

УДК 544.653; 542.87; 546.02

## Электрохимические и электрокаталитические свойства координационных полимеров на основе трехъядерных пивалатов и гетероциклических мостиковых лигандов

А. С. Литвиненко<sup>1</sup>, Р. А. Полуни<sup>1</sup>, М. А. Кискин<sup>2</sup>, А. М. Мишура<sup>1</sup>,  
В. Е. Титов<sup>1</sup>, С. В. Колотилов<sup>1</sup>, В. М. Новоторцев<sup>2</sup>, И. Л. Еременко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины  
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: svk001@mail.ru

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН  
Ленинский просп., 31, Москва 119991, ГСП-1, Российская Федерация. E-mail: mkiskin@igic.ras.ru

*Методом циклической вольтамперометрии показано, что координационные полимеры  $[Fe_2NiO(Piv)_6(L)_x]_n$ , где L — лиганд, содержащий фрагмент 1,2,4,5-тетразина или тиазолотиазола,  $Piv^-$  — пивалат,  $x = 1$  или 1,5, проявляют редокс-активность в твердом виде при нанесении их на инертный электрод, а значения редокс-потенциалов переходов коррелируют со значениями соответствующих редокс-потенциалов лигандов в растворах. Координационный полимер, содержащий бис(4-пиридил)тиазолотиазол, катализирует реакцию электрохимического дегалогенирования  $CF_3CHClBr$  с образованием  $CF_2=CHCl$  и  $CF_3CH_2Cl$ .*

**Ключевые слова:** редокс-активные координационные полимеры, 1,2,4,5-тетразин, тиазолотиазол, циклическая вольтамперометрия, электрокатализ.

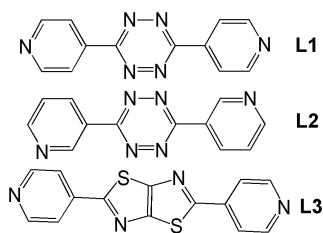
Создание новых электрокатализаторов органических реакций представляет важную задачу, поскольку такие соединения могут найти применение в ряде промышленных процессов органического синтеза [1], а также электрокаталитической очистки отходов [2]. Например, электрохимическая конверсия фреонов представляет удобный путь получения фторсодержащих карбоновых или сульфоновых кислот [3], электрохимическое дегалогенирование алкилбромидов в присутствии кислорода позволяет получать альдегиды [4]. В то время как гомогенные катализаторы электрохимических реакций восстановления органических галогенидов довольно хорошо изучены [5], гетерогенным катализаторам уделялось меньше внимания. Использование гетерогенных катализаторов может позволить упростить выделение продукта, а также, в случае пористых катализаторов, проводить реакцию селективно: показано, что катализаторы с пористой структурой ускоряют реакции молекул, которые могут входить в поры, и при этом не катализируют превращения относительно больших субстратов (так называемый ситовый эффект) [6]. В этой связи представляется перспективным исследование электрокаталитиче-

ских свойств пористых координационных полимеров (ПКП) переходных металлов, сочетающих наличие редокс-активных центров и пористой кристаллической решетки.

Учитывая, что ПКП формируется путем связывания ионов металлов мостиковыми органическими или, реже, неорганическими лигандами, логично выделить два подхода к созданию редокс-активных ПКП: редокс-активность может быть обусловлена редокс-превращениями ионов металлов или органических лигандов. Показано, что редокс-активный ион металла может быть введен в состав ПКП путем изоморфного замещения редокс-инертного иона металла в известном координационном полимере [7] либо в виде металлсодержащей мостиковой частицы [8]. Стоит отметить, что в аспекте создания редокс-активных ПКП использование «металлсодержащего мостика» принципиально не отличается от использования органического лиганда, а различие между этими примерами сводится только к природе центров, обеспечивающих перенос электрона.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании электрохимических и электрокаталитических свойств ПКП, сформированных на основе соеди-

нений бипиридинового ряда L1 — L3, содержащих редокс-активные гетероциклические фрагменты — 1,2,4,5-тетразин и тиазолтиазол.



Ранее нами был описан ряд координационных полимеров, в том числе пористых, сформированных путем связывания трехъядерных фрагментов  $\text{Fe}_2\text{MO}(\text{Piv})_6$  ( $\text{M}^{2+} = \text{Co}, \text{Ni}$ ) лигандами бипиридинового типа — 4,4'-бипиридином, *цис*- и *транс*-(4-пиридил)-1,2-этиленом [9, 10]. Принимая во внимание, что соединения L1 — L3 являются аналогами этих лигандов, с высокой вероятностью можно было предположить, что использование L1 — L3 позволит получать ПКП, подобные описанным ранее [9, 10]. Отметим, что исходный комплекс  $\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_3$  не проявляет редокс-активности в широком диапазоне потенциалов и представляет собой удобный электрохимически инертный «строительный блок» [8]. В настоящей работе представлены результаты исследования комплексов  $[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6(\text{L1})]_n$  (**1**),  $[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6(\text{L2})_{1,5}]_n$  (**2**) и  $[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6(\text{L3})_{1,5}]_n$  (**3**).

#### Экспериментальная часть

Соединения L1 и L2 получены по методике, предложенной ранее для L2 [11].  $\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_3$  получен, как описано в работе [9]. Растворители ацетонитрил, N,N-диметилформамид (ДМФА), этилацетат, этанол («Макрохим») использовали без дополнительной очистки, *n*-гептан дополнительно очищали по стандартной процедуре [12]. Для экспериментов по циклической вольтамперометрии использовали коммерчески доступные высокочистые растворители ацетонитрил и ДМФА («Labscan», до 10 м. д. воды), а также фоновый электролит тетрафторборат тетраэтиламмония ( $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ ), который очищали путем осаждения тетрагидрофураном из раствора в метаноле и сушили над  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Элементный анализ проводили с использованием анализатора «Carlo Erba 1106». Спектры ЯМР записывали на спектрометре Unity Plus 400 фирмы «Varian».

Для синтеза L3 раствор, содержащий 1,02 г дитиооксамида (8,5 ммоль) и 1,82 г 4-пиридинкарбальдегида (17 ммоль) в 50 мл ДМФА, кипятили с обратным холодильником в течение 6 ч. После охлаждения раствора выпавшие зеленоватые кристаллы отфильтровывали, последовательно промывали 5 мл ДМФА, 5 мл этанола и 5 мл этилацетата и высушивали на воздухе. Выход 1,35 г (55 %). Данные

элементного анализа (теор./эксп.) для  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_4\text{S}_2$ , %: С 56,7/56,6; Н 2,72/2,75; N 18,9/18,9. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д. относительно ТМС,  $\text{DMCO-d}_6$ ): 8,02 (д,  $J = 5$  Гц); 8,78 (д,  $J = 5$  Гц).

Соединения **1—3** получены путем взаимодействия трехъядерного пивалата  $\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_3$  с соответствующим бипиридином.

Для синтеза **1** к раствору 60 мг L1 (0,25 ммоль) в 15 мл ДМФА прибавляли 51 мг пивалиновой кислоты (0,5 ммоль) в 10 мл ацетонитрила при 60 °С. Полученный раствор при перемешивании прибавляли к горячему раствору 180 мг  $\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_3$  (0,164 ммоль) в 30 мл ДМФА. Через сутки отфильтровывали осадок, промывали его 2 мл ДМФА, 5 мл ацетонитрила и высушивали на воздухе. Выход 160 мг (90 %). Данные элементного анализа (теор./эксп.) для  $\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6(\text{L1}) \times 0,5\text{ДМФА} \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Fe}_2\text{NiOC}_{43,5}\text{H}_{68}\text{N}_{6,5}\text{O}_{14,75}$ ), %: С 48,0/48,0; Н 6,25/6,27; N 8,37/8,43.

Вещество **2** получали аналогично **1**, используя вместо L1 60 мг L2 (0,25 ммоль). Выход 150 мг (79 %). Данные элементного анализа (теор./эксп.) для  $\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6(\text{L2})_{1,5} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Fe}_2\text{NiOC}_{48}\text{H}_{74}\text{N}_9\text{O}_{14}$ ), %: С 49,2/49,0; Н 6,40/5,90; N 10,8/10,8. Монокристаллы **2** получали путем встречной диффузии в системе, содержащей раствор 10 мг L2 и 20 мг пивалиновой кислоты в 10 мл смеси ДМФА/ацетонитрил (1 : 2), на слоенный поперек раствора 50 мг  $\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_3$  в 10 мл ДМФА.

Для синтеза **3** раствор, содержащий 60 мг (0,2 ммоль) L3, 102 мг (1 ммоль) пивалиновой кислоты и 130 мг (0,12 ммоль)  $\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_3$  в 50 мл ДМФА, кипятили с обратным холодильником в течение 3 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали 10 мл кипящего ДМФА, 10 мл ацетонитрила и высушивали на воздухе. Выход 140 мг (90 %). Данные элементного анализа (теор./эксп.) для  $\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6(\text{L3})_{1,5} \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Fe}_2\text{NiO}_{14,8}\text{C}_{51}\text{H}_{75,6}\text{N}_6\text{S}_3$ ), %: С 48,0/47,5; Н 5,98/5,49; N 6,59/6,14.

Кристаллическое строение **2** определяли методом рентгеноструктурного анализа. Рентгеноструктурный анализ монокристалла **2** выполнен на дифрактометре «SMART APEX II» «Bruker», оборудованном CCD-детектором ( $\text{MoK}_\alpha$ ,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор), с использованием стандартной процедуры [13]. Атомы водорода поставлены в идеализированные позиции и уточнены в «модели наездника». Структура **2** установлена с помощью программы Sir-97 [14] и уточнена с помощью полноматричного метода наименьших квадратов по функции  $F^2$  с использованием программы SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) [15]. Электронная плотность, соответствующая разупорядоченным молекулам растворителя, была откорректирована с применением процедуры SQUEEZE из пакета PLATON [16]. Координаты всех

атомов, кроме атомов водорода, рассчитаны и уточнены в анизотропном приближении. Атомы водорода расположены в идеализированных позициях в соответствии с их типом. Кристаллографические данные:  $C_{48}H_{66}Fe_2N_9NiO_{13}$ ,  $M = 1147,51$  г/моль,  $a = 15,379(6)$  Å,  $b = 17,786(6)$  Å,  $c = 22,920(9)$  Å,  $\beta = 90,118(7)^\circ$ ,  $V = 6269(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $T = 173(2)$  К,  $F(000) = 2404$ ,  $\mu = 0,813$  см<sup>-1</sup>, количество рефлексов 32853, независимых рефлексов 11871 ( $R_{int} = 0,1539$ ), диапазон  $\theta$  1,45°—25,69°,  $R_1 = 0,1102$ ,  $wR_2 = 0,2756$  ( $R_1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ ,  $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ ), GOOF = 0,836. Номер депонирования в CCDC 1036086.

Исследования методом циклической вольтамперометрии проводили с использованием потенциостата Р8-S «ЭЛИНС» в стандартной трехэлектродной ячейке с стеклоуглеродным рабочим электродом (диаметром 2 мм) в атмосфере азота. Противозлектродом служила платиновая пластина с площадью, значительно превышающей площадь рабочего электрода. Потенциалы измеряли относительно хлорсеребряного электрода, потенциал которого равен -456 мВ относительно потенциала пары  $Fc^+/Fc$  (измерен экспериментально). Все потенциалы в работе отнесены к потенциалу пары  $Fc^+/Fc$  (+0,630 В относительно нормального водородного электрода [17]). В качестве электролита использовали 0,1 М раствор  $Et_4NBF_4$  в ацетонитриле (в случае 1—3) или в ДМФА (в случае L1—L3, растворы). Твердые координационные полимеры 1—3 тщательно растирали в агатовой ступке, суспендировали в *n*-гептане (10 мг в 2 мл), после чего 2 мкл суспензии наносили на рабочий электрод и сушили на воздухе. Перед измерением электрод с покрытием выдерживали в рабочем растворе в течение 30 с. Перед каждым сканированием электрод зачищали и наносили новую порцию координационного полимера.

Для формирования на стеклоуглеродном электроде покрытия, содержащего 3, 25 мг многостенных углеродных нанотрубок и 10 мг 3 диспергировали в высокочистом гептане (7 мл) под действием ультразвука (прибор УЗДН-А). Полученную суспензию наносили на поверхность стеклоуглерода (~6 мкг нанотрубок на 1 мм<sup>2</sup>) и высушивали на воздухе.

Препаративный электролиз систем L3 + галотан (стеклоуглеродная пластина в качестве рабочего электрода, 30 мг L3, 50 мл ДМФА, 0,4 мл галотана и 1,07 г  $Et_4NBF_4$ ) и 3 + галотан (50 мл ацетонитрила, 0,4 мл галотана и 1,07 г  $Et_4NBF_4$ , вещество 3 нанесено на пластину из стеклоуглерода, как описано выше) проводили в герметичной неразделенной трехэлектродной ячейке с магниевым «жертвенным» анодом с использованием потенциостата ПИ-50-1 при потенциале  $E_c(L3) - 300$  мВ в случае L3 (использование менее отрицательных потенциалов приводило к исчезающе малым токам) или при потенциале  $E_c(3)$  в

случае 3. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод. Во время электролиза из реакционной смеси отбирали пробы, которые анализировали методом ЯМР <sup>19</sup>F. В реакционной смеси после электролиза зафиксировано образование  $CF_2=CHCl$  ( $\delta$ , м. д. относительно  $CFCl_3$ : -87,39 (1F, дд,  $J_1 = 46$  Гц,  $J_2 = 18$  Гц); -91,55 (1F, д,  $J = 43$  Гц)) и  $CF_3CH_2Cl$  ( $\delta$ , м. д. относительно  $CFCl_3$ : -71,22 (3F, т,  $J = 9$  Гц)). Кроме того, в спектрах ЯМР наблюдали сигнал галотана (-75,78 м. д., д,  $J = 5,1$  Гц) и  $BF_4^-$  (-150,22 м. д., д,  $J = 9,8$  Гц). Для определения бромид-анионов аликвоту реакционной смеси упаривали досуха, растворяли в воде и добавляли избыток  $AgNO_3$ . Осадок  $AgBr$  промывали азотной кислотой, дистиллированной водой и сушили.

### Результаты и обсуждение

Кристаллическая решетка 2 построена из 1D-цепей, сформированных путем связывания циклических фрагментов  $\{Fe_2NiO(Piv)_6\}_2(L2)_2$ , в которых молекулы L2 находятся в цисоидной конформации, молекулами L2 в трансоидной конформации (рис. 1, а). Каждый трехъядерный блок  $Fe_2NiO(Piv)_6$  связан с тремя молекулами L2, и, в свою очередь, каждая молекула L2 является мостиком между двумя трехъядерными комплексами. Координационные сферы всех ионов металлов насыщены, а объем пустот в кристаллической решетке составляет 8,4 %, или 0,07 см<sup>3</sup>/г (оценка проведена с использованием программы PLATON [16] для молекулы-зонда с  $r = 1,4$  Å).

Для изучения электрохимических свойств координационных полимеров 1—3 эти вещества были нанесены на стеклоуглеродный электрод (см. экспериментальную часть). Для сравнения были изучены редокс-свойства соединений L2 и L3 в растворах. Редокс-свойства соединения L1 описаны в работе [18].

Для соединения L2 в растворе в диметилформамиде (ДМФА) на циклической вольтамперограмме обнаружены пики, которые могут быть отнесены к двум редокс-процессам — квазиобратимому ( $E_q$  [19]) с  $E_{1/2} = -1149$  мВ,  $\Delta E = 108$  мВ,  $i_a/i_c = 1,0 \pm 0,2$  (здесь и далее потенциалы в статье отнесены к потенциалу пары  $Fc^+/Fc$ , см. экспериментальную часть) и квазиобратимому ( $E_q C_i$ ) при  $E_c = -2445$  мВ и  $E_a = -2199$  мВ,  $i_a/i_c = 0,6 \pm 0,2$  (таблица). Для соединения L3 в растворе в ДМФА на вольтамперограмме наблюдаются пики обратимого процесса ( $E_r$ ) с  $E_{1/2} = -1669$  мВ,  $\Delta E = 70$  мВ,  $i_a/i_c = 1,0 \pm 0,2$  и квазиобратимого ( $E_r C_i$ ) при  $E_c = -2065$  мВ и  $E_a = -1999$  мВ,  $i_a/i_c = 0,7 \pm 0,2$  (таблица). Эти процессы могут быть отнесены к последовательным восстановлением L2 и L3 до анион-радикалов  $L2^{\cdot-}$  и  $L3^{\cdot-}$  и дианионов  $L2^{2-}$  и  $L3^{2-}$  соответственно.

На циклических вольтамперограммах нанесенных на электрод покрытий 1—3 при скорости изменения

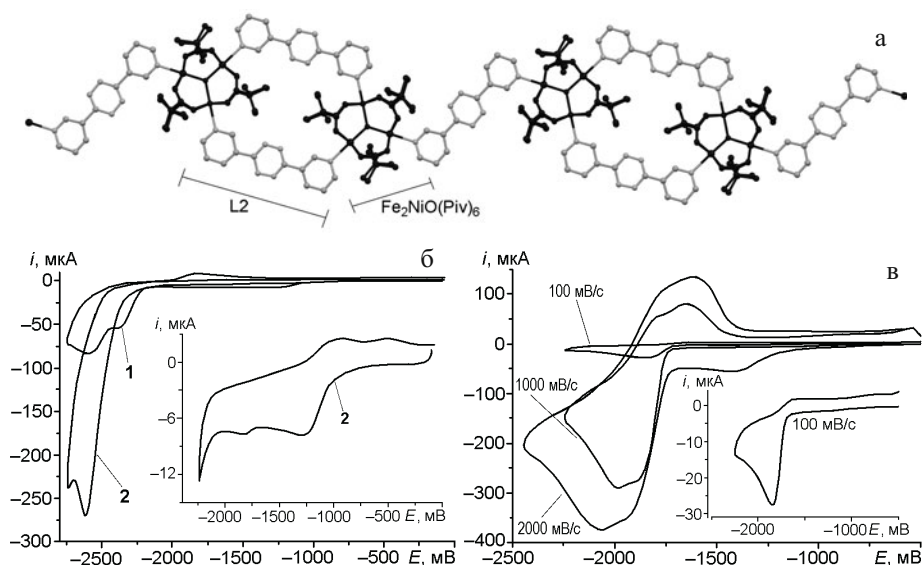


Рис. 1. *a* — Фрагмент кристаллической решетки **2**; *б* — циклические вольтамперограммы **1** и **2**; *в* — циклические вольтамперограммы **3** при разных скоростях сканирования.

**Значения потенциалов редокс-процессов изученных соединений (все потенциалы приведены относительно  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ )**

Вещество	Первый процесс			Второй процесс	
	$E_a$ , мВ	$E_c$ , мВ	$E_{1/2}$ , мВ <sup>а</sup>	$E_a$ , мВ	$E_c$ , мВ
L1 <sup>б</sup>	—	-1240	—	—	-2490
<b>1</b>	—	—	—	—	-2345; -2593 <sup>в</sup>
L2	-1096	-1202	-1149	-2199	-2445
<b>2</b>	-1052	-1270	—	—	-2618
L3	-1634	-1704	-1669	-1999	-2065
<b>3</b>	-1630	-1848	—	—	—

<sup>а</sup> Для  $E_r$ - и  $E_q$ -процессов; <sup>б</sup> электролит THF/0,05 М  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ , данные из работы [18]; <sup>в</sup> для соединения **1** найдены два процесса, которые могут быть отнесены к переходам  $\text{L1}^{-1/2}$  в неэквивалентных молекулах L1.

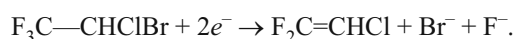
потенциала 100 мВ/с наблюдаются пики необратимого (соответствующий анодный пик отсутствует) восстановления (таблица, рис. 1, *б* и *в*). Значения потенциалов  $E_{c1}$  редокс-процессов **2** и **3** на 100—200 мВ ниже соответствующих величин  $E_{c1}$  для L2 и L3 в растворах (таблица), что может объясняться уменьшением электронной плотности на лиганде при координации, изменением растворителя, а также изменением кинетических закономерностей переноса электронов при переходе от соединения в растворе к покрытию. Таким образом, редокс-активность L2 и L3 сохраняется при включении этих соединений в состав координационных полимеров. Однако может иметь место значительное изменение относительных

токов пиков отдельных процессов для одного вещества. Так, для вещества **2**  $i_{c1} \ll i_{c2}$ , а для **1** 1-й процесс не наблюдается вообще, как и 2-й процесс для **3** (см. таблицу). Кроме того, может наблюдаться расщепление пиков процессов в покрытиях (2-й процесс для вещества **2**, а также 1-й процесс для вещества **3** при скорости развертки 1000 мВ/с (см. таблицу и рис. 1, *в*)).

Редокс-процессы для **1—3** формально не соответствуют ряду критериев идеально обратимого нернстовского электрохимического процесса [19]. Необратимость этих процессов может быть обусловлена структурными изменениями в покрытии при восстановлении [20], в также миграцией электрона в глубь частицы координационного полимера за время, проходящее от начала восстановления до момента достижения потенциала окисления на анодной ветви. В то же время стоит отметить, что часть общепринятых критериев обратимости (в частности,  $E_a - E_c = 59/n$  мВ) следует из уравнений диффузионной кинетики в растворах, которые в принципе не могут быть выполнены в твердой фазе (в покрытиях). В любом случае отношение токов  $i_a/i_c$  остается мерой способности вещества отдавать полученные при восстановлении электроны, хотя отличие этого отношения от единицы может быть связано не только с редокс-превращением в отдельном редокс-активном фрагменте, но и с другими отмеченными выше процессами, происходящими в покрытии. В случае **3** при скорости сканирования 100 мВ/с при  $E_a = -1630$  мВ наблюдается небольшой анодный пик, ток которого  $i_a$  примерно в 10 раз меньше тока катодного пика  $i_c$ . Увеличение скорости сканирования до 1000—2000 мВ/с приводит к повышению отношения

$i_a/i_c$  до  $0,4 \pm 0,1$  (рис. 1, в). Процессы, ведущие к десятикратному снижению  $i_a$ , протекают за время порядка 8 с. Таким образом, покрытие способно отдавать электроны субстрату, если этот процесс протекает достаточно быстро (доли секунды). Также можно отметить, что ток  $i_c$  пика второго последовательного восстановления **2** (при  $E_{c2}$ ) примерно в 100 раз больше тока пика  $i_c$  первого восстановления (при  $E_{c1}$ ), тогда как в случае L2 в растворе токи  $i_c$  двух последовательных восстановлений сопоставимы. Таким образом, восстановление микрочастиц **2** ведет к увеличению их способности принимать второй электрон (по критерию величины  $i_c$ ).

С целью оценки электрокаталитической активности органических соединений, содержащих фрагменты тетразина и тиазолтиазола (L2 и L3 соответственно), были изучены циклические вольтамперограммы их растворов в присутствии галотана ( $\text{CF}_3\text{CHClBr}$ ). Галотан в безводных полярных растворителях восстанавливается преимущественно по схемам [21]



Источником протонов в безводных условиях могут служить тетраалкиламмонийные катионы фоновой соли [22] или подвижные протоны, присутствующие в растворителе [23, 24].

Найдено, что L2 не проявляет электрокаталитической активности в реакции восстановления галотана, что может быть обусловлено большой разницей между потенциалами восстановления этого галогенида (около  $-2100$  мВ) и L2. В то же время ток восстановления L3 существенно растет при добавлении галотана (с 4 до 30 мкА при добавлении галотана к 1 мМ раствору L3 до концентрации 24 мМ), что может быть обусловлено электрокаталитическим действием L3. Поскольку тиазолтиазолсодержащее соединение проявило электрокаталитическую активность, было изучено влияние галотана на ток восстановления координационного полимера **3**.

Величина катодного тока  $i_c$  **3** в растворах, содержащих галотан, существенно растет по сравнению с  $i_c$  в его отсутствие (с учетом разброса значений  $i_c$ , полученных в нескольких повторных экспериментах) (рис. 2, а, б). Учитывая, что величины тока  $i_c$  в растворах галотана (без катализатора) при потенциалах восстановления **3** близки к величинам фонового тока, рост тока при  $E_c$  обусловлен электрокаталитическим действием **3** в реакции восстановления галотана. Зависимость тока восстановления **3** от концентрации галотана нелинейна, а величины  $i_c$  достигают насыщения, которое соответствует примерно трехкратному приросту тока. Такая

зависимость тока от концентрации галотана отличается от найденной нами ранее зависимости  $i_c$  координационного полимера от концентрации хлороформа (3-кратный прирост без нарушения линейности) [8], однако по величине наблюдаемые приросты тока близки. В опубликованных ранее примерах электрокаталитических реакций, в которых катализаторами выступали координационные полимеры с металлсодержащими редокс-активными фрагментами, также наблюдались подобные приросты тока: в 1,7 раза в процессе превращения метанола в диметилкарбонат [25], в 2 раза в реакции окисления этанола [26], в 2,5 раза при восстановлении  $\text{CO}_2$  до щавелевой кислоты [27]. Таким образом, в случае координационного полимера с органическим каталитически-активным фрагментом — замещенным тиазолтиазолом — достигается каталитический ток такого же порядка, как и в случае координационных полимеров с металлокомплексными активными центрами.

Электрокаталитическое восстановление галотана в присутствии **3** (твердый образец на поверхности электрода, растворитель  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) или L3 (раствор в ДМФА) исследовали методом препаративного электролиза в неразделенной трехэлектродной ячейке. Для нанесения **3** на электрод образец диспергировали вместе с многостенными углеродными нанотрубками в высокочистом гептане, после чего суспензию наносили на стеклоуглеродную пластину и высушивали подобно ранее разработанному нами методу [28]. В отдельных экспериментах было показано, что добавление нанотрубок в покрытие не изменяет потенциалов восстановления **3** и галотана, а прирост каталитического тока галотана на электроде с покрытием **3** + нанотрубки не превышает прирост каталитического тока галотана на электроде с покрытием **3** без нанотрубок, т. е. нанотрубки играют роль инертного носителя, повышающего устойчивость покрытия на электроде. По данным спектроскопии ЯМР  $^{19}\text{F}$  (см. экспериментальную часть) по мере электролиза галотана в присутствии **3** содержание этого галогенида в реакционной смеси линейно уменьшается в зависимости от количества электричества, а концентрации  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$  и  $\text{CF}_2=\text{CHCl}$  соответственно возрастают (рис. 2, в). Протекание реакции также подтверждается образованием бромид-ионов. Отметим, что из-за низкой растворимости L3 в ДМФА даже при проведении электролиза при потенциале на 300 мВ ниже  $E_c(\text{L3})$  ток электролиза не превышал 12 мА (в среднем 5,9 мА), а конверсия галотана через 10 ч электролиза не превышала 5 %. В отличие от раствора L3 электролиз с участием покрытия на основе **3** проходил при среднем токе 25,5 мА уже при потенциале  $E_c(\text{3})$ , что позволяет исключить протекание некаталитического процесса,

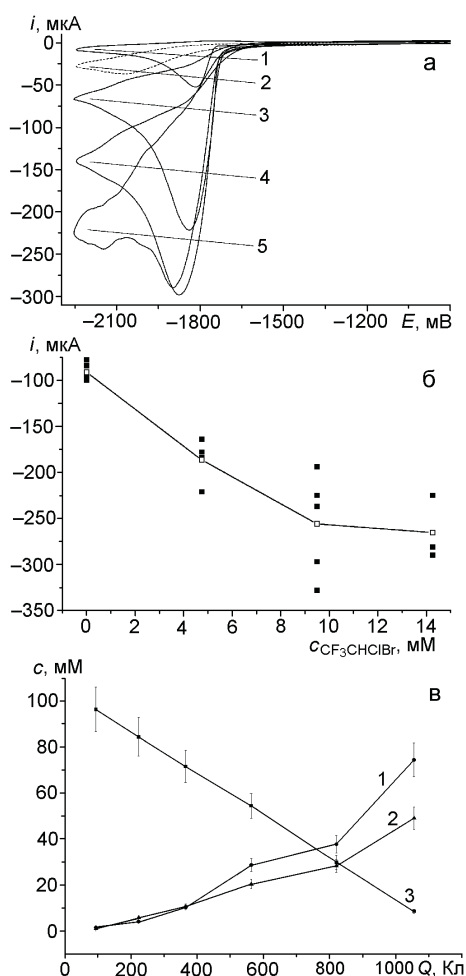


Рис. 2. а — Циклические вольтамперограммы **3** в присутствии различных концентраций  $CF_3CHClBr$ : 1 — 4,75 мМ  $CF_3CHClBr$ ; 2 — **3** + 4,75 мМ  $CF_3CHClBr$ ; 3 — **3** + 9,5 мМ  $CF_3CHClBr$ ; 4 — **3** + 14,25 мМ  $CF_3CHClBr$ ; б — зависимость токов катодных пиков от концентраций  $CF_3CHClBr$  для нескольких последовательных сканирований (светлые квадраты соответствуют средним арифметическим значениям, соединяющая их линия дана для наглядности); в — изменение концентраций галотана и продуктов восстановления в процессе электролиза в присутствии **3** по данным спектроскопии ЯМР  $^{19}F$  (в качестве внутреннего стандарта для определения концентрации использовали  $BF_4^-$  из состава фоновой соли): 1 —  $CF_2CHCl$ ; 2 —  $CF_3CH_2Cl$ ; 3 —  $CF_3CHClBr$ .

а достигнутая конверсия галотана составила около 90 %, продукты образуются в соотношении 3 : 2 ( $CF_2CHCl$  :  $CF_3CH_2Cl$ ). Таким образом, связывание **L3** с образованием ПКП и формирование покрытия на его основе позволяют существенно повысить электрокаталитическую эффективность этого редокс-активного вещества (отметим, что растворимость **L3** слишком высока для формирования устойчивого покрытия, поэтому сравнение свойств **3** и **L3** в покрытии невозможно).

На основании проведенного исследования можно заключить, что связывание редокс-активных соединений бипиридинового ряда, содержащих фрагменты 1,2,4,5-тетразина и тиазолотиазола, трехъядерным пивалатом  $Fe_2NiO(Piv)_6$  позволяет получить редокс-активные координационные полимеры. Значение потенциала восстановления таких полимеров близко к потенциалу восстановления соответствующего лиганда. Как лиганд, так и координационный полимер, содержащие фрагмент тиазолотиазола, проявляют электрокаталитическую активность в реакции восстановления галотана. Впервые показано, что координационный полимер, содержащий органический редокс-активный фрагмент, катализирует реакцию восстановления органических галогенидов. По величине прироста тока каталитическая активность координационного полимера с тиазолотиазолом сопоставима с активностью координационных полимеров с металлсодержащими каталитическими центрами. Эффективность ПКП в реакции восстановления галотана существенно превышает эффективность редокс-активного лиганда, входящего в состав такого катализатора.

Авторы благодарят М. Ритчела за предоставленные образцы углеродных нанотрубок. Работа частично поддержана совместным проектом Национальной академии наук Украины и Российского фонда фундаментальных исследований (№ 03-03-14, РФФИ 14-03-90423).

## Литература

1. *Isse A.A., Ferlin M. G., Gennaro A.* // J. Electroanal. Chem. — 2005. — **581**. — P. 38—45.
2. *Maithreepala R. A., Doong R.-A.* // Environ. Sci. Technol. — 2005. — **39**. — P. 4082—4090.
3. *Титов В. Е., Мишура А. М., Кошечко В. Г.* // Теорет. и эксперим. химия. — 2010. — **46**, № 6. — С. 383—390. — [Theor. Exp. Chem. — 2011. — **46**, N 6. — P. 399—408 (Engl. Transl.)].
4. *Vanalabhpatana P., Peters D. G., Karty J. A.* // J. Electroanal. Chem. — 2005. — **580**. — P. 300—312.
5. *Кошечко В. Г., Походенко В. Д.* // Изв. АН. Сер. хим. — 2001. — С. 1—7.
6. *Fang Q.-R., Yuan D.-Q., Sculley J. et al.* // Inorg. Chem. — 2010. — **49**. — P. 11637—11642.
7. *Brozek C. K., Dincă M.* // J. Amer. Chem. Soc. — 2013. — **135**. — P. 12886—12891.
8. *Lytvynenko A. S., Kolotilov S. V., Kiskin M. A. et al.* // Inorg. Chem. — 2014. — **53**. — P. 4970—4979.
9. *Polunin R. A., Kiskin M. A., Cadot O., Kolotilov S. V.* // Inorg. chim. acta. — 2012. — **380**. — P. 201—210.
10. *Polunin R. A., Kolotilov S. V., Kiskin M. A. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. — 2010. — P. 5055—5057.
11. *Withersby M. A., Blake A. J., Champness N. R. et al.* // Inorg. Chem. — 1999. — **38**. — P. 2259—2266.
12. *Armarego W. L. F.* Purification of laboratory chemicals. — Amsterdam; Boston : Elsevier/Butterworth-Heinemann, 2009.



13. SMART (Control) and SAINT (Integration) Software, Version 5.0, Bruker AXS Inc., Madison, WI, 1997.
14. Altomare A., Burla M. C., Camalli M. // J. Appl. Cryst. — 1999. — **32**. — P. 115—119.
15. Sheldrick G. M. // SHELXS-97 and SHELXL97. — University of Göttingen, Göttingen (Germany), 1997.
16. Spek A. L. // Acta Crystallogr. A. — 1990. — **46**. — P. C34.
17. Pavlishchuk V. V., Addison A. W. // Inorg. chim. acta. — 2000. — **298**. — P. 97—102.
18. Bruns W., Kahn W., Waldhör E., Krejčík M. // Inorg. Chem. — 1995. — **34**. — P. 663—672.
19. Gosser D. K. Cyclic voltammetry: Simulation and analysis of reaction mechanisms. — New York etc. : Wiley-VCH, 1993.
20. Jehoulet C., Obeng Y. S., Kim Y. T. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 1992. — **114**. — P. 4237—4247.
21. Langmaier J., Samec Z. // J. Electroanal. Chem. — 1996. — **402**. — P. 107—113.
22. Fritz H. P., Kornrumpf W. // Liebigs Ann. — 1978. — P. 1416—1423.
23. Alleman K. S., Peters D. G. // J. Electroanal. Chem. — 1998. — **451**. — P. 121—128.
24. Andrieux C. P., Gelis L., Medebielle M. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 1990. — **112**. — P. 3509—3520.
25. Jia G., Gao Y., Zhang W. et al. // Electrochem. Commun. — 2013. — **34**. — P. 211—214.
26. Yang L., Kinoshita S., Yamada T. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2010. — **49**. — P. 5348—5351.
27. Kumar R. S., Kumar S. S., Kulandainathan M. A. // Electrochem. Commun. — 2012. — **25**. — P. 70—73.
28. Пат. 95141 Україна, МПК H 01 M 4/66, H 01 M 10/04, H 01 L 51/00, C 08 K 5/00. Спосіб формування редокс-активного покриття на поверхні твердого електроду / А. С. Литвиненко, С. В. Колотілов, А. М. Мішура, В. С. Тітов. — Опубл. 10.12.14, Бюл. № 23.

Поступила в редакцію 28 ноября 2014 г.

В окончательном варианте 14 января 2015 г.

## Електрохімічні та електрокаталітичні властивості координаційних полімерів на основі триядерних півалатів і гетероциклічних місткових лігандів

А. С. Литвиненко<sup>1</sup>, Р. А. Полунін<sup>1</sup>, М. А. Кіскін<sup>2</sup>, А. М. Мішура<sup>1</sup>,  
В. С. Тітов<sup>1</sup>, С. В. Колотілов<sup>1</sup>, В. М. Новоторцев<sup>2</sup>, І. Л. Єрьоменко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України  
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: svk001@mail.ru

<sup>2</sup> Інститут общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН  
Ленинский просп., 31, Москва 119991, ГСП-1, Российская Федерация. E-mail: mkiskin@igic.ras.ru

*Методом циклічної вольтамперометрії показано, що координаційні полімери  $[Fe_2NiO(Piv)_6(L)_x]_n$ , де L — ліганд, який містить фрагмент 1,2,4,5-тетразину або тiazолотiazолу,  $Piv^-$  — півалат,  $x = 1$  або 1,5, проявляють редокс-активність у твердому виді при нанесенні їх на інертний електрод, а значення редокс-потенціалів переходів корелюють зі значеннями відповідних редокс-потенціалів лігандів у розчинах. Координаційний полімер, який містить біс(4-піридил)тiazолотiazол, каталізує реакцію електрохімічного дегалогенування  $CF_3CHClBr$  з утворенням  $CF_2=CHCl$  і  $CF_3CH_2Cl$ .*

**Ключові слова:** редокс-активні координаційні полімери, 1,2,4,5-тетразин, тiazолотiazол, циклічна вольтамперометрія, електрокаталіз.

## Electrochemical and Electrocatalytic Properties of Coordination Polymers Based on Trinuclear Pivalates and Heterocyclic Bridging Ligands

A. S. Lytvynenko<sup>1</sup>, R. A. Polunin<sup>1</sup>, M. A. Kiskin<sup>2</sup>, A. M. Mishura<sup>1</sup>,  
V. E. Titov<sup>1</sup>, S. V. Kolotilov<sup>1</sup>, V. M. Novotortsev<sup>2</sup>, I. L. Eremenko<sup>2</sup>

<sup>1</sup> L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine  
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: svk001@mail.ru

<sup>2</sup> N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences  
Leninsky Prosp., 31, Moscow 119991, GSP-1, Russian Federation. E-mail: mkiskin@igic.ras.ru

*It was shown by cyclic voltammetry that coordination polymers  $[Fe_2NiO(Piv)_6(L)_x]_n$  where L is ligand containing fragment of 1,2,4,5-tetrazine or thiazolothiazole,  $Piv^-$  is pivalate,  $x = 1$  or 1.5, possess redox activity in solid state upon deposition on inert electrode, and values of redox potentials of transitions correlate with the values of corresponding redox-potentials of ligands in solutions. The coordination polymer containing bis(4-pyridyl)thiazolothiazole catalyzes reaction of electrochemical dehalogenation of  $CF_3CHClBr$  leading to formation of  $CF_2=CHCl$  and  $CF_3CH_2Cl$ .*

**Key words:** redox-active coordination polymers, 1,2,4,5-tetrazine, thiazolothiazole, cyclic voltammetry, electrocatalysis.