

ISSN 0044 – 460X

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

Журнал
ОБЩЕЙ
ХИМИИ

том 87 (149)

выпуск 1

2017



Санкт-Петербург
«НАУКА»

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ N-(3-МЕТОКСИСАЛИЦИЛИДЕН)-o-АНИЗИДИНА И ЕГО КОМПЛЕКСА С ЦИНКОМ

© А. М. Голяков, Л. П. Ардашева, А. Н. Борисов[®]

Российский государственный педагогический университет имени А. И. Герцена
Россия, 191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48;
e-mail: alexey-borisov@mail.ru

При электрохимическом окислении N-(3-метоксисалицилиден)-o-анизидина и соответствующего комплекса с Zn(II) в потенциодинамических и потенциостатических условиях на поверхности платинового электрода образуются проводящие полимерные пленки. Определены оптимальные условия (потенциал и время поляризации электрода в растворе мономерного соединения) потенциостатического синтеза полимерного азометина. Приведены значения коэффициентов диффузии заряда и энергии активации переноса заряда в исследуемых полимерах.

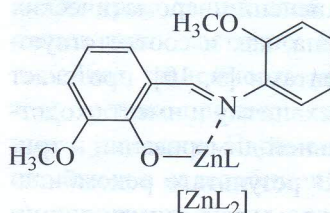
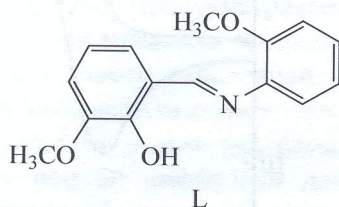
Ключевые слова: электрохимическая полимеризация, проводящие полимеры, комплексы переходных металлов, азометины, коэффициент диффузии заряда.

Значительный интерес к ароматическим азометиновым основаниям (основаниям Шиффа) обусловлен их способностью выступать структурными элементами соединений с широким спектром важных физико-химических свойств и новых функциональных материалов. В частности, некоторые комплексы переходных металлов с ароматическими азометинами N₂O₂-, N₄- и NO-типа ([M(Schiff)]) обладают люминесцентными [1], каталитическими [2] и сенсорными свойствами [3, 4], а также способностью к образованию проводящих полимеров при электрохимическом окислении в апротонных растворителях [5].

Ранее при электрохимическом окислении комплексов d-элементов с ароматическими азометинами были получены устойчивые проводящие полимерные пленки поли-[M(Schiff)], обладающие элек-

трохромными, электрокаталитическими и фотовольтаическими свойствами [6, 7]. В то же время в литературе имеются весьма немногочисленные сведения об образовании проводящих полимеров при электрохимическом окислении собственно азометинов. В частности, получены проводящие пленки ароматических азометинов N₂O₂-типа – продуктов конденсации 3-метоксисалицилового альдегида с алифатическими диаминами [8].

В настоящей работе представлены данные, характеризующие оптимальные условия электрохимического синтеза проводящих полимеров на основе N-(3-метоксисалицилиден)-o-анизидина (L) и соответствующего комплекса с цинком [ZnL₂], а также некоторые электрохимические свойства этих полимеров.



При электрохимическом окислении N-(3-метоксисалицилиден)-o-анизидина в потенциодинамиче-

ских условиях (20 мВ/с, +0.6÷+1.1 В) в ацетонитрильном растворе на поверхности электрода обра-

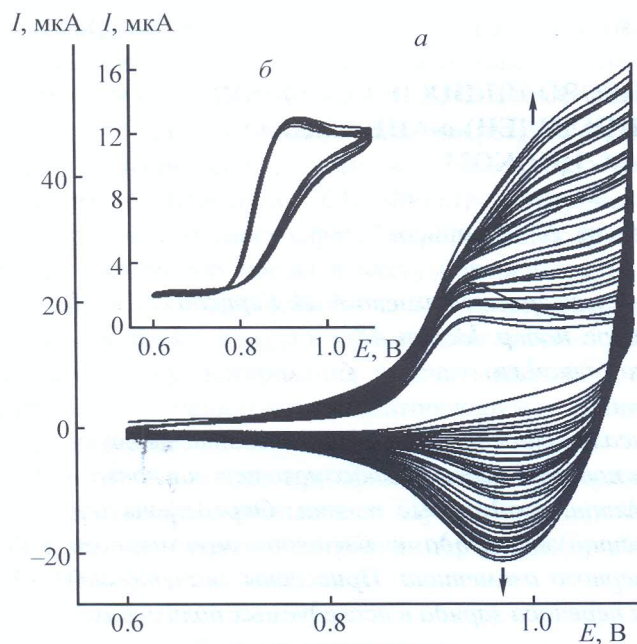


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы (0.02 В/с, 40 циклов), полученные при синтезе поли-L из 1 мМ. раствора N-(3-метоксисалицилиден)-*o*-анизидина в CH_3CN , содержащем 0.1 М. Bu_4NClO_4 (а), и циклические вольтамперограммы азометина (б).

зуется устойчивый проводящий полимер. Вольтамперограммы, отражающие динамику процесса полимеризации азометина, приведены на рис. 1. Сканирование потенциала электрода в интервале от +0.6 до +1.1 В сопровождается последовательным увеличением катодных и анодных токов, что свидетельствует об образовании проводящей пленки. Выбор области потенциала, в которой осуществляли полимеризацию, с одной стороны, обусловлен отсутствием пиков окисления азометина в области потенциалов ниже +0.6 В, с другой, – окислительной деградацией проводящего слоя при потенциалах выше +1.2 В.

Электрохимическое окисление ароматических азометинов N_2O_2 - и NO -типа, как и соответствующих комплексов с *d*-элементами [9, 10], протекает по катион-радикальному механизму и имеет сходство с процессами окислительной димеризации и тримеризации фенолов [11]. В результате рекомбинации катион-радикалов между мономерными единицами азометинов и комплексов $[\text{M}(\text{Schiff})]$ образуются углерод-углеродные связи. Вторичное структурирование полимерных азометинов возможно за счет π - π -взаимодействия между фрагментами соседних полимерных цепей, а поли- $[\text{M}(\text{Schiff})]$ – вследствие π - π - и *d*- π -взаимодействия.

Мы полагаем, что определяющая роль в образовании катион-радикалов (первичных продуктов электроокисления азометина) принадлежит атомам кислорода, входящим в состав гидроксигрупп фенольного типа. В частности, была исследована способность к полимеризации аналога азометина L, не содержащего гидроксигрупп, – N-(3-метоксисалицилиден)-*o*-анизидина. При многократном сканировании потенциала в области +0.6÷+1.1 В вещество необратимо окисляется, что, однако, не сопровождается образованием проводящего слоя на поверхности электрода (рис. 1). Расширение интервала сканирования потенциала (от 0 до +1.3 В) также не привело к образованию полимерной пленки.

Пленка поли-L может устойчиво существовать в сине-зеленой окисленной и темно-синей восстановленной формах; переход между редокс-формами полимера осуществляли потенциостатически. На рис. 2 представлены вольтамперограммы редокс-процессов с участием азометина L (1), его полимера поли-L (2) и одноэлектронного эталона – ферроцена $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (3). Необратимое окисление азометина характеризуется наличием максимума при +0.90 В. Сравнение формы и площади пика окисления ферроцена с анодной частью однократной вольтамперограммы азометина (кривые 1 и 3) указывает на одноэлектронный характер окисления последнего. На потенциодинамической кривой полимера (кривая 2) наблюдается анодный максимум при +0.97 В,

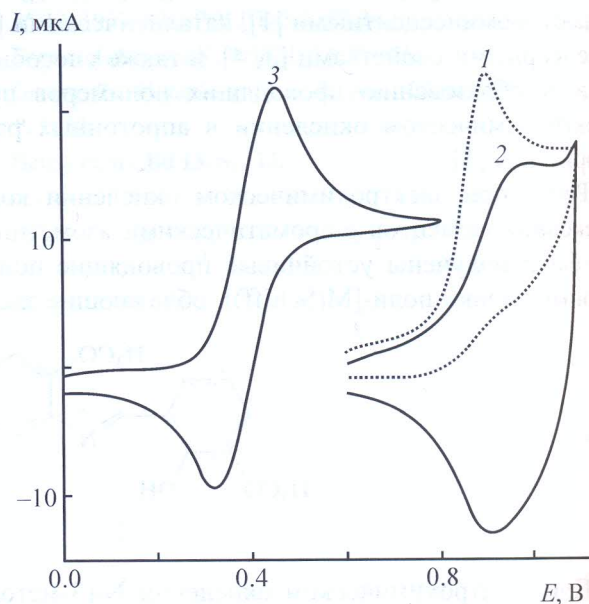


Рис. 2. Вольтамперограммы редокс-процессов с участием азометина (1), поли-L, полученного в потенциодинамических условиях (2), и ферроцена (3). Фоновый раствор – CH_3CN –0.1 М. $(\text{Bu}_4\text{N})\text{ClO}_4$, V_s 0.02 В/с.

а также широкий катодный пик при +0.91 В. Наиболее вероятной причиной неэлементарного характера вольтамперограммы полимера является образование в полимерной фазе носителей заряда поляронной природы – делокализованных катион-радикалов и дикатионов [6, 12].

Электрохимическую полимеризацию азометина L проводили как в потенциодинамических, так и в потенциостатических условиях – при постоянном потенциале поляризации электрода в растворе мономера. Для определения оптимальных условий получения поли-L в потенциостатических условиях были получены зависимости количества электроактивного вещества от потенциала (E_n) и времени поляризации (τ_n) электрода в растворе мономера. При условии отсутствия других процессов, на которые расходуется заряд, количество образующегося полимера пропорционально количеству электричества Q , затраченному на его полное окисление или восстановление. Величину Q определяли интегрированием анодных (или катодных) частей вольтамперограмм, записанных в условиях полного окисления и восстановления полимера за время одного цикла – при скорости развертки потенциала V_s 20 мВ/с.

Полимерный азометин образуется на электроде с максимальной скоростью при E_n +0.95 В (τ_n 7 мин), близком к потенциалу окисления мономера (+0.90 В). Дальнейшее смещение величины E_n в положительную область (при неизменном времени поляризации электрода) приводит к заметному уменьшению количества поли-L на поверхности электрода, что, вероятно, связано с переокислением полимера в данной области потенциала и необратимым нарушением системы π -сопряжения. Кинетическая кривая накопления поли-L при оптимальном значении E_n +0.95 В выходит на насыщение при τ_n > 20 мин. Толщина полученного полимера не превышала 0.5 мкм.

Модель переноса заряда в проводящих и редокс-полимерах в электролитной среде предусматривает смешанный ионно-электронный механизм проводимости. Обратимый переход между окисленной и восстановленной формами полимера включает электронный обмен между соседними редокс-центрами, который сопровождается ионной диффузией для поддержания общей электронейтральности полимерной фазы [13].

Скорость переноса заряда в полимере количественно может быть охарактеризована величиной коэффициента диффузии заряда D_{ct} . В зависимости от природы лимитирующей стадии значения D_{ct} могут характеризовать как скорость электронного обмена

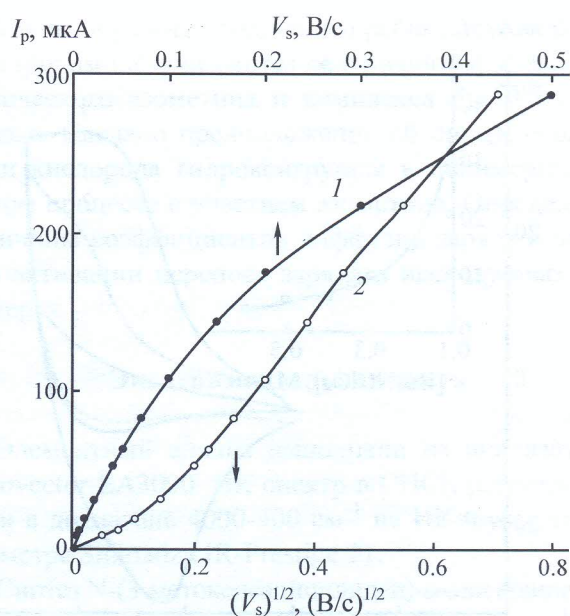


Рис. 3. Зависимость тока катодных максимумов вольтамперограмм поли-L от скорости развертки потенциала V_s (1) и квадратного корня скорости развертки потенциала $(V_s)^{1/2}$ (2).

между гетерозарядными фрагментами полимера, так и скорость диффузии ионов фонового электролита в полимерной фазе.

Окисление/восстановление полимерного слоя в зависимости от скорости сканирования потенциала электрода (V_s) может происходить полностью или частично, т. е. в «адсорбционных» условиях (подобно адсорбированным на электроде комплексам) или режиме «полубесконечной диффузии» [14] соответственно. На рис. 3 приведена зависимость токов катодных максимумов (I_p) вольтамперограмм поли-L от V_s . При $V_s \leq 50$ мВ/с наблюдается линейная зависимость между I_p и V_s , что свидетельствует о полном окислении и восстановлении полимера в каждом цикле. При $V_s > 50$ мВ/с за время одного цикла проводящий слой восстанавливается и окисляется лишь частично. В этом случае имеет место линейная зависимость между током пика и $(V_s)^{1/2}$, т. е. редокс-процессы протекают в «диффузионных» условиях. Параметры вольтамперограмм, записанных в «адсорбционных» условиях ($V_s \leq 50$ мВ/с), использовали для определения количества электроактивного вещества и толщины полимера, а в «диффузионном» режиме – для расчета коэффициента диффузии заряда. Рассчитанные по уравнению Рэндлса–Шевчика [14] значения D_{ct} в поли-L составили $(1.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-10}$ см²/с и не зависели от толщины слоя.

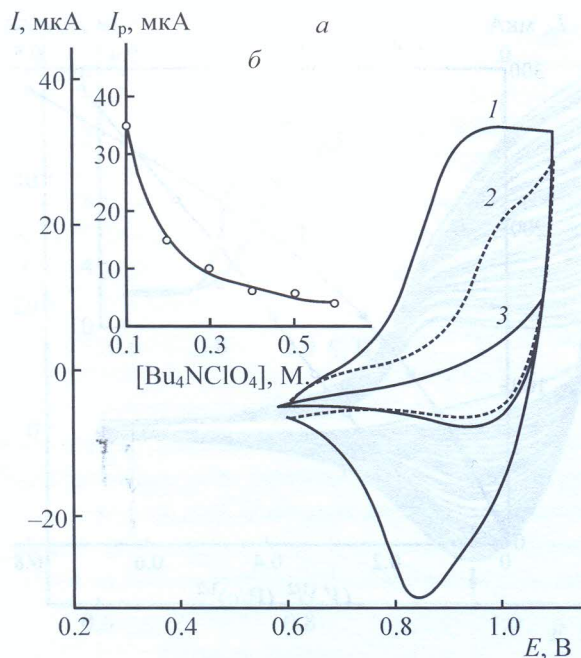


Рис. 4. Вольтамперограммы поли-L (а) в ацетонитриле, содержащем 0.1 М. $(\text{Bu}_4\text{N})\text{ClO}_4$ (1), 0.1 М. $(\text{Bu}_4\text{N})\text{BF}_4$ (2), 0.1 М. $(\text{Bu}_4\text{N})\text{PF}_6$ (3), и зависимость тока катодных максимумов вольтамперограмм поли-L от концентрации $(\text{Bu}_4\text{N})\text{ClO}_4$ в CH_3CN при V_s 0.1 В/с.

Для определения природы лимитирующей стадии изучено влияние размеров анионов фонового электролита и его концентрации на параметры и форму вольтамперограмм, зарегистрированных в «диффузионном» режиме. В качестве фоновых растворов использовали 0.1 М. ацетонитрильные растворы $(\text{Bu}_4\text{N})\text{ClO}_4$, $(\text{Bu}_4\text{N})\text{BF}_4$, $(\text{Bu}_4\text{N})\text{PF}_6$ и $\text{CF}_3\text{COO}(\text{Bu}_4\text{N})^*$. Была установлена зависимость формы и значений токов вольтамперограмм от размеров анионов фонового электролита (рис. 4): с увеличением размера анионов скорость переноса заряда в пленке (D_{ct}) закономерно уменьшается. В предельном случае, при использовании в качестве фона 0.1 М. раствора $\text{CF}_3\text{COO}(\text{Bu}_4\text{N})/\text{CH}_3\text{CN}$ поли-L необратимо окисляется и полностью утрачивает электропроводность. Вероятно, это связано с невозможностью проникновения объемных трифторацетатных ионов в полимерную фазу для компенсации ее нового зарядового состояния.

Следует отметить, что значения токов максимумов окисления/восстановления поли-L в «диффузионных» условиях существенно зависят от концен-

трации фонового электролита (рис. 4). При повышении концентрации фонового электролита наблюдается резкое падение токов катодных и анодных максимумов, что, очевидно, отражает изменения в морфологии полимера. Предположительно, в концентрированных фоновых растворах возрастает степень экранирования гомозарядных фрагментов полимера, в результате чего он приобретает более компактную конфигурацию, становится менее проницаемым, что затрудняет ионную диффузию в объеме полимера.

В пользу лимитирующего характера ионной диффузии в редокс-процессах с участием поли-L свидетельствуют результаты низкотемпературных вольтамперометрических измерений. Рассчитанная из зависимости $\ln D_{\text{ct}} = f(T^{-1})$ энергия активации переноса заряда в поли-L составила примерно 28 кДж/моль и соответствует энергии активации диффузии растворенных солей в пористых средах [16]. Таким образом, найденная для поли-L величина D_{ct} отражает диффузию ионов фонового электролита в полимерной фазе.

Исследуемый в работе азометин может выступать в качестве структурного элемента при синтезе комплексов, способных к электрополимеризации и обладающих флуоресцентными свойствами. В частности, в предварительных экспериментах получены проводящие полимеры на основе комплексов $[\text{ZnL}_2]$, $[\text{CuL}_2]$ и $[\text{NiL}_2]$; комплекс $[\text{ZnL}_2]$ в кристаллическом виде и в растворах интенсивно люминесцирует в желто-зеленой области спектра [17].

Кратко рассмотрим процесс образования проводящего полимера поли- $[\text{ZnL}_2]$. Потенциодинамические кривые полимеризации комплекса цинка в области потенциалов 0.40–1.25 В представлены на рис. 5. Процесс характеризуется значительным увеличением разности потенциалов анодных и катодных пиков вольтамперограмм, что связано с ростом сопротивления пленки по мере увеличения ее толщины. Следует отметить, что пленка поли- $[\text{ZnL}_2]$ характеризуется более низкой устойчивостью по сравнению с поли-L. В частности, при перенесении модифицированного электрода в фоновый раствор, не содержащий мономера, полимер частично растворяется, а при попытке получения пленки значительной толщины (более 40 циклов сканирования) происходит ее отслоение от поверхности электрода. Низкая устойчивость поли- $[\text{ZnL}_2]$, вероятно, определяется неплоскостным строением исходного комплекса, затрудняющим вторичное структурирование полимера за счет π - π - и d - π -взаимодействия между фрагментами олигомерных цепей.

* Диаметр анионов ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- и CF_3COO^- равен 3.37, 3.70, 4.35 и 7.20 Å соответственно [15].

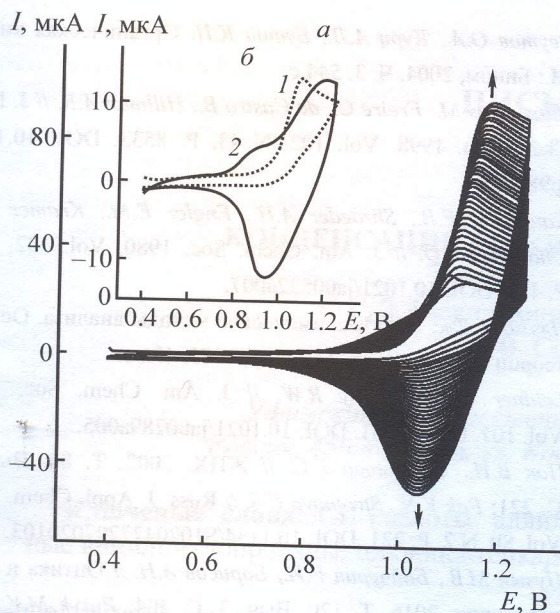


Рис. 5. Вольтамперограммы комплекса $[ZnL_2]$ (0.02 В/с, 40 циклов, 0.4–1.25 В) в 1 мМ. растворе в CH_3CN , содержащем 0.1 М. Bu_4NClO_4 (а), и вольтамперограммы редокс-процессов с участием $[ZnL_2]$ (1) и поли- $[ZnL_2]$ (2), полученного в потенциодинамических условиях (б). Фоновый раствор – CH_3CN –0.1 М. $(Bu_4N)ClO_4$, V_s 0.01 В/с.

Однократная вольтамперограмма комплекса характеризуется наличием пика окисления при +1.10 В (рис. 5). Некоторое повышение потенциала окисления $[ZnL_2]$ по сравнению с азометином L (+0.94 В), вероятно, обусловлено понижением энергии несвязывающих орбиталей координированного кислорода при комплексообразовании. Вольтамперограмма поли- $[ZnL_2]$ (рис. 5), как и поли-L, имеет неэлементарный характер, обусловленный генерацией в полимерной фазе носителей заряда поляронной природы. Кривая характеризуется наличием анодных максимумов при +0.88 и +1.18 В и широкого катодного пика при +0.95 В. Линейная зависимость токов максимумов от скорости развертки потенциала сохраняется при $V_s \leq 10$ мВ/с.

Рассчитанная для поли- $[ZnL_2]$ величина D_{ct} составила $1.3 \cdot 10^{-11}$ см²/с, что на порядок ниже соответствующего значения для поли-L. Значение активационного барьера переноса заряда в поли- $[ZnL_2]$ составляет около 80 кДж/моль. Это свидетельствует в пользу того, что скорость переноса заряда в полимерном комплексе цинка определяется замедленным электронным обменом, что может быть связано с недостаточным структурированием полимера на вторичном уровне и неспособностью ионов Zn^{2+} выступать в качестве электронного «моста» между участками локального сопряжения.

Таким образом, в настоящей работе осуществлен электрохимический синтез полимерной формы ароматического азометина и комплекса $Zn(II)$ на его основе. Сделано предположение об определяющей роли кислорода гидроксигруппы в полимеризационном процессе с участием азометина. Определены величины коэффициентов диффузии заряда и энергии активации переноса заряда в исследуемых полимерах.

Экспериментальная часть

Элементный анализ выполняли на анализаторе Eurovector EA3000. ИК спектр в $CHCl_3$ регистрировали в диапазоне 4000–400 см⁻¹ на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IR-Prestige 21.

Синтез *N*-(3-метоксисалицилиден)-*o*-аниидина (L) и соответствующего комплекса $[ZnL_2]$ осуществляли по методике, приведенной в работе [17].

Синтез *N*-(3-метоксибензилиден)-*o*-аниидина. Смесь 0.32 мл (2.80 ммоль) 2-метоксианилина (Aldrich, 99%) и 0.34 мл (2.80 ммоль) 3-метоксибензальдегида (Aldrich, 97%) в 5 мл этилового спирта нагревали в течение 30 мин. После удаления растворителя получали целевое вещество в виде масляобразной жидкости бледно-желтого цвета. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1626 (C=N), 1585, 1505, 1494, 1465, 1435 (C=C), 1248, 1028 (Ar-OCH₃). Найдено, %: С 74.75; Н 6.29; N 5.74. $C_{15}H_{15}NO_2$. Вычислено, %: С 74.69; Н 6.22; N 5.81. Данные ИК спектроскопии соответствуют приведенным в работах [18, 19].

Электрохимическую полимеризацию и изучение свойств полученных полимеров проводили на потенциостате/гальваностате IPC-Pro с компьютерным управлением. В качестве рабочего электрода использовали платиновый дисковый электрод (S 0.043 см²), вспомогательного – платиновую пластину (S 2.2 см²), а электрода сравнения – хлорсеребряный электрод.

В качестве фонового электролита при синтезе образцов использовали 0.1 М. раствор $(Bu_4N)ClO_4$ в ацетонитриле, концентрация мономеров – 1 мМ. В процессе полимеризации в потенциодинамическом режиме потенциал рабочего электрода сканировали со скоростью 0.02 В/с в диапазоне от +0.60 до +1.10 В. При потенциостатическом синтезе полимерного азометина рабочий электрод поляризовали в растворе мономера в области потенциала от +0.80 до +1.30 В с шагом 0.05 В. Низкотемпературные электрохимические измерения в интервале 243–293 К проводили в цилиндрической трехэлектродной ячейке, помещенной в термостат.

Список литературы

1. Ардашева Л.П., Шагисултанова Г.А. // ЖНХ. 1998. Т. 43. № 1. С. 92.
2. Canali L., Sherrington D.C., Deleuze H. // React. Funct. Polym. 1999. Vol. 40. N 2. P. 155. DOI:10.1016/S1381-5148(98)00045-5.
3. Revenga-Parra M., Lorenzo E., Pariente F. // Sensors and Actuators (B). 2005. Vol. 107. N 2. P. 678. DOI:10.1016/j.snb.2004.11.053.
4. Shahrokhian S., Fotouhi L. // Sensors and Actuators (B). 2007. Vol. 123. N 2. P. 942. DOI:10.1016/j.snb.2006.10.053.
5. Шагисултанова Г.А. // ТЭХ. 1991. Т. 3. С. 330.
6. Vilas-Boas M., Santos I.C., Henderson M.J., Freire C., Hillman A.R., Vieil E. // Langmuir. 2003. Vol. 19. N 18. P. 7460. DOI: 10.1021/la034525r.
7. Shagisultanova G.A., Orlova I.A., Borisov A.N. // Photochem. Photobiol. (A). 1997. Vol. 103. N 3. P. 249. DOI: 10.1016/S1010-6030(96)04476-0.
8. Голяков А.М. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. СПб, 2013. 20 с.
9. Hoferkamp L.A., Goldsby K.A. // Chem. Mater. 1989. Vol. 1. N 3. P. 348. DOI: 10.1021/cm00003a015.
10. Blaho J.K., Hoferkamp L.A., Goldsby K.A. // Polyhedron. 1989. Vol. 8. N 1. P. 113. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)86388-3.
11. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. М.: Бинном, 2004. Ч. 3. 544 с.
12. Vilas-Boas M., Freire C., de Castro B., Hillman A.R. // J. Phys. Chem. (B). 1998. Vol. 102. N 43. P. 8533. DOI: 10.1021/jp982160r.
13. Kaufmann F.B., Shroeder A.H., Engler E.M., Kramer S.R., Chambers J.Q. // J. Am. Chem. Soc. 1980. Vol. 102. N 2. P. 483. DOI: 10.1021/ja00522a007.
14. Плэмбэк Дж. Электрохимические методы анализа. Основы теории и применение. М.: Мир, 1985. 496 с.
15. Leidner C.R., Murray R.W. // J. Am. Chem. Soc. 1985. Vol. 107. N 3. P. 551. DOI: 10.1021/ja00289a005.
16. Пак В.Н., Стромова Е.С. // ЖПХ. 2007. Т. 80. Вып. 2. С. 221; Pak V.N., Stromova E.S. // Russ. J. Appl. Chem. 2007. Vol. 80. N 2. P. 221. DOI: 10.1134/S1070427207020103.
17. Пузык М.В., Байчурун Р.И., Борисов А.Н. // Оптика и спектроскопия. 2016. Т. 120. Вып. 3. С. 404; Puzyk M.V., Baichurin R.I., Borisov A.N. // Optics and Spectroscopy. 2016. Vol. 120. N 3. P. 386. DOI: 10.1134/S0030400X16030188.
18. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 220 с.
19. Mayo D.W. Course Notes on the Interpretation of Infrared and Raman Spectra. New Jersey: John Willey & Sons. Inc., 2003. 568 p.