

С. О. Стрекалова, К. В. Холин, Е. С. Нефедьев,
М. К. Кадиров

ИНТЕРМЕДИАТЫ И РАДИКАЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ НЕИННОЦЕНТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Keywords: 2,2'-bipyridyl, chrome complex, zinc complex, EPR spectra, cyclic voltammetry, noninnocent ligands, electrochemical reduction.

Complexes showing the so-called "serial electron transfer", i.e. the possibility of having a number of reversible one-electron charge transfer to the complex with simultaneous transfer to different oxidation states, have been studied by methods of electrochemistry, EPR and electrochemistry-EPR. Such compounds include complexes $[Cr^{III}(bipy^0)_3]^{3+}$ and $[Zn^{II}(bipy^0)_3]^{2+}$

Ключевые слова: 2,2'-бипиридил, комплекс хрома, комплекс цинка, спектры ЭПР, циклическая вольтамперометрия, неинноцентные лиганды, электрохимическое восстановление.

Методами электрохимии, ЭПР и электрохимии-ЭПР изучены комплексы, демонстрирующие так называемый «последовательный перенос электрона», то есть обладающие возможностью целого ряда обратимых одноэлектронных переносов заряда на комплекс с одновременным переносом в различные степени окисления. К таким соединениям относятся и комплексы $[Cr^{III}(bipy^0)_3]^{3+}$ и $[Zn^{II}(bipy^0)_3]^{2+}$

Введение

В последние годы продолжает расти интерес к ранее зародившемуся новому направлению в науке, которое с успехом продолжает развиваться - это создание и конструирование перспективных магнитных материалов - молекулярных магнетиков, парамагнитные свойства которых формируются в процессе синтеза и становятся составной частью конечного продукта. Сегодня внимание ученых и исследователей переключено на комплексы переходных металлов с неинноцентными лигандами, к которым относятся пиридиновые лиганды [1]. Они активно изучаются большим комплексом физико-химических методов, в том числе такими современными, как АСМ [2-5]. Комплексы привлекают к себе внимание в силу интересных спектроскопических и химических свойств обусловленных наличием неспаренного электрона, благодаря которому они обладают:

- способностью к переносу заряда между металлом и лигандом (MLCT – эффект);
- возможностью применения их в качестве строительных блоков при создании молекулярных магнетиков.

На окислительно-восстановительные потенциалы лиганда и стабильность его восстановленных (или окисленных[6]) форм заметное влияние оказывает природа металла в комплексе, кроме того, природа лиганда также оказывает влияние на поведение металла. В этой связи достаточно важной проблемой исследования переноса электронов в таких сложных и одновременно представляющих интерес системах является установление локализации заряда после каждого акта переноса электрона, а также проверка устойчивости самого комплекса [7-9].

Определение окислительно-восстановительных характеристик и магнитно-резонансных параметров исходных реагентов, их окисленных или восстановленных форм также

требуют применения методов электрохимического анализа для изучения данных систем с одновременной регистрацией сигналов электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)[10-16]. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) является одним из спектроскопических методов, обладающих чувствительностью к соединениям с неспаренными электронами, таким как органические и не органические свободные радикалы [17—22], анион-[23,24] и катион-радикалы [25,26], комплексы парамагнитных ионов переходных металлов. Сочетание электрохимических методов и метода ЭПР открывает принципиально новые возможности для более глубоких исследований гетерогенного переноса электрона и последующих химических реакций [27-29].

Для решения задач установления локализации заряда после каждого акта переноса электрона, а также проверка устойчивости самого комплекса был применен метод циклической вольтамперометрии, детектируемой электронным парамагнитным резонансом (ЦВА ДЭПР)[30], который успешно дополняет исследования электрохимического восстановления трис-бипиридилных комплексов цинка и хрома.

Одним из преимуществ метода ЦВА ДЭПР является объединение двух классических методов – ЦВА и ЭПР. Объединяющим комплексом является оригинальная трехэлектродная ячейка электролиза-ЭПР [31] для исследования парамагнитных частиц и компьютер с интерфейсом, подсоединенным к спектрометру ЭПР и электрохимической установке, состоящей из программатора с потенциостатом [32]. Метод позволяет одновременно регистрировать обычные ВА кривые и кривые, когда наряду с зависимостью интенсивности сигнала ЭПР от потенциала $s(E)$ фиксируется и ее первая производная $s'(E)$. В данном случае $s(E)$ пропорциональна переносимому заряду, а $s'(E)$ - току через ячейку, поэтому отличительной особенностью регистрации $s'(E)$ по сравнению с

записью только $s(E)$ является возможность сопоставление первой производной с кривой $i(E)$, получаемой в ходе ВА. Если первоначальное изменение $s(E)$ будет связано с гетерогенным переносом первого электрона с образованием парамагнитного продукта, то $s'(E)$ будет повторять $i(E)$ лишь с той разницей, что является характеристикой, с большей точностью описывающей фарадеевские процессы, т.к. $s'(E)$, в отличие от $i(E)$, не подвержена влиянию токов заряжения двойного электрического слоя и токов примесей. Гетерогенный перенос второго электрона уменьшает $s'(E)$, подтверждая тот факт, что в ходе вторичного процесса расходуется парамагнитный продукт первичного переноса электрона. Метод ЦВА ДЭПР позволяет с большей долей определенности идентифицировать ВА пики, а, следовательно, и энергетические уровни деполяризатора, благодаря исключительной специфичности сигналов ЭПР парамагнитных соединений.

Целью работы является изучение парамагнитных интермедиатов возникающих в ряду гетерогенного переноса электрона на систему $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^n$ ($n = 3^+, 2^+, 1^+, 0, 1^-, 2^-, 3^-$) и $[\text{Zn}(\text{bpy})_3]^n$ ($n = 2^+, 1^+, 0, 1^-$) и реакций, в которые они вступают.

Экспериментальная часть

Комплексы $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$ и $[\text{Cr}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_3$ синтезировали по методике [33].

Электрохимические эксперименты проводили в ДМФА при 293 К, фоновый электролит – 0.1 М Bu_4NBF_4 (для $[\text{Cr}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_3$) и 0.1 М Et_4NBF_4 (для $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$), скорость развертки $E(t)$ составляла 0.1 В/с. ДМФА кипятили с обратным холодильником (~8 ч) над гидридом кальция (10 г/л) и затем отгоняли на колонке, заполненной кольцами Рашига, в вакууме водоструйного насоса. Et_4NBF_4 и Bu_4NBF_4 сушили 2 суток в вакууме при 100°C.

Измерения выполняли на программно-аппаратном комплексе, включающем аналоговую электрохимическую установку с потенциостатом и программатором PWR&3, спектрометр ЭПР X-диапазона «ELEXSYS E500», модуль АЦП и ЦАП E14-440 фирмы «L-Card», компьютер четвертого поколения и оригинальную трехэлектродную спиральную ячейку [24]. Спектры ЭПР моделировали, используя программу WinSim 0.96 (разработчик — NIEHS).

Освобождение от кислорода жидких образцов проводили путем трехкратного повторения циклов «замораживание в жидком азоте → вакуумирование → размораживание»; после последнего цикла ячейку электролиза заполняли газообразным гелием.

Результаты и обсуждения

В начале, рассмотрим подробнее поведение 2,2'-бипиридина. В качестве лиганда 2,2'-бипиридил является плоским и, как правило, бидентантным и

способен аккумулировать в себе значительное количество отрицательного заряда.

ЦВА 2,2'-бипиридила в ходе ЭХВ в ацетонитриле в вышеописанной ячейке электролиза-ЭПР представляет собой квазиобратимый катодный пик при потенциале -2.19 В. На этой волне появляется и растет сигнал ЭПР с $g=2.0030$ (рис. 1). Это свидетельствует о появлении парамагнитного продукта $\text{bpy}^{\cdot-}$. Отнесение констант СТВ было проведено по аналогии с известными источниками: $a_N = 2.45$ Гс, $a_{H-5,5'} = 4.84$ Гс, $a_{H-4,4'} = 1.66$ Гс, $a_{H-3,3'} = 0.71$ Гс, $a_{H-6,6'} = 0.30$ Гс.

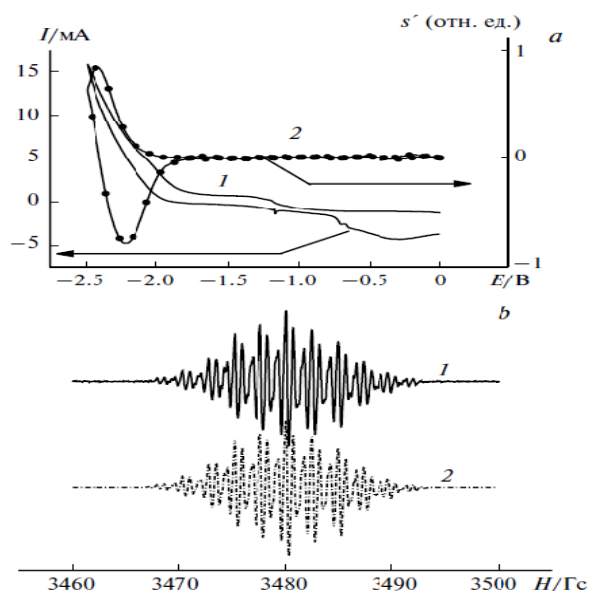


Рис. 1 - (a) — Кривые ЦВА $I(E)$ (1) и ЦВА ДЭПР $s'(E)$ по $\text{bpy}^{\cdot-}$ (2) зарегистрированные в ходе ЭВ bpy ($C=5 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹) при развертке потенциала до -2.5 В со скоростью 0.1 В·с⁻¹. (b) — Экспериментальный (1) и симулированный (2) спектры ЭПР $\text{bpy}^{\cdot-}$ ($C = 5 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹) при потенциале -2.2 В (золотой рабочий электрод)

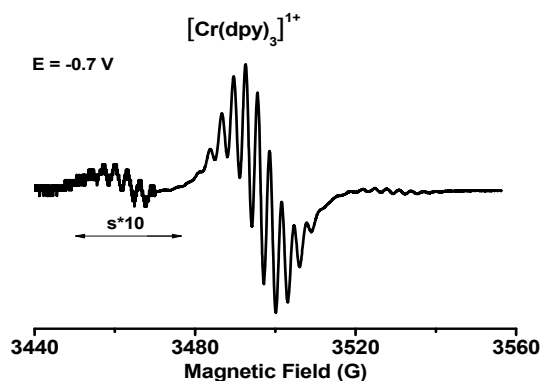


Рис. 2 – Экспериментальный спектр ЭПР комплекса $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{1+}$ при потенциале -0.7 В

Электрохимия комплексов $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{3+}$ и $[\text{Zn}(\text{bpy})_3]^{2+}$ неоднократно исследовалась с помощью методов полярографии и циклической

вольтамперометрии. Было установлено, что в ходе восстановления комплекс $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{3+}$ претерпевает 6 одноэлектронных переносов, а комплекс $[\text{Zn}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 1 одноэлектронный и 1 двуэлектронный переносы.

Ранее уже были зарегистрированы спектры одних из интермедиатов, а именно $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{1+}$ и $[\text{Zn}(\text{bpy})_3]^{1+}$ (рис. 2 и рис. 3).

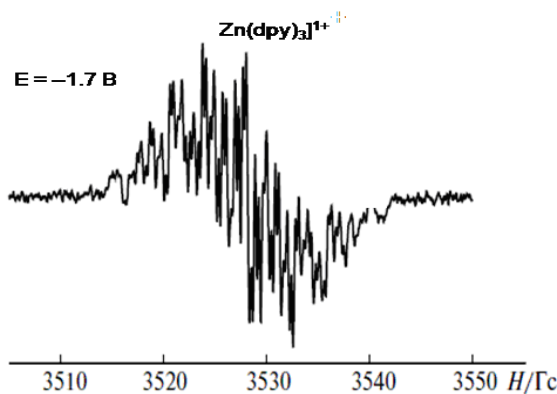


Рис. 3 - Спектр ЭПР $[\text{Zn}(\text{bpy})_2\text{bpy}^-]^{1+}$ при ЭВ раствора $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$ при $E = -1.7 \text{ В}$

В случае с комплексом хрома нам удалось зарегистрировать вторую форму комплекса в низкоспиновом состоянии, а именно $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{1-}$ (рис.4). Можно заметить, что магнитное поле, в котором наблюдается спектр ЭПР образовавшегося $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{1-}$ сильнее отличается от поля, характерного для 2,2'-дипиридина, чем в случае с $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{1+}$. Это можно объяснить тем, что в данном случае присутствует более существенная делокализация электронной плотности на центральном ионе $\text{Cr}(\text{III})$.

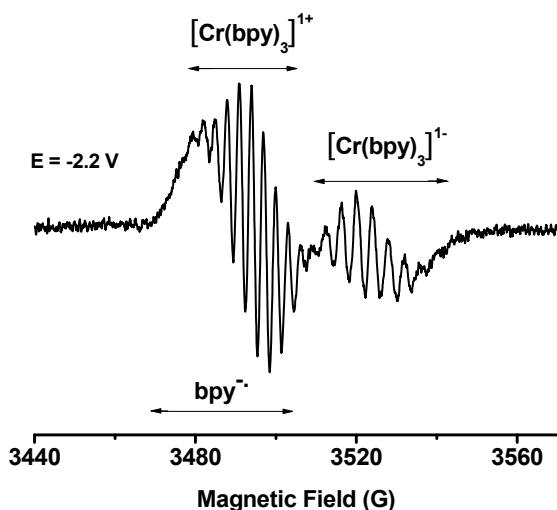


Рис. 4 - Экспериментальный спектр ЭПР комплекса $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{1-}$ ($5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$) в N,N -диметилформамиде при потенциале -2.2 В

В случае с комплексом цинка при катодном потенциале -2.2 В регистрируется хорошо разрешенный спектр (рис. 5). Как можно видеть, полученный спектр очень похож на спектр анион-радикала bpy^- . Спектра ЭПР интермедиата

$[\text{Zn}(\text{bpy})_3]^{1-}$ мы не видим. На кривой ЦВА, полученной в ячейке электролиза—ЭПР, значения тока второго пика ниже, чем следовало бы ожидать для двухэлектронного процесса. Вероятно, это обусловлено образованием адсорбционной пленки на поверхности рабочего электрода. Поскольку отношение площади рабочего электрода к объему раствора в ячейке электролиза — ЭПР превышает таковое для классической электрохимической ячейки примерно на три порядка, образование такой пленки значительно влияет на величину тока.

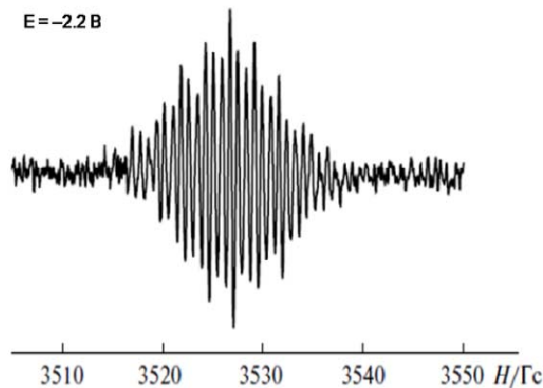


Рис. 5 - Спектр ЭПР bpy^- при ЭВ $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$ при $E = -2.2 \text{ В}$

Итак, вторая и третья стадии ЭХВ трис-бипиридильного комплекса цинка соответствуют потенциалу -1.96 В и представляют собой один пик на ЦВА, первая стадия соответствует интермедиату $[\text{Znbpy}(\text{bpy}^-)_2]^0$, а вторая — $[\text{Zn}(\text{bpy}^-)_3]^{1-}$. Интермедиат $[\text{Zn}(\text{bpy}^-)_3]^{1-}$ нестабилен и моментально распадается, а одним из продуктов этого распада является зарегистрированный нами анион-радикал бипиридила, спектр которого регистрируется при потенциале -2.2 В .

Также в ходе исследования удалось впервые зарегистрировать спектр парамагнитного продукта $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{1-}$, который возникает в результате ряда гетерогенных переносов электрона на комплекс $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]$, образующийся предположительно на четвертом пике восстановления.

Работа выполнена по ПНР 4 на оборудовании ЦКП «Наноматериалы 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. К.В. Холин, М.И. Валитов, Д.М. Кадилова, В.А. Бурилов, А.Р. Мустафина, М.К. Кадилов, *Вестник Казанского технологического университета*, **11**, 240-242 (2012);
2. И. Р. Низамеев, Р. А. Сафиуллин, Е. С. Нефедьев, М. К. Кадилов, С. Е. Соловьева, И. С. Антипин, Н. Б.

- Мельникова, Е. Н. Кочетков, *Вестник КТУ*, **14**, 35-38 (2011);
3. Р. А. Сафиуллин, Е. Н. Кочетков, Н. Б. Мельникова, С. Е. Соловьева, И. С. Антипин, М. К. Кадилов, Е. С. Нефедьев, *Вестник КТУ*, **15**, 61-62 (2012);
4. Р. А. Сафиуллин, Е. Н. Кочетков, Н. Б. Мельникова, С. Е. Соловьева, И. С. Антипин, М. К. Кадилов, *Вестник КТУ*, **16**, 8, 48-50 (2013);
5. A. A. Muravev, S. E. Solovieva, E. N. Kochetkov, N. B. Mel'nikova, R. A. Safiullin, M. K. Kadirov, S. K. Latypov, I. S. Antipin, A. I. Kononov, *Macroheterocycles*, **6**, 4, 302-307 (2013);
6. J. B. Chlistunofft, A. J. Bard, *Inorg. Chem.*, **32**, 3521 (1993);
7. Р. М. Галимуллина, М. И. Валитов, Ю. С. Спиридонова, Э. И. Мусина, С. А. Краснов, М. К. Кадилов, А. А. Карасик, Ю. Г. Будникова, О. Г. Синяшин, *Журн. физ. химии*, **85**, 2370 (2011);
8. J. T. Ciszewski, D. Y. Mikhaylov, K. V. Holin, M. K. Kadirov, Y. N. Budnikova, O. G. Sinyashin, D. A. Vicic, *Inorg. Chem.*, **50**, 8630 (2011);
9. В. В. Янилкин, М. К. Кадилов, Ю. М. Каргин, А. В. Ильясов, С. В. Ларионов, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **40**, 2750 (1991);
10. М.И. Валитов, М.К. Кадилов, *Вестник КТУ*, **16**, 8, 254-257 (2013);
11. К.В. Холин, М.К. Кадилов, Е.В. Третьяков, В.И. Овчаренко, О.Г. Синяшин, *Вестник КТУ*, **12**, 162-166 (2011);
12. И.Р. Низамеев, М.К. Кадилов, Е.С. Нефедьев, *Вестник КТУ*, **12**, 7-9 (2011);
13. M.K. Kadirov, I.R. Nizameev, L.Ya. Zakharova, *J. Phys. Chem. C.*, **116**, 11326-11335 (2012);
14. J. Elistratova, A. Mustafina, A. Litvinov, V. Burirov, V. Morozov, D. Tatarinov, M. Kadirov, V. Mironov, A. Kononov, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.*, **422**, 126-135, (2013);
15. А.И. Литвинов, Л.Я. Захарова, М.К. Кадилов, *Вестник КТУ*, **4**, 13-17 (2012);
16. А.И. Литвинов, В.И. Морозов, М.К. Кадилов, *Вестник КТУ*, **11**, 28-31 (2012);
17. И. Р. Низамеев, В. И. Морозов, М. К. Кадилов, *Изв. АН. Сер. хим.*, **3**, 437-439 (2011)
18. М. К. Кадилов, Б. И. Бузыкин, Н. Г. Газетдинова, *Изв. АН. Сер. хим.*, **51**, 1796 (2002);
19. E. V. Tretyakov, S. E. Tolstikov, G. V. Romanenko, A. S. Bogomyakov, D. V. Stass, M. K. Kadirov, K. V. Holin, O. G. Sinyashin, V. I. Ovcharenko, *Polyhedron*, **30**, 3232 (2011);
20. А.И. Литвинов, К.В. Холин, В.И. Морозов, М.К. Кадилов, Е.С. Нефедьев, *Вестник КТУ*, **15**, 104-106 (2012);
21. М.И. Валитов, Г.Р. Шайхутдинова, Е.С. Нефедьев, М.К. Кадилов, *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 4, 7-9 (2012);
22. М.И. Валитов, Г.М. Фазлеева, М.К. Кадилов, Е.С. Нефедьев, *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 16, 16-18 (2012);
23. М.К. Кадилов, С.Е. Нефедьев, М.Б. Зуев, *Известия АН. Сер. хим.*, **52**, 859 (2003)
24. М. К. Кадилов, Ю. Г. Будникова, К. В. Холин, М. И. Валитов, С. А. Краснов, Т. В. Грязнова, О. Г. Синяшин, *Изв. АН. Сер. хим.*, **59**, 456 (2010);
25. М. К. Кадилов Е. С. Нефедьев, *Изв. АН. Сер. хим.*, **52**, 1055 (2003)
26. М. К. Кадилов, А. В. Ильясов, Р. М. Камалов, Д. Х. Ярмухаметова, А. А. Вафина, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **35**, 1094 (1986)
27. A. V. Il'yasov, M. K. Kadirov, Yu. M. Kargin, V. V. Yanilkin, U. Eichhoff, *Appl. Magn. Reson.*, **1**, 92 (1990);
28. М. К. Kadirov, E. V. Tretyakov, Y.G. Budnikova, M. I. Vavitev, K. V. Holin, T. V. Gryaznova, V. I. Ovcharenko, O. G. Sinyashin, *J. Electroanal. Chem.*, **624**, 69 (2008);
29. Ю.Г. Будникова, Т.В. Грязнова, М.К. Кадилов, Е. В. Третьяков, К.В. Холин, В.И. Овчаренко, Р.З. Сагдеев, О.Г. Синяшин, *Журнал физической химии*, **83**, 11, 2169-2174 (2009);
30. М.К. Кадилов, Е.В. Третьяков, Ю.Г. Будникова, К.В. Холин, М.И. Валитов, В.Н. Вавилова, В.И. Овчаренко, Р.З. Сагдеев, О.Г. Синяшин, *Журнал физической химии*, **83**, 12, 1-8 (2009)
31. Пат. РФ 67266, Бюл. изобрет., 2007, № 34.
32. М. К. Кадилов, В. Л. Одиванов, Ю. Г. Будникова, *Приборы и техника эксперимента*, **1**, 151 (2007)
33. R. G Bray, J. Ferguson, C. J. Hawkins, *Aust. J. Chem.*, **22**, 2091 (1969)

© С. О. Стрекалова - студ. КФУ, so4nar36@yahoo.com; **К. В. Холин** - канд. хим. наук, м.н.с. лаб. ЭХС ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, доцент каф. физики КНИТУ, kholin06@mail.ru; **Е. С. Нефедьев** - д-р хим. наук, проф., зав. каф. физики КНИТУ, kunata1980@mail.ru; **М. К. Кадилов** - д-р хим. наук, с.н.с. лаб. ЭХС ИОФХ им.А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, проф. каф. физики КНИТУ, kamaka59@gmail.com.