

ВЛИЯНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
НА СПИНОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ  
В ОБЛУЧАЕМЫХ УГЛЕВОДОРОДАХ© 2012 г. Н. В. Сергей, Д. В. Стась, А. Б. Бурдуков,  
А. Р. Мельников, академик Ю. Н. Молин

Поступило 12.08.2011 г.

Методы спиновой химии (химическая поляризация ядер и электронов, оптически детектируемый ЭПР, квантовые биения, МАРИ-спектроскопия, магнитный изотопный эффект и др.) широко используют для изучения короткоживущих радикальных интермедиатов и механизмов реакций с участием органических соединений [1–3]. Очень полезными они оказались и для изучения элементоорганических и металлоорганических систем [4]. Исследованные спиново-химическими методами координационные соединения крайне немногочисленны [5–7], хотя этот подход мог бы дать уникальную информацию для неорганической химии. Например, он мог бы позволить детектировать короткоживущие ион-радикальные интермедиаты координационных соединений, обнаруживать такие интермедиаты с нестандартными степенями окисления металлов и устанавливать механизмы их реакций. Подобное расширение класса доступных систем важно и для спиновой химии, поскольку оно позволяет вводить в реакции частицы с ядерными спинами, превышающими привычные для органических радикалов значения  $1/2$  и  $1$ . Кроме того, появляется возможность путем замены центрального иона координационного соединения получать ряд близких по строению систем с варьируемыми магнитными и окислительно-восстановительными свойствами.

Высокое сродство к электрону и низкий потенциал ионизации, свойственные многим координационным соединениям [8], позволяют этим соединениям проявлять как акцепторные, так и донорные свойства по отношению к радиационно-генерируемым в растворах органическим ион-

радикалам. В настоящей работе реализованы подходы как для изучения реакций координационных соединений с органическими ион-радикалами в алкановых растворах, так и для регистрации образующихся короткоживущих “ион-радикальных” состояний таких соединений. С этой целью был применен метод МАРИ-спектроскопии (от англ. “magnetically affected reaction yield”), который в силу своей чувствительности к короткоживущим спин-коррелированным ион-радикальным парам и не критичности к свойствам этих пар особенно удобен для поисковых исследований систем новых классов.

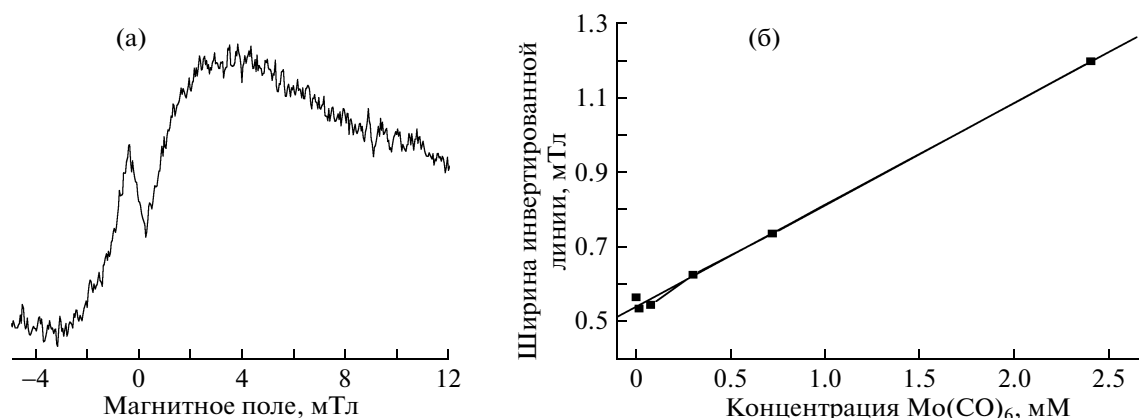
В методе МАРИ-спектроскопии [9] под действием стационарного ионизирующего излучения в алкановом растворе создают спин-коррелированные ион-радикальные пары в синглетном спиновом состоянии и изучают зависимость интенсивности их рекомбинационной флюоресценции от постоянного магнитного поля. Внешнее поле совместно с внутренними магнитными взаимодействиями в партнерах пары приводит к эволюции ее электронного спинового состояния, изменяя долю рекомбинирующих в синглетном состоянии пар и, тем самым, интенсивность флюоресценции. Магниточувствительная компонента флюоресценции содержит информацию как о сверхтонких взаимодействиях (СТВ) в ион-радикалах пары, так и о процессах, в которых они участвуют.

Для регистрации реакций координационных соединений с органическими ион-радикалами мы изучали влияние вводимого в раствор координационного соединения на МАРИ-спектр ион-радикальной пары с известными свойствами. Такие пары создавали путем рентгеновского облучения растворов в *n*-декане *n*-терфенила- $d_{14}$  (РТР), который обладает высоким квантовым выходом люминесценции (0.93) [10] и достаточно хорошо растворяется в неполярных растворителях ( $10^{-3}$  М). В качестве координационных соединений, хорошо растворяющихся в алканах, использовали гексакарбонил молибдена  $Mo(CO)_6$ , трехядерный

*Институт химической кинетики и горения  
Сибирского отделения Российской Академии наук,  
Новосибирск*

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева  
Сибирского отделения Российской Академии наук,  
Новосибирск*

*Новосибирский государственный университет*



**Рис. 1.** МАРИ-спектр  $10^{-4}$  М раствора *n*-терфенила- $d_{14}$  в *n*-декане, записанный в виде первой производной по магнитному полю от интенсивности рекомбинационной флуоресценции (а), и зависимость ширины инвертированной линии в этом спектре от концентрации введенного в раствор  $Mo(CO)_6$  (б).

кластер  $[Fe_3(\mu_3-Se)_2(CO)_9]$  и бисгексафторацетил-ацетонат меди(II)  $Cu(hfac)_2$ . Первые два соединения диамагнитны, тогда как электронный спин комплекса меди равен 1/2. Эти соединения являются хорошими акцепторами электронов и/или дырок, но образующиеся при этом в растворе спин-коррелированные пары не дают детектируемого сигнала рекомбинационной люминесценции. Для всех трех соединений были получены сходные результаты, которые мы проиллюстрируем на примере гексакарбонила молибдена.

При низких концентрациях РТР (менее  $10^{-4}$  М) без добавки  $Mo(CO)_6$  МАРИ-спектр дают пары  $Alk^{\bullet+}/РТР^{\bullet-}$ . Здесь  $Alk^{\bullet+}$  – катион-радикал (КР) изомера декана или иной примеси алкана, которые могут присутствовать в небольших количествах в *n*-декане. Пример такого спектра, записанного в виде первой производной от интенсивности рекомбинационной флуоресценции, показан на рис. 1а. Интегральный МАРИ-спектр симметричен относительно нуля магнитного поля, и используемый метод регистрации делает его схожим со спектром ЭПР. В МАРИ-спектре имеется широкая линия, представляющая собой обычный магнитный эффект за счет СТВ в партнерах пары. На эту линию налагается узкий инвертированный сигнал, характерный для пар с преобладанием СТВ в одном из партнеров ( $Alk^{\bullet+}$ ) пары. Ширина инвертированной линии определяется временем жизни спин-коррелированной пары [9].

Введение в такой раствор  $Mo(CO)_6$  приводит к падению интенсивности сигнала и уширению инвертированной линии в нулевом поле. Уширение свидетельствует об уменьшении времени жизни исходной радикальной пары  $Alk^{\bullet+}/РТР^{\bullet-}$ . Ширина инвертированной линии линейно растет с концентрацией добавленного комплекса молибдена

(рис. 1б). Из тангенса угла наклона прямой с учетом поправки на неэкспоненциальную кинетику геминальной рекомбинации [11] находим эффективную константу гибели ион-радикальной пары ( $Alk^{\bullet+}/РТР^{\bullet-}$ ) [12]:

$$k = \frac{\Delta H_{pp}/2}{6.6 \cdot [Mo(CO)_6]} = 2 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1},$$

где  $\Delta H_{pp}$  – ширина инвертированной линии от пика до пика.

Полученная константа примерно вдвое превышает диффузионно-контролируемую константу скорости в декане ( $\sim 7 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ ); вероятно, она является суммой констант скоростей реакций  $Mo(CO)_6$  с каждым из партнеров исходной пары.

При увеличении концентрации РТР в исходном растворе (без добавки комплексного соединения) МАРИ-спектр усложняется. В нулевых полях появляется дополнительная узкая линия нормальной фазы, которая принадлежит парам  $РТР^{\bullet+}/РТР^{\bullet-}$ , возникающим при переносе дырки растворителя на РТР. Эта линия перекрывается с инвертированной линией от пар  $Alk^{\bullet+}/РТР^{\bullet-}$  и при концентрациях РТР  $\sim 10^{-3}$  М доминирует в центре спектра (рис. 2, спектр 1).

При добавлении в такие растворы гексакарбонила молибдена общая интенсивность спектра падает, а вид спектра существенно меняется. Вклад узкой линии нормальной фазы начинает уменьшаться (рис. 2, спектр 2) и, в конце концов, появляется узкая инвертированная линия (рис. 2, спектр 3). Эти изменения означают, что введение в раствор комплекса молибдена в значительно меньшей степени гасит магнитный эффект от пар  $Alk^{\bullet+}/РТР^{\bullet-}$ . Такое поведение связано с тем, что из-за более слабых СТВ скорость развития спиновой эволюции в парах  $РТР^{\bullet+}/РТР^{\bullet-}$  меньше,

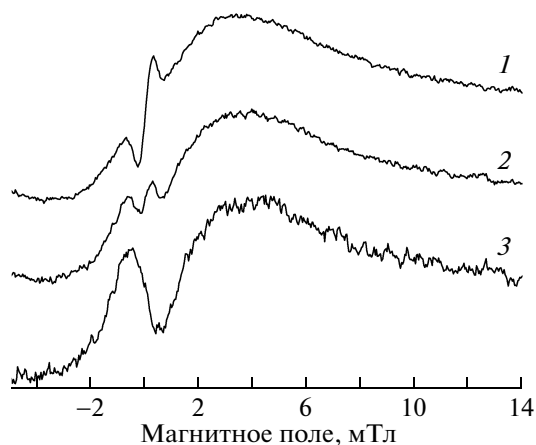


Рис. 2. МАРИ-спектр  $5 \cdot 10^{-4}$  М раствора *n*-терфенила- $d_{14}$  в *n*-декане. Концентрация  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ , М: 0 (1),  $10^{-4}$  (2),  $7 \cdot 10^{-4}$  (3).

чем в парах  $\text{Alk}^{\bullet+}/\text{PTR}^{\bullet-}$ . Соответственно наблюдаемый от нее магнитный эффект “разгорается” при более поздних временах, поэтому для заметного изменения вклада  $\text{PTR}^{\bullet+}/\text{PTR}^{\bullet-}$  в магнитный эффект будут достаточны более низкие концентрации комплекса.

Продемонстрированный подход удобен тем, что подобным образом можно изучать реакции широкого круга координационных соединений, так как не требуется люминесценции вторичных пар с участием исследуемого соединения. Однако он не позволяет получать информацию о короткоживущих состояниях самих координационных соединений. Для получения такой информации необходимо, чтобы ион-радикальные пары с участием комплексных соединений сами давали рекомбинационную люминесценцию.

В качестве первой системы при реализации этого подхода нами был синтезирован люминесцирующий комплекс бисгексафторацетилацетоната  $\text{Zn}(\text{II})$  с двумя молекулами 2,5-дифенилоксазола (РРО), которые выступали в качестве флуорофорного фрагмента [13]. Спектры поглощения и флуоресценции раствора комплекса  $\text{Zn}(\text{hfac})_2(\text{PPO})_2$  в *n*-декане сходны со спектрами свободного лиганда, квантовый выход и время его флуоресценции равны 0.8 и 1.3 нс соответственно. Для раствора комплекса  $\text{Zn}(\text{hfac})_2(\text{PPO})_2$  в *n*-декане были получены первые МАРИ-спектры, однако наличие в составе комплекса способного к диссоциации флуоресцирующего монодентантного лиганда (РРО) оставляет открытым вопрос о наличии паразитного канала формирования МАРИ-спектра с участием свободной молекулы РРО, который требует дополнительного изучения.

В настоящей работе для устранения указанных трудностей интерпретации получены МАРИ-спектры люминесцирующего трис(8-гидрокси-

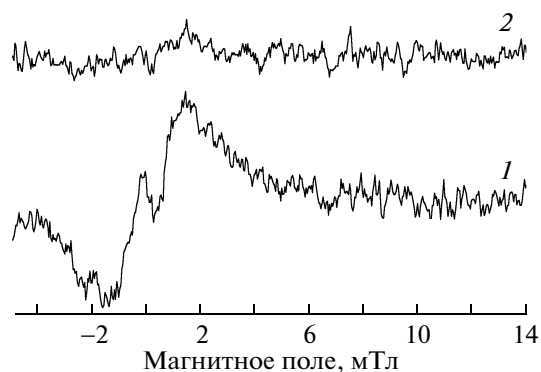


Рис. 3. МАРИ-спектр  $10^{-3}$  М раствора  $\text{Alq}_3$  в бензоле (1) и отсутствие магниточувствительной флуоресценции в бензоле без  $\text{Alq}_3$  (2).

хинолинато)алюминия(III)  $\text{Alq}_3$ , синтезированного по известной методике. В  $\text{Alq}_3$  имеются три заряженных бидентатных 8-гидроксихинолиновых лиганда, что обуславливает устойчивость комплекса в неполярном растворе, а сам 8-гидроксихинолин в свободном состоянии не люминесцирует. На рис. 3 приведен МАРИ-спектр  $10^{-3}$  М раствора  $\text{Alq}_3$  в бензоле ( $\text{Alq}_3$  совершенно не растворяется в алканах). Для сравнения на рисунке также показан сигнал образца без  $\text{Alq}_3$ , демонстрирующий практически полное отсутствие у бензола магниточувствительной люминесценции без введения в него комплекса.

$\text{Alq}_3$  является одним из электролюминесцирующих агентов для органических светодиодов [14], и поэтому его люминесцентные свойства и способы их модуляции внешними воздействиями вызывают большой интерес. В литературе имеются сообщения о магнитных эффектах в системах с участием  $\text{Alq}_3$ , однако практически все они относятся к достаточно сложным устройствам органической спинтроники, где в вопросе о механизме магнитных эффектов до сих пор нет ясности [15]. Приведенный МАРИ-спектр генерируется в разбавленном растворе комплекса, а его вид характерен для индуцируемой СТВ синглет-триплетной конверсии в спин-коррелированной ион-радикальной паре.

Таким образом, в настоящей работе показано, что метод МАРИ-спектроскопии может быть успешно применен для изучения реакций органических ион-радикалов с различными комплексными соединениями. На примере люминесцирующего трис(8-гидроксихинолато)алюминия(III) продемонстрирована возможность регистрации ион-радикальных пар, образованных комплексным соединением.

Авторы благодарны А. И. Круппе за обсуждение данной работы и сотрудникам лаборатории химии полиядерных металлоорганических соеди-

нений ИХХ СО РАН за предоставленный кластер  $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-Se})_2(\text{CO})_9]$ .

Работа выполнена при поддержке Совета при Президенте РФ по грантам и финансовой поддержке ведущих научных школ (грант НШ-42.49.2010.3).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Carbon-Centered Free Radicals and Radical Cations. V. 3. Structure, Reactivity and Dynamics / M.D.E. Forbes. Ed. N.Y.: Wiley, 2010. 370 p.
2. Selectivity, Control and Fine Tuning in High-Energy Chemistry / D.V. Stass, V.I. Feldman. Eds. Kerala: Research Signpost, 2011. 286 p.
3. Dynamic Spin Chemistry Magnetic Controls and Spin Dynamics of Chemical Reactions / S. Nagakura, H. Hayashi, T. Azumi. Eds. Tokyo: Kodansha, N.Y.: Wiley, 1998. 297 p.
4. Taraban M.B., Volkova O.S., Kruppa A.I., Leshi-na T.V. In: The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds. N.Y.: Wiley, 2002. V. 2. Pt 1. P. 579–632.
5. Buchachenko A.L., Khudyakov I.V. // Acc. Chem. Res. 1991. V. 24. № 6. P. 177–183.
6. Burssner D., Steiner U. E. // Coordinat. Chem. Rev. 1994. V. 132. P. 51–56.
7. Dey D., Pramanik N.R., Basu S. // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. P. 8689–8694.
8. NIST Chemistry WebBook. <http://webbook.nist.gov>
9. Kalneus E.V., Stass D.V., Molin Yu.N. // Appl. Magn. Reson. 2005. V. 28. P. 213–229.
10. Berlman I.B. Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules. N.Y.: Acad. Press, 1971. 433 p.
11. Toropov Yu.V., Sviridenko F.B., Stass D.V., et al. // Chem. Phys. 2000. V. 253. P. 231–240.
12. Sviridenko F.B., Stass D.V., Molin Yu.N. // Mol. Phys. 2003. V. 101. P. 1839–1850.
13. Sergey N.V., Burdukov A.B., Pervukhina N.V., et al. // Chem. Phys. Lett. 2011. V. 504. P. 107–112.
14. Montes V.A., Pohl R., Shinar J., Anzenbacher P. // Chem. Europ. J. 2006. V. 12. P. 4523–4535.
15. Desai P., Shakya P., Kreouzis T., Gillin W.P. // J. Appl. Phys. 2007. V. 102. P. 073710-1–073710-5.