

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  $\pi$ -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 совмещённой 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 совмещённой 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.  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  сушили в вакууме при 100°C в течение 2 суток. Освобождение от кислорода жидких образцов для совмещённой 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 -  $\text{Ag}/0.01 \text{ M AgNO}_3$ , рабочий электрод - золотая проволока с диаметром в 0.5 мм. Электрохимические эксперименты проводили в ДМФА при 293 K, фоновый электролит - 0.1 M  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ , 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  $s\dot{\phi}(E)$  по  $\text{bpy}^-$  в ходе ЭХВ раствора  $\text{bpy}$  при развертке потенциала до -2.5 В (В) Спектр ЭПР  $\text{bpy}^-$  в ходе ЭХВ раствора  $\text{bpy}$  снят в потенциостатическом режиме при  $E = -2.2 \text{ В}$  (1) Отнесение констант СТВ было проведено по аналогии с известными источниками [28]:  $a_N = 2.45 \text{ Гс}$ ,  $a_{\text{H-5,5}'} = 4.84 \text{ Гс}$ ,  $a_{\text{H-4,4}'} = 1.66 \text{ Гс}$ ,  $a_{\text{H-3,3}'} = 0.71 \text{ Гс}$ ,  $a_{\text{H-6,6}'} = 0.30 \text{ Гс}$ . На рис. 2 приведена кривая ЦВА  $i(E)$  в ходе ЭХВ раствора комплекса  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  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  $dH = 100 \text{ Гс}$ . 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  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^+$  в ходе ЭХВ раствора  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  в ДМФА при развертке потенциала до -2.5 В Рис. 3 - Спектр ЭПР раствора  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  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 компропорционирования (схема 2).

(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  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ . 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  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$  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  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$  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-орбиталях металла.