

Н. А. Тукмакова, К.В. Холин, Е.С. Нефедьев,
М. К. Кадиоров

СОВМЕЩЕННАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ-ЭПР В ИЗУЧЕНИИ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ В БИПИРИДИЛЬНОМ КОМПЛЕКСЕ

Ключевые слова: бипиридил, комплекс железа, электрохимическое восстановление, ЦВА, анион-радикал.

Методами циклической вольтамперометрии, ЭПР и совмещенной электрохимии-ЭПР исследованы электрохимические реакции трисбипиридинового комплекса железа и возникающие в ходе этих реакций интермедиаты.

Keywords: bipyridine, iron complex, electrochemical reduction, CV, ESR, radical anion.

Electrochemical reactions of tris(2,2'-bipyridine) Iron complex have been studied by cyclic voltammetry, electron paramagnetic resonance (EPR) and electrochemistry-EPR combined method. The intermediates appearing in the reactions have been found.

Введение

Комплексы переходных металлов с пиридилными лигандами привлекают внимание исследователей в силу интересных фото- и электрохимических свойств [1,2]. Металл-полипиридилные комплексы широко используются в качестве активных компонентов в фото- и редокс-активных полиядерных и супрамолекулярных структурах [3] с возможным применением в молекулярных фотонных и электронных устройствах [4]. Они активно изучаются большим комплексом физико-химических методов, в том числе такими современными, как АСМ [5-8]. В большой степени фото- и редокс-активность полипиридиновых комплексов обуславливается наличием незаполненных пиридил-локализованных π -орбиталей, способных принимать электрон при восстановлении, или возможностью переноса заряда между металлом и лигандом. На окислительно-восстановительные потенциалы лиганда и стабильность его восстановленных (или окисленных) форм зачастую сильно влияет природа металла в комплексе, с другой стороны лиганд также влияет на поведение металла. Очень важной проблемой исследования электронного переноса в таких сложных системах является установление перераспределения спиновой плотности в них после каждого акта переноса электрона, а также проверка сохранности самого комплекса [9].

Для решения этих задач были применены методы циклической вольтамперометрии, электронного парамагнитного резонанса и совмещенной электрохимии-ЭПР [10,11,12], которые успешно дополнили друг друга. Большинство электродных процессов представляют собой перенос одного электрона на электроактивный материал или от него [13,14]. Следовательно, исходное соединение или продукт электродной реакции содержит, по крайней мере, один неспаренный электрон и является парамагнитным. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) – спектроскопический метод, который чувствителен к соединениям с неспаренными электронами, таким как

органические и неорганические свободные радикалы, анион и катион-радикалы, комплексы ионов переходных металлов [15-23]. Сочетание электрохимических методов и метода ЭПР создает принципиальные возможности более глубоких исследований гетерогенного переноса электрона и последующих химических реакций [24,25].

Метод совмещенной электрохимии объединяет два классических метода – циклическую вольтамперометрию и ЭПР. Объединяющими звеньями являются оригинальная трёхэлектродная ячейка электролиза-ЭПР [26] для исследования парамагнитных частиц и компьютер с интерфейсом, подсоединенным к спектрометру ЭПР и электрохимической установке, состоящей из программатора с потенциостатом.

Экспериментальная часть

Для очистки ДМФА, его кипятили с обратным холодильником (~8 часов) над гидридом кальция (10 г/л) и затем отгоняли на колонке, заполненной кольцами Рашига, в вакууме водоструйного насоса. Bu_4NBF_4 сушили в вакууме при 100°C в течение 2 суток. Освобождение от кислорода жидких образцов для совмещенной электрохимии-ЭПР проводили путем трехразового повторения цикла замораживание в жидком азоте – откачка – размораживание; после последнего цикла ячейку электрохимии заполняли газообразным гелием. Материал вспомогательного электрода – платина, электрод сравнения – $Ag/0.01 M AgNO_3$, рабочий электрод – золотая проволока с диаметром в 0.5 мм. Электрохимические эксперименты проводили в ДМФА при 293 K, фоновый электролит – 0.1 M Bu_4NBF_4 , скорость развертки $E(t)$ составляла 0.1 В/с. Измерения выполняли на программно-аппаратном комплексе, собранном на базе аналоговой электрохимической установки с потенциостатом и программатором PWR-3, спектрометра ЭПР X-диапазона ELEXSYS E500, модуля АЦП и ЦАП E14-440 фирмы L-Card, компьютера IV поколения и оригинальной трехэлектродной спиральной ячейки. Спектры ЭПР моделировали программой WinSim 0.96 (NIEHS).

Обсуждение результатов

ЦВА 2,2'-бипиридила (рис.1) в ходе электрохимического восстановления (ЭХВ) до -2.5В представляет собой (рис. 1А) квазиобратимую волну с катодным пиком при потенциале -2.15 В. Ранее наблюдалась [27] такого же характера кривая ЦВА 2,2'-бипиридина в ацетонитриле с пиком на -2.19 В относительно НКЭ. На этой волне появляется и растет сигнал ЭПР с $g = 2.0030$ (рис. 1В), ход интенсивности первой производной которой с отставанием 0.3 с повторяет кривую ЦВА (рис. 1А). Здесь происходит одноэлектронное гетерогенное восстановление 2,2'-бипиридина до его анион-радикала по реакционной схеме (1).

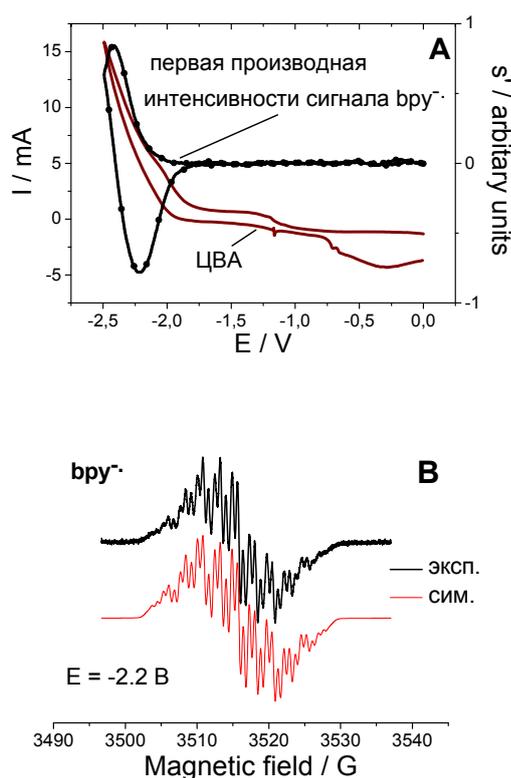


Рис. 1 - (А) Кривые ЦВА $i(E)$ и ЦВА ДЭПР $s'(E)$ по $bpy\dot{-}$ в ходе ЭХВ раствора bpy при развертке потенциала до -2.5 В (В) Спектр ЭПР $bpy\dot{-}$ в ходе ЭХВ раствора bpy снят в потенциостатическом режиме при $E = -2.2$ В



Отнесение констант СТВ было проведено по аналогии с известными источниками [28]: $a_N = 2.45$ 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.

На рис. 2 приведена кривая ЦВА $i(E)$ в ходе ЭХВ раствора комплекса $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ в ДМФА при развертке потенциала до -2.5 В в ячейке электрохимии-ЭПР. При выбранной скорости 0.1 В/с развертки потенциала и при комнатной температуре пики восстановления являются обратимыми. Пик кривой ЦВА при потенциале -1.3 В связан с образованием парамагнитного продукта,

спектр которого изображен на рис. 3 и получен в потенциостатическом режиме при потенциале -1.3 В. Спектр образовавшегося продукта представляет из себя широкую линию с шириной $dH = 100$ Гс. Характер спектра и его существенное отличие от спектра свободного 2,2'-бипиридила свидетельствует о том, что перенос электрона происходит без существенной локализации электрона на одном из лигандов, как в целом ряде пиридинных комплексов [29] и что основная спиновая плотность неспаренного электрона присутствует на d-орбитали металла.

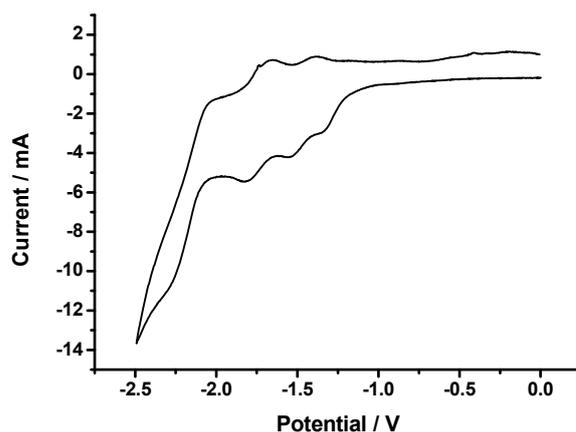


Рис. 2 - Кривые ЦВА $i(E)$ по $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ в ходе ЭХВ раствора $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ в ДМФА при развертке потенциала до -2.5 В

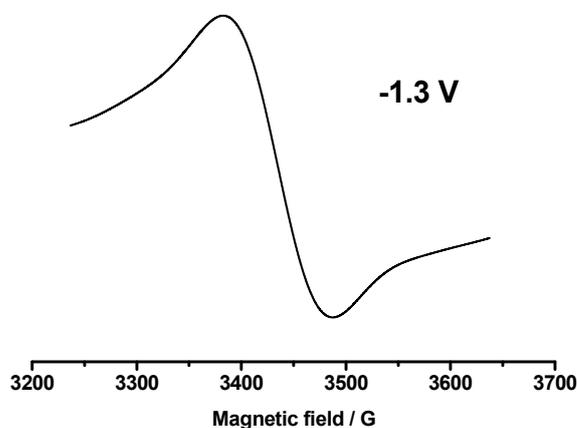
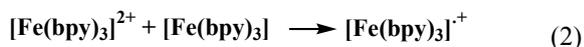


Рис. 3 - Спектр ЭПР раствора $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ в ДМФА в потенциостатическом режиме, при потенциале -1.3 В

Несомненный интерес представляет и дальнейшее поведение спектра ЭПР. На втором пике он не исчезает даже в течении продолжительного времени, превышающего время диффузии парамагнитных частиц к электроду. Если предположить стабильность комплекса, о чем свидетельствует квазиобратимость пиков восстановления на ЦВА, то при переносе второго электрона на него суммарный спин системы становится равным нулю и парамагнетизм исчезает,

т.е. произойдет исчезновение спектра ЭПР. Либо же реализуется высокоспиновое состояние комплекса и спектр ЭПР будет настолько уширен, что все равно станет неразличим. Объяснением этого является вывод, что здесь имеет место реакция компрорпорционирования (схема 2).



При потенциале -1.8 В (что соответствует третьему пику восстановления) удалось зарегистрировать сигнал ЭПР, отличающийся от первоначального (рис. 4). Сигнал представляет собой три линии. Одна из них находится в более низких полях – в районе 3400 Гс, её ширина составляет $dH = 130$ Гс. В более высоких полях (в районе 3540 Гс) видны две линии – линия с высокой интенсивностью и шириной $dH = 14$ Гс и на её левом крыле линия малой интенсивности с шириной dH в несколько Гс.

Ширина линии с высокой интенсивностью свидетельствует о том, что неспаренный электрон в большей степени делокализован на лиганде, чем в случае $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^+$. При этом отсутствие расщепления и достаточно значительное отклонение g -фактора от g -фактора свободного 2,2'-бипиридила не позволяет говорить о том, что эта локализация сколь-нибудь существенна.

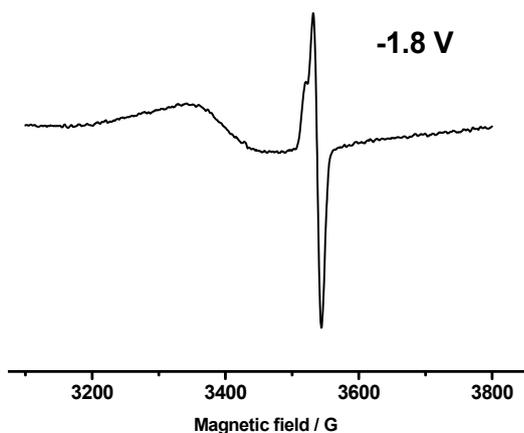


Рис. 4 - Спектр ЭПР раствора $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ в ДМФА в потенциостатическом режиме, при потенциале -1.8 В

При увеличении потенциала до -2.0 В можно наблюдать уменьшение интенсивности двух линий, причём третья линия малой интенсивности немного возрастает и увеличивается её ширина dH до 10 Гс.

При дальнейшем повышении потенциала наблюдается уменьшение интенсивности всех трёх линий. При потенциале около -2.5 В высокопольные линии исчезают и остаётся лишь низкопольная составляющая малой интенсивности.

Методом совмещённой электрохимии-ЭПР было доказано, что перенос одного и трех электронов на комплекс $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ приводит к образованию парамагнитных форм, спектры

которых регистрируются с помощью ЭПР X-диапазона.

Также было установлено, что большая часть спиновой плотности неспаренного электрона первой восстановленной парамагнитной формы присутствует на d-орбитали металла.

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. D.J. Stufkens, *Coord. Chem. Rev.*, **104**, 39, (1990);
2. L. Zakharova, Y. Kudryashova, N. Selivanova, M. Voronin, A. Ibragimova, S. Solovieva, A. Gubaidullin, A. Litvinov, I. Nizameev, M. Kadirov, Y. Galyametdinov, I. Antipin, A. Konovalov, *J. Membrane Sci.*, **364**, 90-101 (2010);
3. Т.Н. Паширова, Р.Р. Кашапов, Е.П. Жильцова, С.С. Лукашенко, А.И. Литвинов, М.К. Кадилов, Л.Я. Захарова, А.И. Коновалов, *Изв. АН Сер. Хим.*, **9**, 1699–1706 (2010);
4. J. Elistratova, A. Mustafina, A. Litvinov, V. Burilov, V. Morozov, D. Tatarinov, M. Kadirov, V. Mironov, A. Konovalov, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.*, **422**, 126-135 (2013);
5. 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);
6. 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);
7. 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);
8. 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. Konovalov, *Macroheterocycles*, **6**, 4, 302-307 (2013);
9. М.К. Кадилов, Е. В. Третьяков, К. В. Холин, Е. С. Нефедьев, В. И. Овчаренко, О. Г. Синяшин, *Вестник КТУ*, **4**, 41 (2011);
10. К.В. Холин, М.К. Кадилов, Е.В. Третьяков, В.И. Овчаренко, О.Г. Синяшин, *Вестник КТУ*, **12**, 162-166 (2011);
11. 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);
12. 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);
13. М.К. Кадилов, Ю.Г. Будникова, Т.В. Грязнова, О.Г. Синяшин, М.П. Бубнов, А.В. Крашилина, В.К. Черкасов, *Изв. АН. Сер. хим.*, **56**, 104, 99 (2007);
14. М.К. Kadirov, I.R. Nizameev, L.Ya. Zakharova, *J. Phys. Chem. C.*, **116**, 11326–11335 (2012);
15. А.И. Литвинов, В.И. Морозов, М.К. Кадилов, *Вестник КТУ*, **11**, 28-31 (2012);
16. И.Р. Низамеев, М.К. Кадилов, Е.С. Нефедьев, *Вестник КТУ*, **12**, 7-9 (2011);

17. М.К. Кадилов, М.И. Валитов, И.Р. Низамеев, Е.С. Нефедьев, О.Г. Синяшин, Вестник КТУ, **6**, 255–262 (2010);
18. М.И. Валитов, М.К. Кадилов, Вестник КТУ, **16**, 8, 254–257 (2013);
19. М.И. Валитов, Г.М. Фазлеева, М.К. Кадилов, Е.С. Нефедьев, Вестник КТУ, **15**, 16, 16–18 (2012);
20. М.К. Кадилов, М.И. Валитов, Д.М. Кадилова, Вестник КТУ, **16**, 3, 11–15 (2013);
21. М.И. Валитов, Г.Р. Шайхутдинова, Е.С. Нефедьев, М.К. Кадилов, Вестник КТУ, **15**, 4, 7–9 (2012);
22. А.И. Литвинов, К.В. Холин, В.И. Морозов, М.К. Кадилов, Е.С. Нефедьев, Вестник КТУ, **15**, 101-104, (2012);
23. А.И. Литвинов, К.В. Холин, В.И. Морозов, М.К. Кадилов, Е.С. Нефедьев, Вестник КТУ, **15**, 104-106 (2012);
24. И.Р. Низамеев, В.И. Морозов, М.К. Кадилов, Известия АН. Серия химическая, **3**, 437-439 (2011);
25. I.R. Nizameev, M.S. Pudovkin, M.K. Kadirov. Proceedings of the XIII International Youth Scientific School “Actual problems of magnetic resonance and its application”. – Kazan. 185-188 (2010);
26. RF Patent No. 69252; Byull., **34**, (2007);
27. S.A. Richert, P.K.S. Tsang, D. T. Sawyer, Inorg. Chem., **28**, 2471 (1989);
28. R. E. Dessy, L. Wiczorek, J. Am. Chem. Soc., **91**, 4963 (1969);
29. C.C. Scarborough, S. Sproules, T. Weyhermüller, S. DeBeer, K. Wieghardt, Inorganic Chemistry, **50**, 12446 (2011).

© **Н. А. Тукмакова** - магистр КФУ, NadejdaTukmakova@yandex.ru; **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.