

ISSN 0044 - 460X

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

Журнал ОБЩЕЙ ХИМИИ

том 83 (145)

выпуск 3

2013

акад. № 70 ч. 12
с. 2013 в. 3-4

НЕ ОБРЕЗАТЬ!



Санкт-Петербург
«НАУКА»

КОНТРОЛЬНЫЙ ЭКЗЕМПЛЯР

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНОЙ ФОРМЫ КОМПЛЕКСА Cu(II) С N,N'-БИС(САЛИЦИЛИДЕН)-1,3-ПРОПИЛЕНДИАМИНОМ© А. М. Голяков,¹ А. В. Щукарев,² Л. П. Ардашева,¹ А. Н. Борисов^{1*}*Российский государственный педагогический университет имени А. И. Герцена
Россия, 191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48; e-mail: alexey-borisov@mail.ru**²Университет Умео, Швеция*

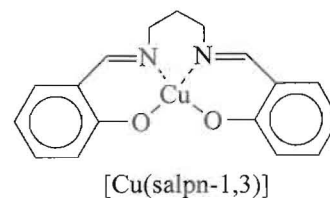
Электрохимическим способом получен проводящий полимер на основе комплекса Cu(II) с N,N'-бис(салицилиден)-1,3-пропилендиамином. Выявлены оптимальные условия синтеза полимера в потенциостатических условиях. Определены коэффициент диффузии заряда, величина активационного барьера и установлена природа лимитирующей стадии переноса заряда в объеме полимера в электролитной среде. Азотетинное основание, комплекс Cu(II) и его полимерная форма в окисленном и восстановленном состояниях охарактеризованы методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и электронной спектроскопии поглощения.

Актуальность исследования тонкослойных электропроводящих полимеров на основе органических и координационных соединений переходных металлов обусловлена перспективами создания на их основе сенсорных, электро- и фотокаталитических устройств, а также твердофазных ячеек для конверсии световой энергии [1, 2].

В течение последней четверти века были получены и достаточно широко исследованы пленочные полимерные формы комплексных соединений металлов с ароматическими азотетинами различного состава и строения [2–5], порфиринами [6], фталоцианинами [7] и др. Комплексные соединения с данными лигандами представляют для исследователей наибольший интерес, поскольку являются модельными аналогами важнейших металлоорганических природных соединений. Однако, несмотря на значительный объем накопленного экспериментального материала, исследования условий синтеза и строения проводящих полимеров на основе комплексов переходных металлов с макроциклическими лигандами сохраняют актуальность. В частности, к настоящему времени не сформировалось единого мнения о механизме формирования, структуре и процессах переноса заряда в полимерных формах комплексов *d*-элементов с ароматическими азотетинными основаниями.

В настоящей работе представлены данные, характеризующие оптимальные условия окислительного электрохимического синтеза, а также электро-

химические и спектральные свойства полимера на основе комплекса Cu(II) с тетраденатным ароматическим азотетинным основанием N₂O₂-типа H₂(salpn-1,3) – N,N'-бис(салицилиден)-1,3-пропилендиамином.



При электрохимическом окислении комплекса [Cu(salpn-1,3)] на поверхности платинового электрода образуется полимерная электропроводная пленка. Анодная полимеризация комплексов *d*-элементов с ароматическими азотетинами протекает по катион-радикальному механизму [8, 9] и имеет сходство с процессами окислительной полимеризации фенолов [10]. Рост на поверхности электрода полимерной пленки происходит в результате взаимодействия образующихся катион-радикалов и образования ковалентных связей между фенильными фрагментами мономеров. Структурирование поли-[Cu(salpn-1,3)] на вторичном уровне возможно за счет π-, dπ-взаимодействия, а также образования связей Cu–O–Cu [11, 12] между фрагментами соседних полимерных цепей.

На рис. 1 представлены вольтамперограммы редокс-процессов с участием $H_2(salpn-1,3)$, комплекса $[Cu(salpn-1,3)]$ и его полимерной формы, полученной в потенциостатических условиях. Анодная часть вольтамперограммы азометина характеризуется наличием максимума при +1.1 В, а ее вид соответствует необратимому характеру окисления вещества (кривая 1). Пик окисления $[Cu(salpn-1,3)]$ (+1.03 В) находится в близкой области потенциалов (кривая 2), что может свидетельствовать о лиганд-центрированном характере окисления комплекса.

Для вольтамперограммы поли- $[Cu(salpn-1,3)]$ характерно наличие широких анодного и катодного максимумов с потенциалами при +1.06 и +0.84 В соответственно (кривая 3). Процессы окисления-восстановления подобных комплексов связаны с генерацией в полимерной фазе и исчезновением различных носителей заряда поляронной природы — делокализованных катион-радикалов и дикатионов [13–15].

Полученный полимер может устойчиво существовать в окисленной и восстановленной формах, имеющих соответственно темно-зеленую и светло-зеленую окраску. Переход между редокс-формами поли- $[Cu(salpn-1,3)]$ является обратимым и может быть осуществлен в потенциостатических или потенциодинамических условиях.

С целью определения оптимальных условий электрохимического синтеза поли- $[Cu(salpn-1,3)]$ в

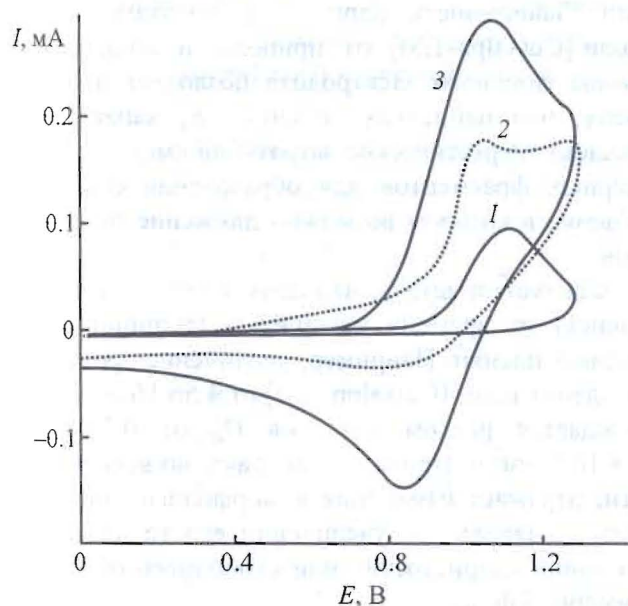


Рис. 1. Вольтамперограммы редокс-процессов с участием комплексов $H_2(salpn-1,3)$ (1), $[Cu(salpn-1,3)]$ (2) и поли- $[Cu(salpn-1,3)]$ (3). Фоновый раствор — $CH_3CN-0.1$ М. Bu_4NClO_4 , V_p 0.05 В/с.

потенциостатических условиях были исследованы зависимости количества образовавшегося полимера от потенциала (E_p) и времени поляризации (τ_p) электрода в растворе мономерного комплекса. Количество поли- $[Cu(salpn-1,3)]$ пропорционально количеству электричества Q , затраченному на его полное окисление или восстановление. Величину Q определяли интегрированием анодных (катодных) частей вольтамперограмм, зарегистрированных в условиях полного окисления (восстановления) полимера — при скорости сканирования потенциала V_p 0.01 В/с. Зависимость $Q = F(E_p)$ (рис. 2, б) имеет экстремальный характер с максимумом при E_p +1.0 В. Восходящий характер кривой в области потенциалов $E_p < +1.0$ В объясняется возрастанием скорости электрохимического окисления мономерного комплекса. Уменьшение количества поли- $[Cu(salpn-1,3)]$ при дальнейшем увеличении потенциала поляризации электрода, вероятно, связано с «перекислением» образовавшегося полимера, а именно с необратимыми нарушениями в системе π -сопряжения. Таким образом, значение E_p +1.0 В, при котором скорость образования поли- $[Cu(salpn-1,3)]$ максимальна, является оптимальным для синтеза полимера в потенциостатических условиях.

Зависимость количества поли- $[Cu(salpn-1,3)]$, полученного при оптимальном значении E_p , имеет

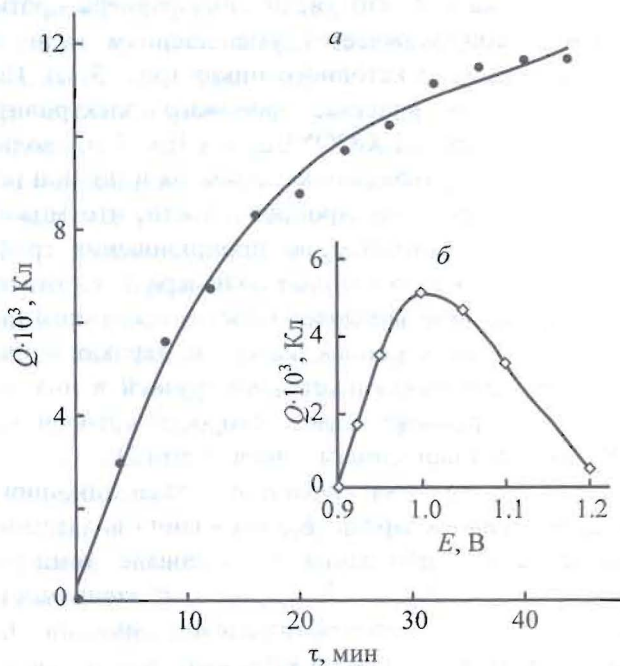


Рис. 2. Зависимость количества электричества, затраченного на полное восстановление поли- $[Cu(salpn-1,3)]$, от времени поляризации электрода в растворе мономера при E_p +1.0 В (а) и потенциала поляризации (б) при τ_p 7 мин.

спектров, подтверждают состав полученного азометина и комплексного соединения Cu(II) на его основе.

По сравнению с исходным комплексом [Cu(salpn-1,3)] в РФЭ-спектрах полимера появляются дополнительные линии, относящиеся к другим химическим элементам. Это обусловлено присутствием в полимерной фазе компонентов фонового раствора, а также появлением новых структурных фрагментов, принимающих участие в переносе заряда [14].

Зарядовое состояние металлического центра не изменяется при окислении/восстановлении полимера на основе [Cu(salpn-1,3)]. Для окисленной, восстановленной форм полимера и исходного мономерного комплекса энергия связи линии $Cu2p_{3/2}$ находится в пределах 934.3–934.5 эВ. Полученные данные свидетельствуют в пользу лиганд-центрированного характера процесса окисления-восстановления поли-[Cu(salpn-1,3)]. Следует отметить, что металлический центр, формально не изменяя состояния окисления, может выступать в качестве «электронного моста», соединяющего области локального сопряжения полимера и включенного в процесс переноса заряда в полимерной фазе [5, 14].

Окисленная форма характеризуется более высокой интенсивностью линии $Cl2p$ РФЭ-спектра по сравнению с восстановленной. Это свидетельствует о внедрении в полимер при окислении дополнительного количества перхлорат-ионов, необходимых для поддержания его электронейтральности.

На рис. 4 (кривые 1 и 2) приведены электронные спектры поглощения азометина $H_2(salpn-1,3)$, комплекса [Cu(salpn-1,3)], а также его полимерной формы в окисленном и восстановленном состояниях (кривые 3–5). Для спектра поглощения $H_2(salpn-1,3)$ в ацетонитриле характерно наличие высокоинтенсивных полос поглощения ($\pi\pi^*$ -переходы в фенильных фрагментах) с максимумами при λ 215 и 257 нм, положение которых не зависит от полярности растворителя. Низкоэнергетическая полоса с λ_{max} 315 нм квалифицирована как соответствующая $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -переходам в азометиновой группе [18]. В растворителях, характеризующихся значительной полярностью (спирты), в спектре поглощения $H_2(salpn-1,3)$ в области 400 нм появляется полоса поглощения средней интенсивности (I_{ge} 3.4), соответствующая $\pi\pi^*$ -переходу в хиноидной форме азометинового основания [19].

Комплексообразование приводит к закономерному батохромному смещению максимумов высоко-

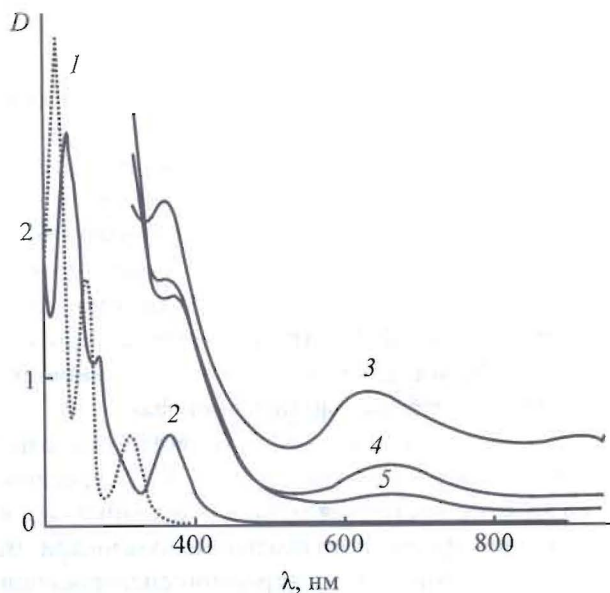


Рис. 4. Электронные спектры поглощения $H_2(salpn-1,3)$ (1) и [Cu(salpn-1,3)] (2) в CH_3CN (293 К, c 0.1 мг/мл). ЭСП поли-[Cu(salpn-1,3)] в окисленной (3), восстановленной (5) и промежуточной (4) формах, полученных при поляризации оптически прозрачного электрода при потенциалах +1.0, 0.0 и +0.5 В соответственно.

интенсивных полос внутрелигандного типа. В спектре поглощения комплекса [Cu(salpn-1,3)] появляется новая интенсивная полоса с максимумом, находящимся в интервале 358–365 нм в зависимости от полярности растворителя. Батохромное смещение максимума с уменьшением полярности растворителя позволяет квалифицировать указанную полосу поглощения как соответствующую электронному переходу с переносом заряда $d_M-\pi_L^*$ -типа [20].

Электрохимическая полимеризация [Cu(salpn-1,3)] сопровождается значительными изменениями в спектрах поглощения полимера по сравнению с исходным комплексом. На рис. 4 (кривые 3, 4 и 5) приведены спектры поглощения поли-[Cu(salpn-1,3)], зарегистрированные при последовательном восстановлении окисленной формы полимера. Восстановление полимера сопровождается изменением его темно-зеленой окраски на светло-зеленую, т. е. электрохромным эффектом. Интенсивное поглощение полимера при $\lambda \leq 300$ нм обусловлено $\pi\pi^*$ -переходами в фенильных фрагментах полимера [21].

В спектре поглощения окисленной формы поли-[Cu(salpn-1,3)] проявляется широкая полоса поглощения в области 600–800 нм, которая в значительной мере элиминируется при переходе к восстанов-

ленной форме полимера. Поглощение в указанном спектральном диапазоне характерно для полимерных форм комплексов *d*-элементов с ароматическими азометиновыми основаниями [2, 22], допированных форм органических электропроводящих полимеров и в значительной степени обусловлено локализованными поляронными состояниями [23, 24]. Неполное элиминирование полосы поглощения в красной области спектра при переходе к восстановленной форме поли-[Cu(salpn-1,3)] свидетельствует о частичном сохранении в ней окисленных фрагментов.

Таким образом, в настоящей работе приведены результаты, характеризующие оптические и электрохимические свойства полимера на основе комплекса [Cu(salpn-1,3)].

Определены оптимальные условия электрохимического синтеза полимера в потенциостатических условиях. Скорость процесса окисления/восстановления поли-[Cu(salpn-1,3)] в электролитной среде лимитируется мобильностью противоионов в полимерной фазе. Величина активационного барьера переноса заряда в объеме полимера составляет приблизительно 25 кДж/моль.

Методом РФЭС обоснована неизменность зарядового состояния меди при обратимом переходе между окисленной и восстановленной формами поли-[Cu(salpn-1,3)]. Характер спектров поглощения поли-[Cu(salpn-1,3)] в красной области спектра определяет его сходство с органическими проводящими полимерами.

Экспериментальная часть

Синтез азометинового основания $H_2(salpn-1,3)$ и комплекса [Cu(salpn-1,3)] проводили по методикам, приведенным в работе [22].

Идентификацию исходных веществ проводили по совокупности данных элементного анализа, РФЭС, ЭСП и ИК спектроскопии.

Электрохимическую полимеризацию комплекса и изучение свойств полученного полимера проводили на вольтамперометрической установке с компьютерным управлением IPC-Pro. В качестве рабочего электрода использовали платиновую проволоку (S 0.26 см²). Вспомогательным электродом служила платиновая пластина (S 2.2 см²), а электродом сравнения – хлорсеребряный электрод, заполненный насыщенным раствором NaCl.

В качестве фонового электролита при подготовке образцов использовали 0.1 М. раствор Bu_4NClO_4 в ацетонитриле. Концентрация комплекса [Cu(salpn-

1,3)] в фоновом растворе составляла $1 \cdot 10^{-3}$ М. Для электрохимических измерений полимер получали в потенциостатических условиях ($E_n + 1.0$ В, τ_n 7 мин). Значения D_{ct} в полимере определены с точностью $\pm 0.5 \cdot 10^{-10}$ см²/с.

Низкотемпературные электрохимические эксперименты осуществляли с использованием специальной цилиндрической трехэлектродной ячейки, помещенной в малогабаритный термостат, позволяющий поддерживать температуру фонового раствора в интервале 243–293 К.

РФЭ-Спектры регистрировали на электронном спектрометре AXIS Ultra DLD (Kratos Analytical Ltd, Великобритания) при возбуждении монохроматическим рентгеновским излучением AlK_{α} (1486.6 эВ). Электронные спектры поглощения исходных веществ, а также полимера в окисленной и восстановленной формах регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-2550.

Список литературы

- [1] Abruna H.D. // Coord. Chem. Rev. 1988. Vol. 86. N 1. P. 135.
- [2] Shagisultanova G.A., Orlova I.A., Borisov A.N. // Photochem. Photobiol. (A). 1997. Vol. 103. N 3. P. 249.
- [3] Шажисултанова Г.А. // ТПХ. 1991. Т. 27. С. 330.
- [4] Dahm C.E., Peters D.G. // Anal. Chem. 1994. Vol. 66. N 19. P. 3117.
- [5] Vilas-Boas M., Freire C., de Castro B., Christensen P.A., Hillman A.R. // Inorg. Chem. 1997. Vol. 36. P. 4919.
- [6] Bélanger S., Hupp J.T. // Angew. Chem. Int. Ed. 1999. Vol. 38. N 15. P. 2222.
- [7] Shen H.Y., Liao D.Z., Jiang Z.H., Yan S.P., Wang G.L. // Chem. J. Chin. Univ. 1999. N 7. P. 1017.
- [8] Hoferkamp L.A., Goldsby K.A. // Chem. Mater. 1989. Vol. 1. P. 348.
- [9] Blaho J.K., Hoferkamp L.A. // Polyhedron. 1989. Vol. 8. P. 113.
- [10] Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. М.: Бином, 2004. Ч. 3. 544 с.
- [11] Boca R., Elias H., Haase W., Huber M., Klement R., Muller L., Paulus H., Svoboda I., Valko M. // Inorg. Chim. Acta. 1998. Vol. 278. N 2. P. 127.
- [12] Green M., Tasker P.A. // Inorg. Chim. Acta. 1971. Vol. 5. N 1. P. 65.
- [13] Vilas-Boas M., Freire C., de Castro B., Hillman A.R. // J. Phys. Chem. (B). 1998. Vol. 102. N 43. P. 8533.
- [14] Vilas-Boas M., Freire C., de Castro B., Christensen P.A., Hillman A.R. // Chem. Eur. J. 2001. Vol. 7. N 1. P. 139.
- [15] Vilas-Boas M., Santos I.C., Henderson M.J., Freire C., Hillman A.R., Vieil E. // Langmuir. 2003. Vol. 19. N 18. P. 7460.

- [16] Плэмбэк Дж. Электрохимические методы анализа. Основы теории и применение. М.: Мир, 1985. 496 с.
- [17] Leidner C.R., Murray R.W. // J. Am. Chem. Soc. 1985. Vol. 107. N 1–3. P. 551.
- [18] Alexander P.V., Sleet R.J. // Aust. J. Chem. 1970. Vol. 23. N 6. P. 1183.
- [19] Estiu G.L., Jubert A.H., Costamagna J., Vargas J. // Mol. Struct. (Theochem). 1996. Vol. 367. P. 97.
- [20] Demas J.N., DeGraff B.A. // Anal. Chem. 1991. Vol. 63. P. 829.
- [21] Chen H., Archer R.D. // Inorg. Chem. 1994. Vol. 33. N 23. P. 5195.
- [22] Борисов А.Н., Щукарев А.В., Шагисултанова Г.А. // ЖПХ. 2009. Т. 82. Вып. 7. С. 1147.
- [23] Patil A.O., Heeger A.J., Wudl F. // Chem. Rev. 1988. Vol. 88. N 1. P. 183.
- [24] Иванов В.Ф. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. 2006. 49 с.
-