

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-бипиридных 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 сопоставления 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, $a_{N-5,5'} = 4.84$ Гс, $a_{N-4,4'} = 1.66$ Гс, $a_{N-3,3'} = 0.71$ Гс, $a_{N-6,6'} = 0.30$ Гс. Рис. 1 - (а) - 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. (б) - 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 $[\text{Zn}(\text{bpy})_2\text{bpy}\cdot^-]^{1+}$ при ЭВ раствора $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$ при $E = -1.7$ 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 которых 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 Cr(III). Рис. 4 - Экспериментальный спектр ЭПР комплекса $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{1-}$ ($5\cdot 10^{-3}$ 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 $\text{bpy}\cdot^-$. 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 $\text{bpy}\cdot^-$ при ЭВ $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$ при $E = -2.2$ В Итак, вторая и третья стадии ЭХВ трис-бипиридилного комплекса цинка соответствуют потенциалу -1.96 В и

представляют собой один пик на ЦВА, первая стадия соответствует интермедиату $[Zn(bpy)(bpy-\bullet)2]0$, а вторая - $[Zn(bpy-\bullet)3]1-$. Интермедиат $[Zn(bpy-\bullet)3]1-$ 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 $[Cr(bpy)3]1-$, который возникает в результате ряда гетерогенных переносов электрона на комплекс $[Cr(bpy)3]$, образующийся предположительно на четвертом пике восстановления.