

УДК 541.13:541.49

МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ
ПАЛЛАДИЯ С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА

© 2000 г. С. В. Васильева, К. П. Балашев, А. М. Тимонов

*Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург*Поступила в редакцию 09.02.99 г.
После переработки поступила 28.05.99 г.

На основе совместного анализа результатов спектроскопических и электрохимических исследований рассмотрены процессы электроокисления комплексных соединений палладия с содержащими различные заместители основаниями Шиффа, приводящие к образованию на поверхности электрода полимерных электропроводных комплексов. Предложен общий механизм процессов электроокисления указанных соединений, учитывающий влияние природы металлического центра, лиганда и влияние природы растворителя. Удовлетворительное согласование данных спектроскопических, электрохимических исследований и результатов компьютерного моделирования позволяет считать сделанные выводы достоверными. Полученные результаты могут быть использованы для направленного синтеза новых полимерных электропроводных соединений и их практического использования в каталитических и оптоэлектронных системах.

Настоящая работа является продолжением исследования процессов электроокисления плоскоквадратных комплексов переходных металлов (Me) с основаниями Шиффа [Me(SalEn)] ([Me(SalEn)] = N,N'-этилен-бис(салицилидениминато)Me(II)), приводящих к образованию на поверхности электрода полимерных соединений, обладающих электронной редокс-проводимостью [1–4], электрохромными [1, 4] и электрокаталитическими свойствами [5]. В предыдущем сообщении [6] на основании совместного анализа спектроскопических и электрохимических данных был рассмотрен механизм электроокисления комплексов никеля(II) в зависимости от природы заместителя в основании Шиффа и растворителя. Основная задача настоящей работы состояла в проверке справедливости предложенного механизма для серии новых комплексов палладия, электронное строение которых отличается от аналогичных комплексов никеля.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Комплекс N,N'-этилен-бис(салицилидениминато)палладий – [Pd(SalEn)] был синтезирован по описанной ранее методике [1]. Комплексы N,N'-этилен-бис(3-метоксисалицилидениминато)палладий – [Pd(CH₃O–SalEn)], N,N'-этилен-бис(5-хлорсалицилидениминато)палладий – [Pd(Cl–SalEn)] и N,N'-этилен-бис(5-бромсалицилидениминато)палладий – [Pd(Br–SalEn)] были синтезированы впервые по методике, аналогичной [1], с использованием 3-метоксисалицилальдегида, 5-хлорсалицил-

альдегида и 5-бромсалицилальдегида (Aldrich) в качестве лигандов.

Электрохимические эксперименты проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке с разделенными пространствами рабочего (платиновая проволока диаметром 1 мм, чистота 99,99%), вспомогательного (платиновая сетка) и электрода сравнения (стандартный хлорсеребряный электрод, заполненный насыщенным водным раствором хлорида натрия). Все потенциалы приведены по отношению к указанному электроду сравнения. Фоновые электролиты – 0,1 М растворы трижды перекристаллизованного перхлората тетрабутиламмония (ТБАП) в ацетонитриле (АН), ацетоне (А) или диметилформамиде (ДМФА). Для комплексов [Pd(Br–SalEn)] и [Pd(Cl–SalEn)] единственно возможным растворителем для проведения электрохимических измерений являлся ацетон, так как указанные соединения плохо растворимы в других растворителях. Прочие аспекты методик электрохимических и спектроскопических исследований приведены в [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектроскопические исследования

Характеристики спектров поглощения исследованных комплексов и лигандов в области 300–500 нм приведены в табл. 1.

Сравнение результатов исследования электронных спектров поглощения серии комплексов палладия с замещенными лигандами типа R–SalEn как со спектрами индивидуальных лигандов, так и

Таблица 1. Спектральные характеристики исследуемых комплексов и лигандов в АН

Лиганд/комплекс	Максимум полосы поглощения λ_{max} , нм (молярный коэффициент экстинкции, $\epsilon \times 10^{-3}$, л М ⁻¹ см ⁻¹)		
CH ₃ O-SalEnH ₂	330 (4.98)	[412] (0.53)	
[Ni(CH ₃ O-SalEn)]	340 (7.74)	404 (3.69)	[445] (0.55)
[Pd(CH ₃ O-SalEn)]	[320] (8.0)	405 (4.57)	
SalEnH ₂	317 (8.94)	[408] (0.77)	
[Ni(SalEn)]	331 (6.94)	410 (4.99)	[440] (2.76)
[Pd(SalEn)]	[303] (6.70)	397 (6.52)	
Br-SalEnH ₂	329 (9.00)	[412] (0.43)	
[Ni(Br-SalEn)]	337 (4.80)	416 (3.65)	[450] (2.46)
[Pd(Br-SalEn)]	[315]	400	

Примечание: [] – плечо.

со спектрами ранее изученных аналогичных комплексов никеля показывает:

1. Полоса поглощения в коротковолновой области спектра (330 нм), может быть отнесена к преимущественно лиганд-центрированному (внутрилигандному, **ВЛ**) оптическому переходу. Наблюдается сдвиг этой полосы поглощения в сторону меньших длин волн для всех комплексов палладия по сравнению как с лигандами, так и с комплексами никеля. Это может быть связано с дополнительной стабилизацией π -связывающих орбиталей лигандов вследствие усиления эффективности π - $d\pi$ взаимодействия в комплексах палладия по сравнению с комплексами никеля.

2. Как и в случае ранее исследованных комплексов никеля, в области 400 нм комплексы палладия характеризуются наличием полосы поглощения ПЗМЛ-типа (**ПЗМЛ** – перенос заряда металл-лиганд). Однако наблюдаемая полоса поглощения имеет значительно большую (на 2000 см⁻¹) полуширину по сравнению с комплексами никеля. Более того, в отличие от комплексов никеля для комплексов палладия не наблюдается отдельной полосы поглощения в области 440 нм, имеющей смешанную ВЛ/ПЗМЛ (π - $\pi^*/d\pi$ - π^*) природу. Увеличение полуширины полосы поглощения в области 400–410 нм для комплексов палладия может быть вызвано перекрытием двух индивидуальных полос поглощения, наблюдаемых для комплексов никеля, в результате сдвига полосы ВЛ/ПЗМЛ-типа в сторону меньших длин волн.

Таким образом, полученные результаты позволяют предположить, что при переходе от комплексов никеля к комплексам палладия происходит изменение природы высшей заполненной молекулярной орбитали (**ВЗМО**) с преимущественно лиганд-центрированной π -орбитали на преимущественно металл-центрированную $d\pi$ -орбиталь. Такое изменение природы ВЗМО является отражением более эффективного взаимодействия

$4d$ -орбитали палладия с π -орбиталями лиганда. Изменение природы ВЗМО позволяет ожидать соответствующего изменения в природе редокс-орбиталей комплексов палладия и, следовательно, модификацию механизма процессов электроокисления этих комплексов по сравнению с аналогичными комплексами никеля.

Электрохимические исследования

Циклические вольтамперограммы процессов с участием исследованных комплексов приведены на рис. 1а–1г. Регистрация вольтамперограмм производилась при однократном сканировании потенциала от (0.0–0.3) В в анодную область и обратно. В данной работе анализировалась анодная часть вольтамперограмм от 0 до 1.2 В, отражающая электроокисление находящихся в растворенном состоянии исходных комплексов, приводящее к образованию на поверхности электрода полимерных соединений. При потенциалах выше 1.2 В, а также при обратном сканировании потенциала параллельно протекают процессы в твердой фазе: дальнейшее окисление полимеров, приводящее к “сшивке” отдельных полимерных цепей, и восстановление полимерных комплексов.

В табл. 2 приведены потенциалы максимумов анодного тока вольтамперограмм комплексов и индивидуальных лигандов.

Сравнение потенциалов максимумов анодного тока для аналогичных комплексов палладия и никеля [6] показывает, что в случае комплексов палладия соответствующие максимумы смещены в область более отрицательных потенциалов. Это связано, очевидно, с возрастанием в ряду Ni–Pd–Pt термодинамической устойчивости высших степеней окисления элементов [8]. Однако, в отличие от комплексов никеля для всех комплексов палладия наблюдается соответствие потенциалов вторых максимумов окисления комплексов потенциалам окисления соответствующих инди-

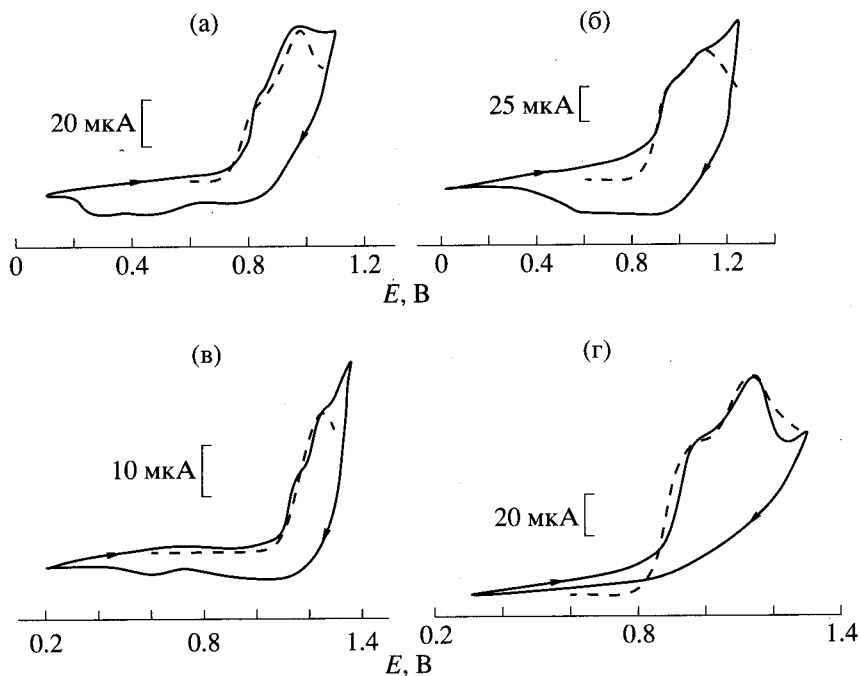


Рис. 1. Вольтамперограммы редокс-процессов с участием исследуемых комплексов (прямая – эксперимент, пунктир – расчет); Pt-электрод, площадь поверхности 0.19 см^2 , скорость сканирования потенциала 0.05 В/с . а – $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O}-\text{SalEn})]$, фоновый электролит – 0.1 М ТБАП в АН, концентрация комплекса $c_{\text{к}} = 1 \text{ мМ}$; б – $[\text{Pd}(\text{SalEn})]$, 0.1 М ТБАП в АН, $c_{\text{к}} = 1 \text{ мМ}$; в – $[\text{Pd}(\text{Cl}-\text{SalEn})]$, $[\text{Pd}(\text{Br}-\text{SalEn})]$, 0.1 М ТБАП в А, $c_{\text{к}} = 0.4 \text{ мМ}$; г – $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O}-\text{SalEn})]$, 0.1 М ТБАП в ДМФА, $c_{\text{к}} = 1 \text{ мМ}$.

видуальных лигандов (табл. 2). Потенциалы упомянутых анодных максимумов электроокисления комплексов смещаются в анодную область с увеличением константы Тафта заместителей, отражающей электронодонорные и электрооакцепторные свойства лигандов (табл. 2). В совокупности это позволяет считать, что второй анодный максимум на вольтамперограммах комплексов палладия соответствует переносу электрона с молекулярной орбитали, локализованной преимущественно на лиганде. Таким образом, перенос первого электрона при электроокислении комплексов палладия происходит с орбиталей, локализованных преимущественно на металлическом центре. Это подтверждается как общим увеличением энергии орбиталей металлических центров при переходе Ni–Pd–Pt для рядов одноптипных комплексов, так и данными спектроскопических исследований, согласно которым ВЗМО в исследуемых комплексах палладия является преимущественно металл-центрированной орбиталью. В то же время отмеченное выше увеличение эффективности взаимодействия орбиталей палладия с орбиталями лигандов приводит к возрастанию степени смещения металл- и лиганд-центрированных орбиталей по сравнению с аналогичными комплексами никеля. Это проявляется, в частности, в том, что имеет место больший, чем для комплексов никеля, сдвиг потенциалов анодных миниму-

мов, отражающих перенос электрона с преимущественно металл-центрированных орбиталей при изменении электронодонорных свойств заместителей в структуре лигандов.

Все закономерности, наблюдающиеся при изменении природы металлического центра (повышение энергии ВЗМО, возрастание термодинамической устойчивости высших степеней окисления, наконец, увеличение диффузности редокс-орбиталей комплексов) позволяют на основании теории процессов внешнесферного переноса электрона [9, 10] предполагать увеличение констант скорости процессов электрохимического окисления рассматриваемых комплексов палладия по сравнению с аналогичными комплексами никеля. С точки зрения принципа линейности свободных энергий [9] изменение констант скоростей процессов внешнесферного переноса электрона может быть связано как с изменением величины свободной энергии процесса, так и с изменением величины внутрисферного барьера реакций самообмена электроном. Для рассматриваемых систем изменением величины внутрисферного барьера можно пренебречь, что связано с жесткой плоскостной структурой комплексов $[\text{Me}(\text{SalEn})]$, характеризующихся практически неизменными длинами связей металл–лиганд независимо от природы $3d$ - и $4d$ -металла [11]. Таким образом,

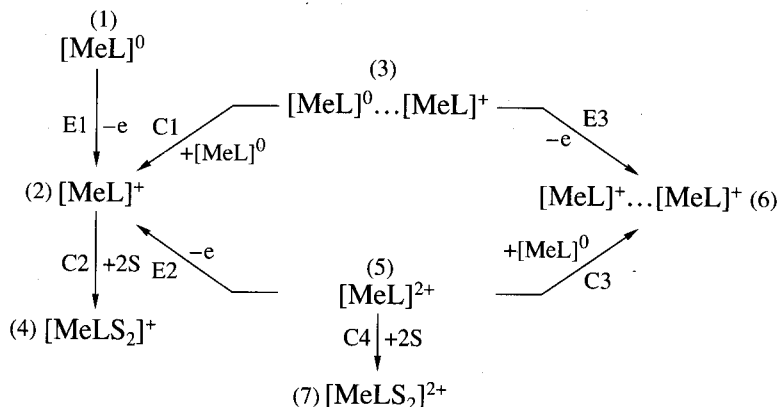


Рис. 2. Схема механизма процесса электроокисления исследованных комплексов.

можно полагать, что основным фактором, определяющим увеличение констант скоростей окисления комплексов типа $[\text{Pd}(\text{SalEn})]$ по сравнению с комплексами $[\text{Ni}(\text{SalEn})]$ является изменение свободной энергии процесса в результате повышения энергии ВЗМО.

Преимущественное возрастание скоростей электрохимических стадий по отношению к скоростям сопряженных химических процессов приводит к тому, что наиболее эффективным механизмом протекания суммарного процесса для рассматриваемых комплексов палладия становится ЕЕС-механизм (рис. 2) (Е – электрохимическая стадия, С – химическая стадия).

Действительно, как было показано в [6], переход от ЕСЕ-механизма (Е1–С1–Е3), характерного для электроокисления комплексов $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{O-SalEn})]$ и $[\text{Ni}(\text{SalEn})]$, к ЕЕС-механизму (окисление $[\text{Ni}(\text{Br-SalEn})]$) вызван уменьшением скорости реакции С1 координации молекулы исходного комплекса (1) к первичному продукту электроокисления (2). В данном случае повышение соотношения скоростей электрохимических и хими-

ческих стадий процесса делает путь Е1–Е2–С3 наиболее эффективным путем электроокисления всех исследованных комплексов палладия. Удовлетворительное совпадение полученных компьютерным моделированием вольтамперограмм (пунктирные линии на рис. 1а–1г) с экспериментальными кривыми было достигнуто во всех случаях в предположении ЕЕС-механизма процесса окисления. При расчетах использовались параметры моделируемых процессов, аналогичные примененным ранее для комплексов никеля [6], за исключением, разумеется, потенциалов анодных максимумов вольтамперограмм, а также увеличенных на порядок до $(1 \pm 3) \times 10^{-1}$ см/с величин стандартных гетерогенных констант скорости процессов переноса электрона.

Природа растворителя влияет на возможность протекания процесса электроокисления исследуемых комплексов по альтернативному направлению Е1–Е2–С4 (Е1–С2 для комплексов никеля [6]), не приводящему к получению на поверхности электрода полимерных соединений (рис. 1г). Значительное увеличение способности растворителя к координации при переходе от АН к ДМФА

Таблица 2. Потенциалы анодных максимумов вольтамперограмм (E_{p1}^a и E_{p2}^a) исследуемых комплексов и лигандов (скорость изменения потенциала 0.05 В/с)

Комплекс, лиганд	Константа Тафта заместителя [7]	E_{p1}^a , В	E_{p2}^a , В	Растворитель
$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O-SalEn})]$ ($\text{CH}_3\text{O-SalEnH}_2$)	-0.24	0.825	0.96 0.94	АН
$[\text{Pa}(\text{SalEn})]$ (SalEnH_2)	0	0.96	1.07 1.05	АН
$[\text{Pd}(\text{Br-SalEn})]$ (Br-SalEnH_2)	0.23	1.15	1.21 1.25	А
$[\text{Pd}(\text{Cl-SalEn})]$ (Cl-SalEnH_2)	0.23	1.15	1.22 1.25	А

способствует стабилизации продукта электрохимического окисления в виде инертного октаэдрического комплекса (7) (рис. 2), образование которого было доказано спектроэлектрохимическим методом. Различие между комплексами палладия и никеля в данном процессе состоит в том, что в случае комплексов никеля путем координации двух молекул растворителя стабилизируется продукт одноэлектронного окисления (формально – Ni(III)), тогда как для комплексов палладия более эффективной оказывается стабилизация продукта двухэлектронного окисления (формально – Pd(IV)). Указанное различие вполне объяснимо с учетом упомянутой выше тенденции к стабилизации более высоких степеней окисления в ряду Ni–Pd–Pt.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе на основании совместного анализа данных спектроскопических и электрохимических исследований показано, что процессы электроокисления комплексов палладия и никеля с замещенными основаниями Шиффа (R–SalEn) могут быть описаны единым механизмом, учитывающим как влияние природы металлического центра и лиганда, так и природы растворителя. При переходе от комплексов [Ni(R–SalEn)] к аналогичным комплексам палладия имеет место изменение природы ВЗМО и связанное с этим изменение пути процесса электроокисления с ЕСЕ на ЕЕС.

Авторы благодарят РФФИ и МОПО РФ за финансовую поддержку данной работы (гранты № 98-03-32572 и № 97-0-9.2-88 соответственно).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попеко И.Э., Васильев В.В., Тимонов А.М., Шагисултанова Г.А. // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35. С. 933.
2. Audebert P., Capdevielle P., Maury M. // New. J. Chem. 1991. V. 15. P. 235.
3. Шагисултанова Г.А., Иванова М.Е., Попеко И.Э., Тимонов А.М. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. С. 3096.
4. Орлова И.А., Попеко И.Э., Тимонов А.М., Батраков Ю.Ф., Шагисултанова Г.А. // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. С. 584.
5. Попеко И.Э., Тимонов А.М., Шагисултанова Г.А. // Журн. прикл. химии. 1990. Т. 63. С. 2207.
6. Васильева С.В., Балашев К.П., Тимонов А.М. // Электрохимия. 1998. Т. 34. С. 1090.
7. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
8. Коттон Ф., Уилкинсон Д. Современная неорганическая химия. Химия переходных элементов. М.: Мир, 1969. 592 с.
9. Marcus R.A. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 679.
10. Догондзе Р.Р., Кузнецов А.М. // Итоги науки. Кинетика и катализ. 1978. Т. 5. 223 с.
11. Hobday M.D., Smith T.D. // Coord. Chem. Rev. 1972–1973. V. 9. P. 311.