M. Oçafraín, M.A. Herranz, L. Marx, C. Thilgen, F. Diederich, L. Echegoyen, *Chemistry – A European Journal*. - **9(19)**, 4811-4819 (2003).