

УДК 544.653; 542.87; 546.02

Строение и электрохимические свойства координационных полимеров меди(II) с лигандами, содержащими нафтильный и антраценильный фрагменты

В. Н. Дорофеева¹, А. М. Мишура¹, А. С. Литвиненко¹, Н. В. Грабовая¹,
М. А. Кискин², С. В. Колотилов¹, И. Л. Еременко², В. М. Новоторцев²

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

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

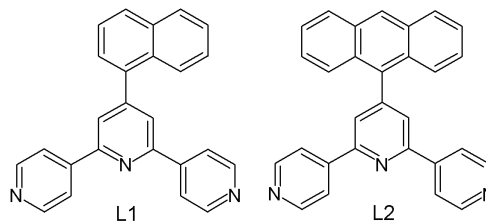
Показано, что потенциалы электрохимического восстановления стеклоуглеродных электродов с нанесенными координационными полимерами (КП) меди(II), содержащими полипиридиновые лиганды с нафтильным и антраценильным заместителями, близки к потенциалам редокс-переходов соответствующих лигандов. Разница между потенциалом восстановления электрода, модифицированного КП, и потенциалом редокс-превращения лиганда в растворе больше в том случае, когда низшая свободная молекулярная орбиталь такого лиганда преимущественно локализована не на карбоциклическом, а на гетероциклическом фрагменте.

Ключевые слова: пористые координационные полимеры, нафтил, антраценил, электрохимическое восстановление, циклическая вольтамперометрия, модифицированные электроды, теория функционала плотности.

В последнее время резко возросло количество работ, посвященных исследованию редокс-активности пористых координационных полимеров (ПКП), и такие соединения все чаще и чаще рассматриваются как катализаторы различных редокс-процессов [1, 2]. Преимущества ПКП перед гомогенными катализаторами заключаются в возможности проявления различия в активности в отношении разных субстратов (что обусловлено разной сорбционной емкостью ПКП по отношению к таким веществам, проявлением размероселективности) [3], простоте отделения продукта от катализатора, возможности проведения электрохимического процесса в условиях проточного реактора. Создание новых редокс-активных ПКП, исследование влияния строения таких соединений на их электрохимические и электрокаталитические свойства представляют актуальную задачу современной физической химии. Цель настоящей работы заключалась в получении новых редокс-активных ПКП на основе полипиридиновых лигандов, содержащих редокс-активные заместители (нафтил, антраценил), и определении влияния химического и электронного строе-

ния таких лигандов на электрохимические свойства полученных соединений.

Как лиганды для получения ПКП использованы соединения L1 и L2, которые могут рассматриваться как представители ряда «угловых» бипиридиновых бидентатных лигандов, содержащих фрагмент 2,6-бис-(пиридил)пиридина [4—6].



Para-положение центрального пиридинового цикла может быть занято разными заместителями, в том числе редокс-активными. Выбор 1-нафтила или 9-антраценила как заместителей обусловлен тем, что эти фрагменты претерпевают обратимые редокс-превращения в катодной области и способны катализировать электрохимическое восстановление орга-

нических галогенидов [7]. Можно ожидать, что использование нафтил- и антраценилсодержащих лигандов (L1 и L2 соответственно) позволит получить редокс-активный координационный полимер.

Выбор пивалата меди(II) как структурообразующего фрагмента для получения координационных полимеров обусловлен его электрохимической инертностью в катодной области потенциалов [8].

Экспериментальная часть

Безводные ацетонитрил и N,N-диметилформамид (ДМФА, «Labscan») использованы для электрохимических исследований без дополнительной очистки. Применяемый для суспендирования образцов координационных полимеров *n*-гептан очищен путем взбалтывания с водой, 10 % водным раствором Na₂CO₃, повторно с водой, после чего перегнан над металлическим натрием [9]. Тетраэтиламмония тетрафторборат, используемый как фоновый электролит для электрохимических исследований, очищен путем перекристаллизации [9]. Остальные коммерчески доступные реагенты («ч. д. а.») использованы без дополнительной очистки. Пивалат меди (Cu₂(Piv)₄(H₂O)₂) синтезирован по методике [10]. Лиганд L1 синтезирован, как описано нами ранее [11].

Процедура синтеза 4-(9-антраценил)-2,6-бис-(4-пиридил)пиридина (L2) аналогична описанной ранее для L1 [11], за исключением того, что 1-нафталинкарбальдегид был заменен на 9-антраценкарбальдегид (8,5 г). Выход L2 7,9 г (47 %), желтое мелкокристаллическое вещество. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-*d*₆, δ, м. д.) 8,83 с (1H, протон антраценового кольца); 8,76 д (4H, протоны терминального пиридина, *J* = 4,9 Гц); 8,39 с (2H, протоны центрального пиридина); 8,35 д (4H, протоны пиридинового кольца, *J* = 4,9 Гц); протоны антраценового кольца: 8,24 д (2H, *J* = 9 Гц); 7,64 м (2H); 7,58 м (2H); 7,50 м (2H). Найдено, %: С 84,2; Н 4,90; N 10,7. C₂₅H₁₇N₃. Рассчитано, %: С 84,4; Н 4,72; N 10,9.

Для синтеза ПКП [Cu₂(Piv)₄(L1)]_{*n*}·3,3*n*CHCl₃ (1) к раствору Cu₂(Piv)₄(H₂O)₂ (0,50 г, 8,8·10⁻⁴ моль) в 50 мл горячего хлороформа приливали раствор L1 (0,32 г, 8,8·10⁻⁴ моль) в 15 мл горячего хлороформа. Реакционную смесь перемешивали и оставляли на 1 сут при комнатной температуре. Зеленый мелкокристаллический осадок 1 отфильтровывали, промывали хлороформом и высушивали на воздухе. Выход 0,8 г (70 %). Найдено, %: С 45,3; Н 4,60; N 3,43. C_{48,3}H_{56,3}N₃O₈Cu₂Cl_{9,9}. Рассчитано, %: С 45,1; Н 4,42; N 3,27. Состав образца отличается от состава монокристалла ([Cu₂(Piv)₄(L1)]_{*n*}·4*n*CHCl₃), что может объясняться частичным выветриванием образца. По аналогичной методике получен образец состава [Cu₂(Piv)₄(L2)]_{*n*}·*n*CH₃CN в ацетонитриле (образцы

отличаются сорбционной емкостью по азоту, см. текст). Найдено, %: С 60,4; Н 6,12; N 6,25. C₄₇H₅₆N₄O₈Cu₂. Рассчитано, %: С 60,6; Н 6,07; N 6,01.

Для синтеза ПКП [Cu₂(Piv)₄(L2)]_{*n*}·*n*CH₃CN (2) к раствору Cu₂(Piv)₄(H₂O)₂ (0,50 г, 8,8·10⁻⁴ моль) в 50 мл горячего ацетонитрила приливали раствор L2 (0,36 г, 8,8·10⁻⁴ моль) в 25 мл горячего ацетонитрила. Реакционную смесь перемешивали и оставляли на 1 сут при комнатной температуре. Зеленый мелкокристаллический осадок 2 отфильтровывали, промывали хлороформом и высушивали на воздухе. Выход 0,7 г (90 %). Найдено, %: С 62,2; Н 6,05; N 5,90. C₅₁H₅₈N₄O₈Cu₂. Рассчитано, %: С 62,4; Н 5,96; N 5,71. Состав образца отличается от состава монокристалла ([Cu₂(Piv)₄(L2)]_{*n*}·2*n*CH₃CN), что может объясняться частичным выветриванием образца.

Кристаллы 1 и 2 для рентгеноструктурного анализа (РСТА) получены путем медленной встречной диффузии растворов Cu₂(Piv)₄(H₂O)₂ и L1 (в хлороформе) и L2 (в ацетонитриле) соответственно.

СНН-анализ выполнен с использованием анализатора «Carlo Erba 1106». Изотермы сорбции азота получены с использованием прибора «Sorption-1990» при температуре 78 К. Перед измерением изотерм сорбции образцы десольватировали путем нагревания в вакууме 10⁻² торр при температуре 150 °С. Порошковые дифрактограммы измерены с помощью дифрактометра «D8 ADVANCE» («Bruker») (CuK_α-излучение, λ = 1,54056 Å).

Циклические вольтамперограммы измерены с использованием сканирующего потенциостата «EG&G Princeton Applied Research» модели 362 и трехэлектродной электрохимической ячейки в атмосфере аргона. В качестве рабочего электрода использовали дисковый (*d* = 2 мм) стеклоглеродный электрод (в экспериментах с координационными полимерами на него наносили ПКП, см. ниже), в качестве противоэлектрода — платиновую пластину (площадь которой намного превышала площадь рабочего электрода). Электродом сравнения служила серебряная проволока в 0,1 М растворе нитрата серебра в ацетонитриле, потенциал пары ферроциений — ферроцен *E*_{1/2}(Fc⁺/Fc) относительно такого электрода на стеклоглероде составлял +70 ± 20 мВ (что несколько выше *E*_{1/2}(Fc⁺/Fc) на платине [12]). Все потенциалы в работе приведены относительно *E*_{1/2}(Fc⁺/Fc). Скорость развертки потенциала составляла 100 мВ/с. Во всех экспериментах по циклической вольтамперометрии в качестве фонового электролита использовали тетраэтиламмоний тетрафторборат (0,1 М раствор в соответствующем растворителе — ацетонитриле или ДМФА).

Циклические вольтамперограммы L1 и L2 измеряли в 5 мМ растворах в ацетонитриле и ДМФА.

Для регистрации циклических вольтамперограмм координационных полимеров образец такого полимера растирали в агатовой ступке, 10 мг полученного порошка диспергировали в 2 мл *n*-гептана, 2 мкл полученной суспензии (диспергирование повторяли непосредственно перед отбором каждой порции) отбирали с помощью дозатора, наносили на поверхность рабочего электрода и сушили на воздухе (1—2 мин). Электрод с высушенной суспензией вносили в раствор фоновой соли в ацетонитриле и перед регистрацией вольтамперограммы выдерживали 30 с для пропитки ПКП рабочим раствором (в случае измерения вольтамперограмм непосредственно после внесения рабочего электрода в раствор получали невоспроизводимые результаты). Если не указано иного, перед каждым измерением циклической вольтамперограммы электрод зачищали фильтровальной бумагой и повторно наносили суспензию ПКП, как описано выше.

Квантовохимические расчеты выполнены в программе ORCA [13] версии 3.0.3 методом теории функционала плотности (DFT) с использованием базисного набора def2-SVP [14] и обменно-корреляционного функционала TPSS [15]. Для ускорения расчетов применяли приближенное вычисление кулоновских интегралов с помощью разложения единицы (the resolution of identity, RI) с использованием вспомогательного базисного набора def2-SVP/J [16]. Для учета ван-дер-ваальсового взаимодействия, не воспроизводимого корректно в рамках DFT, к энергиям и градиентам применяли эмпирическую поправку Grimme версии D3 [17] с демпфирующей функцией Беке — Джонсона [18]. Влияние растворителя (ДМФА, ацетонитрил) учитывали в рамках модели SMD [19].

Начальные геометрии моделируемых частиц получены путем оптимизации методом молекулярной механики в программе Avogadro [20] (на основе библиотеки OpenBabel [21]) с использованием силового поля UFF [22]. Эти начальные геометрии искажали путем смещения каждой координаты каждого атома на случайную величину от $-0,05$ до $+0,05$ Å (с целью снижения вероятности попадания в локальный максимум или седловую точку поверхности потенциальной энергии), после чего оптимизировали (поиск локального минимума) методом DFT. Анализ распределения электронной плотности проводили для равновесных геометрий. Изоповерхности волновых функций визуализировали с помощью программы Gabedit [23].

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов соединений L1, L2, **1** и **2** выполнен на дифрактометре «SMART APEX II» («Bruker»), оборудованном CCD-детектором (MoK $_{\alpha}$ -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å,

графитовый монохроматор), с использованием стандартной процедуры [24]. Структуры установлены с помощью программы SHELXS-97 [25] и уточнены с помощью полноматричного метода наименьших квадратов по функции F^2 с использованием программы SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) [25]. 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: L1, C₂₅H₁₇N₃, $M = 359,42$ г/моль, моноклинная сингония, пространственная группа $P2_1/n$, $a = 11,239(2)$ Å, $b = 15,833(3)$ Å, $c = 20,187(4)$ Å, $\beta = 96,403(3)^\circ$, $V = 3569,9(11)$ Å³, $Z = 8$, $T = 173(2)$ К, $F000 = 1504$, $\mu = 0,080$ см⁻¹, количество рефлексов 24410, независимых рефлексов 8801 ($R_{\text{int}} = 0,0576$), диапазон θ $1,64^\circ$ — $28,28^\circ$, GOOF = 1,177, $R_1 = 0,0650$, $wR_2 = 0,1419$. L2, C₈₉H₆₀N₁₀, $M = 1269,47$ г/моль, триклинная сингония, пространственная группа $P-1$, $a = 10,457(6)$ Å, $b = 13,863(8)$ Å, $c = 23,855(14)$ Å, $\alpha = 76,027(10)^\circ$, $\beta = 84,390(10)^\circ$, $\gamma = 80,321(10)^\circ$, $V = 3302(3)$ Å³, $Z = 2$, $T = 296(2)$ К, $F000 = 1328$, $\mu = 0,076$ см⁻¹, количество рефлексов 35311, независимых рефлексов 16796 ($R_{\text{int}} = 0,0536$), диапазон θ $0,88^\circ$ — $28,70^\circ$, GOOF = 0,908, $R_1 = 0,0613$, $wR_2 = 0,1517$. **1**, C_{24,5}H_{27,5}Cl₆CuN_{1,5}O₄, $M = 683,22$ г/моль, моноклинная сингония, пространственная группа $C2/c$, $a = 26,531(3)$ Å, $b = 11,9958(12)$ Å, $c = 19,5731(19)$ Å, $\beta = 99,2980(10)^\circ$, $V = 6147,5(10)$ Å³, $Z = 8$, $T = 160(2)$ К, $F000 = 2784$, $\mu = 1,263$ см⁻¹, количество рефлексов 29294, независимых рефлексов 9314 ($R_{\text{int}} = 0,0343$), диапазон θ $2,08^\circ$ — $30,49^\circ$, GOOF = 1,037, $R_1 = 0,0950$, $wR_2 = 0,2828$. **2**, C₅₃H₆₁Cu₂N₅O₈, $M = 1023,15$ г/моль, моноклинная сингония, пространственная группа $C2/c$, $a = 20,1090(16)$ Å, $b = 10,7809(9)$ Å, $c = 24,417(2)$ Å, $\beta = 93,8370(10)^\circ$, $V = 5281,7(7)$ Å³, $Z = 4$, $T = 175(2)$ К, $F000 = 2144$, $\mu = 0,861$ см⁻¹, количество рефлексов 25639, независимых рефлексов 8080 ($R_{\text{int}} = 0,0553$), диапазон θ $2,03^\circ$ — $30,59^\circ$, GOOF = 1,032, $R_1 = 0,0458$, $wR_2 = 0,1023$ ($R_1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$, $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$). Номера депонирования в CCDC 1474285 (L1), 1474286 (L2), 1474287 (**1**), 1474292 (**2**).

Результаты и обсуждение

ПКП **1** и **2** получены при взаимодействии пивалата меди(II) с L1 и L2 соответственно. Структура этих соединений, а также лигандов L1 и L2 определена методом рентгеноструктурного анализа. Строение ПКП **1** и **2** подобно. Оба соединения построены из 1D-цепочек, образованных за счет связывания би-

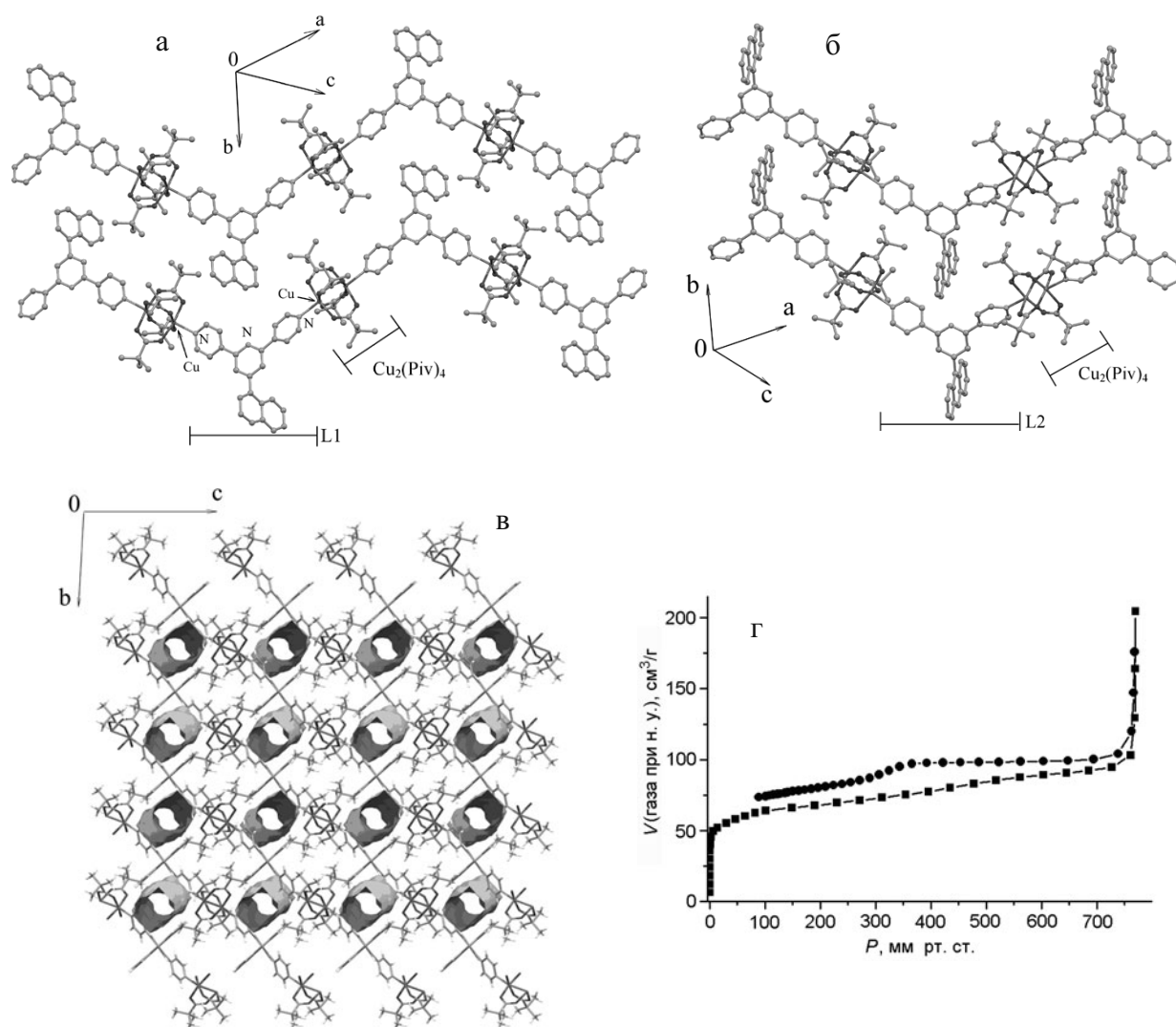


Рис. 1. Фрагменты упаковки 1D-цепочек координационных полимеров **1** (а) и **2** (б), визуализация каналов в кристаллической решетке **2** для молекулы-зонда с $r = 1,4 \text{ \AA}$ (в) и изотерма сорбции азота образцом **2** (г). На рис. 1, а разупорядочение нафтильных заместителей не показано, эти заместители направлены по разные стороны от направления 1D-цепочки с соотношением заселенностей 1 : 1. Атомы водорода и молекулы растворителя не показаны.

ядерных фрагментов $\text{Cu}_2(\text{Piv})_4$ лигандами L1 и L2 (рис. 1, а, б). Атомы азота терминальных пиридиновых колец в L1 и L2 координируются к ионам меди(II), тогда как атом азота центрального пиридинового цикла с ионами металла не связывается, что может объясняться стерическими затруднениями. Все вакансии в координационных сферах ионов меди(II) заняты. На основании сравнения данных РСТА соединений L1 и L2 в свободном состоянии и в составе координационных полимеров **1** и **2** можно сделать вывод, что связывание этих лигандов в комплекс не привело к существенному изменению значений длин связей.

Полости в кристаллической решетке **1** заполнены растворителем (хлороформ или ацетонитрил, в

зависимости от условий синтеза). По данным рентгеноструктурного анализа диаметр таких полостей может быть оценен как $>1,3 \text{ \AA}$, но фактическая величина, вероятно, выше (из-за разупорядочения нафтильных заместителей оценка, по-видимому, является заниженной). Оценка сорбционной емкости образца **1**, полученного в хлороформе, методом термодесорбции азота (в интервале температур от 77 до 300 К) показала, что образец практически не сорбирует этот газ, однако образец, полученный в ацетонитриле, сорбирует заметные количества азота (оценка площади поверхности по Ленгмюру S_L дает величину порядка $60 \text{ м}^2/\text{г}$). Сорбционные свойства **1**, не согласующиеся с результатами анализа кристаллической структуры этого вещества, могут

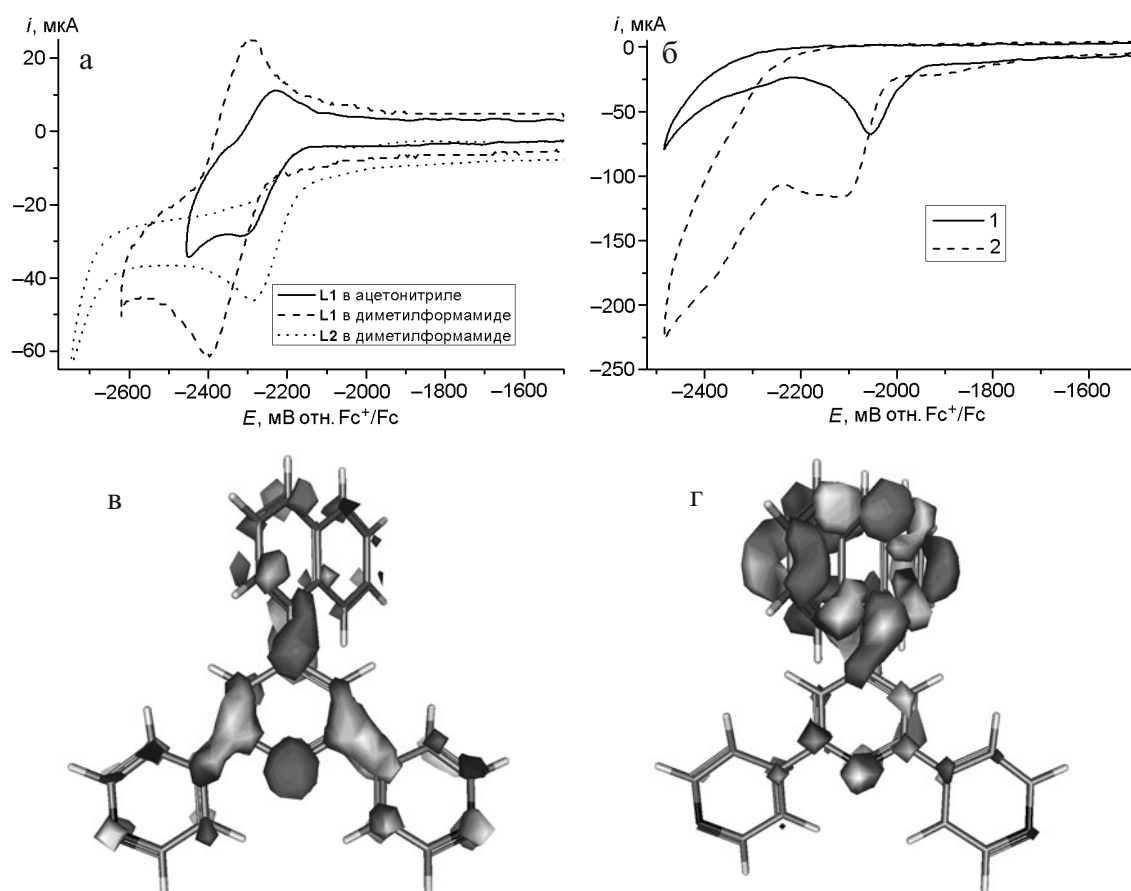


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы L1 и L2 в растворах (концентрация 5 ммоль/л, фоновый электролит 0,1 М $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$) (а), стеклоуглеродных электродов с нанесенными 1 и 2 (рабочий раствор 0,1 М $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ в ацетонитриле) (б); 75 % изоповерхности НСМО L1 (в) и L2 (г) в ДМФА.

объясняться частичной деградацией кристаллической структуры при десольватации.

В кристаллической решетке **2** есть каналы диаметром 7,6 Å (рис. 1, в). По оценке объема пор, проведенной с использованием программы Platon [26], около 14 % объема кристаллической решетки **2** доступно для молекулы-зонда с $r = 1,4$ Å, что соответствует объему пор 0,12 $\text{см}^3/\text{г}$. По данным рентгенофазового анализа образец **2** сохраняет кристалличность при частичной десольватации (длительное хранение на воздухе): положения практически всех рефлексов в диапазоне 2θ 7°—26° (для $\lambda = 1,54056$ Å) совпадают с ожидаемыми. Изотерма сорбции азота десольватированным комплексом **2** может быть отнесена к типу I по классификации ИЮПАК (рис. 1, г). Оценка удельной площади поверхности по данным адсорбции азота по методу БЭТ составляет 295 $\text{м}^2/\text{г}$, объем микропор по методу Липпенса — де Бура составляет 0,068 $\text{см}^3/\text{г}$, по методу Дубинина — Радушкевича — 0,093 $\text{см}^3/\text{г}$, что согласуется с данными РСТА.

На циклических вольтамперограммах растворов лигандов наблюдаются катодные пики при потенциалах $E_{\text{pc}} = -2285, -2400$ (L1 в ацетонитриле и ДМФА соответственно (рис. 2, а)) и -2260 мВ (L2 в ДМФА) с анодными противопиками при $E_{\text{pa}} = -2200, -2295$ (L1 в ацетонитриле и ДМФА соответственно) и -2130 мВ (L2 в ДМФА). Эти пики могут быть отнесены к квазиобратимым одноэлектронным (тип $E_q C_i$ [27]) процессам восстановления этих соединений (процессы $\text{L1}^{0/-}$ и $\text{L2}^{0/-}$). Замена ацетонитрила на ДМФА ведет к сдвигу потенциала квазиобратимого редокс-процесса $\text{L1}^{0/-}$ приблизительно на 100 мВ в катодную область.

Как отмечалось выше, выбор 1-нафтила и 9-антраценила как редокс-активных фрагментов связан с тем, что редокс-активность нафталина и антрацена хорошо известна. В то же время пиридин сам по себе проявляет редокс-активность в катодной области [28], и нельзя исключить, что в редокс-процессах, протекающих в соединениях L1 и L2, принимает участие вся молекула. Для исследования природы

редокс-процессов с участием этих веществ проведено квантовохимическое моделирование их электронного строения. На рис. 2, *в* и *г* приведены формы орбиталей, принимающих электрон при одноэлектронном восстановлении L1 и L2. Эти орбитали принадлежат к типу π^* , в их образовании принимают участие атомные орбитали большинства атомов молекулы. Таким образом, процессы восстановления L1 и L2 проходят при участии как карбоциклического заместителя, так и гетероциклической части молекул. В то же время важно отметить, что в случае L1 орбиталь образована преимущественно гетероциклической частью молекулы, а в случае L2 — преимущественно карбоциклической. Это различие будет обсуждаться ниже.

Для изучения электрохимических свойств ПКП **1** и **2** на дисковый электрод из инертного материала (стеклоуглерода) наносили суспензию растертого в агатовой ступке образца ПКП в *n*-гептане, после чего суспензию высушивали. Полученное покрытие не отделялось от поверхности стеклоуглерода после смачивания ацетонитрилом (в том числе при его перемешивании), удаление покрытия было возможно только путем механической очистки поверхности фильтровальной бумагой или абразивами. На вольтамперограммах стеклоуглеродного электрода, модифицированного ПКП (рис. 2, *б*), наблюдаются катодные пики при потенциалах $E_{pc} = -2055$ мВ для **1** и -2110 мВ для **2**, которые могут быть отнесены к восстановлению мостиковых лигандов в составе ПКП (L1 и L2 соответственно). Анодные пики соответствующих обратных процессов не наблюдаются (в отличие от процессов с участием лигандов L1 и L2 в растворе). В случае L1 потенциал E_{pc} модифицированного электрода на 345 мВ менее отрицательный, чем потенциал E_{pc} соответствующего лиганда в растворе; в случае L2 разница потенциалов меньше и составляет 150 мВ. По нашему мнению, наиболее вероятными причинами таких сдвигов потенциала при переходе от процесса в растворе к процессу с участием модифицированного электрода может быть смена растворителя, перераспределение электронной плотности вследствие координации и различие кинетических параметров электрохимических процессов в растворе и в покрытии на электроде. Для соединения **2** наблюдается раздвоение катодного пика, что может быть обусловлено наличием в структуре неэквивалентных редокс-активных лигандов L2, которые восстанавливаются при несколько разных потенциалах.

Ранее нами показано, что в случае формирования на стеклоуглероде композитного покрытия ПКП **2** с многостенными углеродными нанотрубками (УНТ) в качестве дополнительного связующего агента [29]

потенциал катодного пика составляет -2225 мВ, что на 115 мВ ниже, чем потенциал катодного процесса с участием покрытия без нанотрубок, а также наблюдается анодный противопик при потенциале -2185 мВ, причем соотношение токов анодного и катодного пиков не превышает 0,2. Различия потенциалов процессов, протекающих в случае покрытий **2** и **2**/УНТ на стеклоуглероде, могут быть обусловлены высокой емкостью двойного электрического слоя, образующегося на развитой поверхности УНТ.

В настоящей работе на 1 мм^2 стеклоуглерода было нанесено около 0,8 мкг соединений **1** или **2**, а значения катодных токов при потенциале пика составляли 70 ± 15 и 120 ± 20 мкА, что соответствует 80 и 140 мкА/нмоль лиганда соответственно. Ранее нами было показано, что в аналогичных условиях катодный ток электрода, модифицированного нанесением ПКП $[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6(\text{L1})]_n$, в 1,6 раза ниже, чем в случае покрытия **1** (в пересчете на количество L1) [4]. Величина тока катодного пика в случае **2** примерно в два раза выше, чем в случае **1**, и в три раза выше, чем в случае $[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6(\text{L1})]_n$. Различие токов катодных процессов **2**, **1** и $[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6(\text{L1})]_n$ в покрытии может обуславливаться разным размером частиц этих соединений, нанесенных на электрод. При этом в растворе ток пика L1 выше тока пика L2 (в пересчете на одинаковое количество вещества в одинаковых условиях), что может объясняться более высоким коэффициентом диффузии для L1 (молекула меньшего размера) по сравнению с L2 (молекула большего размера).

Потенциал восстановления редокс-активного фрагмента L1 претерпевает гораздо больший сдвиг при координации этого фрагмента к $\text{Cu}_2(\text{Piv})_4$, чем потенциал восстановления L2. Это наблюдение согласуется с приведенными выше результатами квантовохимического моделирования молекул L1 и L2: электрон, принятый молекулой L1 от электрода при восстановлении, в большей степени локализуется на гетероциклической части лиганда, пиридинные группы которой координируются к $\text{Cu}_2(\text{Piv})_4$ при образовании ПКП. В случае L2 такой электрон в большей степени локализуется на карбоциклической части, которая непосредственно не связывается с ионами меди(II) при образовании ПКП. Соответственно, больший сдвиг потенциала лиганда при координации в случае L1 по сравнению с L2 может быть связан с большим влиянием иона металла на энергию орбитали, принимающей электрон.

Таким образом, показано, что связывание биядерных пивалатов меди(II) полипиридиновыми лигандами, содержащими нафтильный и антраценильный заместители, позволяет получить 1D-координацион-

ные полимеры, способные к электрохимическому восстановлению в виде покрытия на электроде. Такие процессы восстановления связаны с переходом электрона на орбиталь, локализованную на всей молекуле лиганда. Большая локализация такой орбитали на гетероциклическом фрагменте, который непосредственно связывается с ионами меди(II), в случае лиганда с нафтильным заместителем (по сравнению с лигандом с антраценильным заместителем) способствует большему сдвигу потенциала восстановления координированного лиганда относительно потенциала восстановления этого же лиганда в растворе.

Авторы выражают благодарность Я. И. Курью за плодотворное обсуждение полученных результатов. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 14-23-00176). Рентгеноструктурные исследования выполнены в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН.

Литература

1. *D'Alessandro D. M.* // Chem. Commun. — 2016. DOI 10.1039/C6CC00805D.
2. *Yang L., Kinoshita S., Yamada T. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. — 2010. — **49**. — P. 5348—5351.
3. *Lytvynenko A. S., Kolotilov S. V., Kiskin M. A. et al.* // Inorg. Chem. — 2014. — **53**. — P. 4970—4979.
4. *Dorofeeva V. N., Kolotilov S. V., Kiskin M. A. et al.* // Chem. — Eur. J. — 2012. — **18**. — P. 5006—5012.
5. *Constable E. C., Zhang G., Housecroft C. E. et al.* // CrystEngComm. — 2009. — **11**. — P. 2279—2281.
6. *Li X.-Z., Li M., Li Z. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. — 2008. — **47**. — P. 6371—6374.
7. *Connors T. F., Rusling J. F.* // J. Electrochem. Soc. — 1983. — **130**. — P. 1120—1121.
8. *Fomina I., Dobrokhotova Z., Aleksandrov G. et al.* // Polyhedron. — 2010. — **29**. — P. 1734—1746.
9. *Armarego W. L. F.* Purification of laboratory chemicals. — Amsterdam; Boston : Elsevier/Butterworth-Heinemann, 2009.
10. *Денисова Т. О., Амельченкова Э. В., Прусс И. В. и др.* // Журн. неорганической химии. — 2006. — **51**, № 7. — С. 1098—1143.
11. *Lytvynenko A. S., Kiskin M. A., Dorofeeva V. N. et al.* // J. Solid State Chem. — 2015. — **223**. — P. 122—130.
12. *Pavlishchuk V. V., Addison A. W.* // Inorg. chim. acta. — 2000. — **298**. — P. 97—102.
13. *Neese F.* // Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. — 2012. — **2**. — P. 73—78.
14. *Schäfer A., Horn H., Ahlrichs R.* // J. Chem. Phys. — 1992. — **97**. — P. 2571.
15. *Tao J., Perdew J. P., Staroverov V. N., Scuseria G. E.* // Phys. Rev. Lett. — 2003. — **91**. — P. 146401.
16. *Weigend F.* // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2006. — **8**. — P. 1057—1065.
17. *Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H.* // J. Chem. Phys. — 2010. — **132**. — P. 154104.
18. *Johnson E. R., Becke A. D.* // Ibid. — 2006. — **124**. — P. 174104.
19. *Marenich A. V., Cramer C. J., Truhlar D. G.* // J. Phys. Chem. B. — 2009. — **113**. — P. 6378—6396.
20. *Hanwell M. D., Curtis D. E., Lonie D. C. et al.* // J. Cheminformatics. — 2012. — **4**. — P. 17.
21. *O'Boyle N. M., Banck M., James C. A. et al.* // Ibid. — 2011. — **3**. — P. 33.
22. *Rappe A. K., Casewit C. J., Colwell K. S. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1992. — **114**. — P. 10024—10035.
23. *Allouche A.-R.* // J. Comput. Chem. — 2011. — **32**. — P. 174—182.
24. SMART (Control) and SAINT (Integration) Software, Version 5.0, Bruker AXS Inc., Madison, WI, 1997.
25. *Sheldrick G. M.* SHELXS-97 and SHELXL97, University of Göttingen, Göttingen (Germany), 1997.
26. *Spek A. L.* // Acta Crystallogr. A. — 1990. — **46**. — P. c34.
27. *Gosser D. K.* Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms. — Weinheim : Wiley-VCH, 1993.
28. *Kaye R. C., Stonehill H. I.* // J. Chem. Soc. Res. — 1952. — P. 3240—3243.
29. Патент на корисну модель 95141 Україна, МПК Н 01 М 4/66, Н 01 М 10/04, Н 01 L 51/00, С 08 К 5/00. Спосіб формування редокс-активного покриття на поверхні твердого електрода / А. С. Литвиненко, С. В. Колотілов, А. М. Мішура, В. Є. Тітов. — Опубл. 10.12.2014, Бюл. № 23.

Поступила в редакцию 13 апреля 2016 г.

Будова та електрохімічні властивості координаційних полімерів міді(II) з лігандами, що містять нафтильний та антраценільний фрагменти

В. М. Дорофеева¹, А. М. Мишура¹, А. С. Литвиненко¹, Н. В. Грабова¹,
М. О. Кіскін², С. В. Колотілов¹, І. Л. Єременко², В. М. Новоторцев²

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

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

Показано, що потенціали електрохімічного відновлення скловуглецевих електродів з нанесеними координаційними полімерами (КП) міді(II), що містять поліпіридиноліганди з нафтильним і антраценільним замісниками, близькі до потенціалів редокс-переходів відповідних лігандів. Різниця між потенціалом відновлення електрода, модифікованого КП, і потенціалом редокс-перетворення ліганду в розчині більша у тому випадку, коли нижча вільна молекулярна орбіталь такого ліганду переважно локалізована не на карбоциклічному, а на гетероциклічному фрагменті.

Ключові слова: пористі координаційні полімери, нафтил, антраценіл, електрохімічне відновлення, циклічна вольтамперометрія, модифіковані електроди, теорія функціоналу густини.

Structure and Electrochemical Properties of Copper(II) Coordination Polymers with Ligands Containing Naphthyl and Antracyl Fragments

V. N. Dorofeeva¹, A. M. Mishura¹, A. S. Lytvynenko¹, N. V. Grabovaya¹,
M. A. Kiskin², S. V. Kolotilov¹, I. L. Eremenko², V. M. Novotortsev²

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

² 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 that potential of electrochemical reduction of glassy-carbon electrodes with deposited copper(II) coordination polymers (CP) with polypyridine ligands containing naphthyl and antracyl substituents were close to potentials of respective ligand redox-transformations. The difference between the reduction potential of electrode modified by CP and potential of redox-transformation of ligand in solution was higher in the case when the lowest unoccupied molecular orbital of such ligand was localized mostly on its heterocyclic fragment rather than carbocyclic one.

Key words: porous coordination polymers, naphthyl, antracyl, electrochemical reduction, cyclic voltammetry, modified electrodes, density functional theory.